

AVALIAÇÃO DE REATOR FOTO-FENTON UTILIZADO NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES

Iara Ivana Pereira (*), Paula Rúbia Ferreira Rosa, Ana Marta Ribeiro Machado

* Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, iaraivana@yahoo.com.br

RESUMO

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se destacado como um conjunto de sistemas eficazes na degradação de compostos orgânicos, mineralizando-os. Dentre os sistemas de POAs disponíveis, utilizou-se o foto-Fenton, que está baseado na combinação de radiação ultravioleta (UV) a uma reação Fenton. Nos estudos de degradação de poluentes desenvolvidos, buscou-se determinar as melhores condições operacionais do reator para que a máxima redução de COT (Carbono Orgânico Total) fosse obtida. Para os três contaminantes: formol, formaldeído e acetoniúria, presentes na rotina de pesquisas do ambiente universitário, comparou-se a redução de COT (%) e observou-se que a máxima foi em torno de 40%. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o reator fotoquímico desenvolvido e aplicado na degradação de poluentes, pontuando-se fatores que influem na mineralização do composto, avaliada pela redução de COT (%).

PALAVRAS-CHAVE: Foto-reator, Degradação, Fenton, Contaminantes.

INTRODUÇÃO

A questão hídrica tem ganhado espaço, de forma que, novas classes de resíduos vêm surgindo, exigindo que uma maior atenção seja direcionada a geração de resíduos que não sejam agressivos ao meio ambiente. Têm-se também, a necessidade de desenvolver metodologias que tratem os poluentes emitidos e, principalmente, no desenvolvimento de processos produtivos mais “enxutos”, ou seja, que consumam menor volume de água. Assim como muitas indústrias, as instituições de ensino, pesquisa ou prestadoras de serviços têm sérios problemas para lidar com seus resíduos perigosos, no entanto em escala menor, pois a maioria é gerada em laboratório, constituído, geralmente, de grande diversidade de substâncias¹.

Efluentes contendo compostos orgânicos (em meio aquoso) de alta toxicidade, nos quais o tratamento biológico não pode ser aplicado, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) surgem como uma alternativa para a degradação de substâncias orgânicas tóxicas não biodegradáveis, pois estes processos são baseados na geração de radicais hidroxila, substâncias altamente reativas, capazes de degradar praticamente todas as classes de compostos orgânicos². Os processos oxidativos se dividem em heterogêneos e homogêneos, em relação às fases no qual ocorre a geração de radicais hidroxilas.

O processo foto-Fenton tem sido muito utilizado com sucesso no tratamento de vários tipos de efluentes, como herbicidas pesticidas (PÉREZ *et al*, 2002), chorume (KIM *et al*, 1997), inclusive no tratamento de efluentes industriais em escala piloto (OLIVEROS *et al*, 1997), conforme pontua Naves (2009)³. Este sistema homogêneo está baseado na combinação de radiação ultravioleta (UV) a uma reação Fenton, cuja geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é feita por decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por íon de ferro com valência 2+ (Fe^{2+}), em meio ácido (pH= 3,0). Apresenta vantagens tais como reagentes de baixo custo e de fácil armazenamento além de ser conduzida em temperatura ambiente. A desvantagem está relacionada ao controle de pH- o qual influi na eficiência do processo- e, ao custo operacional relacionado ao consumo energético, que se apresenta como desafio para sua aplicação em escala real.

Diversos fatores influem na eficiência dos POAs, dentre eles a característica do efluente a ser tratado e sua concentração, a relação dos reagentes utilizados, a geometria do reator, o comprimento de onda e a taxa de emissão de fótons e, a profundidade da penetração da radiação⁵.

As fontes artificiais de radiação mais comuns para reatores fotoquímicos são as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa, média e alta pressão, todas com emissão de radiação UV. Estas lâmpadas são dispostas usualmente de forma que o efluente a ser tratado receba a maior concentração de fótons possível. A primeira lei da fotoquímica estabelece que somente a luz absorvida por uma molécula é utilizada efetivamente para produzir a ativação química da molécula⁷.

Com a finalidade de testar novas metodologias de tratamento de poluentes construiu-se um foto-reator, o qual foi utilizado para a degradação de três contaminantes sintéticos: formol, formaldeído e acetoniúria. Utilizou-se um reator com luz UV/Visível de forma que a máxima redução de COT (Carbono Orgânico Total) fosse atingida.

CORPO DO TEXTO

OBJETIVOS

Objetivam-se neste trabalho a avaliar o reator fotoquímico desenvolvido e aplicado na mineralização de três contaminantes sintéticos, presentes na rotina de pesquisas do ambiente universitário: formol, formaldeído e acetonitrila, empregando-se POAs, de forma que a máxima redução de COT fosse atingida.

METODOLOGIA

Dos modelos de reatores disponíveis neste trabalho optou-se pelo reator PFR (em inglês Plug Flow Reactor), em escala de bancada, no qual a solução foi recirculada entrando pela parte inferior do reator e sendo retornada ao barrilete pela parte superior. Quatro lâmpadas de luz UV-C Philips 15W foram fixadas nas laterais do aparato experimental, conforme apresentado na Figura 1, totalizando oito lâmpadas.

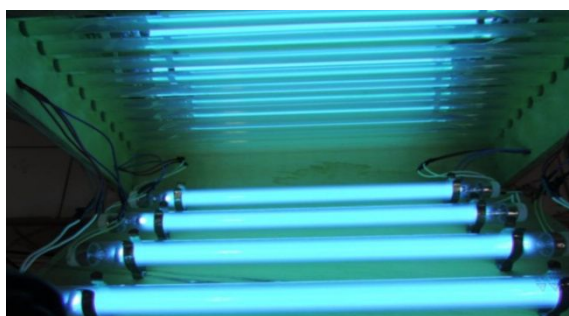


Figura 1: Disposição das lâmpadas no interior do reator. Fonte: D'Almeida, 2015.

Os tubos, por onde circulam a solução com o poluente, são constituídos de borossilicato de aproximadamente 10 mm de diâmetro interno e totalizam 12 unidades, estão localizados transversalmente ao módulo experimental. Utilizaram-se mangueiras de silicone a fim de que os tubos fossem conectados entre si e que o equipamento fosse conectado à bomba e ao barrilete. O fotorreator é ilustrado na Figura 2, abaixo.

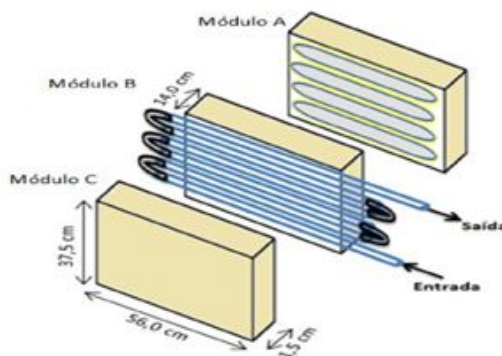


Figura 2: Desenho esquemático do Foto reator utilizado. Fonte: D'Almeida, 2015 apud Kisen (2014).

O volume de solução utilizado foi de 5 litros, sendo continuamente agitado utilizando-se agitador magnético, o peróxido de hidrogênio foi adicionado utilizando-se uma bomba peristáltica, ajustando-se a vazão de acordo o desejado. O sistema completo é mostrado na Figura 3, abaixo:



Figura 3: Fotorreator desenvolvido para o estudo de degradação de poluentes em escala de bancada. Fonte: D'Almeida, 2015.

O sulfato de ferro II ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foram utilizados como reagentes de Fenton. O controle do pH foi realizado com soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sódio (NaOH). A fim de que a reação fosse interrompida para que a amostra fosse analisada em equipamento de quantificação de COT a solução inibidora (iodeto de potássio (KI) e sulfito de sódio (Na_2SO_3)). Para estimar o peróxido residual foi utilizada a solução de monovanadato de amônio (NH_4VO_3). A metodologia utilizada está referenciada no trabalho de Kisen (2014)⁽⁴⁾.

A avaliação da degradação dos contaminantes foi realizada com o auxílio de Planejamento Fatorial do tipo Box-Behnken, variando-se três fatores. Para a análise da degradação de formol as variáveis utilizadas foram: Concentração de formol, Relação $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e intervalo de adição de H_2O_2 ; a vazão de recirculação foi de $19,5 \text{ L h}^{-1}$ ⁽⁴⁾. Em relação à degradação de formaldeído analisou-se: razão de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, volume de H_2O_2 e vazão de adição de H_2O_2 ; fixou-se a concentração de formaldeído em 254 mg L^{-1} , com vazão de recirculação de $19,4 \text{ L h}^{-1}$ ⁽⁵⁾. No ensaio de degradação de acetonitrila observou as seguintes variáveis: concentração de acetonitrila, razão $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e volume de H_2O_2 , a vazão de recirculação foi de $19,5 \text{ L h}^{-1}$.

Em suma, o procedimento experimental consistiu em no preparo das soluções de contaminante e peróxido nas concentrações e volumes e, quantificação da massa de catalisador desejada (sulfato de ferro II), determinados pelo planejamento experimental. Ligaram-se as lâmpadas do reator, a bomba de recirculação. Adicionou-se à solução contendo contaminante a massa de catalisador e, a cada intervalo de tempo, determinado pelo planejamento fatorial, adicionou-se uma alíquota de H_2O_2 , totalizando ao final de cada reação a quantidade de H_2O_2 necessária. A reação foi iniciada com a adição de peróxido e teve duração de uma hora.

RESULTADOS

Os ensaios realizados no fotorreator desenvolvido apresentaram resultados que podem ser observados nas Tabelas 1a e 1b, abaixo.

Tabela 1a. Comparativo da redução de TOC (%) utilizando-se o fotorreator analisado avaliando-se diferentes contaminantes - Fonte: Autor do Trabalho.

Experimentos	Redução de TOC (%)		
	Formol	Formaldeído	Acetonitrila
1	25	24,3	41,1
2	12	23,2	41,9
3	23	29,4	41,2
4	10	10,2	12,0
5	20	34,1	25,8
6	9	25,3	21,7
7	30	30,9	24,7
8	25	25,9	4,5

Tabela 1b. Continuação- Comparativo da redução de TOC (%) utilizando-se o fotorreator analisado avaliando-se diferentes contaminantes - Fonte: Autor do Trabalho.

Experimentos	Redução de TOC (%) Formol	Redução de TOC (%) Formaldeído	Redução TOC (%) Acetonitrila
9	34	35,3	23,9
10	7	17,7	18,2
11	41	25,3	30,8
12	28	16,5	20,1
13	43	33,4	33,9
14	44	26,5	23,8
15	40	22,8	26,1

No fotorreator analisado utilizaram-se lâmpadas Phillips de 15 W com emissão de 254 nm, cuja disposição foi feita de forma que o efluente a ser tratado recebesse a maior concentração de fótons possível. Geralmente, utilizam-se na dissociação do peróxido de hidrogênio lâmpadas com emissão máxima em 254 nm, devido à absorção do H₂O₂ ser no máximo de 220 nm⁶. No entanto, apesar da emissão ser na faixa adequada, a quantidade de energia fornecida pela fonte emissora de radiação UV pode não ser o suficiente. Sugere-se que, se possível, um ensaio verificando a intensidade da radiação recebida (actinometria) e a avaliação da substituição da lâmpada utilizada por uma maior potência, sejam realizados. De modo que, a intensidade da fonte de radiação luminosa se relaciona com o sistema foto-Fenton pela redução das espécies de Fe³⁺ para Fe²⁺, gerando radicais hidroxila, favorecendo um aumento da taxa de degradação².

Outros fatores a serem analisados são o tempo de reação e o catalisador utilizados. Embora o sulfato de ferro heptahidratado seja amplamente utilizado na reação de Fenton a adaptação do sistema para um catalisador de óxido de titânio suportado/imobilizado possa aumentar a eficiência do processo, assim como, se possível realizar experimentos com tempos maiores de reação. A desvantagem do aumento do tempo de reação está atrelada ao aumento do consumo energético, nesse caso, deve-se pontuar o aumento da degradação é viável em relação à questão energética.

Observando-se que nos três efluentes a degradação máxima foi em torno de 40%, discute-se que vidro utilizado no interior do reator, composto de borossilicato, não é o mais recomendado, tendo em vista que este absorve radiação UV, passando apenas a visível, região não favorável à ocorrência da reação.

Recomenda-se estabelecer condições de fluxo turbulento para renovar continuamente a solução nas proximidades da fonte luminosa e garantir boa eficiência do espalhamento da radiação UV no meio líquido⁶.

Faz-se necessário, também, conhecer os compostos intermediários da mineralização, a fim de que seja assegurado que não estão sendo formados compostos mais tóxicos do que os contaminantes submetidos à degradação, sendo interessante, se possível, a realização de bioensaios para verificação da toxicidade.

CONCLUSÕES

O fotorreator desenvolvido pode ser aplicado na degradação de compostos orgânicos oriundos dos laboratórios de pesquisa universitários, no entanto tendo em vista que para os três contaminantes testados a máxima degradação foi em torno de 40%, para uma hora de reação, sugere-se que sejam feitas alterações no equipamento a fim que maiores reduções de COT (%) sejam obtidas. Destaca-se que o foto-reator utilizado foi construído utilizando-se materiais de baixo custo, tornando-o viável na aplicação da degradação de soluções com baixas concentrações, em escala de bancada. O desenvolvimento e a melhoria desta metodologia são imprescindíveis no tratamento de contaminantes que não podem ser removidos por processos convencionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Micaroni, R. C. da C. M. **Gestão de resíduos em laboratórios do Instituto de Química da UNICAMP**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas: UNICAMP, 2002.
2. Mota, A. L. N. **Desenvolvimento de um reator fotoquímico aplicável no tratamento de efluentes fenólicos presentes na indústria do petróleo**. Dissertação apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: UFRN, 2005.

3. Naves, F. N. **Utilização de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes a base de resina fenólica, proveniente de indústria de tintas e derivados.** Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Lorena: USP, 2009.
4. Kisen, C. Y. **Avaliação do desempenho de um fotorreator para o estudo da degradação de resíduos contendo formol pelo processo foto-Fenton.** Trabalho de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: UFSCar, 2014.
5. D'Almeida, S. R. **Degradação de formaldeído em reator foto-Fenton.** Trabalho de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: UFSCar, 2015.
6. Güere, C. D. G. **Estudo de degradação do metil parabeno utilizando processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton.** Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo. São Carlos: UFSCar, 2014.
7. Frank, C. da S. **Concepção, construção e avaliação de fotorreatores catalisados na degradação de carga poluente e amoxicilina em efluente hospitalar.** Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química. Santa Maria: UFMS, 2008.