

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Ferritas de pilha aplicadas na remoção de azul de metileno e desenvolvimento de um protótipo de um reator para o processo foto-Fenton heterogêneo

Eyser Hawder Mejía Montoya.

Itajubá, Julho de 2013.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB_6/1700

M516f

Mejía, Eysler Hawder Montoya

Ferritas de pilha aplicadas na remoção de azul de metileno e desenvolvimento de um protótipo de um reator para o Processo foto-Fenton Heterogêneo / Eysler Hawder Mejía Montoya. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2013.

91 p. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Milady R. Apolinário da Silva.

Coorientador: Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Foto-Fenton heterogêneo. 2. Pilhas descartadas. 3. Ferrita Zn-Mn. 4. Degradação de corante. I. Silva, Milady R. Apolinário da, orient. II. Soares, Demétrio Artur Werner, coorient. III. Universidade Federal de Itajubá. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Eyser Hawder Mejía Montoya

Ferritas de pilha aplicadas na remoção de azul de metileno e desenvolvimento de um protótipo de um reator para o processo foto-Fenton heterogêneo

Dissertação submetida ao Programa de Pós- Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de **Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.**

Área de Concentração: Não metais

Orientador: Profa. Dra. Milady R. Apolinário da Silva.

Co-orientador: Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares.

Julho de 2013

Itajubá-MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Eyser Hawder Mejía Montoya

Ferritas de pilha aplicadas remoção de azul de metileno e desenvolvimento de um protótipo de um reator para o processo foto-Fenton heterogêneo

Dissertação aprovada/reprovada por banca examinadora em 9 de Julho de 2013, conferindo ao autor o título de **Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.**

Banca Examinadora:

Profa. Dra Fabiana Valéria da Fonseca Araujo

Profa. Dra Márcia Matiko Kondo.

Profa. Dra. Milady R. Apolinário da Silva.

Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares.

Itajubá

2013

Dedicatória

*Dedicado a todas as pessoas que fizeram o possível
Para que eu estivesse apresentando este trabalho,
elas sabem muito bem quem são*

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a DEUS, por ter me conduzido até o Brasil e me permite estar apresentando com sucesso este trabalho.

A minha esposa Luisa Fernanda um agradecimento muito especial pelo amor, carinho, apoio, compreensão e tolerância com a minha ausência.

A minha Orientadora, Profa. Dra. Milady Renata Apolinário da Silva, pela competência, dedicação, paciência e amizade.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares, pela sua contribuição na melhora do trabalho.

A minha família, meu pai Hugo Alberto, minha mãe Olga Lucia e minha irmã Jessica Marcela, que sempre me incentivaram na formação e no desenvolvimento cultural.

A todas aquelas pessoas que se converteram em minha família durante este tempo, pela sua amizade, apoio e valiosas sugestões, que contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Aos Professores da Universidade Federal de Itajubá, que contribuíram em minha formação acadêmica, pelo conhecimento transmitido que muito acrescentou no desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES, através do Programa de bolsas, pelo apoio financeiro.

Epígrafe

O Mestre na arte da vida faz pouca distinção entre o seu trabalho e o seu lazer, entre a sua mente e o seu corpo, entre a sua educação e a sua recreação, entre o seu amor e a sua religião. Ele dificilmente sabe distinguir um corpo do outro. Ele simplesmente persegue sua visão de excelência em tudo que faz, deixando para os outros a decisão de saber se está trabalhando ou se divertindo. Ele acha que está sempre fazendo as duas coisas simultaneamente.

Texto budista.

Resumo

Problemas ambientais como o descarte inadequado das pilhas utilizadas que geram contaminação de solo e águas freáticas com metais pesados, e de corantes das indústrias têxtil, os quais são perdidos após o processo de tingimento e podem alcançar águas naturais, necessitam de novas alternativas de tratamento e mitigação. Uma das recentes alternativas para o tratamento de efluentes são os processos foto-Fenton heterogêneos, que oferecem vantagens como o aproveitamento da energia solar, alta eficiência, e fácil etapa de recuperação do catalisador, reduzindo os custos associados a etapas de pós-tratamento e oferecendo maior viabilidade ao processo. Este trabalho teve como objetivo avaliar as ferritas de Zn/Mn obtidas a partir de pilhas descartadas em aplicações fotocatalíticas utilizando-as como catalisador no processo foto-Fenton heterogêneo para degradar o corante azul de metileno (AM). Pretende-se desenvolver um protótipo de reator onde as ferritas estejam suportadas magneticamente e que o tratamento do efluente seja em fluxo contínuo. Nos ensaios em batelada determinaram-se os valores de reagentes para se atingir a condição ótima do processo 10 mmolL^{-1} de H_2O_2 , $0,1\% \text{ mv}^{-1}$ de ferrita, tempo de residência de 2 horas e área superficial de exposição $0,7 \text{ cm}^2$ por mL de solução. Não houve necessidade de agitação ou refrigeração. Nestes ensaios atingiram-se valores superiores a 98% de remoção de AM sob irradiação de $20\text{-}40 \text{ Jcm}^{-2}$ e total remoção de cor para a mesma dose de energia. Os experimentos controles não apresentaram degradação significativa, assim como o experimento para avaliar a adsorção do AM no catalisador, demonstrando o potencial do catalisador desenvolvido. Com base nesses resultados, desenvolveu-se um reator em fluxo contínuo com o catalisador suportado externamente por ímãs. Neste reator, com volume de residência de 1,0 L e uma vazão de aproximadamente 6 mLmin^{-1} de solução, foi possível degradar AM em fluxo contínuo com uma eficiência de remoção maior que 95% e total remoção da cor desde que se garanta a dose de energia entre 30 e 40 Jcm^{-2} (aprox. duas horas de irradiação). Nesta condição, atingiu-se uma redução de COT próxima a 60%. Por outro lado, como o catalisador está suportado em um ímã, não há perda de ferro para o ambiente e também não há formação de lodo de hidróxido de ferro evitando assim pós-tratamentos para recuperação de ferro.

Palavras-chave: Foto-Fenton heterogêneo, Pilhas descartadas, Ferrita Zn-Mn, degradação de corante, Energia solar, Azul de metileno.

Abstract

Environmental problems as the inappropriate discharge of the spent batteries which can cause soil and underground water contamination with heavy metals, and the textile industry dyes, that can reach the natural aquatic system require new alternatives for treatment technologies and mitigation processes. The heterogeneous photo-Fenton processes are one of the recent alternatives to treat wastewater and it offer some advantages as the use of solar energy, high efficiency and easy catalyst recovery step, which reduces the cost associated to the post-treatment necessary to remove the iron catalyst and therefore, the process are more economically attractive. The objectives of present work were evaluate the Zn-Mn ferrites obtained from discharged batteries in photocatalytic applications using them as a catalyst in the heterogeneous photo-Fenton process to degrade the methylene blue (MB) dye develop a prototype reactor where the ferrites are supported and that the treatment of the effluent is in continuous flow. The reactant values of the optimal condition was 10 mmol l⁻¹ H₂O₂, 0.1% mv⁻¹ ferrite residence time of 2 hours, and surface area exposure 0.7 cm² per ml of solution were determined using a batch reactor. In these tests, values higher than 98% of MB removal and total color removal were reached after 20-40 Jcm⁻² of irradiation doses. There was no need for stirring or cooling. The controls experiments showed no significant degradation as well as an experiment to evaluate the adsorption of MB in the catalyst, showing the potential of the developed catalyst. Based on these results, we developed a continuous flow reactor in which the catalyst was supported by external magnetic bars. In this reactor, more than 95% of MB removal and total color removal was achieved when the energy dose was between 30 and 40 Jcm⁻² (approx. two hours), residence volume of 1.0 L and approximately 6 mLmin⁻¹ of flow rate. In these conditions, approximately 60% of TOC removal was achieved. No iron loss or iron hydroxide sludge were observed since the catalyst was supported using magnet bars preventing post-treatments to recover iron ions.

Keywords: Photo-Fenton Heterogeneous, spent batteries, Mn-Zn ferrite, degradation of dye, Solar irradiation, Methylene Blue.

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de uma pilha seca alcalina comercial de MnO_2 -Zn	11
Figura 2. Estrutura química do azul de metileno	14
Figura 3. Sistema geral de classificação dos processos Fenton	23
Figura 4. Esquema de reação via fotocatalise para produção de radical OH^\bullet	25
Figura 5. Espectro de energia solar	26
Figura 6. Bandas de separação (<i>band gap</i>) de alguns fotocatalisadores	27
Figura 7. Estruturas mais comuns dos complexos. a) Octaédrica, b) Plana, c) Tetraédrica.	29
Figura 8. Estrutura espinélio do tipo AB_2O_4	29
Figura 9. Esquema ilustrativo do reator em batelada.	32
Figura 10. Esquema ilustrativo de reatores em fluxo contínuo, a) CSTR, b) Fluxo pistão.	32
Figura 11. Concentração de energia nos reatores fotocatalíticos Solar a) Não concentradores, b) Concentrador médio (parabólico), c) Concentrador médio (coletor parabólico composto-CPC), d) alto concentrador.	36
Figura 12. Diagrama da preparação da ferrita de Zn-Mn a partir de pilhas descartadas	43
Figura 13. Diagrama de degradação solar do AM em batelada utilizando processo foto-Fenton heterogêneo	46
Figura 14. Diagrama do processo de degradação solar de AM em reator de fluxo contínuo utilizando o processo foto-Fenton heterogêneo.	50
Figura 15. Difração de Raios-X da ferrita obtida de pilhas usadas calcinada a $500^\circ C$ por 4 h	53
Figura 16. Curva de magnetização como função do campo magnético (VSM) ferrita de Zn Mn obtidas de resíduos de pilhas usadas.	54
Figura 17. Curva de calibração do AM com comprimento de onda em 660nm.	55
Figura 18. Experimentos Controles: Fotólise (apenas AM); AM+Ferrita (0,1% m/v); AM+ H_2O_2 (10 mmol L^{-1}), $\lambda=660\text{nm}$; pH: 2,5; AM= 20 mg L^{-1} ; tempo aproximado de irradiação solar 1 hora. $V_{\text{sol}}=250\text{ mL}$.	57
Figura 19. Curva de adsorção no escuro da ferrita ao longo do tempo. AM= 20 mg L^{-1} e Ferrita (0,1% m/v)	58
Figura 20. Variação da concentração de H_2O_2 na degradação solar de AM (20 mg L^{-1}); Ferrita 0,10% (m/v), pH=2,5. $V_{\text{sol}}=250\text{ mL}$.	60
Figura 21. Consumo de H_2O_2 na degradação solar de AM (20 mg L^{-1}); Ferrita 0,10% (m/v), pH=2,5; $V_{\text{sol}}=250\text{ mL}$	61

Figura 22. Variação da quantidade de Ferrita (0,05-0,20 % (m/v)) na degradação solar de AM (20mg L ⁻¹); 10mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , pH= 2,5, V _{sol} = 250 mL. -----	62
Figura 23. Remoção de AM (20mgL ⁻¹) e COT sob irradiação solar na condição ótima: Ferrita 0,1% m/v e 10 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ . pH= 2,5; V _{sol} =250 mL -----	63
Figura 24 Remoção de cor do AM (20mgL ⁻¹) pelo processo foto-Fenton heterogêneo solar: inicial (a), após 10 Jcm ⁻² (b); e após 20 Jcm ⁻² (c). Ferrita 0,1% m/v e 10 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ . pH= 2,5; V _{sol} =250 mL. -----	64
Figura 25. Curva de degradação solar de AM pelo processo foto-Fenton heterogêneo na condição ótima na presença e ausência de agitação. AM (20mgL ⁻¹); Ferrita 0,1% m/v; [H ₂ O ₂]=10 mmol L ⁻¹ . pH= 2,5. V _{sol} =250 mL. -----	65
Figura 26. Degradação solar de AM pelo processo foto-Fenton Heterogêneo utilizando o catalisador livre ou suportado por imã. AM (20mgL ⁻¹); Ferrita 0,1% m/v e 10 mmol L ⁻¹ H ₂ O ₂ ; pH= 2,5; V _{sol} =250 mL. -----	66
Figura 27. Diagrama do processo de degradação solar de AM utilizando foto-Fenton heterogêneo e ferrita de pilha suportada como catalisador-----	70
Figura 28. Espectro de absorvância de 200 a 800 nm para o AM ao longo do tempo. Tempo de irradiação: 1 =2 horas, 2= 3 horas, 3= 4 horas, 4= 6 horas. B= Branco (água). AM (20mgL ⁻¹ vazão 6 mlmin ⁻¹); Ferrita 0,1% m/v e H ₂ O ₂ (vazão 0,105 ml cada 30min). pH= 2,573	

Lista de Tabelas

Tabela 1. Resultados de análises químicas por espectrofotometria de absorção atômica de pilhas e baterias moídas -----	12
Tabela 2. Agentes oxidantes e potencial de oxidação -----	20
Tabela 3. Propriedades mecânicas e térmicas típicas de ferritas -----	28
Tabela 4. Programação de ensaios em batelada para degradação solar de AM por foto-Fenton heterogêneo -----	45
Tabela 5. Determinação por análises de fluorescência de Raios -X dos principais elementos presentes na ferrita obtida de pilhas descartadas.-----	52

Lista de Quadro

Quadro 1. Principais tipos de pilhas secas no Brasil com seus principais componentes.-----	12
Quadro 2. Principais efeitos à saúde, devido a alguns metais presentes nas pilhas e baterias.	13
Quadro 3. Ficha técnica do Azul de metileno-----	15
Quadro 4. Métodos de separação física comuns para o tratamento de efluentes -----	17
Quadro 5. Métodos de tratamento químico comuns, aplicados ao tratamentos de efluentes---	18
Quadro 6. Processo de tratamentos biológicos mais comuns, aplicados ao tratamento de efluentes -----	18
Quadro 7. Processos oxidativos avançados mais comuns. -----	21
Quadro 8. Comparação entre Fenton homogêneo e heterogêneo.-----	24
Quadro 9. Principais características do reator: Batelada-(Batch) -----	33
Quadro 10. Principais características do reator:Tanque agitado- CSTR -----	34
Quadro 11. Principais características do reator: Fluxo pistão PFR -----	34
Quadro 12. Principais características do reator: Reator de leito empacotado- FBR-----	34
Quadro 13. Dados considerados na avaliação preliminar para o desenvolvimento do reator solar em fluxo contínuo. -----	47
Quadro 14. Parâmetros que aperfeiçoam o processo-----	47
Quadro 15. Parâmetros do projeto preliminar para o desenvolvimento do reator solar em fluxo	48
Quadro 16. Resultado da avaliação técnica e de engenharia para o desenvolvimento do reator em fluxo para degradação solar de AM. -----	67
Quadro 17. Parâmetros obtidos a partir dos ensaios em batelada para o desenvolvimento do reator em fluxo para degradação solar de AM -----	68
Quadro 18. Ficha técnica preliminar para o reator em fluxo desenvolvido para degradação solar de AM em processo foto-Fenton heterogêneo -----	69
Quadro 19. Imagens da implementação do protótipo do reator solar-----	71
Quadro 20. Análises de COT no estado estável do reator solar para degradação de AM utilizando processo foto-Fenton heterogêneo -----	73

Siglas

ABINEE	Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica
APHA	American Public Health Association
ASTDR	Agency for Toxic Substances Diseases
CONAMA	Conselho Nacional do Medio Ambiente
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difração de raios X
ONU	Organização das Nações Unidas
POA	Processos oxidativos avançados
PCB	Bifenilas Policloradas
TOXNET	Toxicology data network
US-EPA	United Stated – Environmental Protection Agency
UV	Ultravioleta
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante
WHO	World Health Organization.

INDÍCE

RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	III
LISTA DE QUADRO	IV
SIGLAS	V
1. INTRODUÇÃO	8
2. REVISÃO DA LITERATURA	10
2.1 Consciência ambiental -----	10
2.2 As pilhas como problema ambiental -----	10
2.3 Azul de metileno e indústrias têxtil -----	14
2.4 Tratamentos de efluentes industriais -----	16
2.4.1 Processos físicos -----	16
2.4.2 Processos Químicos-----	17
2.4.3 Processo biológico -----	18
2.5 Processos Oxidativos Avançados. -----	19
2.6 Ferrita como fotocatalisador-----	25
2.7 Reatores químicos.-----	30
3. OBJETIVO	38
3.1 Objetivo geral -----	38
3.2 Objetivos específicos -----	38
4. METODOLOGIA	39
4.1 Materiais -----	39
4.1.1 Sínteses da ferrita Zn-Mn -----	39
4.1.2 Degradação do AM em batelada-----	39
4.1.3 Degradação do AM em fluxo contínuo -----	40
4.1.4 Análise-----	40
4.1.4.4 <i>Determinação de AM</i> -----	41
4.1.4.5 <i>Determinação de peróxido de Hidrogênio</i> -----	41
4.1.4.6 <i>Determinação de carbono orgânico total (COT)</i> -----	41

4.2 Métodos -----	42
4.2.1 Síntese da ferrita Zn-Mn -----	42
4.2.2 Degradação do AM em batelada -----	44
4.2.3 Degradação do AM em reator de fluxo contínuo -----	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES. _____	52
5.1 Sínteses da ferrita -----	52
5.2 Degradação do AM em batelada. -----	54
5.2.1 Curva de calibração para o azul de metileno -----	54
5.2.2 Experimentos controles -----	56
5.2.3 Ensaio de degradação de AM em batelada -----	59
5.3 Degradação do AM em reator de fluxo contínuo. -----	66
5.3.1 Avaliação técnica e de engenharia -----	66
5.3.2 Desenvolvimento do Reator em fluxo -----	68
6. CONCLUSÕES _____	75
7. PERSPECTIVAS FUTURAS _____	76
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	77
ANEXO 1. PROPRIEDADES ELÉTRICAS E APLICAÇÕES DAS FERRITAS ZN-MN92	

1. INTRODUÇÃO

O alto crescimento demográfico e a expansão das atividades industriais tem sido responsáveis por um aumento na contaminação do ambiente com substâncias químicas perigosas.

As pilhas são dispositivos cuja utilização teve um aumento considerável pelo desenvolvimento tecnológico dos últimos anos. Inúmeros dispositivos estão sendo desenvolvidos para utilizar a energia armazenada nas pilhas, equipamentos que vão desde brinquedos até equipamento de medição.

Após o uso da energia armazenada, as pilhas ainda contêm substâncias químicas nocivas para a saúde, que se não são adequadamente descartadas, podem terminar em aterros sanitários causando contaminação de solos e águas freáticas.

A indústria têxtil é uma das indústrias responsáveis pela contaminação de uma grande quantidade de água. No processo de tingimento mais de 10% dos corantes utilizados são perdidos em seus processos de tingimento os quais podem alcançar os rios.

Estima-se que em média é necessário um consumo de água entre 100-200 Lkg⁻¹ de malha beneficiada, principalmente no processo de preparação e lavagem, levando em conta que para o ano de 2013 a produção de fibras têxtil superará os 60 milhões de toneladas (MARKET, 2013), para se ter uma ideia da dimensão do problema ambiental causado por este tipo de efluentes.

Estes problemas ambientais precisam de novas alternativas eficientes de tratamento e mitigação, pois os tratamentos convencionais não vêm sendo apropriados para este tipo de contaminação (RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010).

Uma das alternativas para o tratamento de efluentes são os processos foto-Fenton heterogêneos, o qual por meio de uma reação utilizando um catalisador em estado sólido e peróxido de hidrogênio, consegue gerar radicais hidroxila (OH[•]) responsáveis pela degradação e possível mineralização de contaminantes orgânicos tendo como produto água, dióxido de carbono e ânions inorgânicos.

Óxidos de ferro e cerâmicas que contém ferro, como as ferritas, têm sido utilizados com sucesso como catalisador para processos Fenton heterogêneo (CASBEER; SHARMA; LI; 2012), aproveitando a sua energia de banda de separação (*band gap*) que possibilita utilizar a energia da luz visível para processos fotocatalíticos.

Portanto, o objetivo deste trabalho é o emprego de ferritas de Zn e Mn obtidas a partir de resíduos de pilhas para a utilização como catalisador no processo foto-Fenton heterogêneo, tendo em vista degradar um efluente colorido com o corante azul de metileno (AM).

Com a finalidade de propor uma alternativa direcionada a uma implementação industrial dos processos foto-Fenton heterogêneo, objetivou-se o desenvolvimento de um protótipo de reator que opere de forma contínua, onde o catalisador esteja suportado.

Neste caso o catalisador está suportado por um ímã, devido às características do campo magnético não há perda de ferro para o ambiente e tão pouco há formação de lodo de hidróxido de ferro evitando assim pós-tratamentos para recuperação do ferro.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Consciência ambiental

Nas últimas décadas a sociedade, incluindo a indústria, vem aumentando seu interesse pelo cuidado e conservação do ambiente. Cada dia se investe mais recursos humanos e econômicos para alcançar um desenvolvimento sustentável.

Desde os anos 60 começou-se a falar sobre a relação entre o desenvolvimento econômico e os impactos ambientais causados por este, o qual abre as portas para que a organização das nações unidas (ONU), mediante o informe Brundtland, definisse o desenvolvimento sustentável como aquele que satisfaz as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de cumprir suas próprias necessidades (BRUNDTLAND, 1987).

Nos anos 90, apresentou-se o conceito de “Química verde” que consiste na redução, eliminação e geração de substâncias perigosas no planejamento, produção e aplicação de produtos e processos químicos, diminuindo desta maneira a contaminação e o risco para os seres humanos e ambiente (ANASTAS; WARNER, 1998).

Tudo isto vem acompanhado de legislações cada dia mais rígidas para as substâncias químicas perigosas (US-EPA, 2013; DECRETO-LEI 98, 2010; CONAMA, 2010; CONAMA 2008; PARLAMENTO EUROPEU, 2006).

2.2 As pilhas como problema ambiental

Em 1800, Alessandro Volta apresenta ao mundo um dispositivo, mais tarde chamado pilha ou bateria, que permite usar a energia de uma reação de óxido–redução para produzir uma corrente elétrica, mediante um processo químico transitório (UMLAND; BELLAMA, 2000).

Com o passar dos anos uma grande variedade de pilhas aparece no mercado, gerando muitos produtos diversificados.

Um dos tipos de pilhas mais comum são as pilhas secas, Figura 1. Neste grupo encontram-se as pilhas de zinco-carbono, alcalinas, de mercúrio, de níquel-cádmio entre

outras, as quais utilizam diferentes elementos químicos que permitem a reação de óxido-redução.

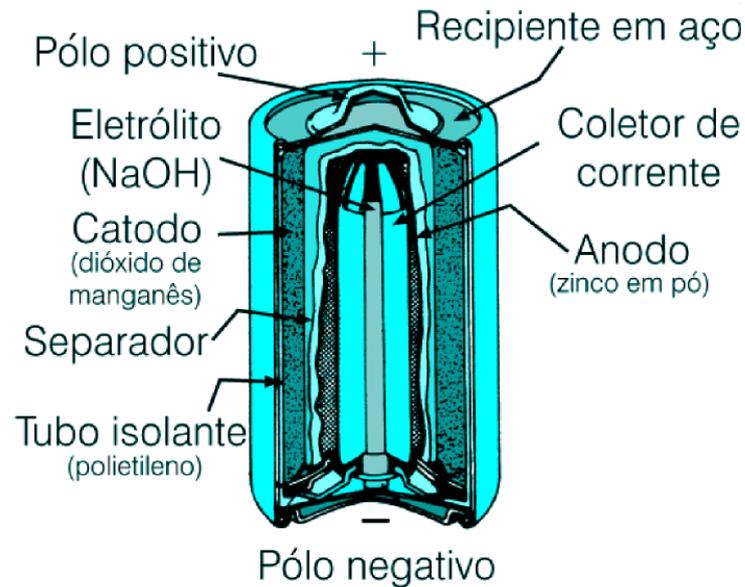


Figura 1. Diagrama de uma pilha seca alcalina comercial de $\text{MnO}_2\text{-Zn}$

Fonte: BOCCHI, 2000.

Com o desenvolvimento da eletrônica nas últimas décadas, o uso das pilhas passou a ser parte de nossa vida diária. Elas são encontradas em brinquedos, ferramentas elétricas, jogos, relógios, lanternas, telefones celulares, câmaras fotográficas, aparelhos de som, computadores e inúmero de aparelhos. Seu amplo uso o converte num produto com uma alta demanda, produzido em grandes quantidades em todo o mundo. Só no Brasil foram vendidas em 2011, cerca de 1,2 bilhões de pilhas por mês e, das quais, só um 1% são recicladas (ABINEE, 2011; GOMES; MELO, 2006).

O Quadro 1, contém os principais componentes encontrados nas pilhas, segundo estudos dos últimos anos (ESPINOSA; TENÓRIO, 2009), e, dentre eles, pode-se observar a presença de metais pesados como Zinco, Manganês, Cádmio além de outros como Mercúrio e Chumbo em menores quantidades, Tabela 1. Todos esses metais são perigosos pela sua toxicidade e bioacumulação e podem deteriorar a saúde das pessoas e demais formas vivas (MENDES; BUOSI, 2011; VEGA, 2002).

Quadro 1. Principais tipos de pilhas secas no Brasil com seus principais componentes.

TIPO DE SISTEMA	PRINCIPAIS ELEMENTOS
Pilha ZnC (comum)	Mn, Zn, Fe, C
Pilha Alcalina	Mn, Zn, Fe, C
NiCd	Ni, Cd, Co, Fe
NiMH	Ni, Fe, Terras Raras.
Íons de Li	Al, Cu, C, Co, Li, Fe

Fonte: ESPINOSA, 2009.

Tabela 1. Resultados de análises químicas por espectrofotometria de absorção atômica de pilhas e baterias moídas

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO	
Fe	13,84	%
Ni	0,71	%
Mn	19,71	%
Zn	17,3	%
Cd	0,42	%
Co	0,14	%
Hg	0,06	mg/Kg
Pb	0,03	%
Insolúveis (plástico + papel + grafite)	7,68	%

Fonte: ESPINOSA, 2009.

O descarte inadequado das pilhas, uma vez tenha esgotado sua função de proporcionar energia, faz delas um grande contaminante de águas, solos e ar, o que compromete a saúde das pessoas ao serem expostas a estes elementos, Quadro 2.

O descarte mais comumente utilizado são os aterros sanitários urbanos, onde fenômenos naturais como a chuva, causam a contaminação de solo e das águas freáticas com os metais pesados acima citados.

Outro possível método para a disposição final das pilhas é utilizando a incineração. Este processo mal executado, levarão os mesmos contaminantes para o ar contaminando uma ampla zona com a ajuda do vento.

Além das técnicas mencionadas, conta-se com aterros especiais para a deposição de substâncias químicas perigosas. Tais aterros são os mais adequados, embora não solucionem o problema de forma definitiva, pois apesar de serem aterros isolados que deveriam garantir a não contaminação dos solos e das águas freáticas, gera-se um passivo ecológico para as gerações futuras ou, no caso de ocorrer uma catástrofe natural, como um terremoto, deixar exposta esta grande quantidade de contaminante que um dia foi disposto naquele lugar.

Quadro 2. Principais efeitos à saúde, devido a alguns metais presentes nas pilhas e baterias.

Principais efeitos a saúde		Principais efeitos a saúde	
Cd*	Câncer Disfunções digestivas Problemas pulmonares e no sistema respiratório	Mn	Disfunção cerebral e do sistema neurológico Disfunções renais, hepáticas e respiratórias Teratogênico
Pb*	Anemia Disfunção renal Dores abdominais(cólica, espasmo, rigidez Encefalopatia (somnolência, distúrbios mentais, convulsão, coma) Neurite periférica (paralisia) Problemas pulmonares Teratogênico	Hg*	Congestão, inapetência, indigestão Dermatite Distúrbios gastrintestinais (com hemorragia) Elevação da pressão arterial Inflamações na boca e lesões no aparelho digestivo Lesões renais Distúrbios neurológicos e lesões cerebrais Teratogênico, mutagênico e possível Carcinogênico
Co	Lesões pulmonares e no sistema respiratório Distúrbios hematológicos Possível carcinogênico humano Lesões e irritações de pele	Ni	Câncer Lesões no sistema respiratório Distúrbios gastrointestinais Teratogênico, genotóxico mutagênico

	Distúrbios gastrintestinais Efeitos cardiacos		Dermatites Alterações no sistema imunológico
Cr*	Câncer no aparelho respiratório Lesões nasais e perturbação do septo e na pele Distúrbios no fígado e rins, podendo ser letal Distúrbios gastrintestinais	Ag	Argiria(descoloração de pele e outros tecidos) Dores estomacais e distúrbios digestivos Problemas no sistema respiratório Necrose da medula óssea, fígado, rins e lesões oculares
Li	Disfunções renais e respiratórias Disfunções no sistema neurológico Caústico sobre a pele e mucosas teratogênico	Zn	Alterações hematológicas Lesões pulmonares e no sistema respiratório Distúrbios gastrintestinais Lesões no pâncreas

Fonte: ASTDR, 2013;TOXNET 2013;US-EPA, 2013;WHO 2001

*Esses metais estão incluídos na lista “top 20” da US-EPA, entre as 20 substâncias mais perigosas à saúde e ao ambiente: Pb, Hg,Cd,Cr

2.3 Azul de metileno e indústrias têxtil

O corante azul de metileno, Figura 2, é um corante básico que pertence à classe das fenotiazinas (SCHIAVO, 2000), este é um sólido em forma de pó, de cor violeta azulado e odor peptídico, é um composto orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool.

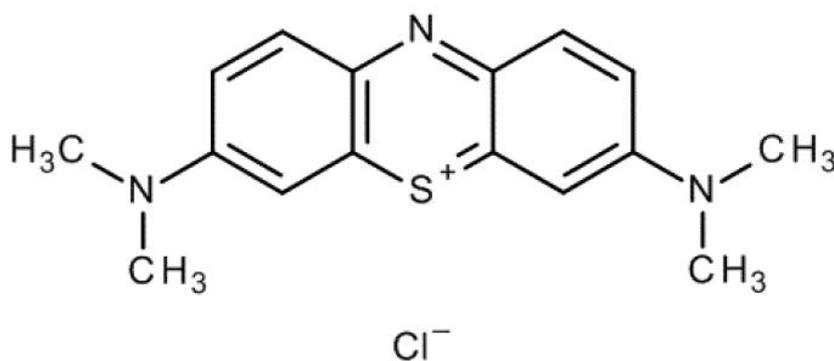


Figura 2. Estrutura química do azul de metileno

Fonte: Merck 2013.

Pela sua intensa cor e seu alto poder de tingimento é amplamente utilizado na indústria têxtil, papel poliésteres, nylons, lã, seda, fibras acrílicas e acetato de celulose, (BASTIAN et

al., 2009) onde em concentrações de apenas alguns miligramas por litro pode tingir uma imensa quantidade de água com uma cor azul intensa (POGGERE et al., 2011).

Este corante pode causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água, onde o lançamento não controlado de corantes provoca uma acentuada mudança de coloração da água. Esta mudança interfere na absorção da luz necessária para acontecer os processos de fotossíntese dos organismos aquáticos causando sua morte (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

A elevada carga orgânica presente nos efluentes contaminados com corantes deste tipo consome o oxigênio dissolvido na água para atingir o processo natural de oxidação, deixando níveis muito baixos de oxigênio nos rios e lagoas, prejudicando gravemente a faunas e floras daquele ambiente aquático.

Quando se aplica processos convencionais de tratamento (Físico-químico e/ou Biológico) para efluentes contendo corantes, em geral observa-se uma baixa eficiência na remoção de cor (TUSSINI; SOBRINHO, 2002), sendo assim este tipo de composto precisa de técnicas eficientes que ofereça uma solução para a problemática. A ficha técnica do AM é apresentada no Quadro 3.

Quadro 3. Ficha técnica do Azul de metileno

Informações sobre o produto	
Grão	Reagente Ph Eur
Sinônimos	Methylthioninium choride, 3,7-Bis(dimethylamino)phenothiazinium chloride, tetramethylthionime chloride
Fórmula Hill	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$
Fórmula química	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$ ($x = 2,3$)
Código Hs	3204 13 00
Número CE	200 515 2
Massa molar	319,86 g/mol (anidra)
Dados físico-químicos	
Solubilidade em água	50 gL ⁻¹ (20 °C)
Ponto de fusão	180 °C (decomposição)

Ponto de ebulição	Descompõe em solução a 100°C
Densidade	400-600 kgm ⁻³
Valor de pH	3 (10 gL ⁻¹ H ₂ O, 20°C)

Fonte: MERCK, 2013

A produção mundial de fibras têxtil para o ano de 2012 foi da ordem de 60 milhões de toneladas métricas segundo reportado pelas indústrias (MARKET, 2013), para processar as fibras têxteis, estima-se que em média seja necessário um consumo de água entre 100-200 Lkg⁻¹ de malha beneficiada (GUENTER, 2004), principalmente no processo de preparação e lavagem, embora estudos recentes da indústria brasileira apresentam valores de 262 LKg⁻¹ de malha beneficiada (ZAGONEL; SCHULTZ, 2009).

As concentrações de corantes utilizadas variam de 10 mg L⁻¹ a 1000 mg L⁻¹ dependendo do poder de reação do corante e do processo de tingimento utilizado (TUSSINI; SOBRINHO, 2002) e aproximadamente 10 % de corante é perdido neste processo o que totaliza mais de 280.000 toneladas de corantes têxteis ao ano, gerando contaminação às lagoas e rios (JIN et al., 2007; CARNEIRO; NOGUIRE; ZANONI, 2007; HOUAS et al., 2001).

Estes dados evidenciam a problemática ambiental de grandes proporções gerada pelos altos volumes de contaminação e os danos que os corantes causam aos ecossistemas aquáticos (ADEL et al., 2004).

2.4 Tratamentos de efluentes industriais

Dependendo das características dos efluentes, pela magnitude dos problemas, diferentes técnicas têm sido usadas, em busca de uma solução para minimizar os danos que estes podem causar ao ambiente antes de seu descarte.

2.4.1 Processos físicos

Os processos físicos atuam segregando as espécies presentes, procedentes de fluxos de resíduos de composição variada, e não precisam de reações químicas para serem efetivos.

Exemplos de processos físicos são apresentados no Quadro 4, normalmente os mais utilizados são os processos mecânicos como: filtros, peneiras, desareidores ou sedimentação, além de existir outros processos que podem usar o calor para o tratamento

como, por exemplo, aquecendo o efluente até temperatura de ebulição, destruindo as principais bactérias causadoras de doenças.

Quadro 4. Métodos de separação física comuns para o tratamento de efluentes

Métodos	Métodos
Destilação	Evaporação
Filtração	Floculação
Flotação	Precipitação
Separação por ar	Ultra filtração
Centrifugação	Sedimentação / Decantação
Absorção sobre carvão ativado	Osmose inversa

Estes métodos geralmente são utilizados como tratamento primário devido principalmente a sua baixa eficiência que pode chegar, em alguns casos, a um valor máximo de 70% de eliminação (mas normalmente é da ordem de 40% de eliminação).

Outro problema que apresentam é a troca da fase aquosa do contaminante a uma fase sólida, com toxicidade normalmente maior por causa do aumento da concentração, precisando um tratamento posterior para a eliminação definitiva da fase sólida (RAMIREZ; VICENTE, MADEIRA, 2010).

Sua baixa eficiência e não eliminação definitiva do contaminante os converte em processos de alto custo. Custos associados com a energia utilizada no sistema para o tratamento e para o pós-tratamento da fase sólida gerada.

2.4.2 Processos Químicos

Estes processos aplicam reações químicas no tratamento do efluente, estas reações podem atuar modificando o contaminante ou ajudando em sua imobilização, por exemplo, a precipitação de metais pesados em forma de hidróxidos (YING; FANG 2006).

Os processos químicos mais aplicáveis ao tratamento de resíduos industriais são apresentados no Quadro 5, estes processos apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, para a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos esses processos se mostram deficientes (KUNZ et al, 2002).

Além disso, são processos de transferência de fase, como os processos físicos, e embora o volume dos resíduos possa ser significativamente diminuído, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema ainda sem solução.

Quadro 5. Métodos de tratamento químico comuns, aplicados ao tratamentos de efluentes

Método	Método
Neutralização	Precipitação química
Redução química	Oxidação química
Estabilização química	Ozonólise
Catálise	

2.4.3 Processo biológico

Os processos biológicos estão sendo utilizados amplamente nas estações de tratamento de água e esgoto há alguns anos. Estes dividem-se em processos aeróbicos e anaeróbicos. No Quadro 6 são apresentados os principais processos biológicos de tratamento de efluentes, sendo os sistemas aeróbicos os mais usados utilizando organismos que degradam os compostos orgânicos em presença de oxigênio dissolvido.

Quadro 6. Processo de tratamentos biológicos mais comuns, aplicados ao tratamento de efluentes

Sistema aeróbico	Sistemas anaeróbicos
Lagoas	Tanque séptico
Lodos ativados	Filtros anaeróbicos
Filtros biológicos percoladores	Reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket).
Reatores biológicos com biofilmes,	

Fonte: COPASA, 2013

Os sistemas biológicos tem mostrado uma boa eficiência para a remoção de carga orgânica. No entanto, apresentam uma baixa eficiência na remoção de cor, devido ao fato que os corantes são moléculas orgânicas altamente estruturadas e de difícil degradação biológica (LIN; LIU, 1994).

Outras dificuldades destes processos são as amplas área para sua implementação, alto consumo de energia elétrica e a troca de fase das substâncias que permanecem no lodo biológico (TUSSINI; SOBRINHO, 2002).

Um grande esforço dos pesquisadores está envolvido na procura de microrganismos versáteis, que consigam degradar de maneira eficiente uma grande quantidade de poluentes a baixo custo operacional, mas na prática é muito difícil obter esses organismos, principalmente pela diversidade, concentração e composição das espécies químicas presentes nos efluentes (KUNZ, 2002).

Estudos demonstram que o *P.chryso sporium* pode descolorir efluentes têxteis em até 99% em 7 dias, indicando que estes não são prontamente degradados por microrganismos (ROBINSON et al., 2001). Igualmente culturas bacterianas mistas de uma grande variedade de *habitats* também podem descolorir as moléculas de corantes em 15 dias. Mas estes microrganismos têm a limitação de requererem um processo de fermentação, e, portanto são incapazes de tratar grandes volumes de efluentes têxteis (ROBINSON et al., 2001).

Estudos mais recentes atingem degradações de 99% em 70 horas com um liofilizado bacteriano chamado "Bx" (KHOUNI; MARROT; AMAR, 2012), mostrando que ainda o tempo requerido para este tipo de processos é muito grande para atingir alto grau de degradação.

Em resumo os tratamentos convencionais tipicamente apresentam desvantagens referentes a: i) altos custos para o tratamento, ii) Problemas de concentração do contaminante, em que o tratamento biológico apesar de ser menos custoso, os efluentes tem que ser diluídos ou ter baixa toxicidade para se implementar, iii) troca de fase aquosa do contaminante a uma fase sólida, ainda com toxicidade maior por conta da concentração do composto perigoso. Portanto, os métodos convencionais vêm sendo inadequados para o tratamento das águas contaminadas com corantes (RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010).

2.5 Processos Oxidativos Avançados.

Devido aos problemas mencionados para o tratamento de efluentes utilizando os métodos tradicionais, nas últimas décadas surge uma grande quantidade de técnicas químicas oxidativas (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010; PARAG; ANIRUDDHA, 2004) as quais se adaptou o nome de processos oxidativos avançados (POA).

Estes são processos caracterizados por gerar uma grande mudança na estrutura do contaminante presente na água podendo alcançar a mineralização completa de alguns contaminantes e tendo como produto água, dióxido de carbono e ânions inorgânicos (GARRIDO-RAMÍREZ, THENG; MORA, 2010; GARCÍA-MONTAÑO et al., 2006).

Além da possibilidade de mineralização dos contaminantes, também apresentam as vantagens de ser mais amigável com o ambiente devido a seu baixo consumo de energia comparado a outros métodos convencionais e não gerar outros resíduos, pois, não há transferência de fase e sim destruição do composto tóxico (RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010).

Os POA são caracterizados pela produção de radicais hidroxila (OH^\bullet) e utilizam a sua alta capacidade oxidante para degradação de contaminantes (SOON; HAMEE, 2011), Tabela 2.

Quanto maior o potencial oxidante maior capacidade de oxidar o composto e degrada-lo com uma maior eficiência. Razão pela qual os POA utilizam como agente oxidante o radical hidroxila (GROTE, 2012).

Tabela 2. Agentes oxidantes e potencial de oxidação

Agente Oxidante	Potencial oxidante relativo ao Cl_2	Potencial oxidante [V]	Comentários
UV			Usualmente o UV não é usado só nos POAs
Oxigênio	0,90	1,23	
Dióxido de cloro ClO_2	0,93	1,27	
Cloro Cl_2	1,00	1,36	
Ácido Hipocloroso HClO	1,10	1,49	
Permanganato de potássio KMn_4	1,24	1,67	
Peróxido de Hidrogênio H_2O_2	1,30	1,78	
Ozônio O_3	1,52	2,08	Deve ser produzido <i>in situ</i> , com descargas elétricas ou luz UV.

Radical Oxigênio $\frac{1}{2} O_2$ ou Oxigênio atômico O	1,78	2,42	Normalmente tem um curto tempo de vida pois é produzido em reações de óxido redução.
Radical Hidroxila $\bullet OH$	2,05	2,80	
Fluoreto F_2	2,25	3,06	Fortemente oxidante mas o uso industrial não é possível

Fonte: GROTE, 2012.

Os POA mais comuns são apresentados no Quadro 7, estes processos são diferenciados pela forma de gerar o radical hidroxila responsável pela oxidação do contaminante e pelo uso ou não de reações fotoquímicas (BABUPONNUSAMIA; MUTHUKUMARB, 2012; YING-SHIH; CHI-FANGA.JIH-GAW, 2010; BLANCO, 2009).

Quadro 7. Processos oxidativos avançados mais comuns.

Não Fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonização	Fotólise no ultravioleta de vácuo
Fenton	UV/Ozônio
Oxidação eletrolítica	UV/ peróxido de hidrogênio
Ultrassom	foto-Fenton
	Fotocatálise (TiO_2)

Fonte: BLANCO 2009.

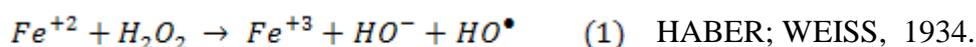
Os processos Fenton e foto-Fenton destacam-se entre os POA pela efetividade em degradar compostos alifáticos clorados, aromáticos clorados, bifenilas policloradas (PCBs), nitroaromáticos, azo corantes, clorobenzeno, fenóis (GARCÍA-MONTAÑO 2007; NOGUEIRA et al., 2007; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; PARAG; ANIRUDDHA, 2004).

Estes processos têm sido aplicados em redução da demanda química de oxigênio (DQO) das águas municipais, subterrâneas, efluentes de lixiviados, efluentes da indústria do papel agroindústria e têxtil (TROVÓ et al., 2013, RAMÍREZ-SOSA; CASTILLO-BORGES; MÉNDEZ, 2013, KONDO et al., 2010; SILVA et al., 2010; LAPERTOT et al., 2007, NOGUEIRA et al., 2007; PARAG; ANIRUDDHA, 2004).

O processo Fenton apareceu pela primeira vez na literatura no ano de 1894 quando se descobriu que o íon ferro promove a oxidação do ácido tartárico na presença de peróxido de

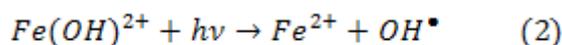
hidrogênio (FENTON, 1894). Mas só anos mais tarde é que foi atribuída a atividade oxidante ao radical hidroxila (HABER; WEISS, 1934).

O mecanismo de reação é um pouco complexo e na literatura encontrasse reportado até dez itens com vários intermediários (GALLARRD; DE LAAT, 2000; PERA-TITUS et al., 2004), mas pode-se resumir em uma interação do ferro com o peróxido de hidrogênio para gerar o radical hidroxila, Equação (1), seguido da degradação do contaminante por conta deste radical.



Quando a reação acontece na presença de uma fonte de radiação UV, o processo Fenton é conhecido como processo foto-Fenton e a eficiência de oxidação aumenta.

Este efeito positivo da luz sobre a reação de degradação foi atribuído à foto-redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Equação 2), que, por sua vez, reage com H_2O_2 dando prosseguimento à reação de Fenton (Equação 1) (NOGUEIRA et al., 2007).



O processo Fenton e foto-Fenton homogêneo teve um amplo estudo nos últimos anos (BABUPONNUSAMIA; MUTHUKUMARB, 2012; YING-SHIH; CHI-FANGA; JIH-GAW 2010, FENG et al., 2009; DE LEON et al., 2008; ANDREOZZI; MAROTTA, 2004; MAILHOT et al., 2004). No entanto, este processo precisa de etapas posteriores ao processo de degradação que permitam um acondicionamento da água tratada e a recuperação do Fe, o que normalmente é feito por floculação (PARAG; ANIRUDDHA, 2004).

Como uma alternativa de melhora ao processo Fenton homogêneo aparece o processo foto-Fenton heterogêneo, cujas principais vantagens são a não formação de lodo e reutilização do ferro, dispensando procedimentos de remoção de ferro que se fazem necessários considerando os limites de 15 mgL^{-1} deste metal impostos para o descarte de efluentes tratados (CONAMA, 2005).

O processo Fenton e foto-Fenton heterogêneo utiliza o peróxido de hidrogênio em conjunto com um catalisador solido contendo ferro, o que forma a fase Solido-Liquida heterogênea.

A fonte de ferro sólida para os processos de foto-Fenton heterogêneo pode ser óxidos minerais ou ferro imobilizando em materiais como em sílica, carvão ou zeólitas (BAUTISTA et al, 2010; PHAM et al., 2009; SHIN; YONG; JANG, 2008; ZANG et al., 2008; FENG et al., 2009; FENG; HU; YUE, 2006).

O Fenton e o foto-Fenton em fase heterogênea tem que levar em conta as etapas físicas, além das etapas químicas envolvidas no Fenton homogêneo, visto que as mudanças químicas acontecem na superfície do catalisador, e os sítios ativos do catalisador limitam a transferência de massa, porém a importância da adsorção e dessorção nos sítios ativos assim como o tamanho de poro influenciam fortemente a cinética da reação (DALRYMPLE et al., 2010).

Enquanto o Fenton e foto-Fenton homogêneo utilizam os íon Fe^{+2} e Fe^{+3} , para os processos Fenton e foto-Fenton heterogêneo são usadas superfícies de íons ferro que existem em diferentes formas: $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, Fe-polycation, Fe_2O_3 e $\alpha\text{-FeOOH}$ (GARREL et al.,2006). Mas a finalidade sempre é a mesma: gerar o radical OH^\bullet responsável pela degradação.

Uma classificação geral do processo de Fenton é apresentada na Figura 3, diferenciando os processos entre Fenton homogêneo e heterogêneo e pelas fontes de irradiação.

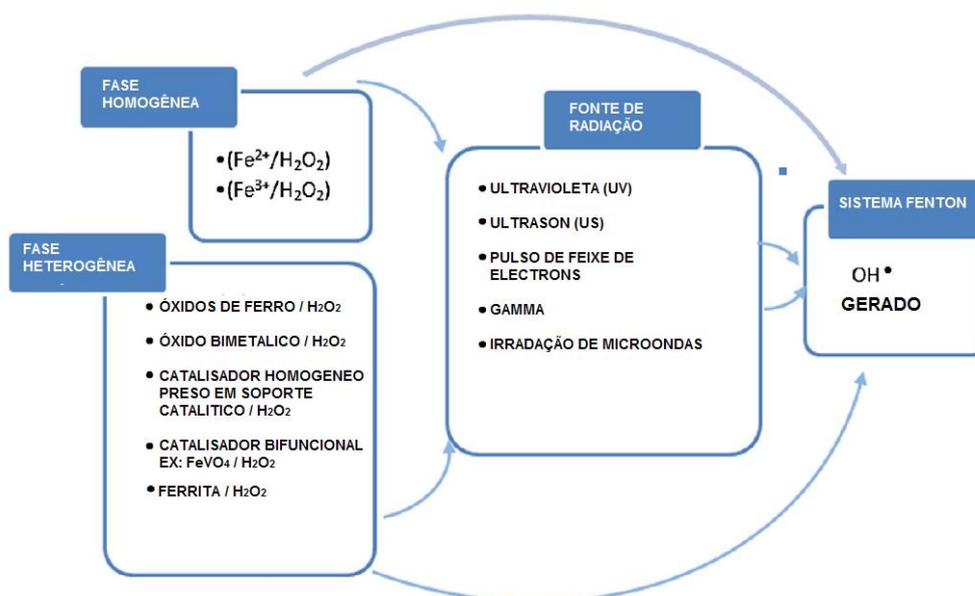


Figura 3. Sistema geral de classificação dos processos Fenton

Fonte: SOON, 2011.

No Quadro 8, pode-se observar as principais diferenças entre o processo Fenton homogêneo e heterogêneo, como por exemplo uma ampla faixa de pH, uma quantidade limitada de ferro perdida no processo, uma maior utilização da radiação UV, além da não

formação de lodos são as principais características nas quais o Fenton heterogêneo supera o Fenton homogêneo.

Quadro 8. Comparação entre Fenton homogêneo e heterogêneo.

	Fenton homogêneo	Fenton Heterogêneo
Fase	Reagentes na mesma fase	Fase Sólido-Líquido
Mecanismo	Unicamente utiliza reações químicas na degradação	Além das reações químicas, envolve os processos físicos de absorção e dessorção
Atividade catalítica	Rápida	A taxa de reação é aumentada pela aplicação de irradiação UV, ou utilizando um catalisador sólido manométrico.
Sítios ativos	Fe ⁺² , Fe ⁺³ , Fe-OOH ²⁺ , íons complexos de ferro.	Dispersos na superfície em forma de Óxidos de ferro, íons complexos de ferro, íons ferro.
pH	Limitada Faixa ácida para a reação, necessitando ajuste de antes e depois a aplicação do processo	Ampla faixa de pH.
Lodos	Grande quantidade de lodos, normalmente pela precipitação em forma hidróxido de ferro no pós-tratamento.	Mínima quantidade de hidróxido de ferro é formada, devido à lixiviação dos componentes ativos na solução principal.
Perda do catalisador	Alta perda de catalisador, o que implica tratamento posterior para recuperação.	O ferro perdido é limitado, devido a que a fase ativa acontece na superfície dos poros sólidos do material.
Recuperação do catalisador	Possível, mas consome tempo e custo ineficaz.	Facilidade de recuperação é garantida.
Desativação	Reação irreversível com os produtos.	Degradação é retardada devido a envenenamento do catalisador.

Fonte: SOON, 2011.

Processos foto-Fenton heterogêneo tem sido usados para remoção de vários tipos de corantes (*Red Congo*, *Orange II*, *acid blue 74*, azul de metileno entre outros) assim como

também empregando diversos tipos de catalisadores sólidos utilizando cerâmicas minerais, zeólitas, aluminas, óxidos de ferro ou sais de hidróxidos de ferro (SOON; HAMEED, 2011).

Todos estes estudos atingiram degradações na faixa de 20% a 99% em um tempo de que varia de 30 min a valores superiores a 4 horas de reação, dependendo do tipo do corante e as condições do processo.

2.6 Ferrita como fotocatalisador

Os fotocatalisadores são materiais que proporcionam um meio relativamente simples para conversão da energia da luz ($h\nu$) em reações de oxidação e redução. Um elétron (e^-) é excitado da banda de valência (VB) à banda de condução (CB) do fotocatalisador, deixando um buraco (h^+) foto gerado, a Figura 4 apresenta o processo de absorção fotocatalítica da energia da radiação para produzir o par e^- / h^+ .

A produção do par e^- / h^+ habilita a ocorrência do processo de oxidação e redução. O processo de geração de OH^\bullet pode acontecer por duas vias. Na primeira o O_2 presente na água é reduzido à forma $O_2^{\bullet-}$, que reagem com o radical H^+ para formar OOH^\bullet seguido da decomposição a OH^\bullet . Numa segunda via acontece a oxidação de OH^- para formar os radicais hidroxila (OH^\bullet) responsável pela oxidação do contaminante (CASBEER; SHARMA; LI, 2012; VALENZUELA et al., 2002).

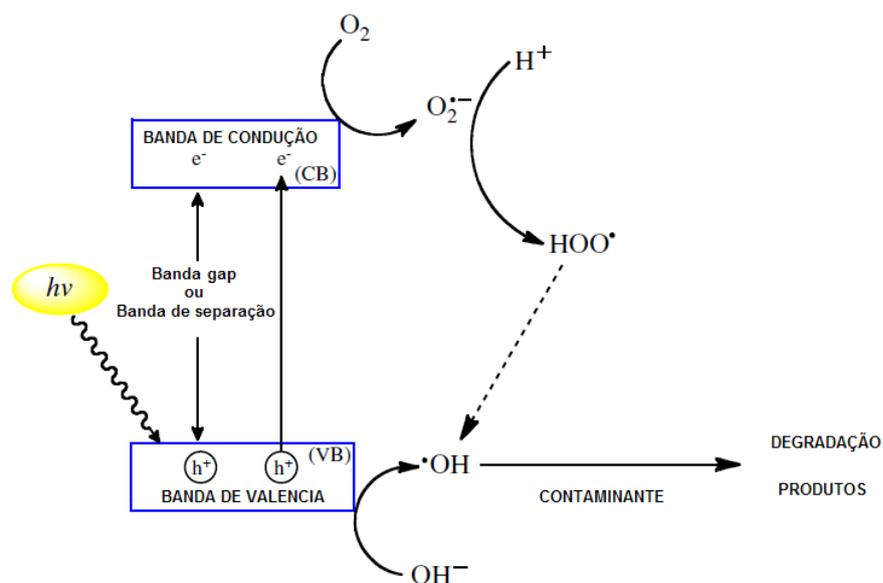


Figura 4. Esquema de reação via fotocatalise para produção de radical OH^\bullet

Fonte: CASBEER; SHARMA; LI, 2012.

A energia necessária para garantir que um elétron mude da banda de valência à banda de condução, a qual recebe o nome de energia da banda de separação (*band gap*), pode-se

relacionar com o comprimento de onda emitido pela fonte de radiação mediante a equação (3).

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV nm}}{\lambda} \quad (3)$$

onde

E: Energia da banda de separação

h: constante de plank

c: velocidade da luz

λ : Comprimento de onda

Na Figura 5, é apresentado o espectro da luz solar, com divisões entre radiação UV, solar e IR (infravermelho), observa-se que quando são usados fotocatalisadores com uma alta energia da banda de separação (energia maior que 3,1eV) só é possível a utilização da radiação UV, segundo a equação (3), e portanto, só é aproveitado 5% da luz solar.

Para aumentar o aproveitamento da radiação solar, é necessário trabalhar na faixa de radiação visível ou IR, com comprimento de onda maiores que 400 nm que corresponde a energias da banda de separação menor que 3,1 eV.

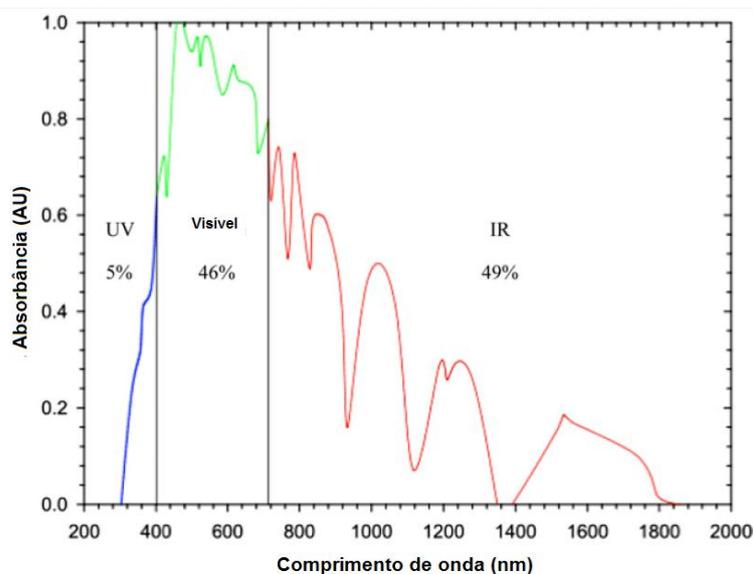


Figura 5. Espectro de energia solar

Fonte: CASBEER; SHARMA; LI, 2012.

O dióxido de titânio é um dos fotocatalisadores mais utilizado nos POA (NAKATA 2012), mas este apresenta uma banda de separação de 3,2 eV. que pode ter sua energia

aumentada quando na presença de dopantes, exemplo, 3,5 eV para SrTiO₃, Figura 6, ainda assim, limitando a faixa de energia do sol apenas à faixa do UV que pode ser utilizada para degradar os compostos orgânicos.

Por outro lado as ferritas vêm sendo usadas aproveitando a sua energia da banda de separação que é de aproximadamente 2,0 eV, o que faz destas um composto muito atraente para ser usado como fotocatalisador por causa da absorção da luz visível proveniente de sol (CASBEER; SHARMA; LI, 2012, DOM et al., 2011).

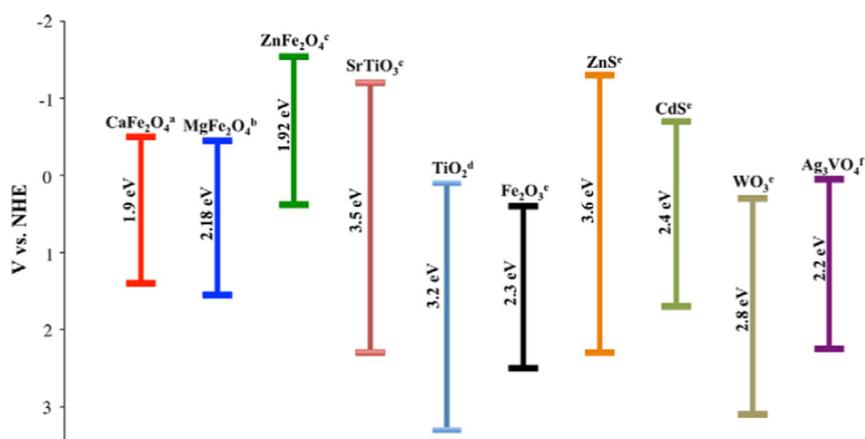


Figura 6. Bandas de separação (*band gap*) de alguns fotocatalisadores

Fonte: CASBEER; SHARMA; LI, 2012.

As ferritas são materiais cerâmicos homogêneos derivados do óxido de ferro Fe₂O₃, sua fórmula geral é MFe₂O₄ onde M é tipicamente um cátion metálico como Ba²⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Sr²⁺, Ni²⁺, e Zn²⁺ (SNELLING, 1988).

Suas propriedades incluindo as magnéticas podem ser influenciadas pela posição, natureza e quantidade do cátion metálico adicionado na estrutura (COSTA et al., 2003). Assim como também dependem fortemente do processamento, método de preparação, forma, tamanho de grão e poros (EL-SAYED, 2003; SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007; ZHAO; SHEN, 2009).

As ferritas moles ou macias, “*soft ferrite*”, é um dos grupos de ferritas mais conhecidos pela sua aplicação na eletrônica (PAIVA et al., 2008). Estas são cerâmicas facilmente magnetizadas e desmagnetizadas tendo como principais combinações ferritas de Zn-Mn e ferritas de Ni-Zn.

Ferritas moles vem sendo utilizadas em ampla escala desde os anos 1950 pela indústria eletrônica, em aplicações como a televisão (SNELLING, 1988). Suas propriedades mecânicas, Tabela 3, assim como a sua baixa perda de potência e alta permeabilidade inicial

faz das ferritas excelentes materiais para trabalhar em alta frequência (MHz). No anexo 1. é apresentada uma Tabela com as aplicações eletrônicas mas comuns, assim como suas características elétricas como faixa de frequência, saturação magnética e temperatura de Curie (T_c), temperatura na qual o material ferromagnético perde a sua propriedade de magnetizar-se com a aplicação de um campo magnético.

Tabela 3. Propriedades mecânicas e térmicas típicas de ferritas

Propriedade	Ferrita de MnZn	Ferrita de NiZn	Unidade
Módulo de Young	$(90 \text{ a } 150) \times 10^3$	$(80 \text{ a } 150) \times 10^3$	N/mm^2
Resistência máxima à compressão	200 a 600	200 a 700	N/mm^2
Resistência máxima à tração	20 a 65	30 a 60	N/mm^2
Dureza Vickers	600 a 700	800 a 900	N/mm^2
Coefficiente de expansão linear	$(10 \text{ a } 12) \times 10^{-6}$	$(7 \text{ a } 8) \times 10^{-6}$	K^{-1}
Calor específico	700 a 800	750	$\text{Jkg}^{-1} \times \text{K}^{-1}$
Calor de condução	$(3,5 \text{ a } 5,0) \times 10^{-3}$	$(3,5 \text{ a } 5,0) \times 10^{-3}$	$\text{Jmm}^{-1}\text{s}^{-1} \times \text{K}^{-1}$

Fonte: FERROXCUBE, 2008; KOMALAMBA, 1997.

Nas ferritas as propriedades magnéticas estão relacionadas com os elétrons da camada incompleta dos íons metálicos. Nestas camada, os números quânticos orbitais e de spin dos elétrons desemparelhados se combinam com os momentos magnéticos dos demais elétrons. A soma desses momentos dará o momento magnético do átomo (ASM, 1991). Isto é, o momento magnético resultante da ferrita se deve à soma dos momentos magnéticos dos íons de Fe, Mn, Zn (SMITH; HASHEM, 2010).

As ferritas de Zn/Mn são sistemas complexos compostos de cristalitos, contorno de grão e poros. São ferritas moles, pois apenas apresentam magnetização na presença de um campo magnético e sua estrutura se compara a espinélio, forma cúbica cristalina extremamente estável com caráter iônico dominante (VENEZUELA, 2011). A fórmula geral é $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com variações de x entre $0 \leq x \leq 1$. Onde os cátions de Zn e Mn ocupam posições tetraédricas (Figura 7c), os cátions do Fe ocupam posições octaédricas (Figura 7a) e os ânions

de oxigênio formam uma estrutura cúbica, para dar como resultado uma estrutura espinélio do tipo AB_2O_4 , Figura 8.

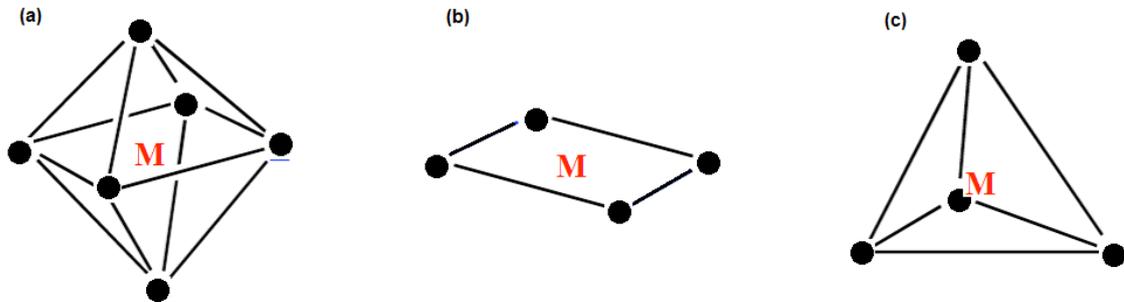


Figura 7. Estruturas mais comuns dos complexos. a) Octaédrica, b) Plana, c) Tetraédrica.

Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2003).

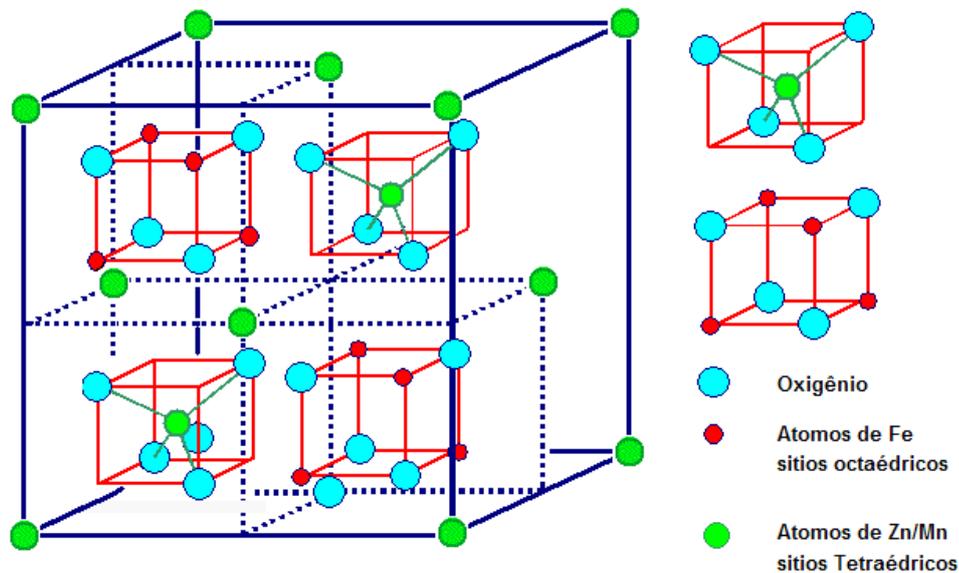


Figura 8. Estrutura espinélio do tipo AB_2O_4

Fonte: ANDERSSON. STANEK, 2010.

Recentemente, surgiu o interesse pela utilização de ferritas nos processos de fotodegradação (CASBEER; SHARMA; LI, 2012) aproveitando a vantagem de exibir absorção ótica para os fótons de baixa energia ($h\nu \sim 2,0$ eV), ótimas para processos com absorção da luz visível, além de apresentar uma estrutura eletrônica adequada para aplicações fotocatalíticas, uma maior eficiência devido aos sítios catalíticos adicionais disponíveis em

virtude de sua estrutura cristalina em forma de espinélio e estabilidade térmica e física (CASBEER; SHARMA; LI, 2012).

Estudos de degradação do corante AM utilizando as ferritas de MgFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 CaFe_2O_4 , atingiram degradações de 30% em 3 horas utilizando luz visível (DOM et al., 2011). Utilizando ZnFe_2O_4 , peróxido de hidrogênio e luz visível outros estudos mostraram degradações de até 50% em 6 horas (CHEN; LIANG; ZHANG, 2010), e também com ferritas do tipo $\text{M}^{2+}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ utilizando peróxido de hidrogênio e irradiação solar reportam-se degradações para AM de 10% ($\text{Ni}_{0,54}\text{Fe}_{3-0,54}\text{O}_4$) em 50 min como também 99% ($\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{3-0,75}\text{O}_4$ ou $\text{Mn}_{0,53}\text{Fe}_{3-0,53}\text{O}_4$) no mesmo tempo (COSTA et al., 2003).

Apesar da literatura reportar alguns estudos com ferritas aplicadas ao processo foto-Fenton heterogêneo, não se encontrou estudos de ferritas de Zn/Mn aplicadas a processos de fotodegradação solar aproveitando suas propriedades fotocatalíticas magnéticas.

2.7 Reatores químicos.

Um reator químico define-se como o lugar onde é realizada a reação química, tem como principal objetivo converter, em condições controladas, reagente em produtos.

As funções de um reator para que as reações aconteçam de uma maneira apropriada podem resumir-se em três (FOGLER, 2006):

1. Proporcionar o tempo de contato entre os reagentes e catalisadores, denominado tempo de residência, parâmetro que está determinado pela fluidodinâmica do sistema, e a possibilidade de mescla ou difusão; seu conhecimento é determinante no tamanho do reator para uma produção e conversão dada, assim como para prever diferenças nos produtos obtidas por causa das distribuições nos tempos de residência. O tempo médio de residência coincide com o tempo espacial (cociente entre volume de reator e fluxo volumétrico de alimentação) quando a densidade de mescla permanece constante.
2. Facilitar a mistura das fases presente na reação: as misturas podem produzirem de forma natural, provocada pela própria fluidodinâmica do reator como ocorre nas reações gasosas, ou por outro lado de modo forçado, com ajuda de agitação ou misturadores estáticos como acontece normalmente em sistemas condensados. Reatores homogêneos são aqueles onde os reativos, inertes e/ou catalisadores estão na

mesma fase. Reatores heterogêneos envolvem duas ou mais fases reativas (Gás-Sólido, líquido-sólido, Líquido-Gás ou Líquido-Líquido), os reagentes ou catalisadores sólidos se dispõem em forma de leitos fixos ou móveis, através dos quais move-se a fase fluente.

3. Ceder ou retirar calor do sistema: a termodinâmica proporciona a informação necessária com respeito à energia absorvida ou desprendida durante a reação, magnitude que deve ser considerada para efetuar o projeto adequado, para o caso deve-se fazer uso dos conhecimentos de transferência de calor para o desenvolvimento dos dispositivos de aquecimento ou refrigeração.

Os reatores normalmente são modelados como “reatores ideais”, que permitem uma abordagem matemática simplificada através de algumas considerações como: mistura perfeita (não varia composições e temperatura com o tempo), ou escoamento pistão que considera variações de composição e temperatura, mas só numa direção, entretanto, os fenômenos de transferência devem-se apenas a efeitos convectivos, nos quais todos os elementos de fluxo se movem com a mesma velocidade (FOGLER, 2006).

Os reatores químicos classificam-se tipicamente pela dinâmica de fluxo, geometria, fases presentes e o regime térmico, segundo o primeiro critério os sistemas podem ser descontínuos ou contínuos, assim:

- Sistema descontínuo ou por lotes
 - Batelada (Batch).
- Sistema Contínuo
 - Tanque agitado - CSTR (Continuous Stirred Reaction Tank)
 - Reator em fluxo pistão - PFR (plug flow reactor)
 - Reator de leito empacotado - FBR (packed bed reactor).

Os reatores em batelada são empregados principalmente para uso em laboratório, embora na indústria também estejam presentes, mas acompanhados de produções limitadas ($< 2000 \text{ Ton ano}^{-1}$). São reatores simples que consistem em um recipiente de reação que permite, se necessitar, ser facilmente esfriado ou aquecido por uma jaqueta. Os reagentes são alimentados normalmente pelo topo e uma vez no reator não se admite entrada nem saída de reagentes ou produtos durante o processamento da reação até finalizar, Figura 9. Nesse tipo de reator, as

variáveis como temperatura e concentração não variam com a posição dentro do reator, mas variam com o tempo (LEVENSPIEL, 1999).

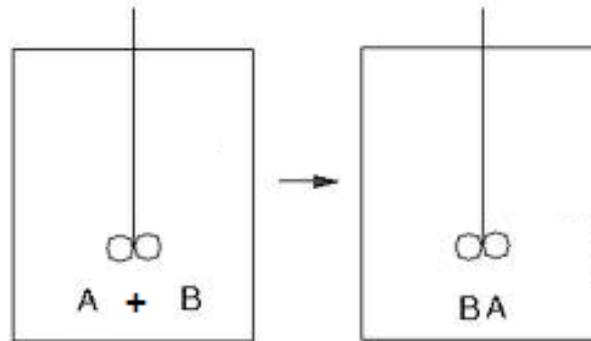


Figura 9. Esquema ilustrativo do reator em batelada.

Fonte: PROCESSOS QUÍMICOS, 2013

O reator CSTR é um tanque agitado com escoamento contínuo e sem acúmulo de reagentes ou produtos, considera-se que dentro do reator a composição é uniforme, composição de saída igual à composição do interior do reator e também com taxa de reação igual em todo o reator, inclusive na saída, Figura 10a, sua principal utilização se dá quando se necessita de agitação intensa e especialmente em reações em fase líquida.

Quase sempre os reatores em fluxo contínuo são preferíveis aos reatores batelada, nas aplicações onde a capacidade de processamento requerida é grande, embora o investimento de capital seja maior, os custos operacionais por unidade do produto são menores para operação em contínuo que em batelada (LEVENSPIEL, 1999).

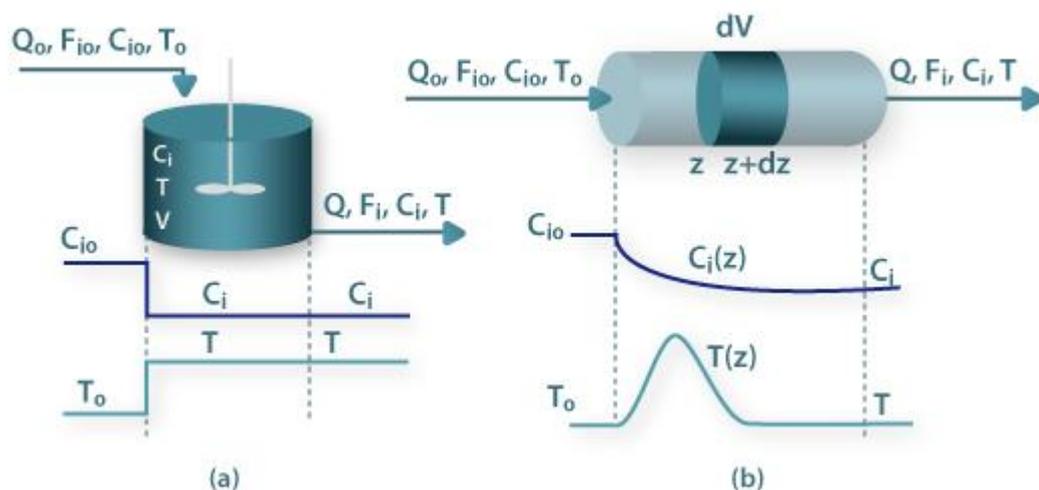


Figura 10. Esquema ilustrativo de reatores em fluxo contínuo, a) CSTR, b) Fluxo pistão.

Fonte: PROCESSOS QUÍMICOS, 2013

Os reatores PFR e FBR, são sistemas contínuos com arranjo de tubo(s) longo(s) ou curto(s), sem variação radial na taxa de reação, mas a concentração varia ao longo do reator Figura 10b. A aproximação para estimar o comportamento do reator é a hipótese que em qualquer secção transversal a velocidade e propriedades de fluxo como composição, pressão e tempo são uniformes.

No caso ideal cada elemento do fluido possui igual tempo de residência, e como a composição varia de forma gradual, o reator em certo modo equivale a um reator descontínuo (micro reatores em movimento), o modelo comporta-se bem para gases, mas existem diferentes fatores que provocam desvios e alterações nas propriedades do efluente como gradientes de concentração, temperatura e tempos de residência.

Sempre que seja possível considerar a temperatura constante na secção reta, a difusão e a alongação do perfil de velocidade vão ser pouco significativas para afetar a validade da hipótese inicial do reator ideal (FOGLER, 2006).

Diferente dos PFR os FBR são reatores contínuos fluído-sólido, que tem partículas de catalisador sólido empacotadas. Os Quadros 9,10,11,12 apresentam um resumo dos principais tipos de reator com os usos mais comuns, além das vantagens e desvantagens de cada um deles.

Quadro 9. Principais características do reator: Batelada-(Batch)

Tipo de fase	Uso	Vantagem	Desvantagem
G L L-S	Pequena escala de produção. Testes de novos processos. Fabricação de produtos caros. Intermediário ou só uma corrida de produção Farmacêutica Fermentação	Alta conversão por unidade de volume pode ser obtida deixando os reagentes no reator por longos períodos de tempo. Flexibilidade de operação Fácil limpeza	Alto custo de operação. Dificuldade na produção em grande escala. Qualidade do produto pode variar mais que nos sistemas contínuos. Perda de tempo durante a alimentação, esvaziamento e a limpeza.

Fonte: FOGLER, 2006, LEVENSPIEL,1999

Quadro 10. Principais características do reator: Tanque agitado- CSTR

Tipo de fase	Uso	Vantagem	Desvantagem
L G-L S-L	Quando é necessário agitação, principalmente intensa. Configurações para diferentes fluxos de concentração.	Condições de operação. Bom controle de temperatura. Fácil adaptação a duas fases. Simplicidade de produção. Baixo custo de operação. Fácil limpeza	Menor conversão por unidade de volume dentre os reatores contínuos. Zonas mortas e não homogêneas por má agitação

Fonte:FOGLER, 2006, LEVENSPIEL,1999

Quadro 11. Principais características do reator: Fluxo pistão PFR

Tipo de fase	Uso	Vantagem	Desvantagem
Principalmente fase gasosa	Grande escala Reações rápidas Reações homogêneas. Reações heterogêneas Produção em contínuo Altas temperaturas	Alta conversão por unidade de volume, Baixo custo de operação. Operação em contínuo Boa transferência de calor	Podem existir gradientes térmicos indesejados Pobre controle de temperatura. Parada e limpeza podem ser custosas.

Fonte: FOGLER, 2006, LEVENSPIEL,1999

Quadro 12. Principais características do reator: Reator de leito empacotado- FBR

Tipo de fase	Uso	Vantagem	Desvantagem
Gás com catalisador sólido G-S	Usado principalmente em reações em fase heterogênea com catalisador	Alta conversão por unidade de massa do catalisador Baixo custo de operação Operação em fluxo contínuo	Podem existir Gradientes térmicos indesejados Pobre controle de temperatura. Pode ocorrer zonas mortas no reator. Difícil remoção do catalisador Pode ser difícil ao serviço e limpeza.

Fonte:FOGLER, 2006, LEVENSPIEL,1999

Um grupo especial de reatores são os fotocatalíticos, nestes além de levar em conta as considerações anteriormente discutidas, também tem que considerar outra série de fatores importantes devido à necessidade de usar catalisador, que pode ser sólidos dissolvidos ou suspensos, e isto complica toda a engenharia do processo.

Este tipo de reatores deve providenciar um bom contato entre os reagentes e o catalisador (Elevada área superficial do catalisador por unidade de volume do reator) e igualmente precisa ter uma exposição eficiente do catalisador à luz útil para o processo (distribuição ótima da luz dentro do reator) (BLANCO, 2005).

Os reatores fotocatalíticos podem ser desenvolvidos para a utilização de radiação artificial ou natural do sol.

Os reatores que aproveitam a radiação solar são subdivididos em três grupos, que consideram apenas a eficiência térmica do coletor solar, dependendo do nível de concentração de energia atingido por eles assim:

- Não concentradores.
- Concentradores médios.
 - Parabólico (Parabolic trough)
 - Parabólico composto CPC (compound parabolic collector).
- Alto concentradores.

Reatores não concentradores ou de baixa temperatura (até 150°C), Figura 11a, são estáticos e não mudam em função do sol. Tipicamente tem forma de placas planas dirigidas ao sol a uma inclinação fixa dependendo da localização geográfica. Sua principal vantagem é a simplicidade e baixo custo.

Os concentradores médios, Figura 11b e 11c, são capazes de concentrar entre 5 a 50 vezes a luz do sol e atingir temperaturas até 400°C, usando um foco linear que concentra a luz normalmente num reator tubular, mas precisa de um equipamento para girar e fazer rastreamento do sol.

Por outro lado os altos concentradores, Figura 11d, tem um ponto focal em vez do foco linear baseados numa parábola com rastreamento do sol. Eles conseguem concentrar a radiação na ordem de 100 a 10000 vezes e as temperaturas atingidas por eles são maiores que 400°C. Além de precisar de um dispositivo de giro para acompanhar o sol, precisam ainda de elementos óticos de precisão o que faz deles equipamentos de alto custo.

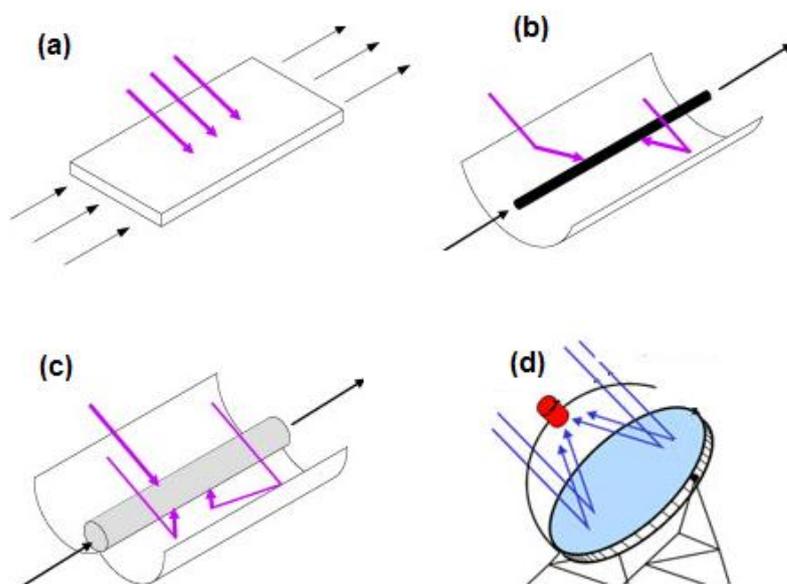


Figura 11. Concentração de energia nos reatores fotocatalíticos Solar a) Não concentradores, b) Concentrador médio (parabólico) , c) Concentrador médio (coletor parabólico composto- CPC), d) alto concentrador.

Fonte: MALATO et al., 2009.

Reatores concentradores CPC tem sido desenvolvidos em escala piloto para a degradação de compostos orgânicos mediante fotocatalise heterogênea com TiO_2 (MUESES et al., 2013;

COLINA-MARQUEZ; MACHUCA-MARTÍNEZ; LI, 2009; MALATO et al., 2009; BLANCO et al., 1997).

Também se encontram na literatura vários tipos de reatores fotocatalíticos em menor escala, com luz solar ou lâmpada, utilizando o catalisador TiO_2 em suspensão ou imobilizados, entre os quais estão fotoreatores anulares com sólidos suspensos (CHONG et al., 2009), reatores de contato em fluxo descendente (OCHUMA et al., 2007), fotoreatores em cascata (CHAN et al., 2003).

Além destes, outros autores apresentam trabalhos para degradação de compostos orgânicos como nitrobenzeno, amino silicone e fenol utilizando reatores para Fenton homogêneo com $\text{Fe}^{3+ou2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (NOGUEIRA; SILVA; TROVO, 2005; RODRIGUEZ et al., 2002; TEIXEIRA; GUARDANI; NASCIMENTO, 2003; WILL et al., 2004), mas precisam de um tratamento posterior para a recuperação do catalisador para não gerar um novo contaminante nos efluentes.

A literatura referente a reatores solares para utilização em processos foto-Fenton heterogêneo, ainda é limitada. Os principais esforços nesta área estão concentrados no estudo de novos catalisadores e para verificação de sua eficiência, como também no tipo de composto alvo a ser degradado.

Os sistemas concentradores foram desenvolvidos para sua utilização principalmente com catalisadores que só aproveitam a radiação UV (TiO_2) (MALATO et al., 2009), sendo pouco eficientes para o aproveitamento da radiação solar, portanto, há a necessidade de concentrar luz solar.

Devido a isso, neste trabalho, pretende-se desenvolver um reator para processo foto-Fenton heterogêneo, onde seja usado o alto potencial de aproveitamento da radiação solar pela ferrita para gerar um reator mais simples, aumentando, portanto, sua viabilidade econômica.

Também pretende-se que o catalisador esteja imobilizado utilizando as propriedades magnéticas da ferrita, para permitir uma fácil implementação de operação em fluxo contínuo sem geração de lodo de hidróxido de ferro e recuperação do catalisador.

3. OBJETIVO

3.1 Objetivo geral

O presente trabalho pretende avaliar as ferritas de Zn/Mn obtidas a partir de pilhas descartadas utilizando-as como catalisador no processo foto Fenton heterogêneo para degradar o corante azul de metileno (AM).

3.2 Objetivos específicos

- Avaliar a utilização de ferritas de Zn/Mn obtidas a partir de pilhas descartadas como catalisadores no processo Foto-Fenton Heterogêneo, para a degradação de azul de metileno.
- Determinar a capacidade das ferritas de pilha de removerem cor dos efluentes.
- Desenvolvimento de um protótipo de reator onde as ferritas estejam suportadas magneticamente e que o tratamento do efluente seja em fluxo contínuo.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

4.1.1 Sínteses da ferrita Zn-Mn

- *REAGENTES*
 - Pilhas alcalinas usadas tipo AA.
 - Ácido nítrico (65%) (Merk)
 - Peróxido de hidrogênio (32,0 – 36,5 %) (SYNTH);
 - Ácido cítrico (SYNTH).
 - Etilenoglicol (SYNTH).
 - Óxido de Zinco (SYNTH)

- *EQUIPAMENTOS*
 - Ferramentas mecânicas para desmonte da pilha.
 - Vidraria e ferramentas básicas de laboratório.
 - Agitador Magnético com Aquecimento (IKA HS 7)
 - Forno Mufla Microprocessador – (Q318M (20-1200 °C)).
 - Balança Analítica Eletrônica Digital – (Q500L210C- QUIMIS) (Legibilidade de 0,1 mg, quatro casas decimais)

4.1.2 Degradação do AM em batelada

- *REAGENTES*
 - Azul de metileno (SYNTH)
 - Ferrita de pilha
 - Peróxido de hidrogênio (32,0 – 36,5 %) (SYNTH).
 - Ácido sulfúrico (95,0 – 98,0 %) (KOLLINS).

- *EQUIPAMENTOS*
 - Balança Analítica Eletrônica Digital – (Q500L210C QUIMIS) (Legibilidade de 0,1 mg, quatro casas decimais)
 - pH-metro (DIGIMED DM-20).
 - Lâmpada UV, $\lambda = 365$ nm.
 - Radiômetro PMA2100 - (SOLAR LIGHT)

4.1.3 Degradação do AM em fluxo contínuo

- *REAGENTES*
 - Azul de metileno (SYNTH)
 - Ferrita de pilha
 - Peróxido de hidrogênio (32,0 – 36,5 %) (SYNTH).
 - Ácido sulfúrico (95,0 – 98,0 %), (KOLLINS).
- *EQUIPAMENTOS*
 - Balança Analítica Eletrônica Digital – (Q500L210C-QUILMIS) (Legibilidade de 0,1 mg, quatro casas decimais))
 - pH-metro DIGIMED DM-20.
 - Bomba peristáltica (ISM827- ISMATEC)
 - Radiômetro PMA2100 (SOLAR LIGHT)

4.1.4 Análise

4.1.4.1 Fluorescência do Raio-X

- *REAGENTES*
 - Amostra de Ferrita de Zn-Mn
- *EQUIPAMENTOS*
 - Fluorescência do Raio-X (PHILIPS/PANALYTICAL)

4.1.4.2 *Difração de raios X (DRX)*

- *REAGENTES*
 - Amostra de Ferrita de Zn-Mn
- *EQUIPAMENTOS*
 - Rigaku Rigaku diffractometer- Rint 2000.(IQ-UNESP-Araraquara)

4.1.4.3 *Magnetização de amostra vibrante (VSM).*

- *REAGENTES*
 - Amostra de Ferrita de Zn-Mn
- *EQUIPAMENTOS*
 - Magnetômetro VSM LakeShore Model 7410

4.1.4.4 *Determinação de AM*

- *REAGENTES*
 - Amostra do AM
- *EQUIPAMENTOS*
 - Espectrofotômetro DR/2010, (HACH);
 - Espectrofotômetro de UV-VIS Cary 50 (Agilent/Varian) .

4.1.4.5 *Determinação de peróxido de Hidrogênio*

- *REAGENTES*
 - Amostra da solução.
 - Metavanadato de Amônio (VETEC).
- *EQUIPAMENTOS*
 - Espectrofotômetro DR/2010 (HACH).

4.1.4.6 *Determinação de carbono orgânico total (COT)*

- *REAGENTES*

- Amostra da solução.

- *EQUIPAMENTOS*
 - Analisador de Carbono orgânico Total - COT (Multi N/C-TOC analyzer-Analytik Jena AG):

4.2 Métodos

Para conseguir atingir os objetivos propostos, o trabalho dividiu-se em três etapas:

1. **Síntese da Ferrita de Zn-Mn:** Esta etapa consistirá na obtenção da matéria prima de estudo para ser utilizada como catalisador no processo foto-Fenton heterogêneo. Apesar de o objetivo do trabalho não ser a síntese da ferrita, é importante sua obtenção e verificação das propriedades, para garantir que a ferrita que será utilizada é a mesma desenvolvida em trabalhos anteriores em nosso grupo de pesquisa.
2. **Degradação de AM em batelada:** Esta etapa avaliará se a ferrita de Zn-Mn obtida a partir de pilhas descartadas possibilita a degradação do AM. Assim, se a degradação for possível, este estudo também permitirá a obtenção das condições ótimas dos reagentes como também os parâmetros de engenharia para o desenvolvimento do reator em fluxo contínuo.
3. **Degradação de AM em reator de fluxo contínuo:** concluídas as etapas anteriores já estarão disponíveis as informações necessárias para a fabricação do protótipo de reator em fluxo e a realização dos ensaios que validem o projeto.

4.2.1 Síntese da ferrita Zn-Mn

Inicialmente, foram coletadas pilhas alcalinas usadas, pois a disposição dos compostos presentes no interior delas facilitam a extração dos óxidos e metais devido à presença de uma película que separa os compostos de Manganês e Zinco, vide Figura 1.

Depois, as pilhas foram abertas usando ferramentas mecânicas e os compostos foram separados de acordo com a suas naturezas e então secos e reservados. Assim, Fe_2O_3 , MnO e ZnO foram obtidos isentos de chumbo e mercúrio, e empregados como precursores do processo de síntese da ferrita de Zinco Manganês pelo método de Pechini (PECHINI,1967).

Foi calculada a porcentagem estequiométrica de Zn e Mn obtidos pelo material interno após sua secagem. Quantidades estequiométricas destes óxidos provindos das pilhas foram dissolvidas em ácido nítrico e peróxido de hidrogênio (2-5% m/m).

Após completa dissolução, os cátions foram precipitados com NH_4OH . O precipitado foi suspenso em solução aquosa contendo ácido. A suspensão foi agitada sob aquecimento até completa solubilização do precipitado. A esta solução foi adicionado etilenoglicol. A solução foi então agitada até a formação de uma resina altamente estável.

A resina obtida foi calcinada em atmosfera oxidante resultando em ferritas de zinco e manganês, a este material em pó obtido deu-se o nome Pasta Eletrolítica.

Em seguida, deu-se início à síntese da ferrita $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, Figura 12, para garantir quantidades estequiométricas equivalentes de Fe, Zn e Mn, utilizou-se Fe sólido, obtido das carcaças das próprias pilhas alcalinas empregadas na síntese da Pasta Eletrolítica. Dissolveu-se o Fe em HNO_3 concentrado. Ainda, seguiu-se a dissolução da Pasta Eletrolítica em HNO_3 . Ao final juntou-se as três soluções no mesmo frasco sob agitação, e adicionou-se ácido cítrico sob aquecimento.

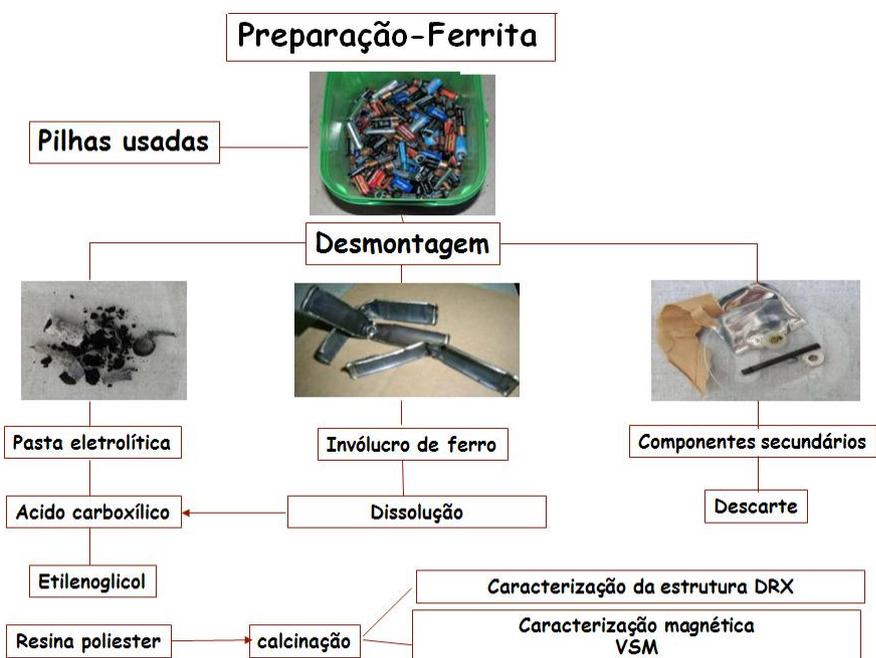


Figura 12. Diagrama da preparação da ferrita de Zn-Mn a partir de pilhas descartadas

O composto obtido, Ferrita de Zinco-Manganês, foi reservado em frasco opaco à luz, e caracterizado quanto a estrutura cristalina por difração de raios X (DRX – Rigaku), porcentagem dos principais elementos por Fluorescência de Raio-X e propriedades magnéticas pelo método de magnetização de amostra vibrante (VSM).

4.2.2 Degradação do AM em batelada

Foi preparada uma solução padrão aquosa de azul de metileno na concentração de $1,0 \text{ gL}^{-1}$, a qual foi utilizada para a preparação de todas as soluções usadas nos ensaios de degradação. O preparo da solução foi feita pela dissolução do azul de metileno em água.

Para cada ensaio de fotodegradação foi preparada uma solução de azul de metileno com concentração de 20 mgL^{-1} . Foram diluídos com água destilada 5 mL da solução padrão de AM ($1,0 \text{ gL}^{-1}$) em um balão volumétrico de 250 mL. Esta solução foi colocada em um recipiente cilíndrico de vidro de 15 cm de diâmetro, proporcionando uma área de exposição da solução de $176,7 \text{ cm}^2$ e uma altura da solução de 1,5 cm.

Depois à solução de azul de metileno foi acrescentada ferrita em quantidades de 0,05-0,2 % (m/v), ajustado o pH para um valor próximo de 2,5. O ajuste do pH para valores de próximos a 2,5 foi feita pois estudos preliminares para degradar fenol utilizando a ferrita de pilha, mostraram que neste valor de pH melhores resultados foram obtidos (SILVA et al., 2009). A solução foi exposta ao sol e imediatamente, adicionou-se peróxido de hidrogênio em quantidades entre 10 e 20 mmolL^{-1} . A reação tem seu início no momento em que o peróxido de hidrogênio é adicionado.

A Tabela 4 apresenta os ensaios em batelada propostos mediante tratamento estatístico além dos experimentos controles. O modelo estatístico empregado foi o modelo factorial 3^n , que representa n fatores estudados a 3 níveis. A variável n para este trabalho tem o valor de dois, onde os fatores estudados foram quantidade de Ferrita e a quantidade de H_2O_2 . Os três níveis representam valor baixo, meio e alto para cada variável (KUEHL, 2001).

Também foram planejados estudos para determinar a necessidade de agitação e fixação da ferrita no reator e completar assim a informação para o desenvolvimento do reator em fluxo contínuo. Todos os experimentos foram feitos em triplicata e os dados obtidos tratados estatisticamente mediante o desvio padrão e a média para garantir resultados mais representativos.

Os experimentos controle permitem observar a influência de cada parâmetro da reação. Assim, os experimentos feitos foram: AM apenas sob irradiação solar (fotólise), AM mais ferrita sob irradiação solar e AM mais peróxido de hidrogênio (ensaios realizados a pH próximo a 2,5); AM com ferrita por 24 horas no escuro para verificar a adsorção do composto no catalisador.

Tabela 4. Programação de ensaios em batelada para degradação solar de AM por foto-Fenton heterogêneo

Ensaio N°	AM [mg L ⁻¹]	Ferrita [% m/V]	H ₂ O ₂ [mmol L ⁻¹]	Número Repetições	Observações
1	20	0,00	0,0	3	
2	20	0,10	0,0	3	No escuro
3	20	0,10	0,0	3	
4	20	0,00	10	3	
5	20	0,05	10	3	
6	20	0,05	15	3	
7	20	0,05	20	3	
8	20	0,10	10	3	
9	20	0,10	15	3	
10	20	0,10	20	3	
11	20	0,20	10	3	
12	20	0,20	15	3	
13	20	0,20	20	3	
14	20	0,10	10	3	Com agitação
15	20	0,1	10	3	Ferrita suportada
Número total de ensaios em batelada					45

Os experimentos de fotodegradação foram feitos na Universidade Federal de Itajubá, situada no estado de Minas Gerais, Brasil, (Coordenadas: 22° 24' S 45° 26' W) durante o período de inverno e primavera, no horário entre 10:00 e 14:00 horas.

Como a composição da radiação solar pode variar de um dia para outro, utilizou-se um radiômetro (Solar Light PMA2100 Datalogging radiometer) para a coleta das medições de

radiação e os ensaios foram feitos até atingir dose de energia acumulada de 40 Jcm^{-2} (UV-A, 320-400nm), doses que é conseguida com uma intensidade típica do local entre $4\text{-}6 \text{ mWcm}^{-2}$ num tempo entre 110 min até 166 min, vide equação (4). Deste modo a análise dos resultados foi feita sob a mesma dose de energia, eliminando a variação deste parâmetro e conseguindo obter resultados mais representativos (NOGUEIRA, 2004^b).

$$\text{Dose de energia} \left[\frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \right] = \text{Intensidade de energia} \left[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right] * \text{tempo} [\text{s}] \quad (4)$$

A amostragem para as análises foram feitas a cada 5 Jcm^{-2} até atingir os 20 Jcm^{-2} e depois na faixa de 20 a 40 Jcm^{-2} a cada 10 Jcm^{-2} pela pouca variação que apresentava o processo depois de 20 Jcm^{-2} . Com a finalidade de não alterar o volume, uma vez realizadas as determinações de AM as amostras foram devolvidas à solução, o mesmo a quantidade que sobrou das determinações de COT. As amostras para a determinação de peróxido de Hidrogênio (0,5 ml) foram retiradas sem devolução devido a mistura com outros reagentes, mas o total de amostra retirada de solução não excede um 10 % da solução inicial.

Na Figura 13 é apresentado o diagrama de fluxo da degradação do AM em batelada.

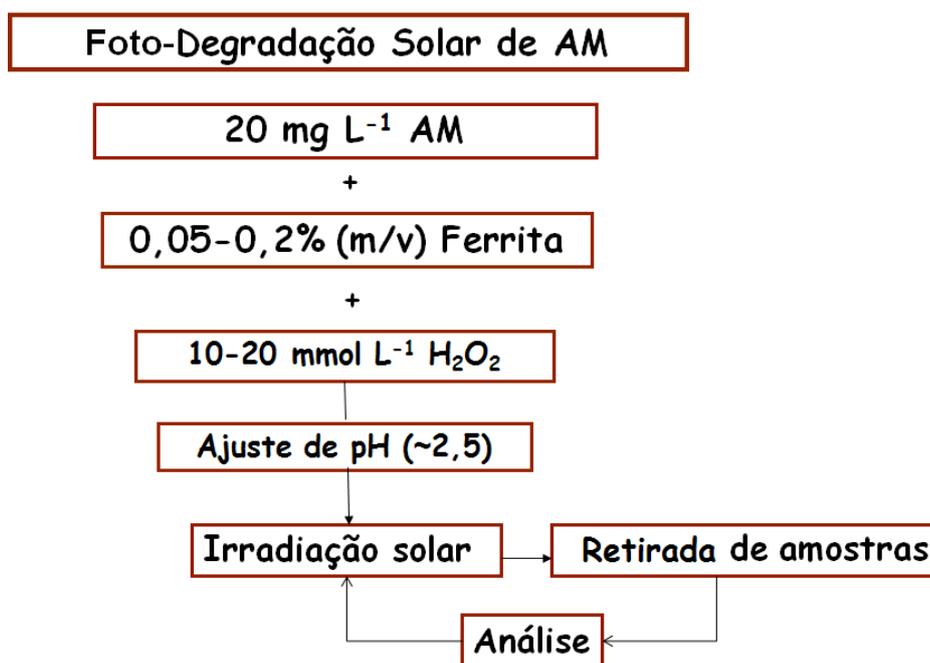


Figura 13. Diagrama de degradação solar do AM em batelada utilizando processo foto-Fenton heterogêneo

4.2.3 Degradação do AM em reator de fluxo contínuo

Primeiramente, foi realizada uma avaliação técnica preliminar para o desenvolvimento do protótipo de reator solar em fluxo, na qual foram definidos os dados de engenharia e técnicos (científicos), Quadro 13, antes de abordar o projeto do reator.

Quadro 13. Dados considerados na avaliação preliminar para o desenvolvimento do reator solar em fluxo contínuo.

Engenharia	Técnicos (científicos)
Material de fabricação	Mistura de contaminantes perigosos presentes
Fluxos	Via de degradação
Condições iniciais	Identificar alvos perigosos e compostos recalcitrantes
pH	Determinar parâmetros de otimização de processo
Temperatura	Determinar o melhor momento para parar o processo fotocatalítico
Pressão	

Fonte (BLANCO; MALATO, 2003).

Feita a avaliação preliminar do processo, iniciou-se o processo em batelada para determinar os parâmetros que possibilita o processo de degradação de forma eficiente, Quadro 14.

Quadro 14. Parâmetros que aperfeiçoam o processo

Parâmetros
Quantidade de H ₂ O ₂
Quantidade de Ferrita
Tempo de residência
Doses de energia
Área superficial
Agitação

Refrigeração
Lâmpada auxiliar

Uma vez obtidos os dados dos ensaios em batelada, estes foram utilizados juntamente com a avaliação técnica preliminar para gerar um projeto inicial do reator em fluxo no qual se realizaram ensaios de fotodegradação utilizando a luz solar.

O projeto preliminar do reator em fluxo leva em consideração os parâmetros listados no Quadro 15.

Quadro 15. Parâmetros do projeto preliminar para o desenvolvimento do reator solar em fluxo

Etapa	Parâmetros obtidos
Avaliação preliminar	Mistura de contaminantes perigosos presentes
	Identificar alvos perigosos e compostos recalcitrantes
	Via de degradação
	Condições iniciais (T, P, X, pH)
	Materiais de Construção (Resistência física e química)
	Capacidade de processamento
Ensaio em batelada	Área superficial
	Tempo de residência (τ)
	Volume residente no reator
	Vazão de AM ótima
	Vazão de AM máxima
	Vazão de AM mínima
	Vazão de H ₂ O ₂
	Modo de proporcionar a ferrita
	Quantidade de ferrita
Agitação	

Considerações complementares	Refrigeração
	Requisitos de operação.
	Equipamentos auxiliares
	Medidas de segurança para manipulação.
	Medidas de segurança do local.
	Instrumentação e controle.
	Acompanhamento e alarmes.
	Normas de funcionamento.
	Diagrama de processo.

Fonte (BLANCO; MALATO, 2003).

Construído o projeto preliminar do reator para fotodegradação utilizando a luz solar, testes de degradação de azul de metileno em fluxo contínuo foram feitos, realizando verificações do grau de degradação atingido por meio de análises de COT e AM.

O diagrama de fluxo do processo de degradação em reator de fluxo contínuo é apresentado na Figura 14.

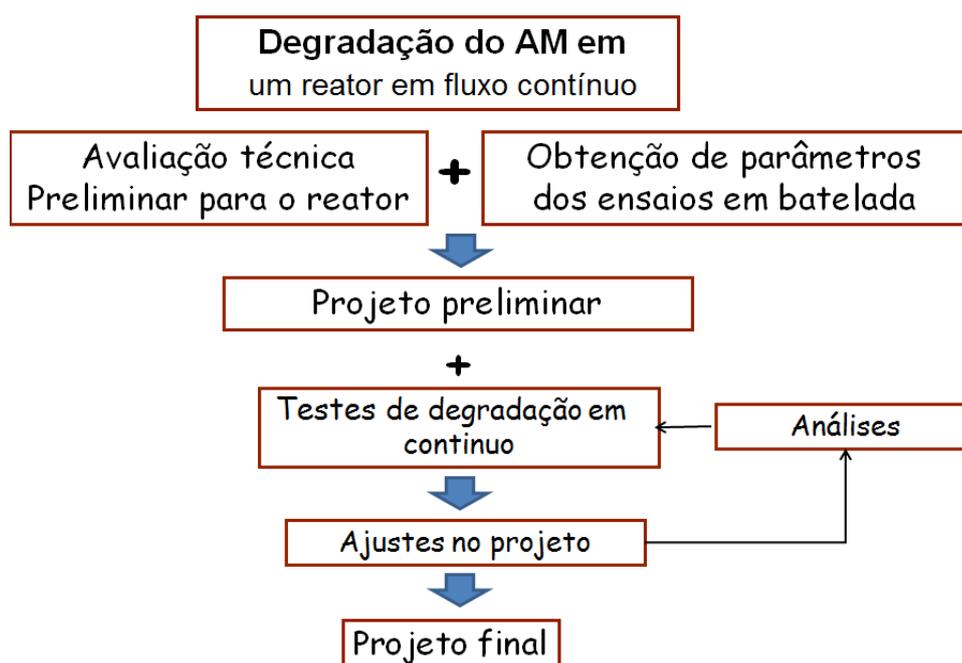


Figura 14. Diagrama do processo de degradação solar de AM em reator de fluxo contínuo utilizando o processo foto-Fenton heterogêneo.

4.2.4 Análises Químicas

Determinação de AM

A degradação de AM foi avaliada mediante a absorvância a 660 nm (Hach DR2010), característica do AM. Para isso foi preparada uma curva de calibração contendo diferentes padrões de AM. A remoção de AM foi feita em comparação à esta curva de calibração. Também foi utilizado o espectrofotômetro de UV-VIS Cary 50 (Agilent/Varian) para gerar o espectro de absorvância de 200 até 800 nm, que permite verificar a diminuição da banda característica do AM em 660 nm.

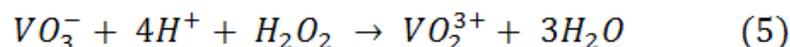
Determinação de COT

A degradação de AM também foi analisada pela determinação da concentração de carbono orgânico total, utilizando o equipamento Analytik Jena AG:Multi N/C-TOC analyzer. Este equipamento mede a quantidade de Carbono Total (CT) e Carbono Inorgânico (CI) da amostra e o COT é dado pela subtração das quantidades de CT e CI. Para a determinação de carbono total, a amostra injetada é carregada para um tubo de combustão a 680°C contendo platina suportada em alumina e sofre oxidação catalítica a CO₂. Para a determinação de

carbono inorgânico a amostra injetada reage com o ácido fosfórico 25%, sendo que todo carbono inorgânico é convertido a CO_2 . O CO_2 produzido, tanto na oxidação catalítica como proveniente de carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo. A concentração de CT e CI são obtidas por interpolação utilizando curvas analíticas.

Determinação de H_2O_2

Também foi monitorada a decomposição de peróxido de hidrogênio pela reação com metavanadato de amônio, equação (5), formando peroxovanádio com o máximo de absorção em 450 nm, a absorção deste íon é relacionada com a concentração do peróxido de hidrogênio mediante a equação (6) (NOGUEIRA OLIVEIRA; PATERLINI, 2004).



$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{\Delta A_{450}}{283} \cdot \frac{V_2}{V_1} \quad (6)$$

Onde:

$[\text{H}_2\text{O}_2]$: concentração de Peróxido de Hidrogênio na solução em mmol L^{-1} .

ΔA_{450} : Diferença de absorbância da amostra em relação à solução sem peróxido de hidrogênio (branco) a 450 nm.

V_2 : volume de alíquota em ml.

V_1 : volume final no qual a alíquota é diluída antes da leitura em ml.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

5.1 Sínteses da ferrita

A ferrita de Zn-Mn foi sintetizada seguindo o método explanado no capítulo anterior, método que já tem sido empregado também pelo grupo de pesquisa em trabalhos anteriores, (GIMENES et al., 2012), por o qual conta-se com experiência na execução e controle deste. Obteve-se como resultado no final da síntese um pó magnético preto, de partículas finas, com aparência similar à ferrita de Zn-Mn anteriormente fabricada, depois da síntese foram encaminhadas amostras para a caracterização dos principais elementos por Fluorescência do Raio-X, estrutura cristalina por difração de raios X (DRX – Rigaku diffractometer- Rint 2000) e propriedades magnéticas pelo método de magnetização de amostra vibrante (VSM).

A análise de Fluorescência de Raios-X, Tabela 5, apresenta a porcentagem dos principais elementos presentes na ferrita, além da pasta eletrolítica. Os principais componentes da ferrita foram Fe, Mn e Zn. O aumento na quantidade de ferro da pasta eletrolítica para a ferrita acontece por causa da adição do ferro dissolvido do invólucro das pilhas necessário para atingir as proporções requeridas da quantidade de ferro no produto final.

Tabela 5. Determinação por análises de fluorescência de Raios –X dos principais elementos presentes na ferrita obtida de pilhas descartadas.

Elementos % massa	Mn	Zn	Fe	Al	Cl	Na	Si	K
Pasta eletrolítica	37,32	19,52	2,36	7,14	18,3	0,001	0,61	1,17
Ferrita	10,14	3,67	55,6	0,66	0,11	0,04	0,31	0,15

*Erro instrumental 2,5%

O difratograma de raios X foi obtido utilizando-se radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406$ Å), taxa de varredura de $0,2 \text{ s}^{-1}$ e faixa para 2θ entre 20° - 80° . O difratograma, Figura 15, apresenta os picos semelhantes aos obtidos para a amostra de ferritas anteriormente desenvolvidas pelo grupo de pesquisa.

Na Figura 15, observa-se a presença de todas as reflexões características da estrutura espínélio cúbico altamente puro, além disso, a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ não foi observada.

Os padrões de DRX foram indexados utilizando o cartão JCPDS n. 74-2399, referente à estrutura espinélio cúbica e grupo espacial Fd-3m.

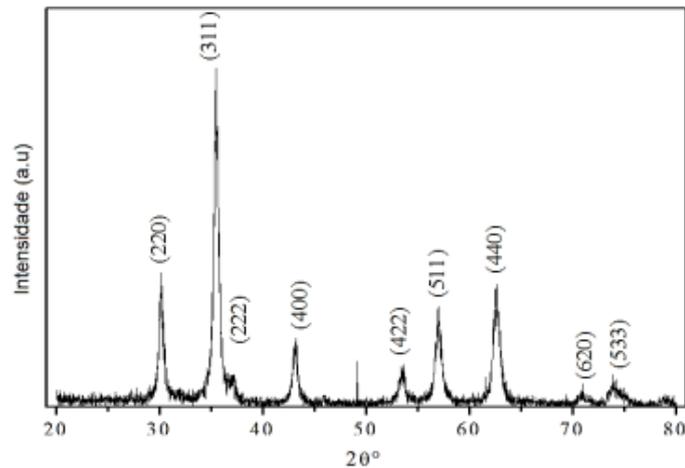


Figura 15. Difração de Raios-X da ferrita obtida de pilhas usadas calcinada a 500°C por 4 h

A última etapa na caracterização e verificação foram as provas das propriedades magnéticas, mediante magnetização de amostra vibrante a temperatura ambiente, e variando o campo magnético em ± 15 k G.

O resultado é apresentado na Figura 16, o qual mostra que as ferritas de Zn-Mn comportam-se como um material ferromagnético mole, com magnetização de saturação (M_s) de 37,047 emu.g⁻¹, magnetização remanente (M_r) de 1,23 emu.g⁻¹ e campo coercivo (H_c) de 0,015 kG.

Este comportamento favorece a foto-catálise porque se a ferrita fosse um material magnético permanente poderia aglomerar e dificultar o processo de catálise. Sendo um material magnético mole, a ferrita só apresenta comportamento magnético frente à sua exposição a um campo magnético, o que facilita sua retirada ao final do processo pela utilização de um ímã.

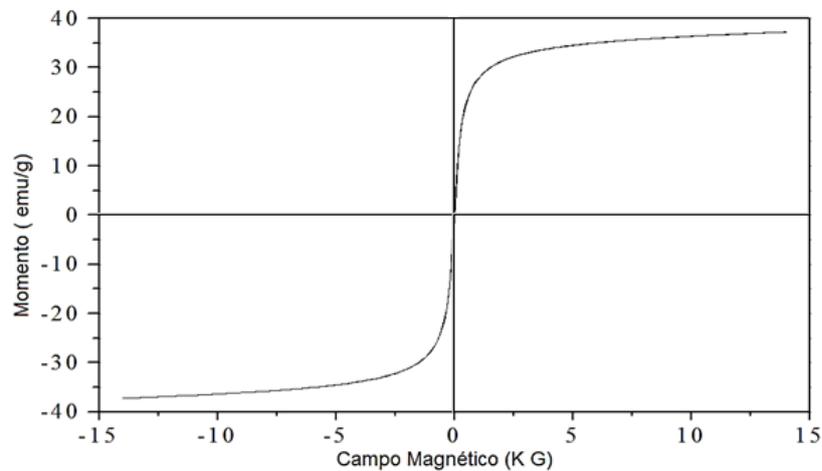


Figura 16. Curva de magnetização como função do campo magnético (VSM) ferrita de Zn Mn obtidas de resíduos de pilhas usadas.

5.2 Degradação do AM em batelada.

5.2.1 Curva de calibração para o azul de metileno

A curva de calibração para o azul de metileno, Figura 17, foi feita variando-se as concentrações desde zero, com pequenos incrementos, até o limite de linearidade o qual é o limite de concentração para que a lei de Beer-Lambert seja válida (valores de absorvância próximos a um) (SKOOG et al., 2007). Os dados obtidos ajustam-se a uma a um reta, equação (7), com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9995, o qual indica que a aproximação matemática representa muito bem os valores experimentais e que pode ser usada como curva padrão.

Uma vez obtida esta relação matemática usou-se para determinar o valor da concentração de azul de metileno, conhecendo a absorvância da amostra mediante as leituras em espectrofotômetro a 660 nm.

$$Abs_{660nm} = 0,1926 \times Concentração\ de\ AM_{mg/L} - 0,0058 \quad (7)$$

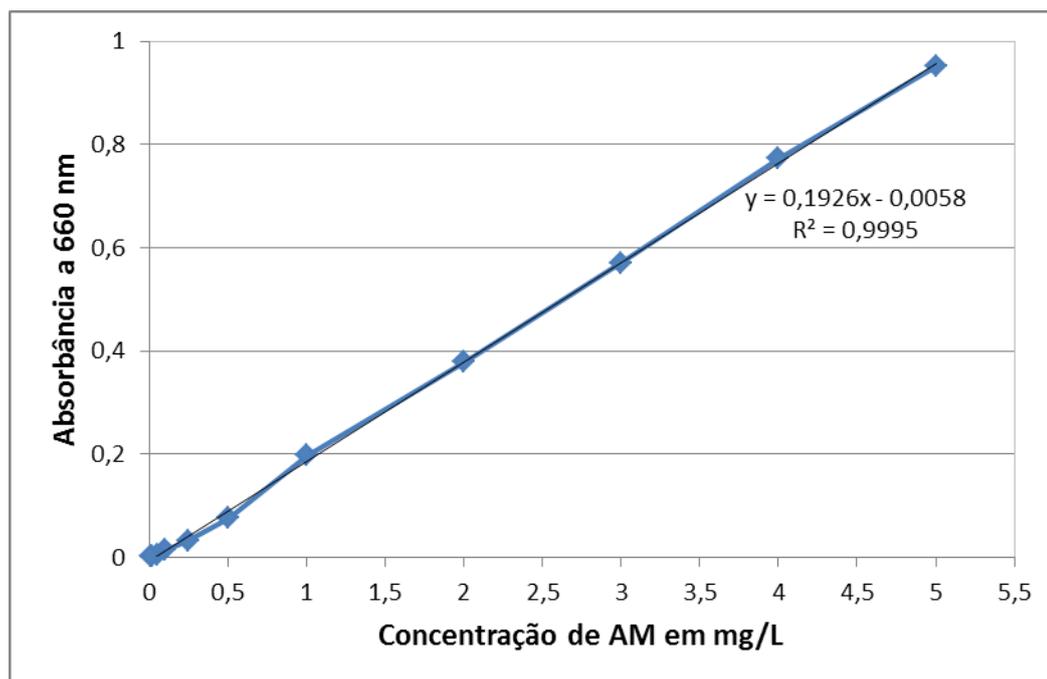


Figura 17. Curva de calibração do AM com comprimento de onda em 660nm.

Da Figura 17 pôde-se obter dois parâmetros importantes para as análises dos dados, os quais são o limite de detecção (LD) que representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, utilizando um determinado procedimento experimental. E o limite de quantificação (LQ) que representa a menor concentração do analito que pode ser medida.

Estes dois limites foram determinados matematicamente pela relação entre o desvio padrão da curva de calibração (s) e sua inclinação (S) pelas equações 8 e 9 (RIBANI et al., 2004)

$$LD = 3,3 \times (s/S) \quad (8)$$

$$LQ = 10 \times (s/S) \quad (9)$$

onde

$$s = 0,022$$

$$S = 0,1926 \quad (\text{da equação 7})$$

Com estes valores encontrou-se que a menor concentração do analito que pode ser detectada é $LD = 0,377 \text{ mg L}^{-1}$ e a menor concentração do analito que pode ser medida é $LQ = 1,14 \text{ mg L}^{-1}$, como a concentração inicial de AM é $0,02 \text{ g L}^{-1}$ (20 mg L^{-1}) o resultado indica que

o gráfico é confiável até porcentagem de degradação de 98,1% do AM ($0,377 \text{ mgL}^{-1}$), resultados de degradação menores que 98,1% poderão ser considerados como iguais pelo tratamento estatístico.

Este limite inferior consegue atender a legislação (CONAMA, 2005), a qual exige para lançamento de corantes provenientes de fontes antrópicas, que não sejam perceptíveis pela visão, olfato ou paladar. Além de não permitir a presença de corantes que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais (CONAMA, 2005).

5.2.2 Experimentos controles

Os experimentos controles são uma série de ensaios para estudar o comportamento por das variáveis em separado antes de juntá-las em um mesmo ensaio. Isto ajuda a determinar como cada uma delas influencia no resultado.

O primeiro ensaio proposto foi a fotólise do AM, que consiste na degradação natural do AM por ação da radiação solar. O resultado é apresentado na Figura 18. Pode-se observar como resultado final 1% de degradação de AM ao atingir-se 20 Jcm^{-2} (~1 hora).

O resultado anterior evidencia a mínima degradação do contaminante de forma natural, pois o processo de oxidação acontece na natureza de forma espontânea, mas muito lenta e precisando de longos períodos de tempo para atingir uma degradação significativa.

Resultados similares foram reportados na literatura, onde autores conseguem degradar 2% do AM em uma hora na presença de luz solar (ZHANG et al., 2002) e degradações de 2% em 8 horas de irradiação mediante lâmpada UV (254 nm e 365 nm) (FEI; JIAHUAN, 2011; MORALES; ALMANZA, 2010), o que corrobora com nossos resultados.

Estes resultados indicam a necessidade de tratamento deste tipo de efluentes antes de seu descarte, pois a presença de corantes em águas naturais pode diminuir a absorção de luz e consequentemente, inibir a fotossíntese das plantas subaquáticas, causando a morte do ecossistema.

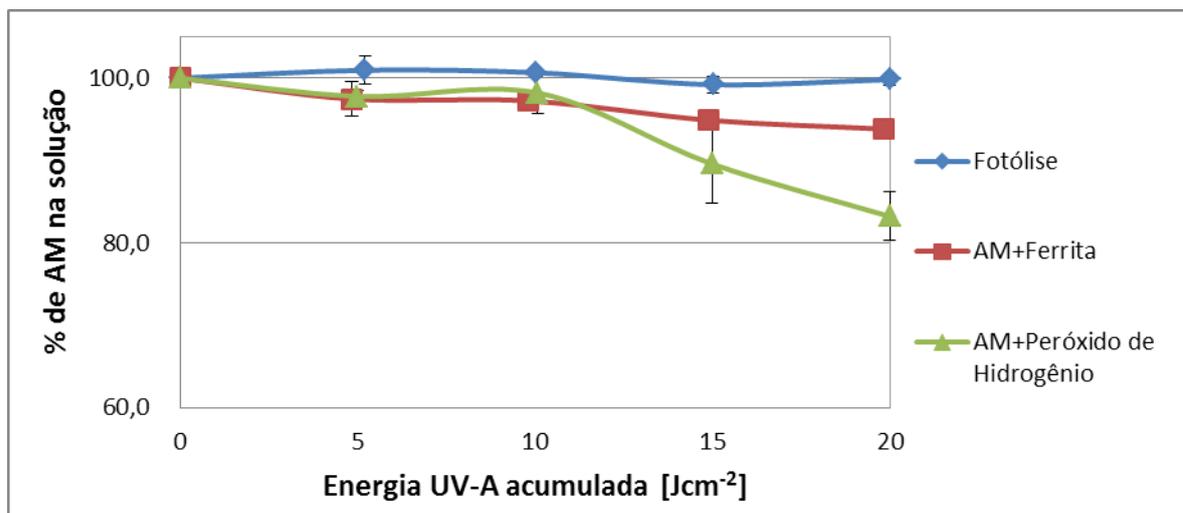


Figura 18. Experimentos Controles: Fotólise (apenas AM); AM+Ferrita (0,1% m/v); AM+ H₂O₂ (10 mmol L⁻¹), $\lambda=660\text{nm}$; pH: 2,5; AM= 20 mg L⁻¹; tempo aproximado de irradiação solar 1 hora. V_{sol}=250 mL.

O passo seguinte foi verificar se o AM era removido por adsorção no catalisador, já que existem substâncias no mercado como o carvão ativo que capturam o contaminante dentro de sua matriz sem gerar mudanças na estrutura, porém há a diminuição na concentração do contaminante na amostra a qual não pode ser atribuída ao processo de degradação e sim a uma transferência de fase.

A solução de AM com a ferrita (0,1% m/v) foi mantida no escuro até atingir 24 horas sem agitação simulando as condições dos experimentos de fotodegradação. O resultado é apresentado na Figura 19. Pode-se observar que não houve perda de AM por adsorção na superfície da ferrita, isto deve-se à forma em pó e estrutura cristalina da ferrita a qual permite que o contaminante entre e saia dos sítios ativos do catalisador sem maior obstáculo (DOM et al., 2011).

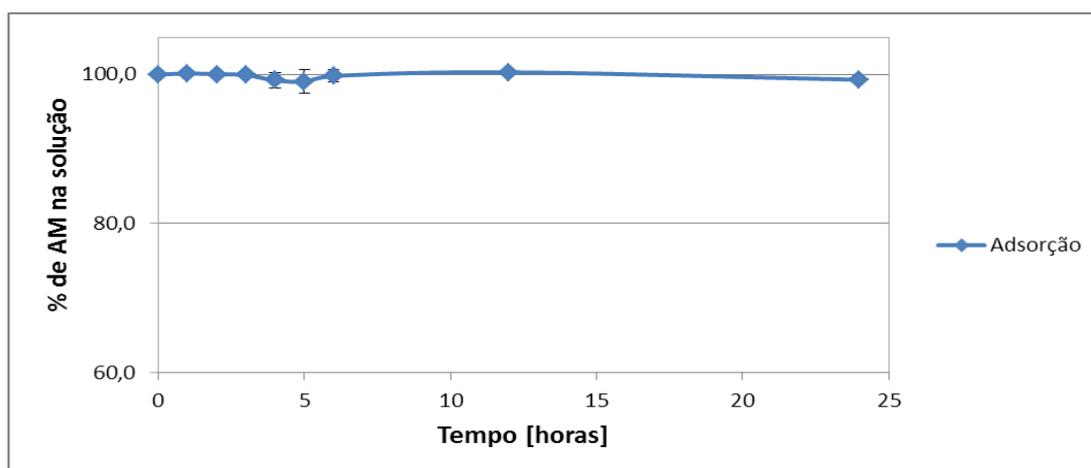


Figura 19. Curva de adsorção no escuro da ferrita ao longo do tempo. AM= 20 mg L⁻¹ e Ferrita (0,1% m/v)

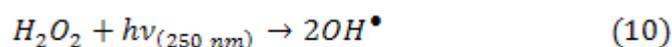
Uma vez verificada a não degradação do AM por fotólise e por adsorção foram feitos experimentos sob irradiação solar AM + ferrita (0,1% m/v) e AM + peróxido de hidrogênio (10mmolL⁻¹), Figura 18.

No primeiro caso, na presença de apenas ferrita sob um somatório de energia de 20 Jcm⁻² houve aproximadamente 6% de remoção de AM. Esta degradação pode acontecer pelas reações de oxidação e redução na superfície do catalisador (ferrita de Zn-Mn) na solução, Figura 4.

Neste processo, a energia da luz ($h\nu$) excita os elétrons (e^-) da banda de valência para a banda de condução do fotocatalisador, deixando um buraco (h^+) fotogerado e formando o par elétron buraco (e^-/h^+) (Casbeer, 2012). Este elétron pode reagir com o oxigênio presente na água, e mediante este mecanismo chegar a atingir algum tipo de degradação. Mas na ausência de H₂O₂ não há grande número de grupos \bullet OH gerados o que faz com que a degradação não seja significativa e só uma pequena parte do contaminante é degradado.

O resultado aqui obtido é coerente com autores que descrevem que a reação de AM com Fe²⁺ na ausência de irradiação e de H₂O₂ praticamente não atinge degradação (DUTTA et al., 2001).

Para o experimento de irradiação de AM + peróxido de hidrogênio (10mmol L⁻¹) sob as condições do ensaio foram atingidos 17% de degradação de AM. Essa degradação acontece devido à quebra em pequenas quantidades de peróxido de hidrogênio pela radiação UV, gerando radicais hidroxila que decompõem o contaminante, equação (10).



Um aumento na energia de irradiação, por exemplo, a troca de irradiação solar por uma lâmpada UV poderia elevar a um maior valor de ruptura de peróxido de hidrogênio (maior geração de radicais hidroxila) e como se evidencia na literatura resultados de 30% de degradação de AM com lâmpada UV de 365nm (LIAN et al, 2012) e até 50% de degradação de AM utilizando lâmpada UV de 240nm em 60 min (FEI, 2011), na presença de H₂O₂.

Em trabalhos anteriores (FERREIRA, 2012) para garantir que não havia a liberação de íons ferrosos da ferrita de pilha para a solução, foram feitos experimentos para poder afirmar que o processo é Fenton heterogêneo e não Fenton homogêneo. Assim, utilizou-se o método colorimétrico (APHA, 1998), partindo do princípio da reação entre íons ferrosos e 1,10-fenantrolina (ou o-fen). Esta reação origina um complexo, conhecido como ferroína, muito estável e de cor vermelha, o qual constitui a base de um método espectrofotométrico, sensível para a determinação de ferro, que absorve radiação entre 490 e 540 nm.

Assim, a ferrita foi colocada sob agitação mecânica por 24 horas em uma solução ácida, de pH 2,5 simulando as condições utilizadas no processo oxidativo no reator.

Após o final das 24 horas, alíquotas da solução eram retiradas e a concentração dos íons ferro foi analisada segundo o método colorimétrico, sem encontrar presença de ferro na solução.

Além disso, para confirmar que não havia presença de íons ferro na solução, foi feita a filtração da ferrita e a solução obtida utilizou-se para reagir com peróxido de hidrogênio e determinar se era possível degradar fenol, obtendo como resultado uma degradação inferior aos experimentos controles para aquele composto (FERREIRA, 2012).

Por este resultado pôde-se verificar que a ferrita é estável nas condições do experimento, que não há liberação de ferro e que o processo é heterogêneo.

5.2.3 Ensaios de degradação de AM em batelada

Os experimentos controles realizados, mostram que não houve degradação significativa de AM no período de tempo estudado. Tendo isso claro, ensaios para determinar a capacidade da ferrita de ser utilizada como catalisador no processo foto Fenton heterogêneo foram iniciados.

Para determinar a quantidade ótima de H₂O₂, foram feitos experimentos variando-se a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, o qual pelos experimentos controles é o

reagente que mais influencia no processo por facilitar a geração de radicais hidroxila responsáveis pela degradação do AM.

A Figura 20 apresenta o gráfico do estudo da variação do peróxido de hidrogênio a uma quantidade de ferrita fixa (0,10% m/v). Os resultados obtidos destes experimentos iniciais foram muito importantes já que eles apresentam o alto potencial da ferrita obtida a partir de pilhas descartadas como catalisador nos processos de fotodegradação atingindo uma degradação de AM acima de 95% depois de uma dose de energia solar de 20 Jcm⁻², com este resultado o primeiro objetivo desejado para o presente trabalho foi atingido e possibilita a continuação do trabalho no sentido de otimizar as variáveis.

Pela Figura 20, também é possível observar uma maior degradação de AM com o aumento da concentração de H₂O₂ de 10 mmol L⁻¹ para 15 mmolL⁻¹. Mas utilizando-se 20 mmolL⁻¹ de H₂O₂ a degradação apresenta uma diminuição quando comparada aos valores anteriores.

Comportamento que se pode explicar da seguinte maneira: nas concentrações mais baixas de H₂O₂, pode-se não gerar radicais hidroxila suficientes e a degradação pode ser lenta ou não acontecer, tal como foi o caso ao utilizar 5 mmolL⁻¹ de H₂O₂ (dado não mostrado), onde a análise prévia mostrou uma pequena degradação de AM que descartou-se a possibilidade de usar esta concentração de H₂O₂. Um aumento da concentração de H₂O₂ aumenta os radicais na solução, segundo equação (1), melhorando a eficiência de degradação do processo.

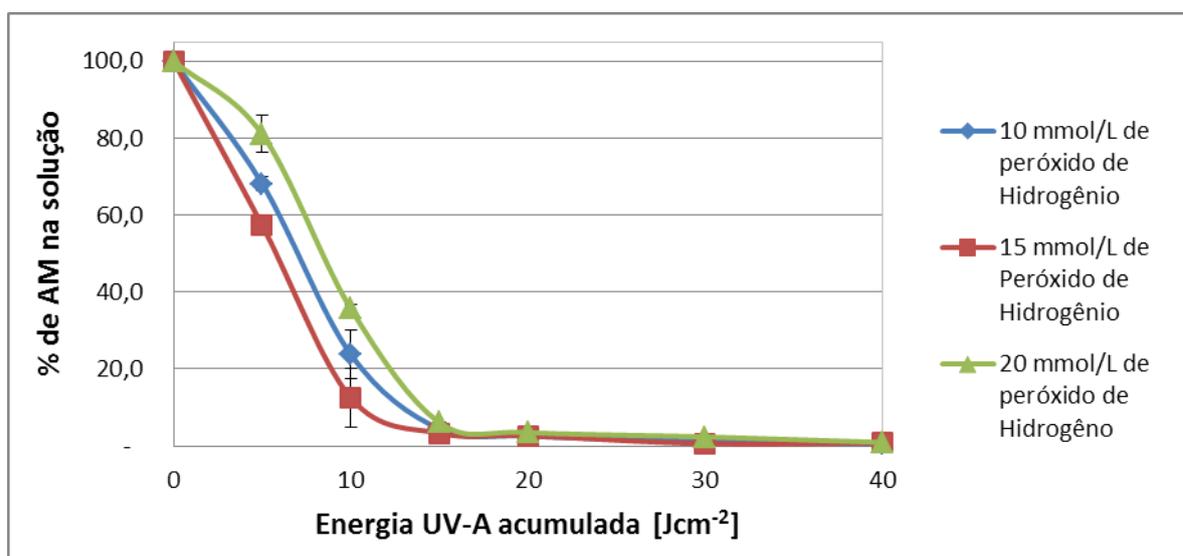
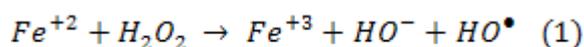
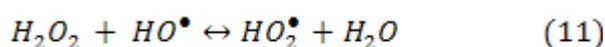


Figura 20. Variação da concentração de H₂O₂ na degradação solar de AM (20 mg L⁻¹); Ferrita 0,10% (m/v), pH=2,5. V_{sol}=250 mL.

Na Figura 21, observa-se também que para quantidade de 20 mmolL⁻¹ há um rápido consumo de peróxido de hidrogênio nos momentos iniciais da reação. No entanto, não se observa uma melhora na degradação de AM (Figura 20). Este resultado sugere que os radicais hidroxila podem estar competindo com reações secundárias e reagir com o H₂O₂ excedente na solução (GLAZE; KWANG; CHAPIN, 1987) conforme a equação (11), gerando o grupo OH₂[•] o qual é menos oxidante que o radical OH[•] diminuindo a eficiência na degradação do contaminante (FEI; JIAHUAN, 2011; DUTTA et al., 2001).



Comportamento similar também foi observado para a variação de peróxido de hidrogênio em outros estudos (LIU et al., 2013; FEI; JIAHUAN, 2011, NOGUEIRA; OLIVEIRA, PATERLINI, 2004; NEAMTU; CATRINESCU; KETTRUP., 2004), o que indica que existe uma concentração ótima de H₂O₂ para degradação de compostos.

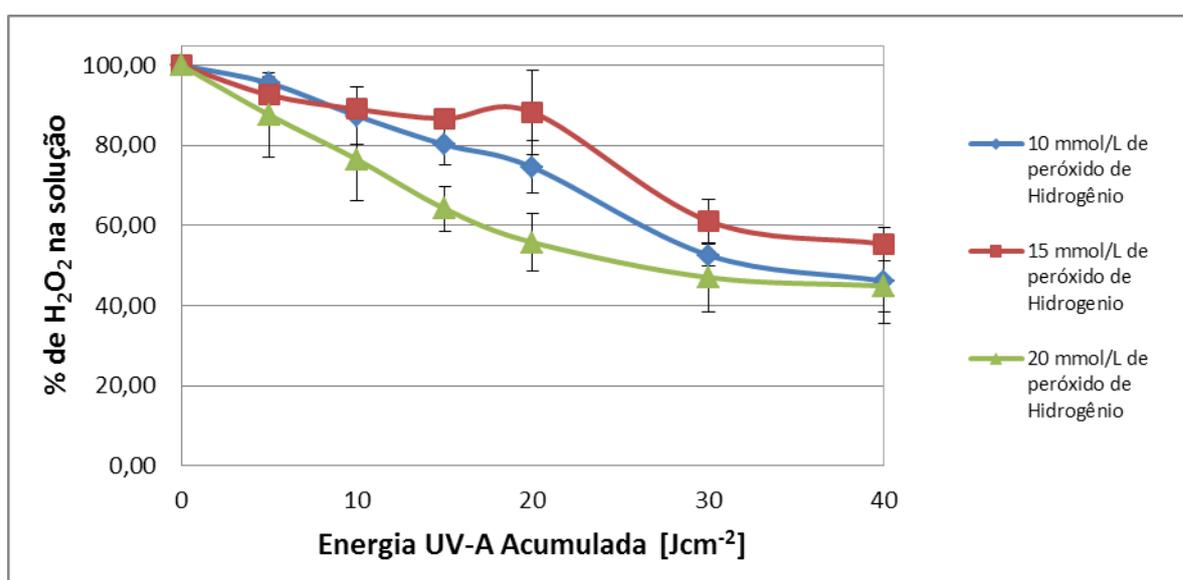


Figura 21. Consumo de H₂O₂ na degradação solar de AM (20 mg L⁻¹); Ferrita 0,10% (m/v), pH=2,5; V_{sol}=250mL

Analisando a Figura 20 e 21 a melhor opção é utilizar 10 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio no processo, já que ao utilizar 15mmol L⁻¹ de H₂O₂ se atinge uma maior

degradação inicial, mas depois dos 15 Jcm^{-2} as porcentagens de remoção de AM são similares, porém em 10 mmolL^{-1} de peróxido de hidrogênio há uma quantidade menor de reagente, o que diminui os custos do processo.

Com a quantidade de 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 fixa no processo, estudou-se a variação da quantidade de ferrita. Na Figura 22, pode-se observar que há um aumento na porcentagem de degradação com o aumento da quantidade de ferrita de 0,05% para 0,10% (m/v) na solução, já que uma maior quantidade de ferrita tende a gerar mais radicais hidroxila responsáveis pela degradação, Equação (1).

No entanto, observa-se que não se tem um aumento significativo na degradação quando se aumenta a quantidade de ferrita de 0,1% (m/v) para 0,2% (m/v) de ferrita.

A utilização desta última quantidade de ferrita só agrega custos ao processo sem evidente vantagem para a eficiência do mesmo.

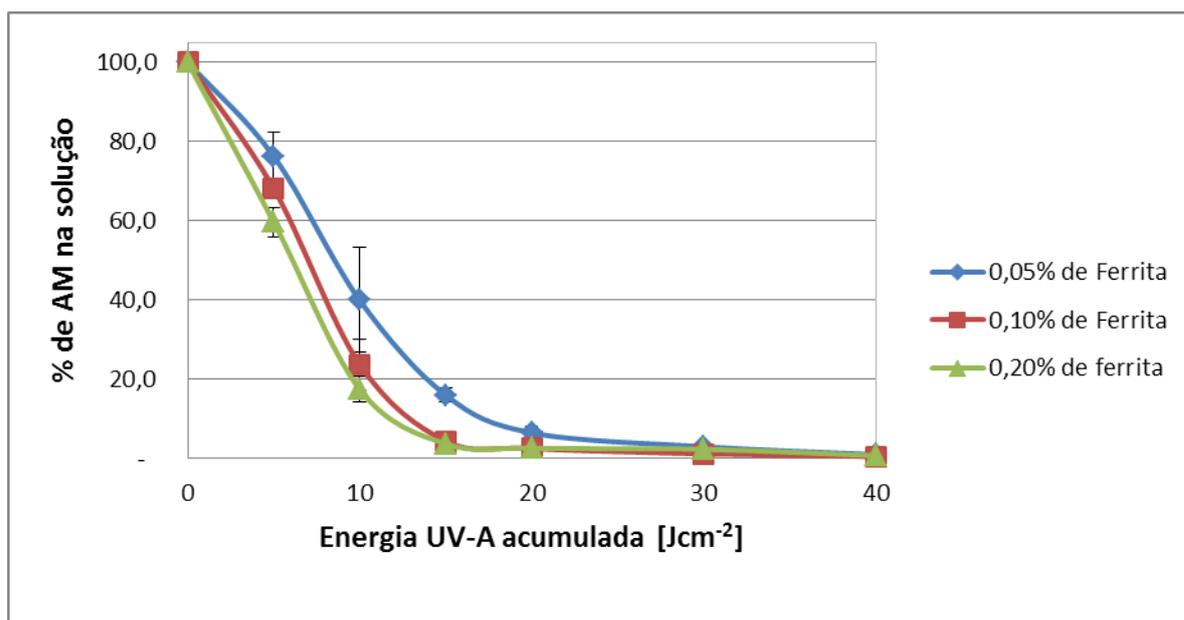


Figura 22. Variação da quantidade de Ferrita (0,05-0,20 % (m/v)) na degradação solar de AM (20 mg L^{-1}); 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 , $\text{pH} = 2,5$, $V_{\text{sol}} = 250 \text{ mL}$.

Dos ensaios anteriores obteve-se como condições ótimas de reagentes 0,1% (m/v) de ferrita e 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 , sob estas condições além dos ensaios de degradação, obteve-se a curva de remoção de carbono orgânico total (COT), Figura 23.

Observando a Figura 23, nota-se resultados superiores a 98% de degradação de AM após 20 Jcm^{-2} (~1 hora) e uma remoção de aproximadamente 60% da carga orgânica com irradiação solar de 40 Jcm^{-2} , passando de um valor inicial de 12 mgL^{-1} de C para um valor de

4,49 mgL⁻¹ de C. Os resultados obtidos atendem à legislação para descarte (CONAMA, 2005). No entanto, recomenda-se que antes do descarte seja feito um estudo de ecotoxicidade e o ajuste do pH já que seu valor final é aproximadamente 2,8.

Este resultado com irradiação solar supera os valores de degradação reportados por autores que trabalharam com ferritas modificadas e luz artificial degradando AM, os quais atingiram um valor máximo de 40% de remoção de COT após duas horas de processo de degradação (WANG; HUANG, 2011). Assim, estes resultados obtidos sob irradiação solar comprovam a alta eficiência do material aqui desenvolvido na remoção de COT das soluções de AM.

Os resultados também apresentam um aumento na degradação em um menor tempo, quando comparados aos resultados de autores que estudaram ferritas de Zn, Mn e Co na presença de radiação solar e atingiram degradações menores que 50% em mais de 3 e 6 horas (DOM et al., 2011; CHEN, 2010), demonstrando o alto potencial da ferrita de pilha para a degradação de compostos orgânicos e remoção de cor.

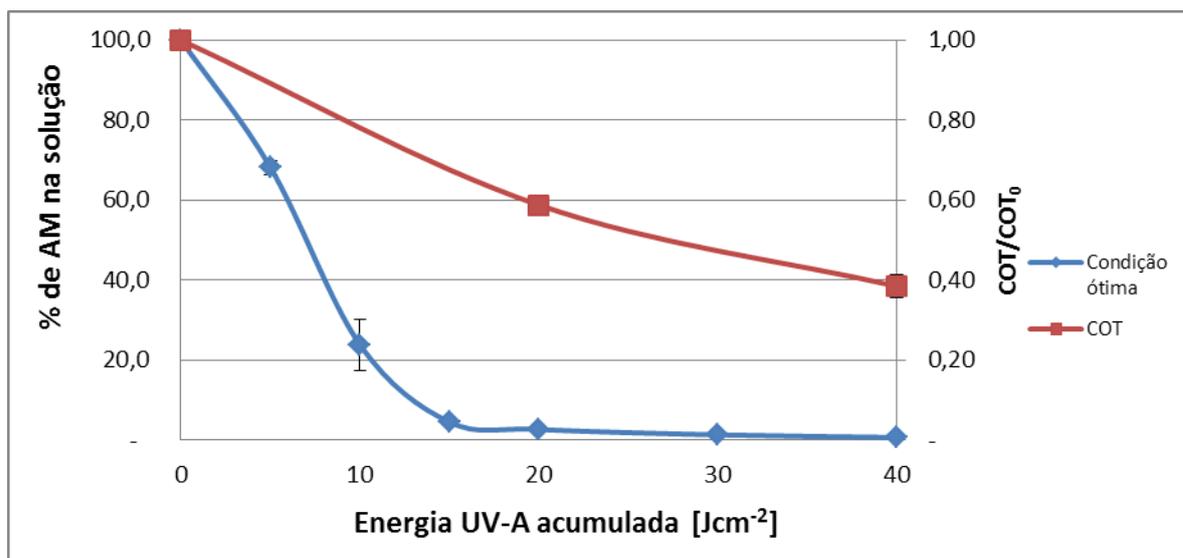


Figura 23. Remoção de AM (20mgL⁻¹) e COT sob irradiação solar na condição ótima: Ferrita 0,1% m/v e 10 mmol L⁻¹ H₂O₂. pH= 2,5; V_{sol}=250 mL

Sob as condições ótimas após 20 Jcm⁻² (~1 hora) de irradiação solar, atingiu-se total remoção da cor azul intensa característica do AM, Figura 24. Na Figura 24a, pode-se observar a cor da solução no início do experimento. Na Figura 24b, observa-se uma menor intensidade da cor azul da solução, ao atingir-se 10 Jcm⁻², indicando degradação parcial do corante. A Figura 24c mostra que a solução não mais apresenta coloração azul após atingir 20 Jcm⁻² de irradiação solar (~1hora de irradiação).

Os resultados obtidos atendem à exigências da legislação CONAMA para descarte de corantes de fonte antrópica, que só podem ser lançados em rios de águas doces desde que sua concentração não seja perceptível a visão, olfato ou paladar (CONAMA, 2005).

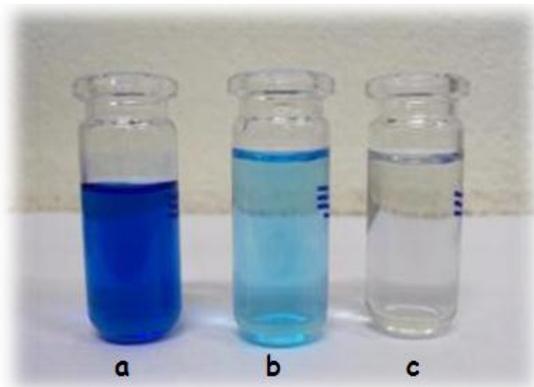


Figura 24 Remoção de cor do AM (20mgL^{-1}) pelo processo foto-Fenton heterogêneo solar: inicial (a), após 10Jcm^{-2} (b); e após 20Jcm^{-2} (c). Ferrita $0,1\%$ m/v e $10\text{mmol L}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2$. pH= 2,5; $V_{\text{sol}}=250\text{mL}$.

Também foi feito um estudo da influência da agitação no processo de fotodegradação, com a finalidade de definir se sob agitação, havia aumento na velocidade de reação.

A Figura 25 apresenta a degradação de AM na condição ótima de reagentes com e sem agitação. Pode-se evidenciar um pequeno aumento na degradação de AM no início da reação sob agitação, que é atribuído a um maior contato com o catalisador. Mas também deve-se levar em conta que a presença de sólidos suspensos pode diminuir a eficiência da reação pela dificuldade da radiação em atravessar a solução. Por isso, ao atingir-se 10Jcm^{-2} de irradiação, os resultados praticamente se igualam. Portanto, não há uma diferença significativa na velocidade de reação que justifique o uso de agitação.

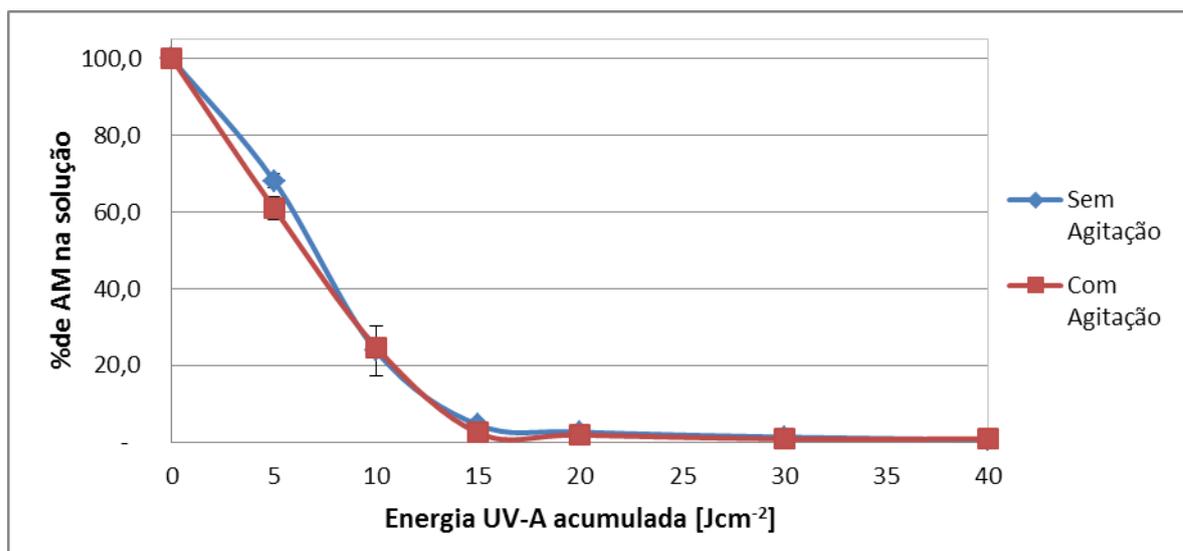


Figura 25. Curva de degradação solar de AM pelo processo foto-Fenton heterogêneo na condição ótima na presença e ausência de agitação. AM (20mgL^{-1}); Ferrita $0,1\%$ m/v; $[\text{H}_2\text{O}_2]=10\text{ mmol L}^{-1}$. $\text{pH}=2,5$. $V_{\text{sol}}=250\text{ mL}$.

Para verificar a possibilidade de suportar a ferrita com um ímã e verificar sua influência na degradação, foi feito experimento onde a ferrita encontra-se suportada sob um ímã externo. Para efeitos de comparação dos resultados também foi feito um experimento sob as mesmas condições onde a ferrita encontrava-se livre (Figura 26).

Analisando a Figura 26, pode-se observar que não há uma variação significativa entre os resultados apresentados entre a solução com a ferrita livre ou suportada. Há uma pequena variação que é justificada pelo próprio desvio do ensaio, evidenciando assim a possibilidade de utilizar o campo magnético do ímã para suportar o catalisador no reator aproveitando as propriedades magnéticas do material desenvolvido, para evitar a perda de catalisador sem prejuízo para a eficiência do processo de fotodegradação.

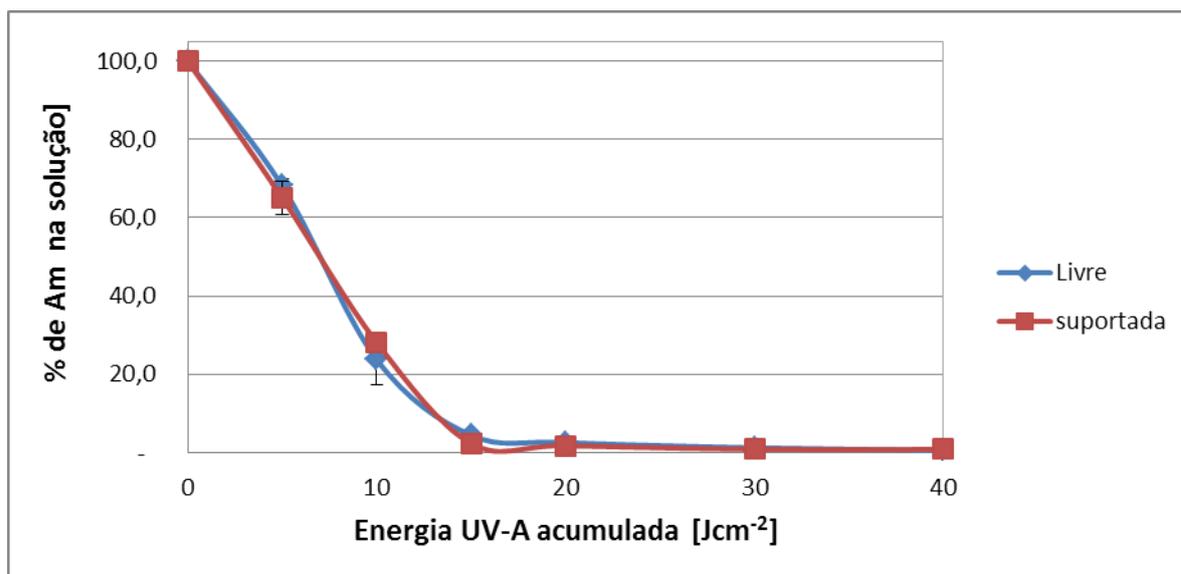


Figura 26. Degradação solar de AM pelo processo foto-Fenton Heterogêneo utilizando o catalisador livre ou suportado por imã. AM (20mgL^{-1}); Ferrita $0,1\%$ m/v e $10\text{ mmol L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$, pH= 2,5; $V_{\text{sol}}=250\text{ mL}$.

5.3 Degradação do AM em reator de fluxo contínuo.

5.3.1 Avaliação técnica e de engenharia

Esta etapa de avaliação preliminar também foi levada em conta os resultados dos ensaios em batelada. Estudou-se o sistema para ter uma visão global do problema e um maior entendimento dele, e, assim, conseguir definir os parâmetros que alinhem o projeto na direção de maior remoção de AM, evitando incorrer em erros que incrementem o trabalho de experimentação ou perda de tempo.

O resultado da avaliação técnica e de engenharia é apresentado no Quadro 16, definiram-se os componentes presentes no processo, as suas condições iniciais e o composto alvo de degradação. Uma vez definida a caracterização dos componentes definiram-se a via de degradação, onde o processo Fenton heterogêneo solar é a melhor opção, considerando que se tem uma ferrita de Zn-Mn que pode ser estudada para tal finalidade.

Definido o processo, continuou-se com a seleção do material de fabricação do reator para realizar a reação química, levando em consideração a resistência mecânica necessária para suportar as condições de pressão e temperatura, a resistência e compatibilidade química entre as substâncias presentes, assim como, o preço e a disponibilidade do material.

Levando-se em consideração estas condições, os materiais mais indicados foram os polímeros de polietileno (PE) e polipropileno (PP) por sua alta resistência química às

substâncias presentes, principalmente ao peróxido de hidrogênio e ao ácido sulfúrico utilizado para o ajuste do pH (BRASKER, 2010), alta disponibilidade no mercado, baixo custo e resistência mecânica que se ajusta às condições do processo.

Quadro 16. Resultado da avaliação técnica e de engenharia para o desenvolvimento do reator em fluxo para degradação solar de AM.

item	Parâmetro	Definição do parâmetro
1	Mistura de contaminantes perigosos presentes	H ₂ O ₂ , Azul de metileno, Ferrita, ácido sulfúrico
2	Condições iniciais	Concentração do AM: 20mgL ⁻¹ Temperatura: Ambiente 20-30°C Pressao: Ambiente 1 atm pH: ~2,5
3	Identificar alvos perigosos e compostos recalcitrantes	Azul de metileno (20mgL ⁻¹)
4	Via de degradação	Foto-Fenton heterogêneo solar com ferrita de pilha
5	Material de fabricação	PE ou PP
6	Determinar parâmetros para aperfeiçoar o processo	Quantidade de H ₂ O ₂ Quantidade de Ferrita Tempo de residência Dose de energia Área superficial Necessidade de agitação ou refrigeração
7	Determinar o melhor momento para parar o processo fotocatalítico	Curva de degradação
8	Fluxos	Entrada <ul style="list-style-type: none"> • Solução de AM • Peróxido de Hidrogênio Saída <ul style="list-style-type: none"> • Solução tratada.

Fonte:BLANCO, 2003, FOGLER 2006.

A avaliação preliminar também leva em conta a identificação dos principais parâmetros que afetam o processo que são: quantidades de reagentes, tempo de reação, doses de energia necessária e área de exposição. Esses parâmetros foram definidos considerando a condição ótima obtida para os experimentos em batelada.

O quadro 17 apresenta os valores dos parâmetros relacionados à eficiência do processo e que foram considerados como condições iniciais para os experimentos no reator em fluxo.

Com base nesses dados, definiram-se os parâmetros para o reator como o fluxo de entrada dos reagentes e geometria do reator que condicionam o tempo de residência, área superficial e doses de energia necessárias para obter a melhor remoção de AM.

Quadro 17. Parâmetros obtidos a partir dos ensaios em batelada para o desenvolvimento do reator em fluxo para degradação solar de AM

item	Parâmetros	
1	Quantidade de H ₂ O ₂	10 mmol L ⁻¹
2	Quantidade de Ferrita	0,1% m.v ⁻¹
3	Tempo de residência	1-2 horas
4	Dose de energia	20-40 Jcm ⁻²
5	Área superficial	176 cm ² para 250 ml de solução tratada durante o tempo de residência
5	Agitação	Não precisa
6	Refrigeração	Não precisa
7	Lâmpada auxiliar	Pode ser usada

5.3.2 Desenvolvimento do Reator em fluxo

Com as informações proporcionadas na avaliação técnica e os ensaios em batelada conseguiu-se gerar um projeto preliminar do reator que abrange as necessidades requeridas.

Resolveu-se utilizar um foto-reator não concentrador devido ao fato que este pode aproveitar tanto a radiação direta do sol como a difusa, o que pode resultar em um rendimento maior na degradação do contaminante. Estes reatores também não apresentam um aquecimento da solução como acontece nos reatores concentradores de radiação, além de

serem sistemas mais simples, com menores custos de investimentos e menores necessidades de manutenção.

A ficha técnica do reator é apresentada no Quadro 18, especificando as vazões, o método como foi fixado o catalisador, equipamentos auxiliares, assim como o requisito de operação e demais parâmetros do protótipo do reator.

Quadro 18. Ficha técnica preliminar para o reator em fluxo desenvolvido para degradação solar de AM em processo foto-Fenton heterogêneo

Item	Parametros	Definição do parametro
1	Mistura de contaminantes perigosos presentes.	H ₂ O ₂ , Azul de metileno, Ferrita.
2	Identificar alvos perigosos e compostos recalcitrantes.	Azul de metileno (20mgL ⁻¹).
3	Via de degradação.	Foto-Fenton solar com ferrita de pilha.
4	Condições iniciais (T, P, pH).	Concentração do AM: 20mgL ⁻¹ pH: 2,8. Temperatura: Ambiente 20-30°C Pressão: 756 mmHg ~1 atm.
5	Materiais de Construção.	PP.
6	Capacidade de processamento	Operação em contínuo a 8,33 mlmin ⁻¹ .
7	Área superficial.	943 cm ² .
8	Tempo de residência (τ)	~2 horas.
9	Volume residente no reator	1 L.
10	Vazão de AM ótima	8,33 mLmin ⁻¹
11	Vazão de AM máxima	11,11 mLmin ⁻¹
12	Vazão de AM mínima	6,67 mLmin ⁻¹
13	Vazão de H ₂ O ₂	3,5 x10 ⁻³ mLmin ⁻¹ ou 0,105 ml /30 min.
14	Modo de proporcionar a ferrita	Ferrita suportada por imã.
15	Quantidade de ferrita	0,1 % mV ⁻¹ ou 1g no reator.

16	Agitação	Não precisa.
17	Refrigeração	Não precisa.
18	Requisitos de Operação	Degradação maior que 95% e remoção da cor.
19	Equipamentos auxiliares	Bomba peristáltica. Lâmpada UV 250 ou 360 w para trabalho sem sol.
20	Medidas de segurança para manipulação	Ficha técnica das substâncias químicas utilizadas.
21	Medidas de segurança no local	Demarcar a zona de trabalho com linha amarela (Precaução).
22	Instrumentação e controle	Controle manual.
23	Acompanhamento e alarmes	Acompanhamento por pessoal qualificado.
24	Normas de funcionamento	Manual de funcionamento.
25	Diagrama de processo	Figura 27.

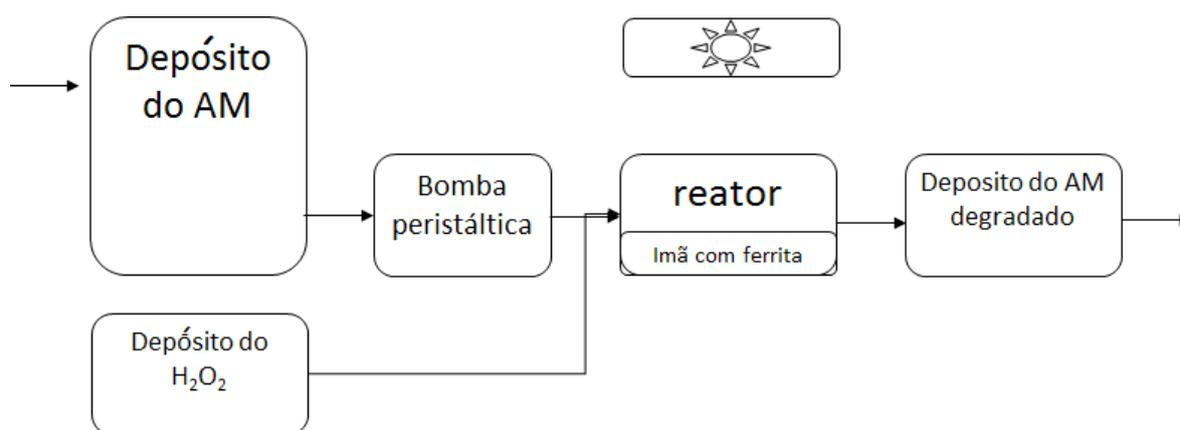
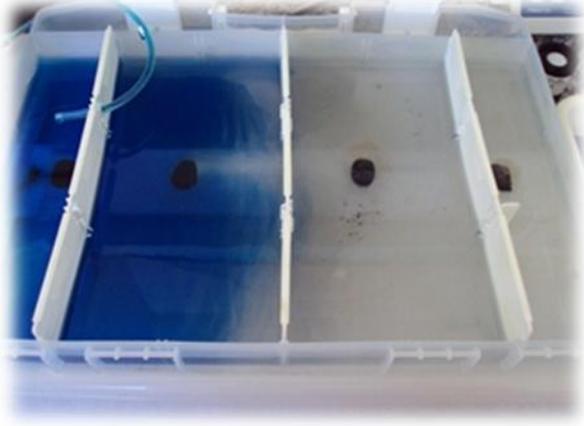
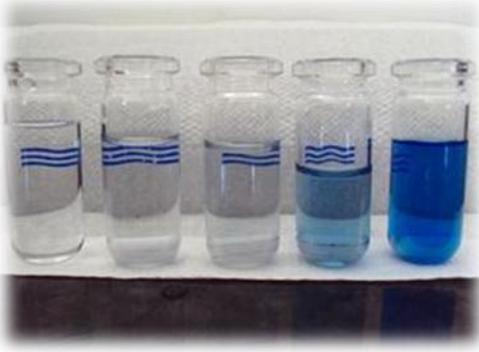


Figura 27. Diagrama do processo de degradação solar de AM utilizando foto-Fenton heterogêneo e ferrita de pilha suportada como catalisador

Definido o projeto preliminar foi implementado o protótipo, Quadro 19. Como depósito inicial da solução de AM usou-se um Erlenmeyer de vidro de 3000 ml, uma bomba

peristáltica bombeou a solução de AM até o reator a uma vazão de 8 mlmin^{-1} , o reator foi constituído por um recipiente retangular (24,5 x 38,5 cm) de polipropileno, com divisões gerando quatro perfis de concentração ao longo do reator para obter uma maior eficiência no processo.

Quadro 19. Imagens da implementação do protótipo do reator solar

	
<p>A) Solução inicial do AM</p>	<p>B) Início do processo de degradação no protótipo de reator</p>
	
<p>C) Reator operando no estado estável</p>	<p>D) Solução final</p>
 <p style="text-align: center;">5 4 3 2 1</p>	<p>E) Perfil de concentração no reator operando no estado estável,</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1 Compartimento inicial do reator • 2 Segundo compartimento do reator • 3 Terceiro compartimento do reator, • 4 Último compartimento do reator, • 5 Água (Branco).

As divisões de PP foram conectadas por dois oficinas menores feitos nas paredes das divisórias, o catalisador foi fixado por imãs que estavam fixos exteriormente embaixo de cada parte do reator com um campo magnético suficiente para imobilizar o catalisador no interior do reator.

O peróxido de hidrogênio foi adicionado numa vazão de 0,105 ml a cada 30 min ($3,5 \times 10^{-3}$ mlmin⁻¹) manualmente, pois devido a seu baixo fluxo o modelo de bomba utilizado não permitiu que este fosse administrado continuamente.

O tempo de residência no reator foi de 2 horas, tempo que garante que em dias de baixa irradiação solar, possa ser atingida a radiação mínima para conseguir remoção total da cor da solução de AM.

O estado estável foi atingido em aproximadamente 2 horas e 30 min depois de começar a operar o reator, Quadro 20C. Para garantir o requerimento de operação e conseguir retirar toda a cor da solução, a vazão teve que ser ajustada para 6 ml min⁻¹, depois do ajuste a estabilidade foi atingida e o reator trabalhou em estado contínuo sem nenhuma manipulação até degradar a totalidade da solução preparada para o ensaio (2500 ml). Os ensaios foram feitos em replicatas em dias consecutivos atingindo resultado similar.

A ferrita empregada no interior do reator foi usada por mais de 12 horas sem ser trocada. Durante este período não foi observada uma diminuição na eficiência do processo, sugerindo uma vida útil para a ferrita muito maior que o tempo dos ensaios. O que é um ótimo resultado para o processo já que uma vida útil grande do catalisador significa uma diminuição dos custos de reposição do catalisador no processo industrial.

As determinações de COT foram feitas no intervalo onde o reator trabalhava de forma estável, Quadro 20, atingindo um valor médio de COT/COT₀ de 0,47, aproximadamente, 53% de remoção de carga orgânica, o que indica que mais da metade dos compostos orgânicos presentes na solução foram mineralizados a CO₂ e água.

A Figura 28 apresenta o espectro de absorbância para o AM, o espectro n°1 foi realizado quando o reator ainda estava em processo de estabilização (antes de atingir duas horas de irradiação), os espectros n° 2, 3 e 4 foram obtidos após 1, 2 e 4 horas de irradiação, respectivamente, depois que o reator atingiu o estado estável. Nestes períodos de irradiação observa-se uma diminuição da banda em 660 nm com o passar do tempo, indicando a remoção do AM.

Quadro 20. Análises de COT no estado estável do reator solar para degradação de AM utilizando processo foto-Fenton heterogêneo

Tempo contado a partir de o reator apresentar estabilidade.	COT/COT ₀
0	0,51
1 hora	0,47
2 horas	0,47
3 horas	0,47
4 horas	0,47

AM (20mgL⁻¹ vazão 6 mlmin⁻¹); Ferrita 0,1% m/v e H₂O₂(vazão 0,105 ml cada 30min). pH= 2,5

As últimas medições representam o reator trabalhando no estado estável e atingindo um valor de absorvância em 660 nm menor que 0,2 indicando uma degradação maior que 95% conforme foi planejado (vide Figura 17).

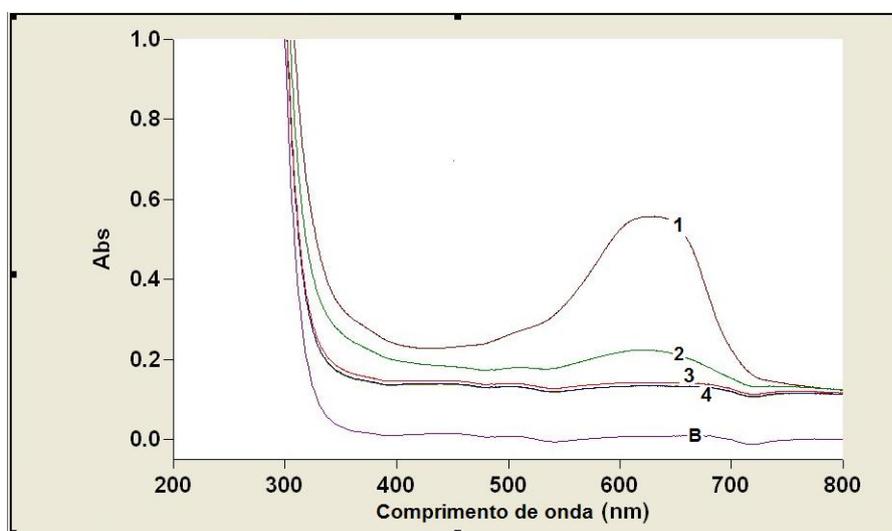


Figura 28. Espectro de absorvância de 200 a 800 nm para o AM ao longo do tempo. Tempo de irradiação: 1 =2 horas, 2= 3 horas, 3= 4 horas, 4= 6 horas. B= Branco (água). AM (20mgL⁻¹ vazão 6 mlmin⁻¹); Ferrita 0,1% m/v e H₂O₂(vazão 0,105 ml cada 30min). pH= 2,5

Durante o processo a temperatura não atingiu valores superiores a 30°C, e o pH permaneceu invariável em 2,7. Portanto, faz-se necessário a implementação de um processo para o ajuste do pH aos valores requeridos pela legislação vigente que estabelece o lançamento do efluente com valores de pH entre 6 e 9 (COMANA, 2005), após o tratamento.

Finalizados os ensaios preliminares no reator, verificou-se que este operou alcançando os resultados de degradação previstos necessitando apenas de uma pequena modificação na vazão de solução de AM regulando a bomba peristáltica. Verificou-se que o processo foi eficiente na remoção de cor, degradação de AM e diminuição de COT atendendo os valores de descarte previstos na legislação brasileira (CONAMA, 2005), num curto período de irradiação solar (tempo de residência 2 horas).

Além disso, não houve perda de ferrita após passagem da solução pelo reator, o que evita pós-tratamentos para ajustar a quantidade de ferro para o valor de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ exigido no lançamento do efluente (CONAMA, 2005). Também a ferrita foi utilizada por diversas vezes no reator sem perda de eficiência, vantagem que diminui custo do processo e aumenta a viabilidade de implementação na indústria.

6. CONCLUSÕES

Avaliou-se a utilização de ferritas de Zn/Mn obtidas a partir de pilhas descartadas como catalisadores no processo Foto-Fenton Heterogêneo, para a degradação de azul de metileno, verificando-se que esta ferrita pode ser utilizada em processo de fotocatalise.

Nesse processo, atingiu-se aproximadamente 98% de degradação do corante azul AM em curtos períodos de irradiação solar relativamente (90-120 min) para ensaios em batelada. Resultados que mostram a ferrita de Zn-Mn como um bom catalisador no processo foto-Fenton Heterogêneo, e até o momento de desenvolvimento do presente estudo, não se encontrou na literatura estudos que aplicassem este material em processos foto-Fenton heterogêneo utilizando radiação solar.

Desenvolveu-se com sucesso o protótipo de reator em fluxo contínuo, atingindo remoção total da cor e porcentagem de degradação de AM acima de 95%. A vantagem apresentada pelo processo em contínuo é devido ao fato que uma vez atingido o estado estável, continua-se obtendo a mesma porcentagem de degradação ao longo do tempo desde que se garanta a dose de energia. Assim, na ausência de luz solar, esta pode ser substituída por lâmpadas de UV, isto facilita a implementação do processo na indústria.

Avaliou-se a remoção da cor da solução, conseguindo obter total remoção de cor após 20 Jcm^{-2} (~1 hora) para os ensaios em batelada e no reator em fluxo quando o tempo de residência é igual a 2 horas. Além disso, mediante a utilização das ferritas de pilha também foi possível a diminuição da carga orgânica, verificada por uma remoção maior que 50% do valor inicial de COT, resultado que apresenta uma melhora evidente na qualidade da água após o processo de tratamento.

Outra vantagem é que como o catalisador está suportado em um ímã não há perda de ferro para o ambiente e tão pouco há formação de lodo de hidróxido de ferro evitando assim a necessidade de pós-tratamentos para recuperação do ferro. Apenas é necessária uma etapa posterior ao processo para o ajuste do pH da solução para atingir o valor requerido na legislação vigente.

O trabalho apresenta uma alternativa eficiente na remediação ambiental, implementando um sistema para o tratamento de um efluente contaminado com AM, utilizando energia limpa como é a luz solar, uma ferrita que foi obtida de um produto com risco potencial, evitando seu descarte no ambiente e agregando valor, além de não precisar agitação no processo e uma recuperação total do catalisador no final possibilitando seu reuso.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Após os resultados obtidos, observa-se o potencial do processo foto-Fenton heterogêneo utilizando as ferritas de pilhas como catalisador, portanto são propostas as seguintes perspectivas futuras para complementar os estudos feitos no presente trabalho:

- *Testes de ecotoxicidade:* Além de atingir os valores exigidos na legislação para o descarte do corante AM, testes de toxicidade deverão ser feitos para garantir que intermediários não detectados possam ser removidos por tratamento convencional de águas residuais, com isso pretende-se atingir uma maior responsabilidade social com o ambiente.
- *Testes de degradação com outros compostos orgânicos:* pretende-se ampliar o estudo para bifenilas policlorados (PCBs), e efluentes contaminados com fármacos orgânicos para conseguir avaliar a possibilidade de degradação de uma faixa ampla de substâncias.
- *pH:* apesar dos bons resultados em valor de pH igual a 2,5 futuros esforços são necessários para que o processo possa atender a efluentes com valores de pH próximos ao neutro.
- *Escalonamento do reator:* tendo em consideração os bons resultados desse trabalho, fica em aberto a possibilidade de se desenvolver um reator em escala industrial para atender ao tratamento de efluente de uma indústria.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABINEE – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica – **ABINEE rechaça PL 714 e mostra programa de recolhimento de pilhas**. 25 agosto 2011. Disponível em <<http://www.abinee.org.br/noticias/rel2011.htm>>. Acesso em: 16 março 2013.

ADEL, AL., AZNI, I., KATAYON, S., CHUAH, T. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – a review, **Global Nest: the International Journal**. v. 6, n. 3, p. 222-230, 2004.

ANASTAS, P., WARNER, J. **Green Chemistry: Theory and Practice**, Oxford University Press: New York, 1998.

ANDERSSON, D. A., STANEK, C. R., Mixing and non-stoichiometry in Fe-Ni-Cr-Zn-O spinel compounds: Density functional theory calculations. **Materials Science and Technology**, 2010.

ANDREOZZI, R., MAROTTA, R. Removal of benzole acid in aqueous solution by Fe(III) homogeneous photocatalysis. **Water Research**, v.38, p.1225-1236, 2004.

ASM Handbook. **Engineered Materials Handbook volume 4: Ceramics and Glasses**, ASM International, USA, 1991. p.1217

ASTDR – Agency for Toxic Substances Diseases. 2013 Disponível em

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, American Public Health Association, American water works association, water environmental federation, Washington, 20 ed.1998.

BABUPONNUSAMIA, A., MUTHUKUMARB, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v.183, p. 1-9, 2012.

BASTIAN, E. Y. O. ROCCO, J. L. S **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**, São Paulo, CETESB : SINDITÊXTIL, 2009.

BAUTISTA, P., Mohedano, A.F., Menéndez, N., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts, **Catalysis Today** v.151, p.148–152. 2010

BLANCO, G. J, MALATO R. S., CARMONA, F. F., MARTINEZ, S. F. **Tratamiento de efluentes industriales mediante detoxificación solar**. Centro de investigaciones energéticas, medio ambientales y tecnológicas, Espanha, p.29-42 , 1997.

BLANCO, G. J, MALATO R. S., **Solar Detoxification**. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization: UNESCO., Espanha, 2003.

BLANCO, G. J. **El reactor solar fotocatalítico, estado del arte**. In: **Solar safe wáter**. Argentina: ByToner, 2005.

BLANCO, J.J. **Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton**, 2009, 152 f. Dissertação (Mestrado), escola técnica superior d'Enginyers de camins,Canals i ports de Barcelona, Universitat Politecnica de Caralunya, Espanha, 2009.

BOCCHI , N., FERRACIN, L. C., BIAGGIO S. R. Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental, **Química Nova na Ecola**, n.11, p.3-9, 2000.

BRASKEM, **literatura técnica: resistência química do polipropileno**. Junho 2010, Disponível

<http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Resistencia_quimica%20_PP.pdf >. Acesso em: 26 Janeiro 2013.

BRASKEM, **literatura técnica: resistência química do polietileno**. Junho,2010, Disponível <http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Resistencia_quimica%20_PE.pdf >. Acesso em: 26 Janeiro 2012.

BRUNDTLAND, G. M. **World Commission on Environment and Development**, Tokyo-Japan, 27 de fevereiro, 1987.

CALLISTER W. D., RETHWISCH, D. G., **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 6 Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2003.

CARNEIRO, P.A., NOGUIRE, R.F.P., ZANONI, M.V.B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes Pigment**, v.74, p.127–132, 2007.

CASBEER, E., SHARMA, V. K., LI. X. Z., Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. **Separation and Purification Technology**, v.87, p. 1–14, 2012.

CHAN, A. H. C., CHAN, C. K., BARFORD, J. P., PORTER, J. F. Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing wastewater. **Water Research**. v.37, p.1125, 2003.

CHEN, C. LIANG, Y. ZHANG, W. ZnFe₂O₄/MWCNTs composite with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation, **Journal of Alloys and Compounds**, v.501, p.168–172. 2010.

CHONG, M. N., LEI, S., JIN, B., SAINT, C., CHOW, C. W. K. Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. **Separation and Purification Technology**. v.67, p.355, 2009.

CHONG, M. N., JIN B., CHOW C.W.K., SAINT C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water research**. v.44, p. 2997, 2010.

COLINA-MÁRQUEZ, J., MACHUCA-MARTÍNEZ, F., LI, P. G. Photocatalytic Mineralization of Commercial Herbicides in a Pilot-Scale Solar CPC Reactor: Photoreactor Modeling and Reaction Kinetics Constants Independent of Radiation Field. **Environmental Science & Technology**. v.43, n.23, p.8953, 2009.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução No. 357**, Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, São Paulo, Brasil. p.58-63, 2005.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução No. 401**, Publicada no DOU nº 215, de 5/11/2008, São Paulo, Brasil. Seção 1, p. 108-109, 2008.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução No. 424**, Publicada no DOU nº 76, de 23/04/2010, São Paulo, Brasil, pág. 113, Seção 1, p. 108-109, 2010.

COPASA, **Processos de Tratamento**, maio 2012, Disponível < <http://www.copasa.com.br/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?inford=29&sid=34&tpl=printerview> >. Acesso em: 26 maio 2013.

COSTA, R.C., LELIS, M.F., OLIVEIRA, L.C.A., FABRIS, J.D., ARDISSON, J.D. RIOS, R.R.V.A., SILVA, C.N., LAGO, R.M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe₃xM_xO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂, **Catalysis Communications**. v.4 , p.525–529, 2003.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2 Ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2009. 195 p.

DALRYMPLE, O. K., STEFANAKOS, E., TROTZ, M.A., GOSWAMI, D.Y. A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.98, p. 27–38, 2010.

DE LEON, M. A., CASTIGLIONI, J., BUSSI, J., SERGIO, M. Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process, **Catalysis Today**, v.133, p. 600-605, 2008.

DECRETO-LEI n.º 98/2010, **Ministério do ambiente e do ordenamento do território**, Diário da República, 1.ª série, N.º 155, 11 de Agosto de 2010.

DOM, R., SUBASRI, R., RADHA, K., BORSE, P., H. Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe_2O_4 (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation. **Solid State Communications**. v.151, p.470, 2011.

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

EL-SAYED, A.M. Electrical conductivity of nickel–zinc and Cr substituted nickel–zinc ferrites. **Materials Chemistry and Physics**. v. 82, p. 583–587, 2003.

ESPINOSA, D. C. R., TENÓRIO, J. A. S. Caracterização de pilhas e baterias proveniente de programa de devolução voluntária **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n.14, Dezembro, 2009.

FEI, J. C., JIAHUAN, L. D. Heterogeneous photo-Fenton decolorization of methylene blue over $LiFe(WO_4)_2$ catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p.1979, 2011.

FENG, J., HU, X., YUE, P. L. Effect of initial 264 solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst, **Water research**, v.40, p. 641–646, 2006.

FENG, J., HU, X., YUE, P. L., QIAO, S. Photo Fenton degradation of high concentration Orange II (2 mM) using catalysts containing Fe: A comparative study. **Separation and Purification Technology**, v.67, n.2, p.213-217, 2009.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal Chemical Society**, v.65, p. 899-910, 1894.

FERROXCUBE, **Soft Ferrites-Ferrite materials survey**, n.58, Sep 2008 Disponível em <www.ferroxcube.com/prod/assets/sfmatgra_frnt.pdf>. Acesso em: 28 março 2013.

FERREIRA N. M. Estudo do reuso de ferritas desenvolvidas a partir de resíduos de pilhas na degradação de soluções de fenol por processo foto-fenton heterogêneo, Itajuba-MG: UNIFEI, 35p.2012 (relatório iniciação científica PIBIC – FAPEMIG)

FOGLER, H.S.; **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 4 Ed, New Jersey: Pearson Education. 2006.

GALLARD, H., DE LAAT, J. Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. **Water Research**, v.34, n.12, p. 3107-3116, 2000.

GARCÍA-MONTAÑO J., DOMÉNECH X., GARCÍA-HORTAL J. A., TORRADES FRANCESCA., PERAL J. Combining photo-Fenton process with aerobic sequencing batch reactor for commercial hetero-bireactive dye removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.67, p.86-92. 2006.

GARCÍA-MONTAÑO J. **Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal**. 2007, 262 f. Teses (Doutorado) Departamento de Química. Universidad Autónoma de Barcelona, Espanha 2007.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G., THENG, B. K. G, MORA, M. L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. **Applied Clay Science**, v.47, p. 182–192, 2010.

GARREL, L., BONETTI, M., TONUCCI, L., D'ALESSANDRO, N., BRESSAN, M. Photosensitized degradation of cyclohexanol by Fe(III) species in alkaline aqueous media. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.179, p.193–199, 2006.

GIMENES, R., BALDISSERA, M. R., DA SILVA, M. R. A., DA SILVEIRA, C. A., SOARES, D. A. W., PERAZOLLI, L. A, DA SILVA M. R., ZAGHETE M. A., Structural and magnetic characterization of Mn_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0.2; 0.35; 0.65; 0.8; 1.0) ferrites obtained by the citrate precursor method. **Ceramics International**, v. 38, p. 741, 2012.

GOMES, A. C. L., MELO, S. R. Pilhas e efeitos nocivos. **Arq Mudi**, v.10, n.3, p.10,2006.

GUARATINI, C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova** 23, 1, 2000.

GUENTER, T. R. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 2004, 134 f. Dissertação (Mestrado), Programa de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis SC, 2004.

GLAZE, W. H., KWANG, J. W., CHAPIN, D. H. Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science and Engineering**. v. 9, p.335. 1987.

GREEN, W.H., **Engenharia das Reações Químicas e Biológicas**, Leitura 5: Reator Tanque Agitado Contínuo - Curso do MIT

GROTE, Bill. **Application of advanced oxidation processes (AOP) in water treatment**, in: 37th Annual Qld Water Industry Operations Workshop, Parklands, Gold Coast, June, p.17-23, 2012.

HABER F, WEISS J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society A**, v.147, p.332–351, 1934.

HOUAS, A., LACHHEB, H., KSIBI, M., ELALOUI, E., GUILLARD, CH., HERRMANN, J. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied catalysis B: environmental**, v. 81, 2001.

JIN, X. C., LIU, G. Q., XU, Z.H., TAO, W. Y. Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6. **Appl Microbiol Biotechnol**. v. 74, p.239-243, 2007.

KHOUNI I., MARROT B., AMAR, R. B. Treatment of reconstituted textile wastewater containing a reactive dye in an aerobic sequencing batch reactor using a novel bacterial consortium. **Separation and Purification Technology**, v. 87, p.110–119, 2012

KONDO, M. M., LEITE, K. U. C. G., SILVA, M. R. A; REISA, A. D. P. Fenton and Photo-Fenton Processes Coupled to UASB to Treat Coffee Pulping Wastewater. **Separation Science and Technology**, v.45, p.1506–1511, 2010.

KOMALAMBA, B., SIVAKUMAR, K. V., MURTHY V.R.K. Temperature dependence of elastic moduli of Mn-Zn ferrites in Mn-rich region at saturation magnetic fields. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.173 p. 59, 1997.

KUEHL, R. **Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigación**. 2 ed. Arizona: Thomsom, 2001.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, PATRICIO., GOMES, S., DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

LAPERTOT, M., EBRAHIMI, S., DAZIO S., RUBINELLI, A., PULGARIN C. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of mixture of pesticidas. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 187, 40-40, 2007.

LEE, S. M. **International encyclopedia of composites**. v. 6, New York: VCH publisher, 1991. 600 p.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**, 3 Ed, New York: John Wiley & Sons. 1999.

LIN, S. H., LIU, W. Y. Treatment of textile wastewater by ozonation in a packed-bed reactor. **Environmental Technology**, v.15, p299-311, 1994.

LIU, S. T., HUANG, J., YE, Y., ZHANG, A. B., PAN, LI., CHEN, X. G. Microwave enhanced Fenton process for the removal of methylene blue from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**. v.215, p.586, 2013.

MALATO. S., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ P., MALDONADO M.I., BLANCO J., GERNJAK W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v.147, p.1-59.2009.

MAILHOT, G., HYKRDOVÁ, L., JIRKOVSKÝ, J., LEMR, K., GRABNER, G., BOLTE, M. Iron(III)-photoinduced degradation of 4-chloroaniline in aqueous solution. **Applied catalysis B: Environmental**, v.50, p.25, 2004.

MARKET RESEARCH, **World Textile Fibers: Industry Study with Forecasts for 2012 & 2017**, estudo n.2402, Outubro 2008, Disponível em <<http://www.freedoniagroup.com/brochure/24xx/2402smwe.pdf> >. Acesso em: 21 março 2013.

MENDES, A., BUOSI, D. **Impactos à saúde humana e ao meio ambiente causados pelo descarte inadequado de pilhas e baterias usadas**. Pontifícia universidade católica de Goiás, 2011.

MERCK MILLIPORE. **159270 Azul de metileno (C.I. 52015)**, Darmstadt, Alemanha, 2013. Disponível em < http://www.merckmillipore.com/brazil/chemicals/azul-de-metileno-c-i-52015/MDA_CHEM-159270/p_ghGb.s1L_mIAAAEWs.EfVhTl >. Acesso em: 20 março 2013.

MORAES, J.E.F., SILVA, D.N., QUINA, F.H., CHIAVONE-FILHO, O., C.A.O. Utilization of solar energy in the photodegradation of gasoline in water and of oilfield-produced water. **Environmental Science & Technology**, v.38, n.13, p. 3746-3751, 2004.

MORALES, J.C., ALMANZA, S.R. **Degradación fotocatalítica de azul de metileno con el uso de vidrio con película nanoscópica de dióxido de titânio**. In: XVII Simposio Peruano de Energía Solar (XVII- SPES), Cusco, v.11, p.1.2010.

MUESES, M. A. MACHUCA-MARTINEZ. F, PUMA, L. G. Effective quantum yield and reaction rate model for evaluation of photocatalytic degradation of water contaminants in heterogeneous pilot-scale solar photoreactors. **Chemical Engineering Journal** v.215 p.937, 2013.

NAKATA, K., FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.13, p.169– 189, 2012.

NEAMTU, M., CATRINESCU, C., KETTRUP, A. Effect of dealumination of iron (III)-exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.51, p.149, 2004.

NOGUEIRA, R. F. P., OLIVEIRA, M. C., PATERLINI, W. C., Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta** 66, 86–91, 2004.

NOGUEIRA, R. F. P. ; TROVÓ, A. G. ; PATERLLINI, W. C. Evaluation of the combined solar TiO₂/photo-Fenton process using multivariate analysis. **Water Science and Technology**, v. 49, p. 195-200, 2004^b.

NOGUEIRA, R. F. P., SILVA, M. R. A., TROVO, A. G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. *Solar Energy*, v. 79, p. 384-392, 2005.

NOGUEIRA, R.F.P., TROVO, A.G., SILVA, M.R.A., VILLA, R.D., OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v.30, p. 400-408, 2007.

OCHUMA, I. J., FISHWICK, R. P., WOOD, J., WINTERBOTTOM, J. M. Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.73, p. 259, 2007.

PAIVA, A.C., SILVA, V.J., VIEIRA, D.A., GAMA, L., COSTA, A. C. Síntese e caracterização de pós de ferrita Mn-Zn: efeito da substituição do Mn²⁺ pelo Fe²⁺ e da quantidade de H₂O. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.1, 25-30, 2008.

PHAM, A.L.T., LEE, C. DOYLE, F.M. SEDLAK, D.L. Silica supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values, **Environmental Science & Technology**, v.43, p.8930–8935, 2009.

PARAG, R. C., ANIRUDDHA, B. P. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v.8, p. 501-555, 2004.

PARLAMENTO EUROPEU, Directiva 2006/66/CE, relativa a pilhas e acumuladores e respectivos resíduos, **Jornal Oficial da União Europeia**, 6 de Setembro de 2006.

PECHINI, M.P., **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US Patent 3.330.697, Julho 11, 1967.

PERA-TITUS, M., GARCIA-MOLINA, V., BAÑOS, M.A., GIMENEZ, J., ESPULGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes-a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.47, p. 219, 2004.

PIGNATELLO, J. J., OLIVEROS, E., MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Environmental Science and Technology**, v.35, p.1-84. 2006.

POGGERE, P. A., DAVIS, R., MONTANHER, S. F., LOBO, V. **Azul de metileno: propriedades e tratamentos** In: Anais do III ENDICT-Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica-, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Toledo, Outubro 2011.

PROCESSOS QUÍMICOS, **Separação e operações unitárias - fundamentos**, Disponível em <
http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=456&id=178&option=com_content&task=view#bib>. Acesso em: 05 Abril 2013.

RAMIREZ, J. H., VICENTE, M. A., MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.98, p.10–26, 2010.

RAMÍREZ-SOSA, D. R., CASTILLO-BORGES, E. R., MÉNDEZ, N. R. Determination of organic compounds in landfill leachates treated by Fenton–Adsorption. **Waste Management**, v.33, p. 390–395, 2013.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F., Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos, **Quimica. Nova**, v.27, p.771, 2004.

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

RODRIGUEZ, M., TIMOKHIN, V.; MICHL, F.; CONTRERAS, S.; JIMÉNEZ, J.; ESPULGAS, S. The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. **Catalysis Today**, n.76, p.291. 2002.

SCHIAVO, D. A. Estudo eletroquímico do azul de metileno adsorvido sobre sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio. **Química Nova**, vol. 23, nº6, 2000.

SHIN, S., YONG, H., JANG, J., Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts, **Catalysis Communications**, v.10, p.178–182. 2008.

SHOKROLLAHI, H., JANGHORBAN, K. Influence of additives on the magnetic properties, microstructure and densification of Mn–Zn soft ferrites. **Materials Science and Engineering: B**, v.141, n.3, p.91, 2007.

SILVA, M. R. A., KONDO, M. M., MAIA, S. A., LIMA, R. M., SOARES, D. A. W., SILVA, M. R, SILVEIRA, C. A., GIMENES, R. Phenol Removal using Zn and Mn Ferrites Catalyst Obtained from Spent Batteries. In: EAAOP2, 2009. cd-ROOM- EAAOP2, 2009.

SILVA, M. R A., VILEGAS, W., ZANONI, M. V. B., NOGUEIRA, R. F. P. Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: Iron complexation and initial intermediates. **Water Research (Oxford)**, v. 44, p. 3745-3753, 2010.

SKOOG, D. A; WEST, D. M; HOLLER, F. J., STANLEY, R.C. **Fundamentos da Química Analítica**, 8 Ed. São Paulo: Thomson, 2007.

SMITH, W.F., HASHEM, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5 Ed. São Pablo: Mc Graw Hill, 2010.

SNELLING, E.C. **Soft Ferrites; Properties and Applications**, Chicago: magnetic materials producers association, 1988.

SOON, A. N., HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v.269, p.1–16, 2011.

TEIXEIRA, A. C. S. C., GUARDANI, R., AND NASCIMENTO, C. A. O. Solar Photochemical Degradation of Aminosilicones Contained in Liquid Effluents. Process Studies and Neural Network Modeling, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.42, p. 5751, 2003.

TEXTILE EXCHANGE MANUFACTURED TEXTILE FIBERS- **The Global Trends**, 2013. Disponível em <<http://www.teonline.com/knowledge-centre/manufactured-textile-fibers.html>>. Acesso em: 21 março 2013.

TOXNET- Toxicology data network, 2013 Disponível em < <http://www.toxnet.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 13 abril 2013.

TROVÓ, A. G., SILVA, T. F. S., GOMES, O., MACHADO, A. E. H., NETO, W. B., MULLER, P. S., DANIEL, D. Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. **Chemosphere (Oxford)**, v. 90, p. 170-175, 2013.

TUSSINI, J. L., SOBRINHO, P. A. **Remoção de cor e nitrificação de efluentes de tinturaria têxtil através de processos biológicos anaeróbio-aeróbio**, In: XXVII Congresso Interamericano de ingeniería sanitaria y ambiental, México, 2002.

UMLAND, J. B., BELLAMA, J. M. **Química general**, 3 ed. México: Thomson, 2000.

U.S.EPA –Environmental Protection Agency. **Project: Profile of the Textile Industry**, Office of Compliance Sector Notebook, EPA/310-R-97-009, Set 1997.

U.S. EPA –Environmental Protection Agency. 2013. Disponível em < <http://www.epa.gov/>>. Acesso em: 21 março 2013.

VALENZUELA, M. A., BOSCH, P., JIMENEZ-BECERRILL, J., QUIROZ, O., PAEZ, A.I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.148, p.177–182, 2002.

VALENZUELA, R. **Temperature Behavior of Resonant and Non-resonant Microwave Absorption in Ni-Zn Ferrites**, In: **Electromagnetic Waves**, New York: InTech, 2011. 387p.

VEGA, N. **Resíduos Gerados por Pilhas e Baterias Usadas: avaliação da situação brasileira 1999-2001**. 2002. 193 f, Dissertação (Mestrado) ,Faculdade de Saúde Pública, USP São Paulo, 2002.

WANG, H., HUANG, Y. Prussian-blue-modified iron oxide magnetic nanoparticles as effective peroxidase-like catalysts to degrade methylene blue with H₂O₂. **Journal of Hazardous Materials**, v.191, p.163, 2011.

WILL, I.B.S., MORAES, J.E.F., TEIXEIRA, A.C.S.C., GUARDANI, R., NASCIMENTO, CAO. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds. **Separation and Purification Technology**, v.34, p.51, 2004.

World Health Organization. Environment Health Criteria. 2013, Disponível em <www.who.int/pcs/ehc/summaries.html>. Acesso em: 11 abril 2013.

YING. X., FANG. Z. Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyl dithiophosphate. **Journal of Hazardous Materials**, v.B137, p.1636-1642, 2006.

YING-SHIH, M., CHI-FANGA, S., JIH-GAW L. Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: Effect of system parameters and kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v.178, p.320–325, 2010.

ZHANG, T., OYAMA, T., HORIKOSHI, S., HIDAKA, H., ZHAO, J., SERPONE N. Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v.73,p.287. 2002.

ZHANG, J.B. ZHUANG, J. GAO, L.Z. ZHANG, Y. HU, N. FENG, J. YANG, D.L. ZHU, J.D. YAN, X.Y. Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles, **Chemosphere**, v.73, p.1524–1528. 2008.

ZHAO, D.L., LV, Q., SHEN, Z.M. Fabrication and microwave absorbing properties of Ni–Zn spinel ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v.480, p. 634-638, 2009.

ZAGONEL, L. M., SCHULTZ, G. Produção mais limpa na indústria têxtil: alternativas para minimização da utilização de água no processo de tingimento e acabamento. **Revista Destaques Acadêmicos**, ano 1, n. 1, 2009.

Anexo 1. Propriedades elétricas e aplicações das ferritas Zn-Mn

MAIN APPLICATION AREA	FREQUENCY RANGE (MHZ)	MATERIAL	μ_i at 25 °C	B_{sat} (mT) at 25 °C (1200 A/m)	T_C (°C)	ρ (Ωm)	FERRITE TYPE	AVAILABLE CORE SHAPES
Telecom filters Proximity sensors		3B46	3800	≈ 545	≥ 255	≈ 10	MnZn	RM, P, PT, PTS, EP, E, Planar ER, RM/I, RM/ILP, PH
	< 0.1	3B7	2300	≈ 440	≥ 170	≈ 1	MnZn	
	0.2 – 2	3D3	750	≈ 380	≥ 200	≈ 2	MnZn	
	< 0.2	3H3	2000	≈ 360	≥ 160	≈ 2	MnZn	
Wideband signal transformers Pulse transformers Delay lines		3E27	6000	≈ 430	≥ 150	≈ 0.5	MnZn	RM, P, PT, PTS, EP, EP/LP, EPX, E, Planar ER, RM/I, RM/ILP, Toroids
		3E28	4000	≈ 440	≥ 145	≈ 1	MnZn	
		3E5	10000	≈ 380	≥ 125	≈ 0.5	MnZn	
		3E55	10000	≈ 370	≥ 100	≈ 0.1	MnZn	
		3E6	12000	≈ 390	≥ 130	≈ 0.1	MnZn	Toroids
		3E7	15000	≈ 390	≥ 130	≈ 0.1	MnZn	
		3E8	18000	≈ 380	≥ 100	≈ 0.1	MnZn	
		3E9	20000	≈ 380	≥ 100	≈ 0.1	MnZn	
Line output transformers (LOT)	< 0.2	3C30	2100	≈ 500	≥ 240	≈ 2	MnZn	UR
	< 0.3	3C34	2100	≈ 500	≥ 240	≈ 5	MnZn	
Power transformers Power inductors General purpose transformers and inductors	< 0.2	3C81	2700	≈ 450	≥ 210	≈ 1	MnZn	E, EI, Planar E, EC, EFD, EP, ETD, ER, Planar ER, U, RM/I, RM/ILP, P, P/I, PT, PTS, PM, PQ, Toroids (gapped), Bobbin cores
	< 0.2	3C90	2300	≈ 470	≥ 220	≈ 5	MnZn	
	< 0.3	3C91	3000	≈ 470	≥ 220	≈ 5	MnZn	
	< 0.2	3C92	1500	≈ 520	≥ 280	≈ 5	MnZn	
	< 0.3	3C93	1800	≈ 500	≥ 240	≈ 5	MnZn	
	< 0.3	3C94	2300	≈ 470	≥ 220	≈ 5	MnZn	
	< 0.3	3C95	3000	≈ 530	≥ 215	≈ 5	MnZn	
	< 0.4	3C96	2000	≈ 500	≥ 240	≈ 5	MnZn	
	0.2 – 0.5	3F3	2000	≈ 440	≥ 200	≈ 2	MnZn	
	0.5 – 1	3F35	1400	≈ 500	≥ 240	≈ 10	MnZn	
	1 – 2	3F4	900	≈ 410	≥ 220	≈ 10	MnZn	
	1 – 2	3F45	900	≈ 420	≥ 300	≈ 10	MnZn	
	2 – 4	3F5	650	≈ 380	≥ 300	≈ 10	MnZn	
	4 – 10	4F1	80	$\approx 320^{(1)}$	≥ 260	$\approx 10^5$	NiZn	
Wideband EMI-suppression Wideband transformers Balun transformers	10 – 100	3B1	900	≈ 380	≥ 150	≈ 0.2	MnZn	BD, BDW, BDS, MLS, CMS, Cable shields, Rods, Toroids, WBS, WBC
	1 – 30	3S1	4000	≈ 400	≥ 125	≈ 1	MnZn	
	30 – 1000	3S3	350	≈ 320	≥ 225	$\approx 10^4$	MnZn	
	10 – 300	3S4	1700	≈ 320	≥ 110	$\approx 10^3$	MnZn	
	1 – 30	3S5	3800	≈ 545	≥ 255	≈ 10	MnZn	
	30 – 1000	4A11	850	≈ 340	≥ 125	$\approx 10^5$	NiZn	
	10 – 300	4A15	1200	≈ 350	≥ 125	$\approx 10^5$	NiZn	
	10 – 300	4A20	2000	≈ 260	≥ 100	$\approx 10^5$	NiZn	
	30 – 1000	4B1	250	$\approx 360^{(1)}$	≥ 250	$\approx 10^5$	NiZn	
	50 – 1000	4C65	125	$\approx 380^{(1)}$	≥ 350	$\approx 10^5$	NiZn	
	30 – 1000	4S2	850	≈ 340	≥ 125	$\approx 10^5$	NiZn	
	30 – 1000	4S3	250	$\approx 360^{(1)}$	≥ 250	$\approx 10^5$	NiZn	

MAIN APPLICATION AREA	FREQUENCY RANGE (MHZ)	MATERIAL	μ_i at 25 °C	B_{sat} (mT) at 25 °C (1200 A/m)	T_C (°C)	ρ (Ωm)	FERRITE TYPE	AVAILABLE CORE SHAPES
EMI-filters Current compensated chokes		3C11	4300	≈ 390	≥ 125	≈ 1	MnZn	Toroids E, EI, U
		3E25	6000	≈ 390	≥ 125	≈ 0.5	MnZn	
		3E26	7000	≈ 430	≥ 155	≈ 0.5	MnZn	
		3E5	10000	≈ 380	≥ 125	≈ 0.5	MnZn	
		3E6	12000	≈ 390	≥ 130	≈ 0.1	MnZn	
		4A11	850	≈ 340	≥ 125	$\approx 10^5$	NiZn	
HF Tuning	< 1	3B1	900	≈ 380	≥ 150	≈ 0.2	MnZn	Rods, Tubes, Wideband chokes
	< 2	3D3	750	≈ 380	≥ 200	≈ 2	MnZn	
	< 5	4B1	250	$\approx 360^{(1)}$	≥ 250	$\approx 10^5$	NiZn	
	< 5	4B2	250	$\approx 360^{(1)}$	≥ 335	$\approx 10^5$	NiZn	
	< 20	4C65	125	$\approx 380^{(1)}$	≥ 350	$\approx 10^5$	NiZn	
	< 50	4D2	60	$\approx 250^{(2)}$	≥ 400	$\approx 10^5$	NiZn	
	< 200	4E1	15	$\approx 220^{(3)}$	≥ 500	$\approx 10^5$	NiZn	
magnetic regulators	< 0.2	3R1	800	≈ 410	≥ 230	$\approx 10^3$	MnZn	Toroids
absorber tiles	< 1000	4S60	2000	≈ 260	≥ 100	$\approx 10^5$	NiZn	Tiles
scientific particle accelerators	< 10	4B3	300	$\approx 420^{(1)}$	≥ 250	$\approx 10^5$	NiZn	Large toroids Machined ferrite products
	< 100	4E2	25	$\approx 350^{(2)}$	≥ 400	$\approx 10^5$	NiZn	
	< 10	4M2	140	$\approx 310^{(1)}$	≥ 200	$\approx 10^5$	NiZn	
	< 1	8C11	1200	≈ 310	≥ 125	$\approx 10^5$	NiZn	
	< 10	8C12	900	≈ 260	≥ 125	$\approx 10^5$	NiZn	

1. At 3000 A/m
2. At 10 kA/m
3. At 20 kA/m

Iron powder material grade survey

IRON POWDER MATERIAL	μ_i at 25 °C	B_{sat} (mT) at 25 °C (3000 A/m)	MAXIMUM OPERATING TEMPERATURE (°C)	MAIN APPLICATION AREA	AVAILABLE CORE SHAPES
2P40	40	950	140	EMI-suppression Output inductors	Toroids
2P50	50	1000	140		
2P65	65	1150	140		
2P80	80	1400	140		
2P90	90	1600	140		