

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM FOTO REATOR PARA O ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE RESÍDUOS CONTENDO FORMOL PELO PROCESSO FOTO-FENTON.

Carla Yuri Kisen (*), Ana Marta Ribeiro Machado, Luís Augusto Martins Ruotolo

* Universidade Federal de São Carlos/ Departamento de Gestão de Resíduos/ *ckisen@gmail.com*.

RESUMO

Um dos grandes problemas envolvendo resíduos da universidade são os resíduos gerados nos laboratórios que possuem compostos tóxicos. Dentre eles está o resíduo gerado no laboratório de Anatomia, uma solução contendo aproximadamente 10% de formol. Estima-se um descarte de resíduo em torno de 100 litros por semestre. O objetivo da pesquisa foi avaliar a degradação de resíduos contendo formol através de processos oxidativos avançados, especificamente o processo foto Fenton. A primeira etapa da pesquisa consistiu em avaliar a degradação do formol comercial (35%), variando três parâmetros: Concentração de formol; Relação Fe^{2+}/H_2O_2 e Intervalo de adição de H_2O_2 .

As variáveis-resposta analisadas foram obtidas utilizando as seguintes metodologias: Degradação do formol (%), obtida determinando-se as concentrações de carbono orgânico total inicial e final (mg/L) e Concentração residual de H_2O_2 (%), obtida determinando-se as concentrações de H_2O_2 inicial e final (mg/L), utilizando o método espectrofotométrico. As variáveis do processo foram otimizadas baseadas nos resultados para a redução de TOC obtidos no planejamento Box Behnken. Foi obtida uma boa representação dos dados experimentais para o modelo estatístico.

PALAVRAS-CHAVE: Processos Oxidativos Avançados, Foto- Fenton, Formol.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico industrial do Brasil nos últimos anos gera benefícios para todos, no que se refere à diminuição das desigualdades sociais associada ao aumento do número de empregos, aumento do poder de consumo do brasileiro bem como no aumento de investimentos nas necessidades básicas do ser humano, como saúde e educação. Todavia, à medida que o desenvolvimento avança traz consigo também um aumento significativo na produção de resíduos.

Numa esfera menor é possível também visualizar este aumento na produção de resíduos dentro das universidades. A UFSCar vem crescendo e ampliando o número de alunos e cursos nos últimos anos através de políticas públicas que visam aumentar o acesso e a qualidade de ensino.

É essencial que haja no Brasil políticas de planejamento para reduzir o resíduo gerado e para destinar adequadamente os diversos tipos de resíduos produzidos no país e se possível reutiliza-los.

Na UFSCar, foi criada em 2000 a DeGR, Departamento de Gestão de Resíduos, com o intuito de coletar e tratar os resíduos gerados nas atividades de pesquisa da universidade.

Um dos grandes problemas envolvendo resíduos da universidade são os resíduos gerados nos laboratórios que possuem compostos tóxicos. Dentre eles está o resíduo gerado no laboratório de Anatomia, uma solução contendo aproximadamente 10% de formol. Estima-se um descarte de resíduo em torno de 100 litros por semestre.

Uma das alternativas promissoras de tratamento para o formol é através de processos oxidativos avançados, já que o processo biológico, muito utilizado em tratamento de resíduos é inviabilizado devido à toxicidade do resíduo que inativa a atividade enzimática das bactérias.

Dentro deste contexto o trabalho desenvolvido teve como objetivos avaliar o desempenho de um foto reator na degradação de resíduos contendo formol pelo processo foto Fenton, determinar e otimizar os parâmetros dominantes ajustando um modelo matemático que expresse a eficiência da degradação.

TEXTO

O formol é um composto orgânico, aldeído, que possui propriedades estabilizantes, preservantes e antissépticas. É comercializado em solução aquosa com porcentagem de 37 a 40% de formol e de 10 a 15% de metanol que age como um estabilizante para evitar a polimerização do mesmo. Os laboratórios de estudos de anatomia e histologia utilizam formol em altas concentrações (4 a 8 % de formaldeído ou concentrações maiores que 40000 mg L⁻¹ de formaldeído) para a conservação de cadáveres. Este resíduo é muitas vezes descartado no esgoto durante o processo de lavagem das peças para aulas ou descarte direto do concentrado durante o escoamento dos tanques e recipientes para a troca do líquido na manutenção e limpeza.

Processos Oxidativos Avançados referem-se a uma recente tecnologia utilizada no tratamento de contaminantes orgânicos. Seu princípio baseia-se na transformação dos compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos por meio de reações de degradação intermediadas por radicais hidroxila, com elevado potencial de oxidação.

O sistema Fenton está baseado na transferência de elétrons entre H₂O₂ e Fe²⁺, este atua como catalisador homogêneo na formação de radicais •OH. Os radicais •OH formados promovem a oxidação dos compostos orgânicos (RH), mineralizando-os, como descreve as seguintes reações:



Equipamento

O foto reator utilizado nos experimentos foi construído para ser operado em fluxo contínuo e é constituído por módulos como representado na figura 1.

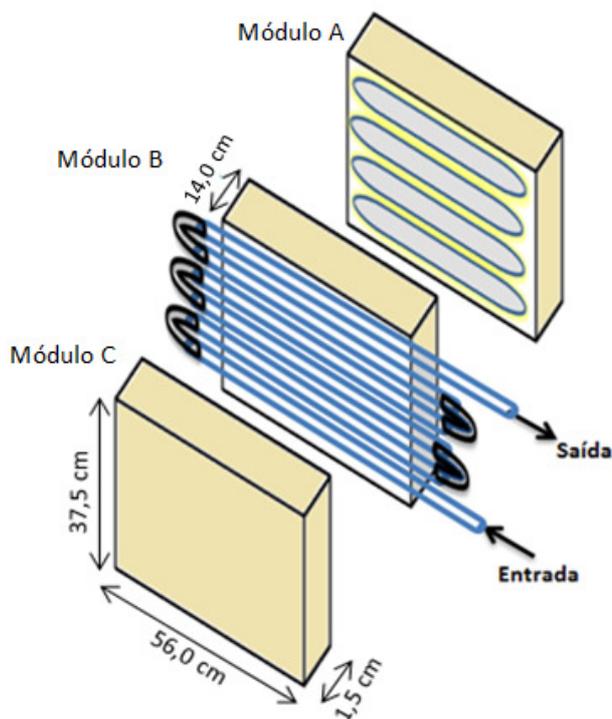


Figura 1. Vista expandia do foto reator.

Os módulos foram construídos em madeira compensada e são compostos por:

- ❖ Módulo A e C: são as extremidades do reator, contêm na parte interna da tampa quatro lâmpadas de 45 cm do tipo UV-C Philips de 15 W.
- ❖ Módulo B: peça intermediária vazada com 12 tubos de boro silicato de aproximadamente 10 mm de diâmetro cada por onde circulam o contaminante a ser tratado. Os tubos são conectados uns aos outros por meio de mangueiras de silicone.

O fluido é bombeado no primeiro tubo (orientado de baixo para cima) por meio de uma bomba e sai no último tubo chegando a um reservatório com capacidade para 5 litros e volta a recircular no foto reator. O sistema montado para o funcionamento do processo foto Fenton está descrito nas figuras 2 e 3.

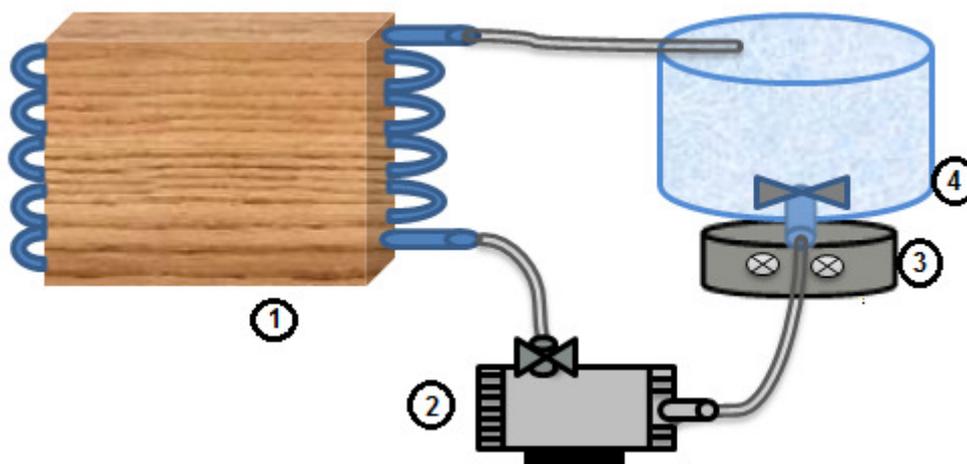


Figura 2. Esquema do aparato experimental.

O sistema é constituído das seguintes unidades enumeradas conforme figura 2 que correspondem a:

- 1- Foto reator
- 2- Bomba
- 3- Agitador magnético
- 4- Reservatório



Figura 3. Imagem do aparato experimental.

Planejamento Experimental

A avaliação da degradação do formol comercial pelo processo foto Fenton foi determinada com auxílio de planejamento estatístico adotando um planejamento Box-Behnken com três fatores (variáveis independentes): Concentração de formol, Relação $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e intervalo de adição de H_2O_2 , denominadas X_1 , X_2 e X_3 , respectivamente.

Como determinado pelo Box-Behnken, cada fator possui três níveis (alto, médio e baixo) definidos por estudos prévios encontrados na literatura, como representados na tabela 1.

Tabela 1. Fatores e níveis do planejamento experimental.

Fatores	Variáveis	Níveis		
		-	0	+
[formol] (mg.L^{-1})	X_1	100	150	200
$\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ (m/m)	X_2	1:20	1:8	1:5
Interv. de adição de H_2O_2 (min)	X_3	1	2	3

Foram então realizados 15 experimentos, sendo três réplicas nos pontos centrais que fornecem uma estimativa interna do erro puro e de pontos axiais, que irão determinar os termos quadráticos do ajuste.

Como variáveis resposta (variáveis dependentes) foram analisadas a redução de TOC (%) para avaliar a eficácia do processo na degradação do formol e o H_2O_2 residual (%) para reduzir os gastos com reagente, denominadas Y_1 e Y_2 , respectivamente.

A matriz gerada no programa Statistica 7.0 representa as combinações dos níveis dos fatores em cada experimento a ser realizado conforme apresentado na tabela 2.

Tabela 2. Matriz do planejamento experimental.

Experimentos	FATORES		
	X_1	X_2	X_3
1	0	0	0
2	0	0	0
3	0	0	0
4	-1	-1	0
5	1	-1	0
6	-1	1	0
7	1	1	0
8	-1	0	-1
9	1	0	-1
10	-1	0	1
11	1	0	1
12	0	-1	-1
13	0	1	-1
14	0	-1	1
15	0	1	1

Procedimento Experimental

Os experimentos realizados estão descritos na tabela 3, onde se define as quantidades em massa e volume e as concentrações das variáveis independentes numa combinação pré-definida pelo planejamento Box-Behnken.

Tabela 3. Dados das variáveis dos experimentos realizados.

Exp.	[formol] (mg.L ⁻¹)	Intervalo de adição de H ₂ O ₂ (min)	V _{total} de H ₂ O ₂ (ml)	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)	Massa de sulfato de ferro (g)
1	150	2	60	25000	0,931
2	150	2	60	25000	0,931
3	150	2	60	25000	0,931
4	100	2	60	16667	0,248
5	200	2	60	33333	0,496
6	100	2	60	16667	0,993
7	200	2	60	33333	1,986
8	100	1	120	8333	0,621
9	200	1	120	16667	1,241
10	100	3	40	25000	0,621
11	200	3	40	50000	1,241
12	150	1	120	12500	0,372
13	150	1	120	12500	1,489
14	150	3	40	37500	0,372
15	150	3	40	37500	1,489

Os experimentos foram realizados com uma vazão de 19,5 L.h⁻¹ e seguiram a seguinte sequência de operações:

- 1) Preparação das soluções de formol e H₂O₂ nas concentrações e volumes especificados na tabela;
A fonte de Fe²⁺ utilizada foi o sulfato de ferro heptahidratado, as soluções de formol foram preparadas para um volume de 5 litros e a cada intervalo foram adicionados 2 ml de H₂O₂ totalizando ao final de cada reação a quantidade de H₂O₂ necessária, obedecendo à relação (1 massa de contaminante: 2 massa de H₂O₂).
- 2) Remoção de amostras para análise de TOC e H₂O₂ iniciais;
- 3) Adição de Fe²⁺ na solução de formol e ajuste de pH em torno de 3,0 com NaOH (3,0 M) e H₂SO₄ (3,0 M);
- 4) Adição de 2 mL da solução de H₂O₂ nos intervalos de tempo específicos para cada experimento durante 60 minutos;
- 5) Remoção de amostras para análise de TOC e H₂O₂ finais.
Foi realizado durante todo o experimento controle de pH e temperatura (<35°C).

Análise de TOC

Nas amostras retiradas dos experimentos que se submeteram às análises de TOC foram adicionadas uma solução inibidora contendo KI, Na₂SO₃ e NaOH (0,1 mol.L⁻¹ cada), na proporção de 5:2 (volume de amostra: volume de solução) para interromper a reação por decomposição do H₂O₂ e promover a precipitação dos íons de ferro.

Em seguida, as amostras foram filtradas e analisadas quanto à presença e concentração de carbono orgânico total usando um equipamento Shimadzu TOC-5000 A.

Análise de H₂O₂ residual

As análises de H₂O₂ residuais foram realizadas a partir das concentrações iniciais e finais de H₂O₂ obtidas através do método colorimétrico do vanadato de amônio com leitura a 450 nm descrito por OLIVEIRA, 2001.

A partir da equação 3 gerada pelo ajuste linear da curva de calibração calcularam-se as concentrações de H₂O₂ em função das absorbâncias lidas em um espectrofotômetro Q-108DP, da marca Quimis.

$$\text{Concentração de H}_2\text{O}_2 = 146,65 \times (\text{Absorbância})$$

equação (3)

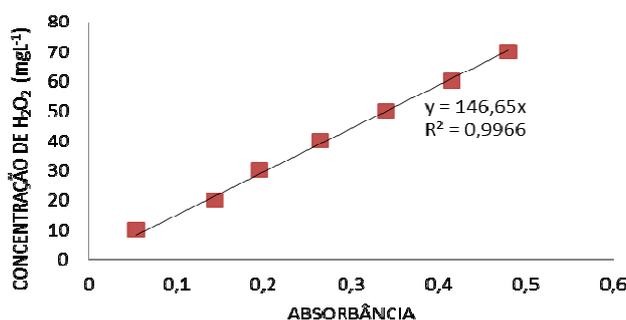


Figura 4. Curva de calibração para concentração de H₂O₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores determinados no planejamento para a concentração de H₂O₂ residual (%) e redução de TOC (%) nos experimentos realizados no tratamento do contaminante formol pelo processo foto Fenton encontram-se descritos na tabela 4.

Tabela 4. Resultados experimentais para as variáveis resposta.

Experimentos	(Y ₁)	(Y ₂)
	H ₂ O ₂ residual (%)	Redução de TOC (%)
1	0,31	25
2	0,32	12
3	0,28	23
4	0,22	10
5	0,10	20
6	0,53	9
7	0,23	30
8	0,48	25
9	0,18	34
10	0,19	7
11	0,12	41
12	0,06	28
13	0,09	43
14	0,02	44
15	0,08	40

Observa-se na tabela 4 que a variável resposta referente ao H_2O_2 residual (Y_1) em todos os experimentos realizados resultaram em valores baixos, ou seja, todo peróxido fornecido na reação foi consumido. Logo, este parâmetro não foi avaliado no planejamento estatístico por não apresentar correlação estatística.

Pela mesma tabela é possível também observar que alguns experimentos alcançaram degradação do formol em torno de 40% para uma hora de reação.

Com base nos resultados obtidos para a redução de TOC (Y_2) nos experimentos obteve-se os valores dos coeficientes de interação em termos lineares e quadráticos dos fatores, descrevendo assim o comportamento do processo por meio de um modelo matemático. Para tanto, utilizou-se o software Statistica.

Os coeficientes estão expressos na tabela 5, onde é possível avaliar que os fatores cujos valores de p são superiores a 10% não apresentam efeito relevante para a degradação do formol no modelo proposto, sendo eles: a relação Fe^{2+}/H_2O_2 tanto em termos lineares quanto quadráticos, o intervalo de adição de H_2O_2 em termos lineares e as interações lineares de concentração de formol com relação de reagentes e de relação de reagentes com intervalo de adição de H_2O_2 .

Estes parâmetros são desconsiderados na equação que representa a degradação do formol no processo avaliado.

Tabela 5. Coeficientes do ajuste linear para a redução de TOC com intervalo de confiança de 90% e $p < 0,1$.

Fator	Coefficiente	Desvio padrão	p- valor
	27,6211	1,399490	0,000039
X_1 (L)	9,18500	1,714019	0,005851
X_1 (Q)	4,65083	1,355051	0,026482
X_2 (L)	2,71833	1,714019	0,187937
X_2 (Q)	-1,37583	1,355051	0,367367
X_3 (L)	0,21000	1,714019	0,908397
X_3 (Q)	-6,06583	1,355051	0,011020
$X_1 \cdot X_2$ (L)	2,63000	2,423988	0,338945
$X_1 \cdot X_3$ (L)	6,50000	2,423988	0,055141
$X_2 \cdot X_3$ (L)	-4,81333	2,423988	0,118028

O gráfico apresentado na figura 5 identifica os efeitos lineares e quadráticos de cada variável e as interações entre as variáveis em valores absolutos para a remoção de TOC. O nível de significância adotado foi de 10% e é representado na figura pela linha tracejada. Valores antes da linha possuem nível de significância maior que 10% e não apresentam efeito sobre a variável resposta avaliada. Valores vistos depois da linha possuem nível de significância menor que 10% e são os que determinam o modelo, já que são as variáveis que apresentam efeito sobre a remoção de TOC.

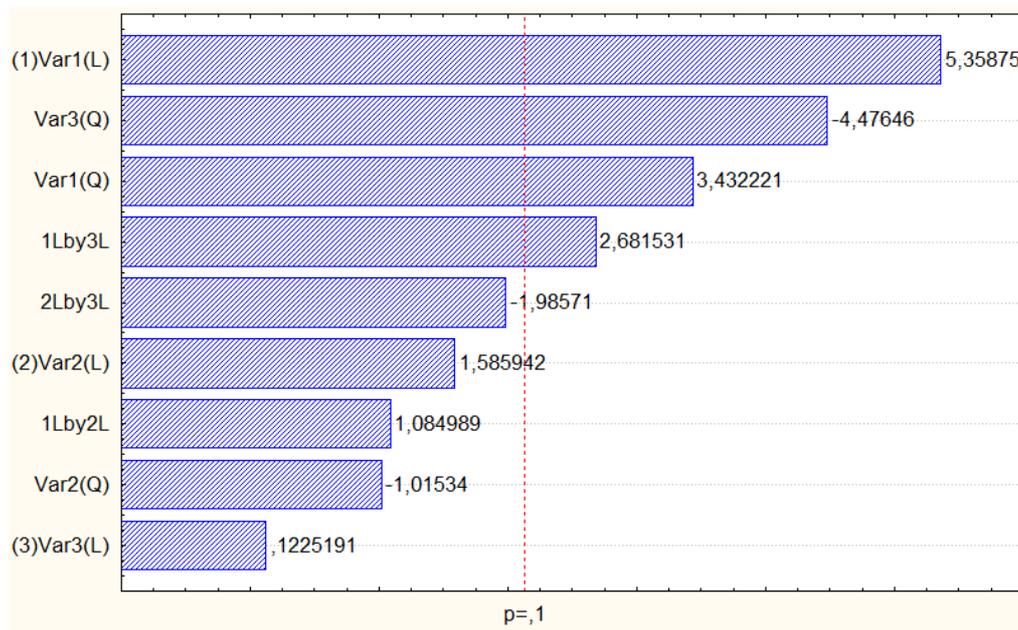


Figura 5. Efeitos estimados (valores absolutos).

O modelo de regressão ajustado é representado segundo a expressão:

$$Y_2 = 27,6211 + 9,185 X_1 + 4,65083 X_1^2 - 6,06583 X_3^2 + 6,5 X_1 X_3 \quad \text{equação (4)}$$

A equação 4 expressa a redução de TOC segundo as variáveis que possuem influência sobre a variável em questão. As variáveis importantes são a concentração de formol e o intervalo de adição de H_2O_2 e estas apresentaram influências antagônicas no ajuste do modelo matemático. A variável concentração de formol (X_1) apresenta sinal positivo, já variável intervalo de adição de H_2O_2 (X_3) apresenta sinal negativo, ou seja, a remoção de TOC é favorecida com o aumento da concentração de formol e com a diminuição do intervalo de adição do H_2O_2 .

Os resultados para a redução de TOC podem ser também analisados através dos gráficos de superfície e de contorno gerados no software. Nas figuras 6 e 7 foi avaliada a interação entre os fatores que possuem significância no modelo, a concentração de formol e o intervalo de adição de H_2O_2 .

É possível observar duas regiões de máximos locais, uma região se localiza no nível intermediário para a concentração de formol (150 mg.L^{-1}) e no nível baixo para o intervalo de adição de H_2O_2 (1 minutos). A outra região de máximo local se localiza no nível alto tanto para a concentração de formol (200 mg.L^{-1}) quanto para o intervalo de adição de H_2O_2 (3 minutos). Como essas regiões apresentam curvas em ascendência para a redução de TOC explorando melhor estas áreas pode-se chegar a um ponto de máximo global. Como o resíduo real possui concentrações altas, seria melhor explorar áreas com nível alto para o fator referente à concentração de formol, aproximando o sistema do real e evitando uma diluição desnecessária do resíduo.

Entre essas duas regiões de máximos locais existe uma região de vale, apresentando resultados baixos para a remoção de TOC, esta região esta delimitada para os níveis intermediários tanto para a concentração de formol (150 mg.L^{-1}) quanto para o intervalo de adição de H_2O_2 (2 minutos).

Em concentrações baixas de formol (100 mg.L^{-1}) independente do intervalo de adição de H_2O_2 o processo mostrou-se ineficiente para remoção de TOC apesar de ter consumido praticamente todo o peróxido, o que indica que o radical formado reagiu com o Fe^{2+} , com o Fe^{3+} e com o próprio peróxido por estarem mais acessíveis que o formol.

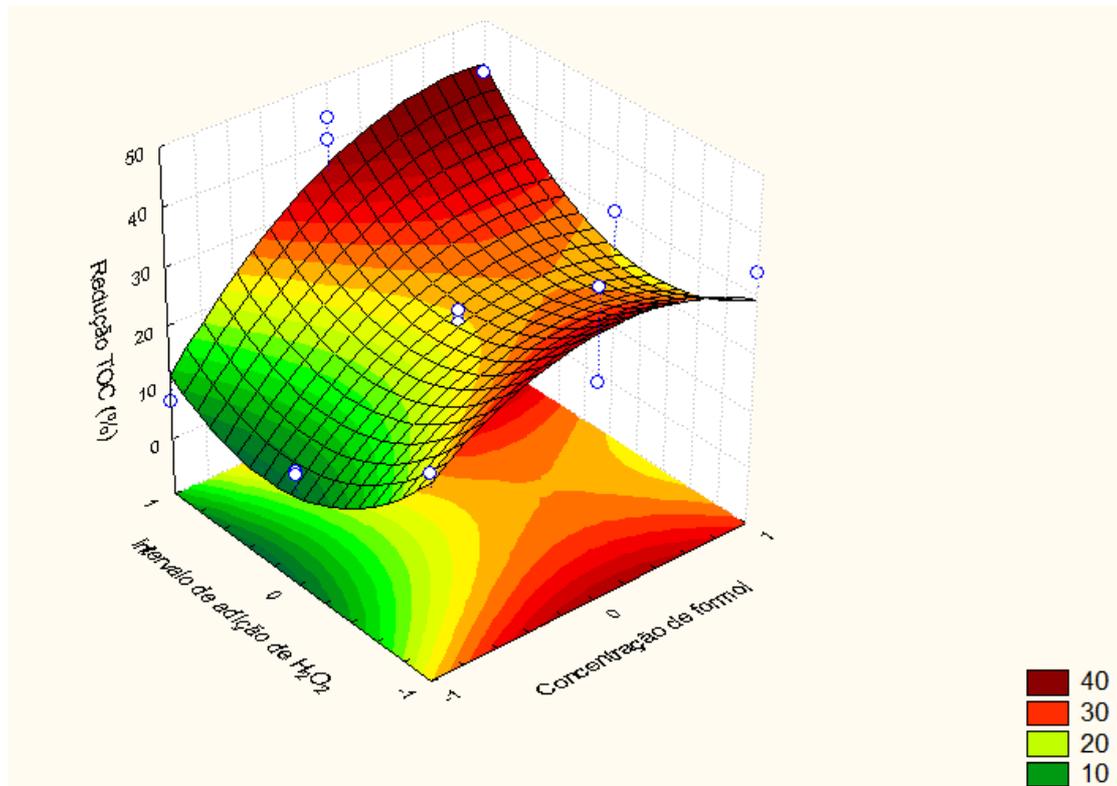


Figura 6. Remoção de TOC em função da concentração de formol e intervalo de adição de H₂O₂.

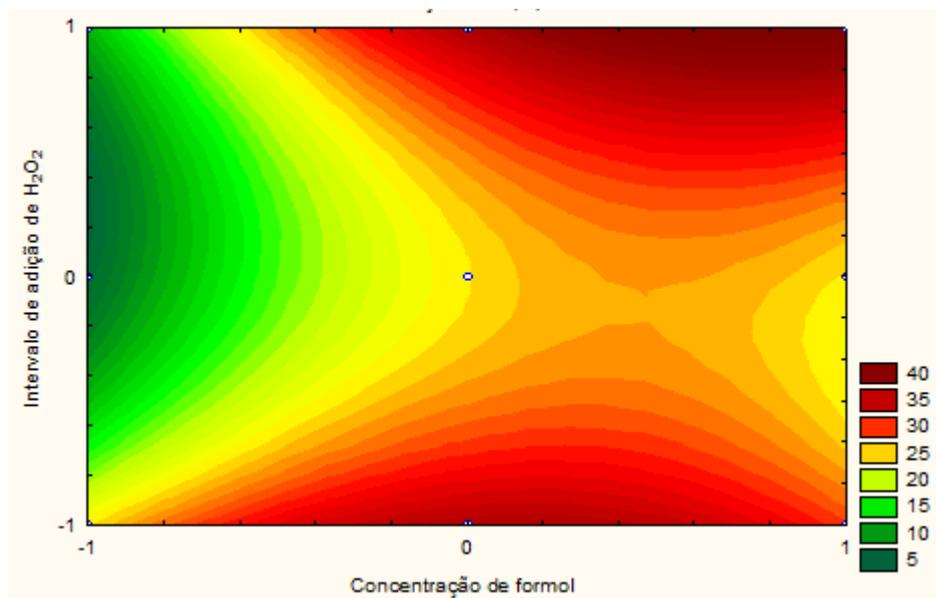


Figura 7. Superfície de contorno para remoção de TOC em função da concentração de formol e intervalo de adição de H₂O₂.

A qualidade do ajuste pode ser verificada na figura 8 onde se observa a relação existente entre os valores calculados pelo modelo e a obtida experimentalmente para a redução de TOC. Como descrito no gráfico os pontos experimentais encontram-se próximos à reta identidade qualificando o modelo e apresenta coeficiente de determinação (R^2) de 0,95.

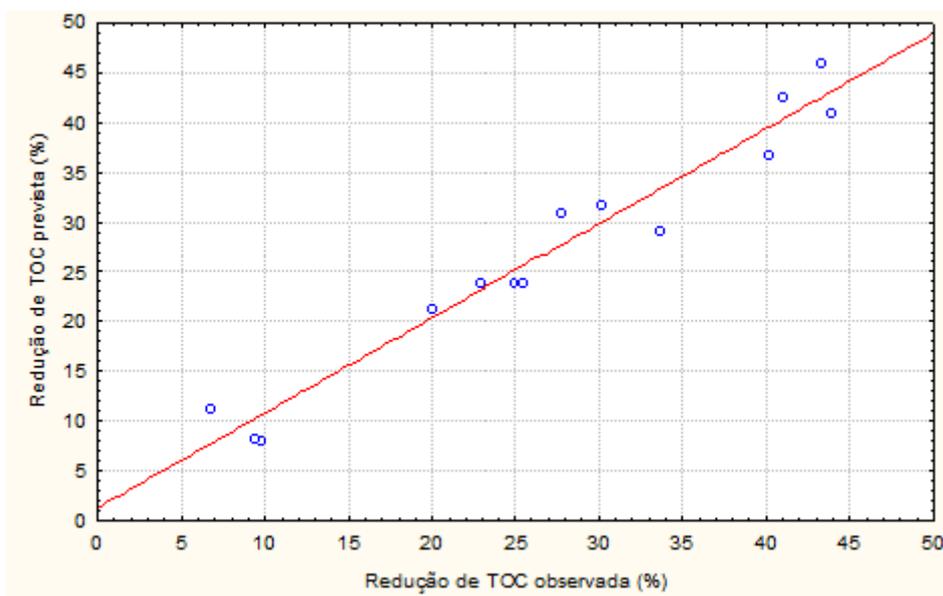


Figura 8. Redução de TOC prevista em função da observada.

A adequação do ajuste foi realizada pela verificação das hipóteses de normalidade e variância constante (homoscedasticidade) dos resíduos.

Observando a figura 9 pode-se concluir que os resíduos do modelo ajustado seguem distribuição normal, já que os pontos se aproximam da reta identidade.

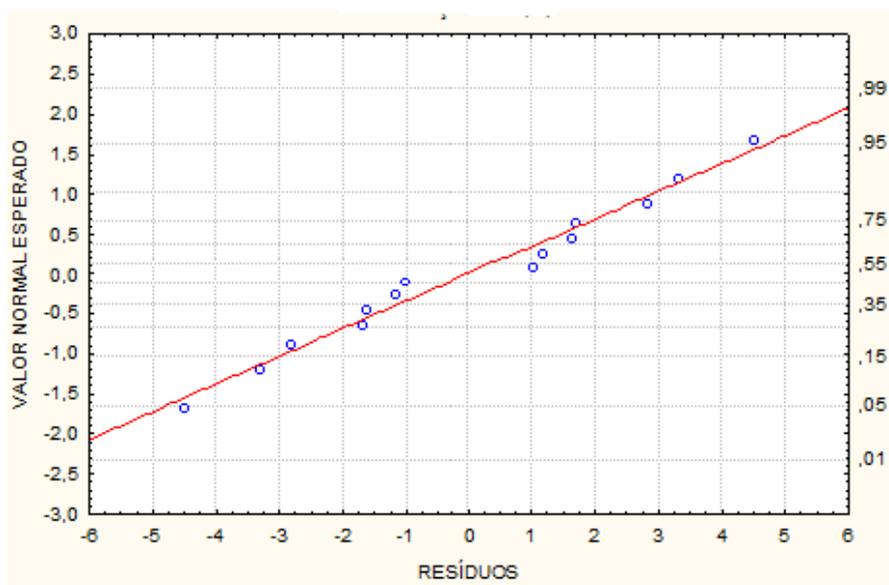


Figura 9. Normal probabilístico dos resíduos.

Pela figura 10 observa-se que não existem padrões aparentes, logo o modelo é validado pela suposição de variância constante (homocedasticidade).

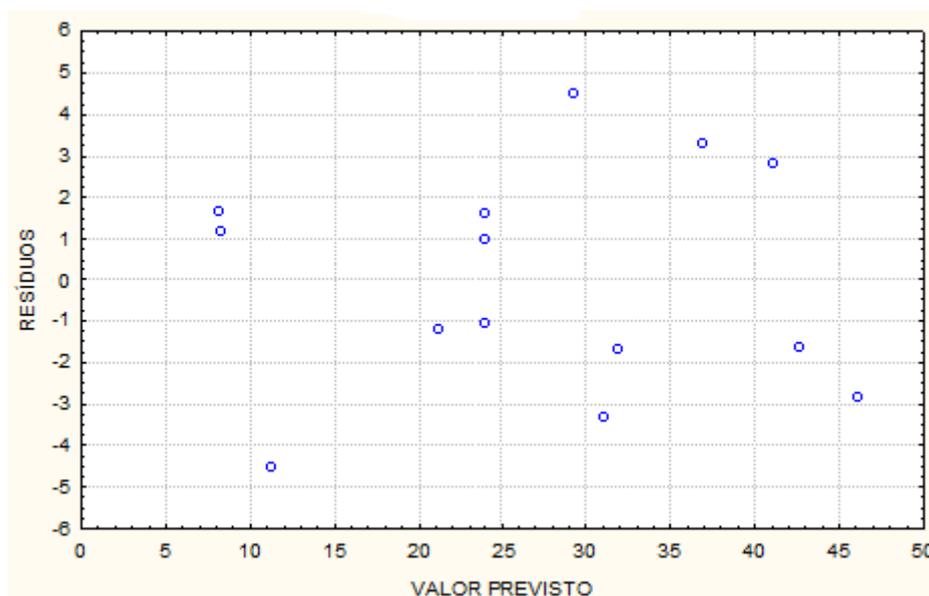


Figura 10. Resíduos em função dos valores previstos para a remoção de TOC.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no trabalho proposto pode-se concluir que o foto reator mostrou-se eficiente para a degradação do formol com processo foto Fenton.

O planejamento experimental e análises estatísticas realizadas permitiram determinar os parâmetros que possuíam efeito sobre a degradação, concluindo que a remoção de TOC é favorecida com o aumento da concentração de formol e com a diminuição do intervalo de adição do H₂O₂.

A utilização de uma ferramenta estatística mostrou-se de fundamental importância para otimizar o processo, possibilitando um menor número de experimentos e uma análise apurada das variáveis avaliadas.

A variável relação Fe²⁺/H₂O₂ não teve influência significativa na degradação do formol, concluindo a partir disto que a regeneração do catalisador Fe²⁺ ocorreu de forma satisfatória para todos os níveis deste fator.

Como a concentração residual de H₂O₂ apresentou porcentagens baixas, conclui-se que não houve excesso de reagente no meio reacional, provavelmente devido à adição este reagente lentamente durante todo o tempo de reação o que gerou economia além de evitar uma possível inibição do processo de degradação.

Como conclusão final chega-se a uma constatação inerente aos processos foto Fenton e até aos processos oxidativos avançados em geral, a necessidade de um estudo amplo e rigoroso para se estabelecer uma combinação eficiente dos parâmetros de operação do processo causada pelas especificidades relativas ao próprio sistema utilizado, ao contaminante a ser tratado, as variáveis escolhidas e as possíveis interações existentes entre as mesmas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBERICI, R.M. Cinética de destruição em processos fotocatalíticos. Exame de qualificação de doutorado. Campinas: Instituto de Química- UNICAMP, 1994.
2. BAUER, R.; FALLMANN, H. The photo-Fenton oxidation- A cheap and eficiente wastewater treatment method. Res. Chem. Intermediat., 1997. 23v., 341p.
3. CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPUGLAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. Wat. Res., 2001. 35v., 1047p.
4. DE LAAT, J.; GALLARD, H.; ANCELIN, S.; LEGUBE, B. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(II)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂. Chemosph., 1999. 39v., 2693p.

5. FARAH, C.R.T.; GUIMARÃES, J.R.; FADINI, P.S. Conjugação de processos físico-químicos e biológicos para tratamento de águas residuárias contendo formol., 2010.
6. FORNAZARI, A.L.T. Tratamento eletroquímico de resíduos industriais contendo misturas de fenol e formaldeído. Tese de Mestrado. Instituto de Química, São Carlos, 2010.
7. GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advanced in Environment Research*, 2004. 8v., 553p.
8. HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage*, 1993. 13v., 361p.
9. JARDIM, W. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. *Química Nova*. Campinas, São Paulo, 1998.
10. KIM, S.M.; VOGELPOHL, A. Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton- process. *Chem. Eng. Tech.*, 1998. 21v., 187p.
11. NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. *QUIMICA NOVA*, 2007. 30V., 2N., 400P.
12. OLIVEIRA, E.C.M. Desinfecção de efluentes sanitários tratados através da radiação ultravioleta. Dissertação Mestrado. Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
13. OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; GOMES-NETO, J.A; JARDIM, W.F.; RODHWEDDWE, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Química Nova*, 2001. 24v. 188p.
14. OLIVEIRA, S.V.W.B.; ZAIAT, M. Gerenciamento de solução de formol em laboratórios de anatomia. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*. São Paulo 2004, 1v., 185p.