

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

APLICAÇÃO DE PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO PARA O
TRATAMENTO DO EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE PRODUTOS
SANEANTES

ADRIANE LYS DE SOUZA

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

APLICAÇÃO DE PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO PARA O
TRATAMENTO DO EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE PRODUTOS
SANEANTES

ADRIANE LYS DE SOUZA

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora:

Prof^ª.Dr^ª. Marla Azário Lansarin

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação: *Aplicação de processos avançados de oxidação para o tratamento do efluente de uma indústria de produtos saneantes*. Elaborada por Adriane Lys de Souza como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Comissão examinadora:

Prof.º Dr.º Fernando Henrique Borba

Prof.ª Dr.ª Liliana Amaral Féris

Prof.ª Dr.ª Tiele Caprioli Machado

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre comigo e guiar os meus passos.

Aos meus pais pelo incentivo, compreensão e amor incondicional.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Capes pelo apoio financeiro.

À minha orientadora prof^a. Dr^a. Marla Azário Lansarin, pelo apoio, incentivo, paciência e palavras de amizade.

Às colegas do LARET, Camila e Crissiê por todas as conversas, ensinamentos e por se tornarem especiais.

Às colegas de mestrado, Letícia, Maria, Vitória e Cristine por toda ajuda, amizade e por fazerem essa trajetória mais fácil.

Aos técnicos da Central Analítica, Eduardo, Tatiana e Bruna por todo apoio, paciência e pela colaboração neste trabalho.

À prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris pelo empréstimo do sistema de ozônio e a Cassandra pelo acompanhamento e auxílio nos experimentos.

Enfim, a todos, que de alguma forma colaboram para que eu atingisse este objetivo.

RESUMO

Os efluentes industriais são uma das grandes causas da contaminação ambiental, principalmente, dos meios aquosos. As indústrias de produtos saneantes utilizam grande quantidade de surfactantes os quais, conseqüentemente, estão presentes em seus efluentes. Mais especificamente, o Nonilfenol etoxilado (NPnEO) é motivo de preocupação, pois trata-se de um composto recalcitrante e tóxico, para o qual as técnicas de tratamento rotineiramente aplicadas não são eficazes.

O objetivo do presente trabalho foi identificar um Processo Avançado de Oxidação para ser aplicado ao tratamento de efluentes oriundos de indústrias de produtos saneantes. Foi utilizada a molécula de NPnEO como ponto de partida para o desenvolvimento de uma estratégia de remediação adequada. Os processos investigados foram a fotocatalise homogênea com H_2O_2/UVC , o O_3 sozinho ou combinado com H_2O_2 e/ou UVC e a fotocatalise heterogênea com TiO_2 e ZnO comerciais.

Inicialmente foram determinadas as condições mais adequadas para a realização de cada processo (concentração inicial do poluente, proporção molar poluente-peróxido, pH, temperatura e irradiação). Mesmo nas melhores condições, verificou-se que H_2O_2/UVC e O_3 , mesmo quando combinado com H_2O_2/UVC , não são capazes de degradar efetivamente o NPnEO, pois não houve redução da concentração total de carbono orgânico (TOC). Já com a fotocatalise heterogênea, usando TiO_2 , alcançou-se uma degradação de 62,1 %. Dentre os processos estudados, o mais indicado para a aplicação industrial foi o H_2O_2/UVC pela fácil aplicação e relativo baixo custo.

No que se refere ao efluente industrial, o processo de H_2O_2/UVC operando em bateladas foi capaz de diminuir 69,3 % do TOC em 10 minutos de reação. Realizou-se também uma ampliação de escala em um Reator Espiral operando de forma contínua. Nesse reator alcançou-se 30 % de degradação do efluente em 120 minutos de reação.

Por fim, procurou-se melhorar a eficiência do Reator Espiral com a inserção de H_2O_2 , em diferentes tempos. Esta nova estratégia permitiu alcançar 38,6 % de mineralização do efluente industrial. O processo de H_2O_2/UVC mostrou-se promissor para a aplicação ao tratamento de um efluente de indústria de produtos saneantes, pois possibilita o reuso do efluente em outras etapas do processo, proporcionando uma destinação adequada.

ABSTRACT

The industrial effluents are one of the biggest causes of environmental contamination, mainly the water medium. The industries of sanitizing products use big part of surfactants that are present in their effluents. More specifically, the nonylphenol ethoxylate (NPnEO) is the main reason of worry, as it is a toxic recalcitrant compound in which the techniques of daily treatment are not efficient.

The goal of this research was to identify an advanced oxidation process to be applied on the treatment of deriving effluents from industries of sanitizing products. The molecule of NPnEO was utilized as the starting point for the development of a suitable remedial strategy. The investigated processes were: the homogeneous photocatalysis with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, the O_3 by itself or combined with H_2O_2 and/or UVC and the heterogeneous photocatalysis with commercial TiO_2 e ZnO .

Initially, the most proper conditions for each process were determined (initial concentration of the polluting, molar ratio peroxide-polluting, pH, temperature and irradiation). Even in the best conditions, it was verified that $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ and O_3 , even when combined with $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, are not capable of degrading effectively the NPnEO, because there was no reduction of the total concentration of organic carbon (TOC). With the homogeneous photocatalysis, using TiO_2 .

About industrial effluents, the process of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ operating in batch was capable to decrease 69,3% of TOC in 10 minutes of reaction. An enlargement of scale was also made in a spiral reactor operating in a continuous form. In this reactor, 30% of degradation of the effluent was reached in a 120 minutes reaction.

Lastly, it was tried to improve the efficiency of the spiral reactor with the insertion of H_2O_2 in different times. This new strategy allowed to reach 38,7% of mineralization by the industrial effluent. The process of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ was promising for the application of the treatment of an effluent of industry of sanitizing products, since it made possible the reuse of the effluent in other phases of the process, providing a suitable destination.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. 1- Formação de micelas	17
Figura 1. 2- Molécula do NP9EO	18
Figura 1. 3- Estrutura molecular do Nonilfenol	20
Figura 1. 4- Concorrência para o receptor de ligação de estrogênio entre nonilfenol e 17 β -estradiol na célula, um dos mecanismos de ação do nonilfenol (A) e comparação de estruturas químicas de 17 β -estradiol e nonilfenol ramificado como sugerido por Warhurst (1995).....	21
Figura 1. 5- Mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador	27
Figura 1. 6- Formação de radicais orgânicos por adição eletrofílica.....	31
Figura 1. 7- Mecanismo de adição eletrofílica do radical hidroxila ao p-clorofenol	31
Figura 2. 1- Esquema do sistema fotocatalítico reações H ₂ O ₂ /UV	36
Figura 2. 2- Esquema do sistema do reator	39
Figura 2. 3- Fluxograma do sistema de ozônio utilizado	40
Figura 3. 1- Cromatograma da solução de NPnEO	44
Figura 3. 2- Curva de calibração para o NPnEO	45
Figura 3. 3- Redução da concentração de NPnEO em função do tempo para processos de: radiação UVC, H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ /UVC. Condições experimentais: pH = 5, [NPnEO] = 300 mg L ⁻¹ , T = 28 °C.....	46
Figura 3. 4- Cinética de pseudoprimeira ordem para a redução da concentração de NPnEO...	47
Figura 3. 5- Redução da concentração de Nonilfenol Etoxilado para diferentes períodos de tempo (10, 15, 30 e 60 min) em função da proporção molar C _{NPnEO} :H ₂ O ₂ para o processo H ₂ O ₂ /UVC (pH 5, temperatura 30°C, [NPnEO]: 300 mg L ⁻¹).....	48
Figura 3. 6- Redução da concentração de NPnEO e constante aparente de taxa de reação (k _{obs}) em função da proporção molar de C _{NPnEO} : H ₂ O ₂ para o processo H ₂ O ₂ /UVC. Condições experimentais: [NPnEO] = 100 mg L ⁻¹ , T = 28°C e pH = 5	49
Figura 3. 7- Redução da concentração de Nonilfenol Etoxilado e constante aparente de taxa de reação (k _{obs}) em função da concentração inicial de NPnEO para o processo H ₂ O ₂ /UVC. Condições experimentais: [NPnEO] = 300 mg L ⁻¹ , T = 28 °C e pH = 5	51

Figura 3. 8- Redução da concentração inicial de NPnEO e constante aparente de taxa de reação em função do pH inicial da solução para o processo H ₂ O ₂ /UVC. Condições experimentais: [NPnEO] = 200 mg L ⁻¹ , C _{NPnEO} :H ₂ O ₂ = 1:0,46, T = 28 °C	52
Figura 3. 9- Redução da concentração inicial de NPnEO em função do tempo de reação para diferentes valores de temperatura para o processo H ₂ O ₂ /UVC. Condições experimentais: [NPnEO] = 300 mg L ⁻¹ , C _{NPnEO} :H ₂ O ₂ = 1:0,46, pH = 5	53
Figura 3. 10- Redução da concentração de NPnEO em função do tempo de reação para radiação fornecida com 1 lâmpada (alturas 5 e 30 cm) e 2 lâmpadas (altura 5 cm) para o processo H ₂ O ₂ /UVC. Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L ⁻¹ , C _{NPnEO} : H ₂ O ₂ = 1:0,46, pH= 5.	54
Figura 3. 11- Fração mássica do composto NPnEO (C/C0) em função do tempo de reação para o processo H ₂ O ₂ /UVC. Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L ⁻¹ , C _{NPnEO} :H ₂ O ₂ = 1:0,46, pH= 5, T= 30 °C.	55
Figura 3. 12- Redução da concentração de NPnEO em função do tempo de reação pelo processo de ozônio. Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L ⁻¹ , T= 30 °C	56
Figura 3. 13- Redução da concentração de NPnEO em função do tempo de reação pelo processo de O ₃ -H ₂ O ₂ . Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L ⁻¹ , pH 11, T= 30 °C	57
Figura 3. 14- Redução da concentração de NPnEO em função do tempo de reação pelo processo de ozônio. Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L ⁻¹ , C _{NPnEO} : H ₂ O ₂ = 1:0,62, T= 30 °C	58
Figura 3. 15- Redução da concentração de NPnEO em função do tempo de reação pelo processo de ozônio. Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L ⁻¹ , pH 11, T= 30 °C	59
Figura 3. 16- Redução da concentração de NPnEO em função do tempo de reação pelo processo de ozônio e pelo processo H ₂ O ₂ -UVC. Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L ⁻¹ , pH 5, T= 30 °C, C _{NPnEO} : H ₂ O ₂ = 1:0,62	60
Figura 3. 17- Mineralização e redução do composto NPnEO em função do tempo de reação pelo processo de ozônio (O ₃ -H ₂ O ₂ -UVC). Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L ⁻¹ , pH 5, T= 30 °C, C _{NPnEO} : H ₂ O ₂ = 1:0,62	61
Figura 3. 18- Mineralização e redução do composto NPnEO em função do tempo de reação pelo processo de fotocatalise heterogênea com TiO ₂ . Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L ⁻¹ , pH 5, T= 30 °C	62
Figura 3. 19- Fração mássica do NPnEO (C/C0) em função do tempo de reação pela fotocatalise heterogênea com ZnO. Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L ⁻¹ , pH 5, T= 30 °C, [ZnO]= 0,55 g L ⁻¹	63

Figura 3. 20- Fração mássica do NPnEO (C/C0) em função do tempo de reação para os melhores resultados obtidos pelos POA's estudados. Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L ⁻¹ , T = 30 °C, pH = 5	63
Figura 3. 21- Antes (esquerda), depois (direita) da adição do antiespumante.....	64
Figura 3. 22- Mineralização do efluente saneante em função do tempo de reação pelo processo H ₂ O ₂ /UVC em diferentes proporções de C _{efluente} : H ₂ O ₂ . Condições experimentais: T= 30°C, pH 5, efluente bruto, 2 lâmpadas.....	65
Figura 3. 23- Redução da concentração de NPnEO do efluente saneante em função do tempo de reação pelo processo H ₂ O ₂ /UVC para diferentes proporções de C _{efluente} : H ₂ O ₂ . Condições experimentais: T= 30°C, pH 5, efluente bruto, 2 lâmpadas.	66
Figura 3. 24- Mineralização (TOC) do efluente saneante em função do tempo de reação pelo processo H ₂ O ₂ /UVC. Condições experimentais: T= 30°C, efluente bruto, 2 lâmpadas, C _{efluente} :H ₂ O ₂ = 1:6.....	67
Figura 3. 25- Aspecto visual de antes (esquerda) e depois (direita) do tratamento do efluente com H ₂ O ₂ /UVC.	68
Figura 3. 26- Redução da concentração de NPnEO (%) em função do tempo de reação no Reator Espiral pelo processo H ₂ O ₂ /UVC. Condições experimentais: pH 5, CNPnEO: H ₂ O ₂ = 1:0,62, T = 30 °C, [NPnEO]= 300 mg L ⁻¹	69
Figura 3. 27- Redução da concentração de NPnEO (%) em função do tempo de reação pelo processo H ₂ O ₂ /UVC no Reator Espiral. Condições experimentais: pH 5, [NPnEO] = 300 mg L ⁻¹ , T = 30 °C.....	70
Figura 3. 28- Fração mássica de carbono orgânico total (C/C0) em função do tempo de reação pra o processo H ₂ O ₂ /UVC. Condições experimentais: pH 7, C _{efluente} :H ₂ O ₂ = 1:6, 3 lâmpadas. .	71
Figura 3. 29- Comparação entre os diferentes métodos testados para análises de: DQO, Turbidez, TOC e Surfactante.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. 1- Critérios utilizados para considerar o NPnEO não seguro	19
Tabela 1. 2- Órgãos mundiais que consideram o NP e NPnEO substâncias que podem interromper a atividade endócrina	22
Tabela 1. 3- Potencial redox dos oxidantes	26
Tabela 1. 4- Divisão dos POA's	277
Tabela 1. 5- Vantagens e desvantagens do H ₂ O ₂	30
Tabela 2. 1- Lista dos reagentes utilizados.....	34
Tabela 2. 2- Lista dos equipamentos utilizados.....	34
Tabela 2. 3- Condições utilizadas nos ensaios de redução do NPnEO com H ₂ O ₂ /UV	37
Tabela 2. 4- Condições utilizadas nos ensaios de remediação do efluente com H ₂ O ₂ /UV	37
Tabela 2. 5- Condições utilizadas nos ensaios de redução de NPnEO com TiO ₂ e ZnO	38
Tabela 2. 6- Condições utilizadas nos ensaios de redução do NPnEO no espiral.....	39
Tabela 2. 7- Condições utilizadas nos ensaios com ozônio.....	41
Tabela 2. 8- Informações sobre a molécula de NPnEO.....	43
Tabela 3. 1- Reprodutibilidade dos ensaios.....	45
Tabela 3. 2- Caracterização do efluente bruto	65
Tabela 3. 3- Resultados obtidos das análises de parâmetros importantes para os diferentes POA's estudados	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APE's	Etoxilados de Alquilfenol
C _{NpNEO}	Carbono Orgânico Total de NPnEO
C _{efluente}	Carbono Orgânico Total de Efluente
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
NP	Nonilfenol
NPnEO	Nonilfenol Etoxilado
POA's	Processos Avançados de Oxidação
RPM	Rotações por Minuto
TOC	Carbono Orgânico Total
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV	Radiação Ultravioleta
Vis	Radiação Visível

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	14
CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
1. PRODUTOS SANEANTES DOMISSANITÁRIOS.....	16
2. SURFACTANTES.....	16
3. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	23
4. TRATAMENTO DE EFLUENTES SANEANTES DOMISSANITÁRIOS.....	24
5. PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO (POA's).....	25
5.1. Processos com ozônio.....	28
5.2. Processo H ₂ O ₂ /UV.....	29
CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
1. REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	34
2. PREPARO DA SOLUÇÃO DE NPnEO.....	35
3. ENSAIOS NO REATOR BATELADA.....	35
3.1. Experimentos com H ₂ O ₂ /UVC.....	35
3.2. Experimentos de redução do NPnEO com TiO ₂ e ZnO.....	38
4. ENSAIOS NO REATOR ESPIRAL.....	38
5. ENSAIOS COM OZÔNIO.....	40
6. ARMAZENAMENTO E PREPARO DAS AMOSTRAS.....	41
7. SISTEMA ANALÍTICO.....	41
7.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	41
7.2. Carbono Orgânico Total (TOC).....	41
8. ANÁLISE DO NPnEO NO EFLUENTE INDUSTRIAL.....	42
9. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE NA ₂ SO ₃ NECESSÁRIA PARA CESSAR AS REAÇÕES COM H ₂ O ₂	42
10. ENSAIOS DE REDUÇÃO DE ESPUMA.....	42
11. INFORMAÇÕES SOBRE A MOLÉCULA (NPnEO) UTILIZADA NOS ENSAIOS	43
CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
1. APLICAÇÃO DE PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO PARA A DEGRADAÇÃO DO NONILFENOL ETOXILADO (NPnEO).....	44
1.1. Ensaios preliminares.....	44

1.2. Parâmetros que afetam o processo H ₂ O ₂ /UVC aplicado ao NPnEO	47
1.3. Oxidação por ozônio aplicada ao NPnEO.....	55
1.4. Fotocatalise heterogênea	61
2. ENSAIOS DE MINERALIZAÇÃO DO EFLUENTE SANEANTE NO REATOR BATELADA.....	64
3. AMPLIAÇÃO DA ESCALA EM UM REATOR ESPIRAL	68
4. COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES MÉTODOS.....	71
5. SUGESTÃO PARA O TRATAMENTO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS SANEANTES	73

CAPITULO 4: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

.....	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
APÊNDICE A- INFORMAÇÕES ADICIONAIS SOBRE OS SURFACTANTES	85
APÊNDICE B: INFORMAÇÕES SOBRE A INDÚSTRIA FORNECEDORA DO EFLUENTE TRATADO NESTE TRABALHO.....	87
APÊNDICE C: ACTINOMETRIA.....	91
APÊNDICE D: DADOS EXPERIMENTAIS	94

INTRODUÇÃO

O setor de fabricação de produtos de limpeza (ou saneantes) merece atenção. No ano de 2017 o Brasil foi considerado o quarto maior produtor desse tipo de seguimento, ficando atrás apenas do Japão, dos Estados Unidos e da China. A Indústria Brasileira de Produtos de Higiene e Limpeza Doméstica e Profissional representa 10,2 % do PIB das Indústrias Químicas de Uso Final (sem incluir a petroquímica) (ABIPLA, 2017).

Essas indústrias utilizam, entre outros produtos, uma grande quantidade de surfactantes, os quais são empregados como matéria prima na fabricação de diversos produtos destinados à higienização, à desinfecção, à desinfestação e à desodorização (ANVISA, 2001). Mais especificadamente, o Nonilfenol Etoxilado (NPnEO) é um surfactante utilizado em grande quantidade no Brasil. Esse, apesar do seu importante papel no desenvolvimento de produtos de limpeza, é considerado um composto xenobiótico e recalcitrante que, quando não degradado completamente, gera subprodutos ainda mais tóxicos e relativamente hidrofóbicos, que são facilmente transportados em longas distancias nos corpos hídricos (RENNER, 1997).

Existem vários métodos convencionais disponíveis para o tratamento de efluentes contendo surfactantes, como por exemplo: o processo de coagulação-floculação, a precipitação, a adsorção e o tratamento biológico. No entanto, esses métodos não degradam os compostos recalcitrantes, apenas os transferem de fase. Uma alternativa para a efetiva degradação dos compostos recalcitrantes presentes em efluentes são os Processos Avançados de Oxidação (POA's).

Nos POA's, por meio de uma série de reações químicas, são geradas espécies reativas de oxigênio, principalmente o radical hidroxila (OH^{\bullet}). Esse é um poderoso agente oxidante, não seletivo, capaz de degradar a maioria dos compostos orgânicos para formas mais simples e, por vezes, mineraliza os poluentes para H_2O , CO_2 e íons inorgânicos.

Dentre os POA's, os processos de fotocatalise homogênea com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ e ozônio, aplicados juntos ou separadamente, podem configurar uma alternativa para o tratamento de efluentes em escala industrial, devido ao seu potencial para degradar completamente os poluentes, relativa facilidade de aplicação e baixo custo. Para moléculas com elevada recalcitrância, por vezes os processos de fotocatalise heterogênea são mais eficientes.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi identificar um Processo Avançado de Oxidação para ser aplicado especificamente ao tratamento de efluentes oriundos de indústrias de produtos saneantes. Para tanto foi necessário:

- i) determinar uma molécula alvo representativa do efluente a ser tratado;
- ii) estudar a influência das principais variáveis nos processos de H_2O_2/UV e ozônio usando a molécula alvo e verificar a degradação efetiva da molécula;
- iii) verificar a mineralização da molécula alvo com processos de fotocatalise heterogênea utilizando catalisadores comerciais;
- iv) aplicar os processos com melhores potenciais de degradação em um efluente industrial e verificar a influência das principais variáveis;
- v) ampliar a escala, usando um reator em espiral, e avaliar a eficiência de degradação e, por fim;
- vi) apresentar alternativas através dos processos estudados para o efluente da indústria de produtos saneante.

Esta dissertação está dividida em quatro capítulos. No capítulo 1 há uma breve introdução sobre produtos saneantes e uma revisão bibliográfica sobre os efluentes de industriais de produtos saneantes, os surfactantes, o Nonilfenol Etoxilado e os Processos Avançados de Oxidação.

No capítulo 2 são descritos os materiais, equipamentos e métodos empregados na realização do trabalho. No capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Além disso, no capítulo 4 são sintetizadas as conclusões obtidas e apresentadas algumas sugestões para a continuidade do trabalho. Por fim, no Apêndice A são apresentadas algumas informações complementares sobre os surfactantes e no Apêndice B informações sobre a indústria fornecedora do efluente usado para a realização deste trabalho.

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado uma breve introdução sobre produtos saneantes. Além disso, há uma revisão bibliográfica sobre os surfactantes, principalmente o NPnEO, os efluentes de indústrias de produtos saneantes e os Processos Avançados de Oxidação (POA's).

1. PRODUTOS SANEANTES DOMISSANITÁRIOS

Os produtos saneantes domissanitários são utilizados em grandes quantidades no mundo todo e são empregados com o intuito de possibilitar e facilitar a remoção de contaminantes em superfícies. A Agência Nacional de Vigilância (ANVISA) define esses produtos como substâncias ou preparações destinadas à:

higienização, desinfecção, desinfestação, desodorização, odorização, de ambientes domiciliares, coletivos e/ou públicos, para utilização por qualquer pessoa, para fins domésticos, para aplicação ou manipulação por pessoas ou entidades especializadas, para fins profissionais. (ANVISA, 2001).

Além disso, os produtos saneantes domissanitários são classificados de acordo com a razão do local, destino e/ou restrições de uso e finalidade de emprego. Assim, classificam-se as seguintes categorias de produtos: de uso domiciliar; de uso institucional; de uso profissional e os produtos restritos à hospitalares. Já quanto a finalidade de emprego classificam-se em produtos: para limpeza geral e afins; com ação antimicrobiana; biológicos a base de microorganismos e produtos desinfestantes (ANVISA, 2001).

Esses produtos possuem uma combinação das seguintes matérias primas: surfactantes, construtores, agentes antiredepositantes, enzimas, agentes antimicrobianos, amaciantes de tecidos, fragrâncias, abrilhantadores ópticos, conservantes, auxiliares de processamento, reguladores de espuma e inibidores de corrosão (KATAM e BHATTACHARYYA, 2017).

Os surfactantes receberam especial atenção no presente trabalho e, portanto, informações sobre estas espécies químicas passam a ser apresentadas. Alguns conceitos adicionais podem ser encontrados no Apêndice A.

2. SURFACTANTES

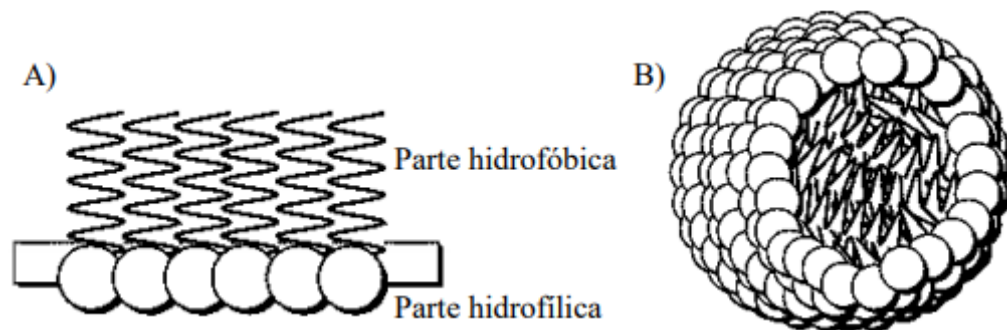
Os surfactantes, também chamados de tensoativos, têm sido empregados como uma das matérias primas principais na fabricação dos produtos saneantes domissanitários. São

moléculas que possuem propriedades de limpeza por atuarem modificando as propriedades interfaciais das substâncias líquidas (YING, 2006).

A molécula dos surfactantes apresenta uma parte com característica apolar ligada a uma outra com característica polar. A parte apolar geralmente tem origem em uma cadeia carbônica linear, ramificada ou com partes cíclicas contendo carbonos, que não formam polos de concentração de carga eletrostática. Já a parte polar é formada por átomos, que apresentam concentração de carga com formação de um polo negativo ou positivo. Essas cargas conferem aos surfactantes a propriedade de solubilidade em água (DALTIM, 2011).

Outra característica importante dos surfactantes é a capacidade de formar agregados chamados micelas, que são formadas através do movimento natural das moléculas. Suas partes apolares tendem a se agruparem, pois possuem afinidade entre si e não com o meio aquoso, conforme a Figura 1.1. Essa característica confere aos surfactantes a possível aplicação em diversos produtos industriais, que necessitem características de detergência, emulsificação, lubrificação, solubilização, capacidade molhante e dispersão de fases (DA SILVA, 2013; DALTIM, 2011).

Figura 1. 1- Formação de micelas



Adaptado de: DA SILVA, 2013.

Dentre os surfactantes mais utilizados nas indústrias brasileiras encontram-se o Nonilfenol (NP) e o Nonilfenol Etoxilado (NPnEO). Algumas informações sobre essas espécies químicas passam a ser apresentadas.

a) Nonilfenol Etoxilado (NPnEO)

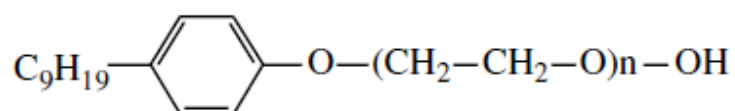
O Nonilfenol Etoxilado (NPnEO) é considerado um surfactante não iônico, que faz parte dos surfactantes Etoxilados de Alquinofenol (APEs). Desde que foi sintetizado pela primeira vez em 1940, o seu uso tem aumentado cada vez mais devido – principalmente - à sua relação

de custo-eficácia; além do alto desempenho em múltiplas aplicações como (WANG e FINGAS, 1993):

- detergentes;
- produtos de limpeza;
- desengraxantes;
- aparelhos de limpeza a seco;
- dispersantes de petróleo;
- emulsionantes;
- agentes molhantes;
- adesivos;
- pesticidas;
- cosméticos;
- formulações de processamento de papel e têxteis;
- avisadores de pré-lavagem;
- fluidos para trabalho de metais;
- produtos químicos para campos petrolíferos;
- tintas e revestimentos;
- agentes de controle de poeira;
- antioxidantes fosfatados para borracha e plásticos; e
- usos diversos, incluindo aditivos para óleo lubrificante.

Os NPnEO são produzidos a partir da reação de Nonilfenol (NP) com o Óxido de Etileno (EO) sob condições básicas e com a razão molar entre NP e EO determinando o seu grau de etoxilação (n). Esses graus de etoxilação variam de quatro moles (NP4EO) a 80 moles de etoxilatos (NP80EO), sendo que os com nove moles de etoxilados (NP9EO) (Figura 1.2) são os mais produzidos mundialmente (EPA, 2009).

Figura 1. 2- Molécula do NP9EO



De acordo com o programa “Design for Environment” (DfE) da EPA, o qual tem por objetivo desenvolver critérios para distinguir produtos químicos mais seguros nas classes de

componentes funcionais (surfactantes, solventes) para produtos de limpeza, o NPnEO é considerado um surfactante não seguro. Os critérios utilizados para a distinguir esses produtos são: a taxa de biodegradação aeróbia, os perfis de perigo dos produtos de degradação e o grau de toxicidade aquática do composto original e os seus subprodutos. Esses critérios permitem a atribuição de níveis de perigo para a persistência, por exemplo: risco alto, moderado ou baixo, permitindo assim diferenciar os surfactantes. Os surfactantes que atendem aos critérios são rotulados com DfE e representam os surfactantes mais seguros, de uso geral. A Tabela 1.1, a seguir, apresenta um resumo dos critérios utilizados para considerar o NPnEO não seguro.

Tabela 1. 1- Critérios utilizados para considerar o NPnEO não seguro

Critério	Avaliação realizada pela EPA
Persistência	MODERADO: com base em dados experimentais indicando que o NPnEO não passa nos ensaios de biodegradabilidade padrão. Seus subprodutos formados na biodegradação (nonilfenol e seus etoxilados) foram encontrados em lamas, sedimentos e podem persistir no meio ambiente.
Toxicidade aguda	ALTA: Com base em ensaios experimentais em peixes e daphnia.
Toxicidade crônica	MODERADO: Com base em ensaios experimentais em peixes e daphnia.
Toxicidade de degradação	MUITO ALTO: Com base em ensaios experimentais em peixes, daphnia e algas verdes.
Critérios DfE para o surfactante	NÃO PASSA: Com base em uma classificação de “Alto” para a toxicidade aquática aguda e “moderada” para a persistência e formação de produtos de biodegradação persistente que são mais tóxicos para os organismos aquáticos do que o composto original.

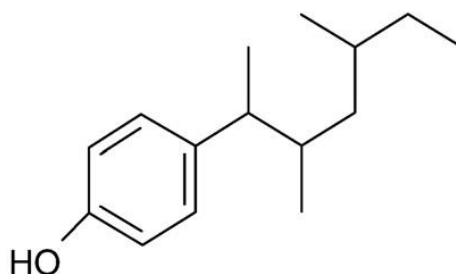
Fonte: Adaptado EPA (2009).

A principal preocupação do uso dos NPnEO é com relação a sua total degradação, pois, quando não são completamente degradados, os subprodutos gerados podem ser mais tóxicos e mais hidrofóbicos do que ele mesmo. Pode-se citar como exemplo o NP, matéria-prima principal do NPnEO (KIM, KORSHIN e VELICHENKO, 2005; RENNER, 1997).

b) Nonilfenol (NP)

O NP é um composto xenobótico recalcitrante que tende a se acumular em sedimentos e pode ser facilmente transportado por longas distâncias. Esse composto é formado por um anel de fenol e por uma cadeia de nove átomos de carbono na posição *para* (Figura 1.3). É considerado semi-volátil devido à sua pressão de vapor de $2,07 \cdot 10^{-2}$ Pa com tendência moderada de volatilizar. A sua constante de lei de Henry (H) é de $8,39 \cdot 10^{-1}$ Pa m³ mol⁻¹, suficientemente alta. Essas características sugerem que ao atingir a atmosfera o NP pode ser transportado para os ecossistemas aquáticos e terrestres (FRIES e PUTTMANN, 2004; DA SILVA, 2013).

Figura 1. 3- Estrutura molecular do Nonilfenol



Nos anos de 2000 e 2001, a produção anual desse surfactante chegou a 154200 toneladas nos Estados Unidos, 73500 toneladas na Europa, 16500 toneladas no Japão e 16 mil toneladas na China (HELCOM, 2002). A maior parte do NP é utilizado como matéria prima na produção de outros produtos químicos, com cerca de 60 % usado na fabricação dos NPnEO e o restante na para fabricação de derivados de NP (OSPAR, 2009).

A ocorrência de NP e NPnEO no ambiente aquático, bem como em organismos aquáticos e terrestres, fez com que aumentasse a preocupação do uso desses surfactantes. As primeiras evidências surgiram em 1984 quando Giger e seus colegas da Suíça estabeleceram que os subprodutos de degradação do NPnEO foram mais tóxicos para a vida aquática do que os seus precursores (GIGER, BRUNNER e SCHAFFNER, 1984). Os NPnEO degradam-se relativa e facilmente no meio ambiente para formar NPnEO de cadeia curta e NP, os quais são acumulados em lodos de esgoto e sedimentos, além de serem bioacumulativo em espécies aquáticas.

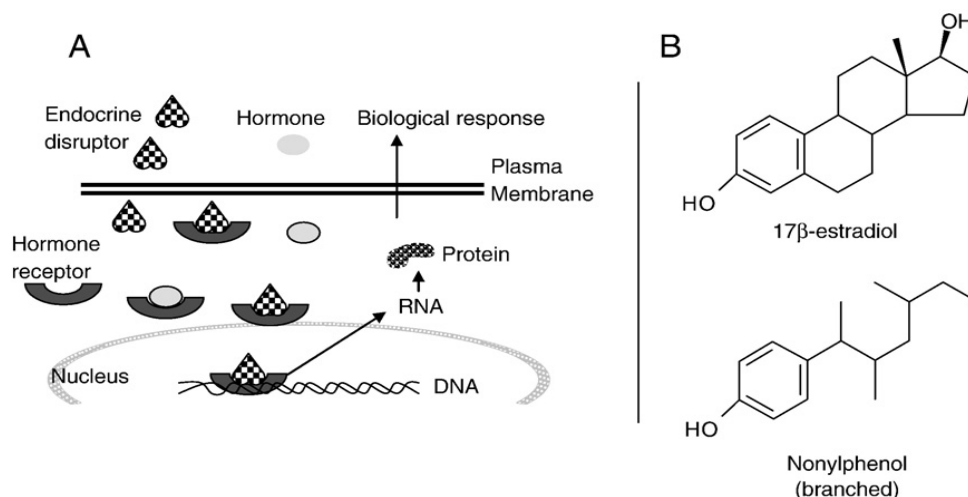
Na camada superficial de águas naturais, a concentração de NP pode diminuir devido à fotólise induzida pela luz solar, porém em sedimentos esse composto possui um tempo de meia vida estimado de mais de 60 anos. Concentrações de $0,7 \text{ ng L}^{-1}$ e $15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ foram encontradas

em águas de rios da Alemanha e Espanha (BESTER, THEOBALD e SCHRODER, 2001; PETROVIC *et al.*, 2003).

Outra atividade preocupante é a reciclagem de lodo de esgoto para terras agrícolas, já que maiores concentrações de NP são encontradas associadas com sedimentos ao invés de dissolvido na fase aquosa. Concentrações elevadas de NP foram identificadas em solos expostos a alta adição de lodo de esgoto (1,4-1,6 mg kg⁻¹). Uma vez que o NP chega ao solo, ele pode entrar em contato com o meio aquático (SOARES *et al.*, 2008).

O NP também pode causar desregulação endócrina, as quais provocam efeitos adversos para a saúde (LEE *et al.*, 2003; WARSHURST, 1995). O sistema endócrino consiste de várias glândulas em diferentes áreas do corpo, as quais produzem hormônios com diferentes funções. As moléculas desses hormônios geralmente são de curta duração no organismo devido aos mecanismos de depuração do metabolismo. Porém quando algum produto químico, que possui capacidade de interromper a atividade endócrina, está presente, esses mecanismos de depuração podem não ocorrer, levando à persistência e bioacumulação no corpo. Esses produtos químicos podem interagir com o sistema endócrino, alterando os padrões naturais de resposta e afetando os sistemas em determinados estágios do desenvolvimento sexual (BIRKETT e LETER, 2003).

Figura 1. 4- Concorrência para o receptor de ligação de estrogênio entre nonilfenol e 17β-estradiol na célula, um dos mecanismos de ação do nonilfenol (A) e comparação de estruturas químicas de 17β-estradiol e nonilfenol ramificado como sugerido por Warhurst (1995)



Fonte: WARSHURST, 1995

A primeira evidência de que o NP pode apresentar atividade estrogênica foi em 1991, quando pesquisadores descobriram acidentalmente que o NP empregado na fabricação dos tubos de ensaios utilizados em suas experiências era capaz de iniciar a proliferação em células tumorais de mama. O NP possui características semelhantes ao hormônio 17β-estradiol,

podendo competir pelo sítio de ligação do receptor do estrogênio devido à essa semelhança na estrutura (Figura 1.4). Porém, nem todos os isômeros do NP são capazes de induzir a atividade estrogênica. Para isso acontecer o grupo fenólico-OH deve estar na posição *para* na cadeia lateral alifática ramificada (SOARES, *et al.*, 2008; WARSHURST, 1995).

Os efeitos causados pelos desreguladores endócrinos são diversos e podem incluir: anomalias no sistema reprodutivo de animais (peixes, pássaros e répteis); indução da síntese de vitelogenina no plasma de peixes; redução na produção de espermatozoides nos seres humanos e aumento da incidência de alguns tipos de câncer (BILA e DEZOTTI, 2007). Devido à essas características e efeitos adversos o NP e o NPnEO são considerados, por diversos órgãos ambientais do mundo (Tabela 1.2), substâncias químicas que possuem capacidade de interromper a atividade endócrina.

Tabela 1. 2- Órgãos mundiais que consideram o NP e NPnEO substâncias que podem interromper a atividade endócrina

Composto	UKEA*	USEPA**	OSPAR***	JEA****	WWF*****
NPnEO	X		X		
NP	X	X	X	X	X

* UKEA - Agência de Meio Ambiente do Reino Unido

** USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

*** OSPAR - Comissão de Oslo e Paris

****JEA – Agência de Meio Ambiente do Japão

*****WWF – Fundação Mundial de Animais Silvestres

Fonte: BIRKETT e LESTER, 2003.

O NP e o NPnEO também aparecem na lista de substâncias perigosas prioritárias na Diretiva 2000/60/CE (DA SILVA, 2013). Para compor essa lista, o composto deve ser considerado tóxico com as seguintes características:

- ter, ou poder ter, um efeito prejudicial imediato ou a longo prazo no meio ambiente;
- constituir, ou que possa constituir, um perigo para o meio ambiente em que a vida humana depende; ou
- constituir, ou que possa constituir, um perigo para a vida humana ou saúde.

Em virtude desses fatos, muitos países europeus buscaram e buscam medidas para minimizar o uso do NP e de NPnEO. Além disso, na literatura algumas pesquisas vem sendo realizadas com o propósito de degradar esses compostos por diversos processos, tais como: eletroquímicos e ozônio (KIM, KORSHIN e VELICHENKO, 2005); fotocatalise heterogênea (WANG *et al.*, 2018; ASHAR *et al.*, 2016; DZINUN *et al.*, 2016; DA SILVA, 2016); H₂O₂/UV (IQBAL e BHATTI, 2015); fotoquímicos (PENG, WANG e ZHANG, 2016) e; fotoeletroquímicos (DA SILVA, 2013).

3. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

As características poluentes do efluente saneante demandam legislações ambientais, as quais estabelecem padrões de lançamento em corpos hídricos receptores. Cabe mencionar a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, sendo revogada posteriormente pela Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011.

No estado do Rio Grande do Sul, as principais legislações referentes ao lançamento de efluentes são: (i) do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) nº 128 de 24 de novembro de 2006, que dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lançam seus efluentes em águas superficiais; (ii) CONSEMA nº 129 de 24 de novembro de 2006, a qual dispõe sobre a definição de critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais; (iii) a mais recente, a CONSEMA 355 de 19 de julho de 2017 foi estabelecida com intuito de revisar as legislações CONSEMA 128 e CONSEMA 129, acrescentando alguns padrões de lançamentos para descarga de efluentes industriais. A CONSEMA 355 dispõe também sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradores que lançam seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

Quanto ao NPnEO e o NP, no Brasil atualmente não existe nenhuma regulamentação sobre padrões de descarte nos corpos hídricos. Porém em muitos outros países, devido à alta toxicidade, já foram estabelecidos limites por legislações específicas para esses compostos. A agência reguladora da Dinamarca introduziu um padrão de qualidade ambiental para o NPnEO e o NP de 1 pg L⁻¹. Esse padrão foi estabelecido com base em um estudo para o Conselho de Ministros Nórdico, o qual indicou que NPnEO e NP são comumente encontrados em lamas de

esgoto, rios e sedimentos de rios. O estudo também observou que concentrações de até 1,6 miligramas por quilograma foram encontradas em peixes. O valor de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ foi estabelecido em um nível de efeito não observado em *Daphnias* (RENNER, 1997).

Atualmente a EPA recomenda que para manter a qualidade do ambiente as concentrações de NP em água doce devem estar abaixo de $6,6 \mu\text{g L}^{-1}$ e em água salgada abaixo de $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$.

A legislação internacional mais restritiva adotada para o NP e o NPnEO em águas superficiais é de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ no Canadá (CANADÁ, 2002).

4. TRATAMENTO DE EFLUENTES SANEANTES DOMISSANITÁRIOS

A água que vai para a Estação de Tratamento de Efluente (ETE) das indústrias de produtos saneantes geralmente possui origem em diversas etapas do processo produtivo. Essas etapas abrangem limpeza dos reatores e drenagem das canalizações, lavagens de pisos, incorporação direta na produção e utilização no abastecimento em pias e sanitários (PERES, 2005).

As indústrias de produtos saneantes, em sua maioria, não costumam tratar os efluentes isolados de acordo com suas características. Dessa forma, toda a água remanescente utilizada é misturada e canalizada para a E.T.E. Esses efluentes apresentam valores altos de Carbono Orgânico Total (TOC), de Demanda Química de Oxigênio (DQO), alta turbidez e coloração; além de apresentarem compostos recalcitrantes ou refratários, que são de difícil degradação. A escolha do tratamento dependerá da área disponível, da viabilidade econômica, dos insumos necessários e das adequações às legislações ambientais pertinentes.

Em geral, essas indústrias utilizam processos menos complexos de tratamento dos efluentes. Os processos físico-químico de floculação-coagulação são os mais utilizados e caracterizam-se pela remoção ou conversão de poluentes, através da adição de produtos químicos. Removem não só sólidos em suspensão e coloidais, mas também metais pesados e nutrientes, através da transferência de fase. De acordo com Cavalcanti (2009), para que os processos de tratamento físico-químicos se iniciem são necessárias quatro fases sequenciais: (i) neutralização - eliminação das cargas eletrostáticas superficiais responsáveis pela repulsão entre as partículas carregadas eletricamente, principalmente devido aos íons hidroxilas; (ii) coagulação - aglutinação de partículas coloidais em suspensão pela adição de um coagulante químico, o qual fornece carga iônica oposta à das partículas coloidais; (iii) floculação - agitação relativamente lenta para que ocorram choques entre as impurezas, as quais se aglomeram formando partículas maiores denominados flocos; e (iv) sedimentação e flotação - na sedimentação as partículas

suspensas apresentam movimento descendente em meio líquido de menor massa específica, devido à força gravitacional. Já na flotação ocorre a introdução de bolhas de ar que aderem à superfície das partículas, aumentando seu empuxo e causando ascensão das mesmas.

Embora esses processos possuam a vantagem de reduzir o volume do efluente, baseiam-se somente na transferência de fase do contaminante, sem que haja a sua mineralização. Sendo assim, o efluente resulta em duas fases: uma geralmente atendendo aos limites de lançamento estabelecido pelas legislações e outra contendo todo resíduo contaminado concentrado. Esse resíduo concentrado deve ser tratado por outro processo ou destinado às empresas terceirizadas que fazem o tratamento e/ou disposição do mesmo, o que ocasiona custos as empresas geradoras.

Destruir o composto é muito mais interessante do que simplesmente transferi-lo de fase. Sendo assim, torna-se atrativa a utilização de Processos Avançados de Oxidação (POA's). Na literatura existem poucos trabalhos referentes a efluentes de indústrias de produtos saneantes. Pinheiro (2014) avaliou a aplicação dos processos de ozonização convencional e catalítica para este tipo de efluente e obteve 7,5 e 60 % de redução de DQO e cor, respectivamente.

5. PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO (POA's)

Os primeiros trabalhos com agentes oxidantes foram realizados por De Meritens em 1886, o qual utilizou ozônio como desinfetante para o tratamento e desinfecção de águas. Mais tarde, em 1972, Fujisjima e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão com TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio. Porém, somente em 1973, durante o Simpósio Internacional em Ozônio para o Tratamento de Águas e Efluentes, foi utilizado o termo “Tecnologias de Oxidação Avançada” (GÁLVEZ *et al.*, 2001)

Os Processos Avançados de Oxidação (POA's) são processos capazes de degradar inúmeros compostos, através de reações químicas envolvendo espécies oxidantes, e caracterizam-se pela capacidade de transformar a maioria dos contaminantes em CO_2 , H_2O e em ânions inorgânico.

As principais vantagens desses processos em relação aos convencionais são: (i) podem mineralizar o poluente e não somente transferem-no de fase; (ii) é muito usado para degradar compostos refratários, ou transformá-los em compostos biodegradáveis; (iii) pode ser usado com outros processos (pré e pós tratamento); (iv) tem alto poder oxidante, com cinética de reação elevada; (v) geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada; (vi) em alguns casos, consome menos energia, acarretando menor custo; e (vii) possibilita tratamento

in situ. Quanto às desvantagens pode-se citar: o possível alto consumo energético, a necessidade de um grande tempo de retenção e a formação de subprodutos de reação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A principal espécie transitória oxidante desse processo é o radical hidroxila (OH^{\bullet}), o qual é não seletivo e pode degradar inúmeros compostos; reagindo 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que o ozônio, assim perdendo apenas para o flúor que possui potencial redox maior, como mostra a Tabela 1.3 (MALATO *et al.*, 2002).

Tabela 1. 3- Potencial redox dos oxidantes

Espécie	Potencial Redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: MALATO *et al.*, 2002

O OH^{\bullet} pode ser gerado por meio de reações envolvendo oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio, por meio de semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2) ou através da irradiação ultravioleta (UV). Além disso, maior geração de OH^{\bullet} pode ser obtida por meio de combinações entre os oxidantes ou associados com irradiação ultravioleta. Em geral, esses processos são divididos em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos, conforme Tabela 1.4.

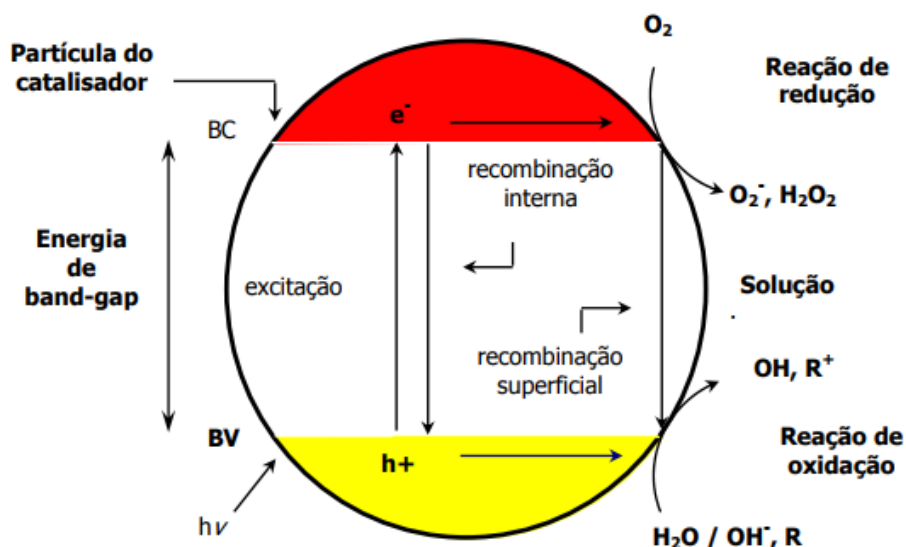
O mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do OH^{\bullet} , outras espécies derivadas do oxigênio como o O_2^{2-} , HO_2 são formadas e também podem ser responsáveis pela degradação dos contaminantes (NOGUEIRA, ALBERICI e JARDIM, 1997).

Tabela 1. 4- Divisão dos POA's

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /O ₃	UV/TiO ₂	Eletro-Fenton
UV/O ₃	O ₃ /OH ⁻	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	Fe
foto-Fenton	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Fotoeletrocatalise	ZnO
Feixe de elétrons			

Fonte: MORAIS (2005)

Os sistemas heterogêneos são caracterizados pela presença de catalisadores, geralmente um semicondutor. A geração de produtos necessários da oxidação se dá através da formação do par elétron-lacuna. O mecanismo baseia-se na irradiação do catalisador com fótons de energia igual ou superior a sua energia de band gap. A absorção desses fótons induz a migração de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando o par elétron-lacuna, o qual sofre subsequentes reações com as espécies presentes, gerando os produtos necessários da oxidação (HERRMANN, 1999; CHATTERJEE e DASDUPTA, 2005). Esse mecanismo pode ser observado na Figura 1.5, a seguir.

Figura 1. 5- Mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador

Fonte: Adaptado de SURI *et al.* (1993) *apud* TEIXEIRA e JARDIM (2004).

Já os sistemas homogêneos são caracterizados por não possuírem catalisadores na forma sólida, ou seja, a geração de radicais se processa em uma única fase. A degradação pode ocorrer por dois mecanismos: a fotólise direta e a geração do OH[•]. Na fotólise direta, a luz é a única fonte utilizada para mineralização do contaminante. Em comparação com processos

envolvendo o OH^\bullet , esse tem geralmente menor eficiência. A geração do OH^\bullet pode ser realizada pela presença de oxidantes fortes, como o H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação UV, ou ainda, com feixe de elétrons, de plasma ou de ultrassom.

A escolha entre o sistema homogêneo e o heterogêneo deve ser realizada de acordo, principalmente, com o poluente a ser degradado e os custos do processo. Os sistemas heterogêneos geralmente costumam apresentar melhores degradações, porém apresentam custo mais elevado, dificultando a implementação na indústria. Além disso os catalisadores empregados nos sistemas heterogêneos precisam ser recuperados ou removidos após o tratamento. Em termos industriais, os sistemas homogêneos podem vir a tornarem-se mais atrativos devido ao relativo fácil manuseio, aos menores custos e, via de regra, não necessitam de processo adicional.

5.1. Processos com ozônio

O ozônio possui um elevado potencial de redução (2,07 V) com capacidade de degradar diversos compostos. O pH do meio é um fator importante nas reações com esse oxidante, pois em meio básico o ozônio decompõe-se formando radicais hidroxilas, os quais possuem potencial de redução ainda mais elevado (2,80 V). Desse modo, a degradação dos poluentes pode ocorrer por duas principais vias: via ozônio molecular, caracterizada por pH ácido e chamada ozonólise; ou via radical hidroxila com pH do meio predominantemente básico e chamado de POA (FERREIRA, 2008; BELTRAN *et al.*, 2009).

A combinação do ozônio com outros oxidantes tem sido utilizada para aumentar a eficiência de mineração desse processo. Assim, os processos de ozônio combinado com luz ultravioleta (O_3/UV), com peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) ou combinação destes ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), além de combinado com ultrassom ($\text{O}_3/\text{ultrassom}$) e com catalisadores ($\text{O}_3/\text{Catalisador}$) têm sido estudados (WITTE *et al.*, 2009; SOUZA, 2016; AGUINACO *et al.*, 2012; BESSEGATO *et al.*, 2016; XIAO, XIE e CAO, 2015; BOURGIN *et al.*, 2017; ORGE, FARIA e PEREIRA, 2017; WANG *et al.*, 2018).

Em termos industriais os processos $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ podem ser atrativos por se tratarem-se de processos homogêneos, os quais possuem elevado potencial de mineralização dos poluentes. No sistema de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, maiores quantidades de radicais hidroxilas são gerados quando comparado ao O_3 atuando sozinho. O H_2O_2 interage com o ozônio para formação do radical hidroxila, conforme a equação 1.1. (ESPLUGAS *et al.*, 2007).



Na presença de radiação UV, a eficiência do sistema também pode aumentar, pois o poder oxidante do ozônio torna-se maior, possibilitando uma geração de maiores quantidades de radicais hidroxilas. Primeiro ocorre a indução através da fotólise do ozônio para H_2O_2 (equação 1.2) que reage com a radiação UV (equação 1.3), a fim de gerar radicais hidroxila e peroxila.



A escolha da melhor combinação deve ser realizada de acordo com o poluente a ser degradado, além dos custos envolvidos no processo. O estudo das variáveis que podem vir a influenciar na melhoria do processo também é um fator importante, principalmente do ponto de vista econômico. Dessa forma, torna-se imprescindível realizar testes em escala laboratorial.

5.2. Processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

O H_2O_2 e a irradiação UV, quando utilizados separados, não apresentam elevada eficiência para degradar compostos orgânicos, porém ao ser combinados fornecem resultados promissores no tratamento de efluentes (ANDREOZZI *et al.*, 2000; SOUZA, 2011). Isso ocorre devido à quantidade maior de radicais hidroxilas produzidos pela fotólise do H_2O_2 e às reações de propagação. A fotólise do H_2O_2 com UV resulta na quebra da molécula em radicais hidroxilas com um rendimento de dois OH^\bullet para cada molécula de H_2O_2 (equação 1.4). Essa produção de radicais hidroxilas envolve a cisão homolítica de uma molécula de H_2O_2 , sendo envolvida pela quebra de uma ligação sigma de elevada energia ($48,5 \text{ kcal mol}^{-1}$). A energia necessária para a quebra corresponde a radiação ultravioleta com comprimento de onda de 254 nm (HUANG, DONG e TANG *et al.*, 1993).



Esse processo apresenta algumas vantagens interessantes para aplicação em escala industrial, como por exemplo, a fácil operação e a solubidade do H_2O_2 em água. Outras vantagens e também desvantagens são apresentadas na Tabela 1.5.

Tabela 1. 5- Vantagens e desvantagens do H₂O₂

Vantagens	Desvantagens
Livres de formação de lodos e outros resíduos.	A baixa absorção molar do peróxido de hidrogênio, para o comprimento de onda de 254nm, compromete a velocidade de formação dos radicais hidroxilas.
Pode reduzir os contaminantes em CO ₂ , H ₂ O e ânions inorgânicos.	Limitado por carbonatos e bicarbonatos por reações químicas laterais
Fácil biodegradação de compostos oxigenados de baixo peso molecular.	Custo do processo
Fácil controle da velocidade da reação com adição de irradiação UV	O H ₂ O ₂ pode funcionar como “capturador de radicais hidroxilas”.
O H ₂ O ₂ é solúvel em água	Taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxilas
Geração de dois radicais OH por molécula de H ₂ O ₂ fotolisada	
Inexistência de problemas de transferência de massa	
Disponibilidade comercial do oxidante	
Procedimento e operações simples	

Fonte: adaptado HASSEMER (2006); FIOREZZE (2013).

As reações que ocorrem normalmente envolvendo os compostos orgânicos são diferentes e podem ocorrer por três rotas distintas:

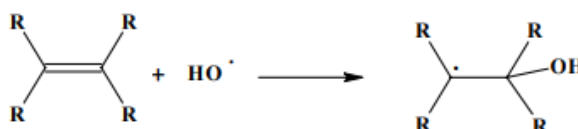
- (i) **abstração de hidrogênio:** os radicais hidroxilas formados oxidam os compostos orgânicos da seguinte forma: (i) o radical hidroxila abstrai um hidrogênio de uma ligação (RH), fazendo com que o composto (RH) torne-se um radical (equação 1.5) e, posteriormente, (ii) o radical formado reage com o oxigênio dissolvido para formar o radical orgânico peroxil (RHO₂•) (equação 1.6), o qual através de uma série sucessiva de reações de oxidação térmica pode ser degradado à CO₂, à água e aos sais inorgânicos (BRITO e SILVA, 2012; LEGRINE, OLIVEIROS e BRAUN, 1993; NOGUEIRA *et al.*, 2007).



- (ii) **adição eletrofílica:** os radicais hidroxilas formam radicais orgânicos através da adição eletrofílica em sistemas orgânicos que contenham ligações de natureza π

(Figura 1.6). Isso ocorre geralmente em hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (NOGUEIRA *et al.*, 2007; LEGRINE, OLIVEIROS e BRAUN, 1993).

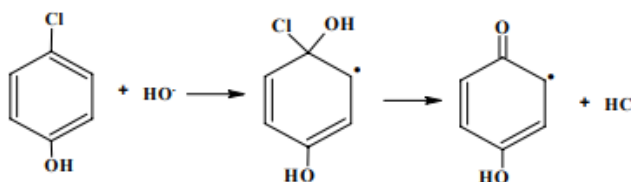
Figura 1. 6- Formação de radicais orgânicos por adição eletrofílica



Fonte: LEGRINE, OLIVEIROS e BRAUN, 1993.

Esse processo ocorre na rápida descloração de fenóis clorados, gerando íons cloreto. Um exemplo seria a adição eletrofílica do radical hidroxila ao p-clorofenol, ocorrendo uma subsequente fragmentação para o intermediário clorohidrol, como pode-se observar a seguir (Figura 1.7):

Figura 1. 7- Mecanismo de adição eletrofílica do radical hidroxila ao p-clorofenol



Fonte: LEGRINE, OLIVEIROS e BRAUN, 1993.

- (iii) **reações de transferência de elétrons:** reações de transferência de elétrons ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas. Um exemplo seria a redução de radicais hidroxilas para ânions hidróxidos por substratos orgânicos (equação 1.7).



Algumas variáveis podem vir a influenciar na eficiência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e, portanto, devem ser monitoradas. São elas: dosagem do oxidante, pH, radiação UV, concentração do poluente e temperatura. Essas variáveis são descritas nos itens abaixo:

- (a) **dosagem do oxidante:** A dosagem de H_2O_2 é uma das principais variáveis que deve ser monitorada. A eficiência do tratamento aumenta à medida que a dosagem aumenta até certo ponto. Se o H_2O_2 estiver em excesso, algumas reações paralelas podem surgir

fazendo com que o processo seja limitado (LOCH, 2013). Os radicais hidroxilas formados (equação 1.8) podem reagir tanto com o poluente (equação 1.9) como com o H_2O_2 em excesso (equação 1.10). Ocorre que a reação 1.9 gera radicais (OH_2^\bullet) que apresentam menor potencial oxidante. Além disso, o H_2O_2 em excesso pode auto decompor-se em O_2 e H_2O , limitando a formação de OH^\bullet (BEDOUI *et al.*, 2011).



- (b) pH do meio reacional:** O pH do meio é uma variável que também deve ser monitorada. Estudos anteriores (GHAFOORI *et al.*, 2012) demonstram que pH próximo ao neutro são considerados ideais para as reações de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Isso deve-se, principalmente, ao fato de que em pH ácido a dissociação do H_2O_2 é prejudicada (equação 1.11), já em pH básico reações paralelas prejudiciais ao processo são favorecidas, consumindo os radicais hidroxilas formados ou reagindo com o H_2O_2 (equação 1.12 e 1.13).



Alguns autores (LOCH, 2013; ANDREOZZI *et al.*, 2000) consideram que o pH alcalino é o mais eficiente nos processos com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Segundo eles, quando o pH está na faixa de pH entre 11 e 12 a taxa de decomposição do H_2O_2 em H_2O e O_2 é máxima. Isso pode ser atribuído a formação do ânion HO_2^- , o qual apresenta maior coeficiente molar no comprimento de onda de 254 nm e também atua como agente oxidante.

- (c) radiação UV:** A radiação UV em conjunto com oxidantes gera maior quantidade de radicais hidroxilas. Para que isso aconteça depende, em parte, dos comprimentos de onda emitido pela radiação UV (LOCH, 2013). Apesar do comprimento de onda de 253,7 nm ser comumente utilizado nas reações, para uma maior eficiência do processo são indicadas lâmpadas de média pressão, as quais atuam em uma faixa de comprimento de onda entre 200-300 nm, cobrindo a máxima absorbância do H_2O_2 em 220 nm. Além

disso, lâmpadas de xenônio podem favorecer a produção de radicais OH^\cdot já que possuem uma emissão intensa na absorvidade do H_2O_2 (SOUZA, 2011).

- (d) **concentração do contaminante:** A concentração do contaminante também pode interferir na eficiência do processo. O aumento da concentração faz com que a solução torne-se menos permeável à passagem de radiação. Dessa forma, menores quantidades de radiação são absorvidas pelo H_2O_2 e, em consequência, menores quantidades de radicais hidroxilas serão gerados, afetando negativamente o processo (XU *et al.*, 2009 e GHAFORI *et al.*, 2012). Para concentrações mais altas, é necessário maior potência da lâmpada UV e maior dosagem de oxidante e/ou tempo de retenção maior.
- (e) **temperatura:** A geração de radicais hidroxilas e a fotólise do H_2O_2 , na maioria dos casos, não são dependentes da temperatura. Porém, um aumento da eficiência pode ocorrer devido à um aumento da energia de ativação do composto, fazendo com que a taxa de reação de oxidação tenha um aumento (LOCH, 2013).

CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e as metodologias que foram utilizados no presente trabalho.

1. REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

A Tabela 2.1 apresenta informações sobre os reagentes utilizados e a Tabela 2.2 apresenta uma listagem dos principais equipamentos empregados durante a realização dos ensaios.

Tabela 2. 1- Lista dos reagentes utilizados

Material	Pureza	Estado Físico	Marca
Nonilfenol Etoxilado (NPnEO)	>99 %	Líquido	Ultranex NP 9,5
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	35 %	Líquido	Anidrol
Sulfito de Sódio (Na ₂ SO ₃)	96 %	Sólido	Nuclear
Ácido Clorídrico (HCl)	37 %	Líquido	Neon
Antiespumante comercial	-	Líquido	Mekal
TiO ₂	-	Sólido	Evonik (P25)
ZnO	-	Sólido	Merck
Oxigênio (O ₂)	>99 %	Gás	White Martins

Tabela 2. 2- Lista dos equipamentos utilizados

Equipamento	Informações	Utilização
pHmetro	Digimed (DM-22)	Medidas de pH
Agitador magnético	Fisatom	Preparo das soluções e reações
Banho termostático	Thermo Scientific, modelo Haake DC30 W46, 40 L	Controle da temperatura de reação
Centrífuga	Solab SL-700	Centrifugação das amostras
Balança analítica	MARTE®, Modelo AY220	Pesagem dos reagentes
Rotâmetro	CONAUT, Mod. 440	Controle da vazão de reação (reator espiral)

Bomba centrífuga	Visograf, 37 W 30 L min ⁻¹	Transporte das soluções (reator espiral)
Ozônizador	Ozonium Systems	Geração de ozônio (reações com ozônio)
Cilindro de Oxigênio	White Martins	Geração de ozônio (reações com ozônio)
HPLC	Agilent 1200 Infinity	Análises de NPnEO
Analizador de TOC	Shimazu TOC-VCSH	Análises de H ₂ O ₂ residual
Radiômetro	KIMO Instruments- SL100	Ajuste da radiação nas reações com TiO ₂ e ZnO

2. PREPARO DA SOLUÇÃO DE NPnEO

Para o preparo da solução de NPnEO usada nos ensaios foi utilizada uma solução pura (> 99 %) de NPnEO. A solução concentrada foi diluída em uma balão de 500 mL com água destilada pra alcançar uma concentração de 10⁴ mg L⁻¹. Essa solução foi mantida sob agitação magnética por cerca de 24 h. Para todos os ensaios, a solução de 10⁴ mg L⁻¹ foi utilizada e diluída a fim de obter as concentrações pretendidas de NPnEO.

3. ENSAIOS NO REATOR BATELADA

No reator batelada foram realizadas as reações de degradação do NPnEO com H₂O₂/UV, reações de remediação do efluente com H₂O₂/UV e degradação do NPnEO com TiO₂ e ZnO.

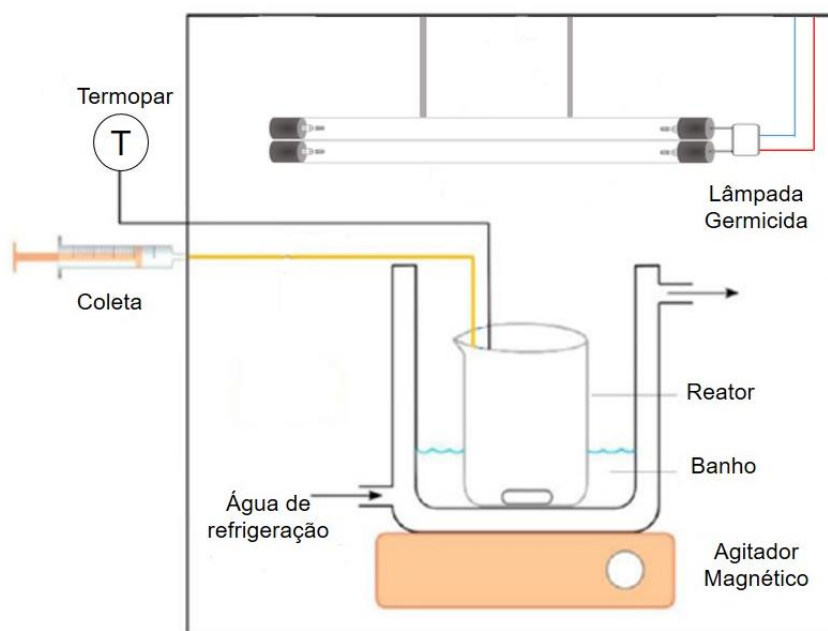
3.1. Experimentos com H₂O₂/UVC

a) Sistema fotocatalítico das reações com H₂O₂/UV

Para a realização dos experimentos foi utilizado um fotorreator de escala laboratorial, apresentado na Figura 2.1. O sistema fotocatalítico consiste em uma caixa com revestimento interno de papel alumínio, cuja finalidade é evitar perdas de radiação para o exterior. A fonte de irradiação utilizada foi lâmpadas germicida de 254nm (Phillips, 36 W), instalada na parte superior. A luz artificial foi focada no reator, de 600 mL, provido de troca térmica por camisa.

Para garantir uma boa homogeneização da solução durante os experimentos, foi utilizado um agitador magnético. As amostras eram coletadas em tempos determinados, por meio de um sistema seringa-cateter. O volume reacional utilizado foi de 600 mL e as alíquotas coletadas foram de 10 mL cada uma.

Figura 2. 1- Esquema do sistema fotocatalítico reações H_2O_2/UV



b) Experimentos de redução do NPnEO com H_2O_2/UV

As principais condições dos ensaios de redução do NPnEO com H_2O_2/UV estão descritas na Tabela 2.3. Primeiramente, para realização dos experimentos, o reator (contendo 600 mL de solução de nonilfenol etoxilado e posicionado dentro da caixa (sob agitação magnética) era coberto com papel alumínio até a estabilização da lâmpada (10 min). Na sequência, o peróxido de hidrogênio, nas concentrações estabelecidas, era adicionado à solução e, simultaneamente, o papel alumínio era retirado para dar início às reações. Alíquotas de 10 mL foram retiradas em tempos de 0, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos. As amostras eram armazenadas em Falcon contendo N_2SO_3 (4:1, em proporção molar $H_2O_2:N_2SO_3$), de modo a cessar as reações com H_2O_2 . Por fim, as amostras eram filtradas usando-se membranas (NC 13 mm, 0,22 μ) e armazenadas em *vials* para análises em HPLC.

Tabela 2. 3- Condições utilizadas nos ensaios de redução do NPnEO com H₂O₂/UV

Volume reacional	600 mL
Temperatura	30 °C
Lâmpadas	Variação (1-3)
pH	Variação (4-7)
Proporção Carbono: H ₂ O ₂	Variação
Proporção Na ₂ SO ₃ : H ₂ O ₂	1:4 (molar)

c) Experimentos de remediação do efluente com H₂O₂/UV

Os experimentos de remediação do efluente com H₂O₂/UV foram realizados em conjunto com o Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) da aluna Jéssica Theisen. O procedimento experimental foi similar ao utilizado para a redução do NP9,5EO e as principais condições utilizadas nos ensaios estão descritas na Tabela 2.4. Um béquer contendo 300 mL de efluente e antiespumante (relação antiespumante: efluente 1:533 v/v), foi colocado dentro da caixa sob agitação magnética e controle da temperatura. O reator era coberto com papel alumínio até estabilização da lâmpada (10 min). Na sequência, o peróxido de hidrogênio, nas concentrações estabelecidas, era adicionado à solução e, simultaneamente, o papel alumínio era retirado para dar início às reações. Alíquotas foram retiradas em tempos de 0, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos. As amostras eram armazenadas em Falcon contendo Na₂SO₃ (4:1, em proporção molar H₂O₂:Na₂SO₃), de modo a cessar as reações com H₂O₂. Por fim, as amostras eram filtradas usando-se membranas (NC 13 mm, 0,22 μ) e armazenadas para análises em HPLC e TOC.

Tabela 2. 4- Condições utilizadas nos ensaios de remediação do efluente com H₂O₂/UV

Volume reacional	300 mL
pH	Variação (3-7)
Lâmpadas	2
Temperatura	30 °C
Proporção Carbono: H ₂ O ₂	Variação (1:0,4; 1:1; 1:2; 1:3; 1:6; 1:8 (molar)
Proporção Na ₂ SO ₃ : H ₂ O ₂	1:4 (molar)
Proporção antiespumante: efluente	1:533 v/v

3.2. Experimentos de redução do NPnEO com TiO₂ e ZnO

Para os ensaios de redução do NPnEO com TiO₂ e ZnO foi utilizado um sistema fotocatalítico semelhantes aos ensaios de H₂O₂/UV. Porém, foi utilizado uma lâmpada de mercúrio Osram 300W. As principais condições estão descritas na Tabela 2.5. Primeiramente, nesses ensaios, a radiação foi ajustada para 5,5 mW.cm⁻², pela variação da distância entre a lâmpada e a solução, e foi medida no início de cada ensaio através de um radiômetro. A solução contendo 375 mL de NPnEO juntamente com o catalisador (TiO₂ ou ZnO) foi colocada dentro da caixa sob agitação magnética e coberto com papel alumínio, por 30 minutos. Posteriormente, a lâmpada foi ligada e a solução permaneceu, ainda com papel alumínio, por mais 30 minutos sob agitação. Após os 60 minutos de adsorção, o papel alumínio foi retirado e alíquotas de 10 mL foram realizadas nos tempos 0, 5, 15, 30 e 60 minutos. Por fim, as amostras eram centrifugadas por 15 minutos, filtradas usando-se membranas (NC 13 mm, 0,22 μ) e armazenadas para análises em HPLC e TOC.

Tabela 2. 5- Condições utilizadas nos ensaios de redução de NPnEO com TiO₂ e ZnO

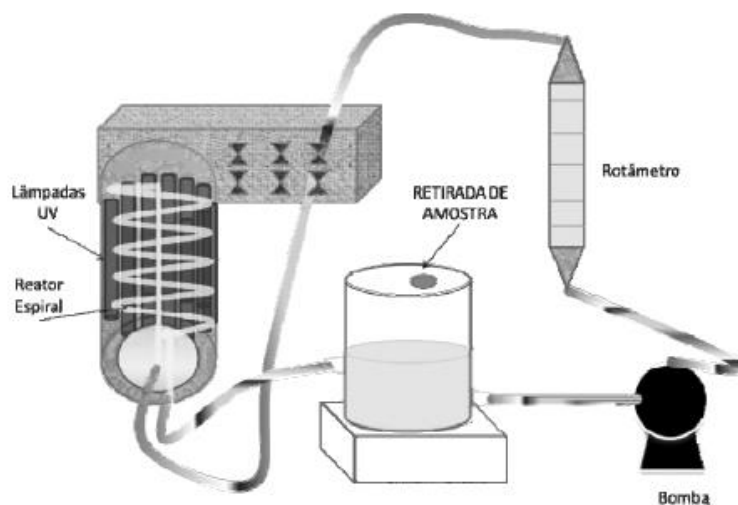
Volume reacional	375 mL
Catalisador (TiO ₂ ou ZnO)	0,55 g L ⁻¹
Temperatura	30 °C
pH	5

4. ENSAIOS NO REATOR ESPIRAL

a) Sistema do reator espiral

Para os ensaios de redução do NPnEO foi utilizado um reator espiral cuja montagem está descrita por RIBEIRO (2013). O reator é constituído em vidro borossilicato de formato espiral com comprimento de 64 cm. Para evitar perdas de irradiação, o reator está inserido no interior de uma câmara de aço inoxidável a qual possui lâmpadas germicidas (Phillips, 36 W) em seu redor. Um tanque de armazenamento com volume de 2000 mL foi utilizado e nele as coletas das amostras eram realizadas. O sistema possui um volume total de 3000 mL.

Todas as conexões foram feitas por mangueiras de silicone com diâmetro de 1/2” de maneira a tornar o sistema contínuo. Uma bomba centrífuga foi utilizada e a vazão de alimentação era controlada por um rotâmetro. Um esquema do sistema pode ser visualizado na Figura 2.2

Figura 2. 2- Esquema do sistema do reator

Fonte: RIBEIRO, 2013

b) Experimentos de redução do NPnEO no reator espiral

A solução de NPnEO (2000 mL), juntamente com antiespumante foi colocada no tanque de armazenamento. Ajustes de pH foram realizados, quando necessário. A solução era mantida circulando no reator sem irradiação por aproximadamente 5 minutos. Posteriormente as lâmpadas eram ligadas, porém cobertas com papel alumínio. Passados 10 minutos de estabilização o papel alumínio era retirado das lâmpadas e o H₂O₂ (nas condições estabelecidas) era adicionado ao tanque, dando início às reações. Coletas eram realizadas nos tempos de -10, 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. As amostras eram armazenadas em Falcon contendo Na₂SO₃ na proporção Na₂SO₃: H₂O₂ 1:4 (molar) de modo a cessar as reações de H₂O₂. Posteriormente, as amostras eram centrifugadas, filtradas com membranas (NC 13 mm, 0,22 μ) e armazenadas para análises em HPLC e TOC. As principais condições estão descritas na Tabela 2.6.

Tabela 2. 6- Condições utilizadas nos ensaios de redução do NPnEO no espiral

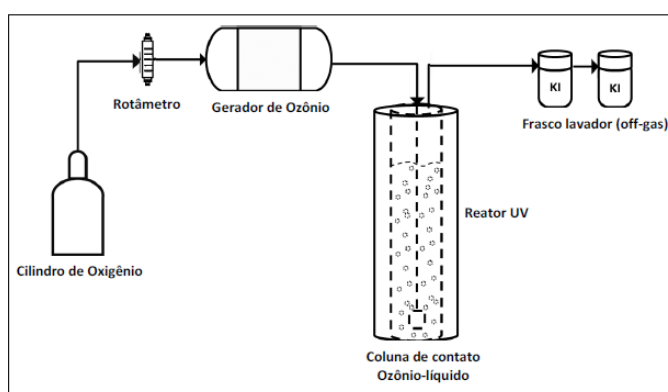
Volume reacional	2000 mL
Concentração NPnEO	300 mg L ⁻¹
pH	5
Proporção Na ₂ SO ₃ : H ₂ O ₂	1:4 (molar)
Proporção Carbono: H ₂ O ₂	Variação (1:0,62; 1:1,56; 1:3,11; 1:4,67) (molar)
Proporção antiespumante: H ₂ O ₂	1:533 v/v
Vazão	50 L min ⁻¹
Lâmpadas	Variação (1-3)

5. ENSAIOS COM OZÔNIO

a) Sistema de ozônio

Os experimentos com ozônio foram realizados no laboratório LASOP da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O sistema era constituído por gerador de ozônio, coluna de contato de ozônio/ líquido com difusor poroso, reator UV e cilindro de gás oxigênio, conforme descrito por SOUZA (2016). A Figura 2.3 apresenta um fluxograma do sistema utilizado.

Figura 2. 3- Fluxograma do sistema de ozônio utilizado



Fonte: SOUZA, 2016.

O ozônio é gerado a partir de oxigênio puro pelo método de descarga elétrica, utilizando-se um ozonizador (Ozonium Systems). Esse ozonizador possui uma chave seletora de tensão (0-100 %) a qual possibilita ajustar a dosagem de ozônio. O ozônio residual vai para um frasco lavador contendo 1 L de solução de iodeto de potássio 2 %.

b) Experimentos de redução do NPnEO e degradação do efluente com ozônio

Para realização dos ensaios de redução do NPnEO e do efluente com ozônio, primeiramente, foi ajustado o pH e inserido o antiespumante. A solução de (1 L) foi colocada dentro do reator cilíndrico de 1,5 L. O oxigênio foi ligado e o ozônio foi introduzido na coluna em uma vazão de 60 L h^{-1} . Para as reações de UV foi utilizada uma câmara de aço inoxidável, de modo a evitar perdas de irradiação, com 12 lâmpadas UVC (8 W cada). As reações tiveram início quando o H_2O_2 foi introduzido no reator. Alíquotas foram coletas nos tempos 0, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos e armazenadas em Falcon contendo Na_2SO_3 para cessar as reações de H_2O_2 . As amostras eram filtradas com membranas (NC 13 mm, $0,22 \mu$) e armazenadas para análises em HPLC e TOC. As principais condições utilizadas estão descritas na Tabela 2.7.

Tabela 2. 7- Condições utilizadas nos ensaios com ozônio

Volume reacional	1 L
Concentração de NPnEO	300 mg L ⁻¹
pH	Variação
Lâmpadas	12 (8W cada)
Proporção antiespumante: H ₂ O ₂	1: 533 v/v
Proporção Carbono: H ₂ O ₂	Variação
Proporção Na ₂ SO ₃ : H ₂ O ₂	1:4 (molar)
Vazão de ozônio	60 L h ⁻¹

6. ARMAZENAMENTO E PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras coletadas por meio de um sistema seringa-cateter eram colocadas em Falcon devidamente identificados. Posteriormente eram centrifugadas a 6000 rpm por 15 ou 30 minutos para a separação das partículas sólidas. Na sequência foi realizada uma filtração com membranas de 0,22 µm. Para as amostras de efluente, foi realizado uma nova filtragem para as análises em HPLC. As amostras do TOC foram diluídas com um fator de 1:3.

7. SISTEMA ANALÍTICO

7.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

O acompanhamento da reação de redução/ degradação fotocatalítica do NPnEO foram realizados através de análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando um cromatógrafo da marca Agilent, modelo 1260 Infinity Series.

Para a análise utilizou-se a coluna de fase reversa de Octadecil Silano (C18) e a fase móvel constitui-se de 80 % de metanol e 20 % de água milli-Q. A vazão adotada foi de 1 mL min⁻¹ e o detector de arranjo de fotodiodos (DAD) foi utilizado no comprimento de onda de 275 nm. O volume de injeção foi de 20 µL com tempo total de corrida de 27 minutos

7.2. Carbono Orgânico Total (TOC)

Para a quantificação de carbono orgânico total foi utilizado um analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu, modelo TOC-VCSH.

8. ANÁLISE DO NPnEO NO EFLUENTE INDUSTRIAL

A quantificação do NPnEO no efluente foi realizada para definir a concentração inicial de NPnEO a ser estudada. Para tanto, utilizou-se uma curva de calibração utilizando NPnEO puro, entre 50 e 300 mg L⁻¹. As análises foram feitas em HPLC e encontrou-se a seguinte relação entre área (uA) e concentração (mg L⁻¹): $y = 0,023 x$ com $R^2 = 0,99985$.

9. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE Na₂SO₃ NECESSÁRIA PARA CESSAR AS REAÇÕES COM H₂O₂

A determinação da quantidade de Na₂SO₃ necessária para cessar as reações de H₂O₂ foi realizada por meio da quantificação do H₂O₂ residual. Foram testadas soluções contendo Na₂SO₃ diluído em água destilada e H₂O₂, com proporções de Na₂SO₃: H₂O₂ de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5. A confirmação da inibição do H₂O₂ foi feita por espectrometria através do método do metavanato de amônio descrito por Nogueira, Oliveira e Paterli (2005). Esse método consiste na geração do peroxovanádio formado pela reação do peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio, com máximo de absorção em 450 nm. A proporção que cessou as reações com H₂O₂ foi a de 1:4 de Na₂SO₃: H₂O₂.

10. ENSAIOS DE REDUÇÃO DE ESPUMA

Para a realização dos ensaios no reator espiral e com ozônio foi necessário a adição de antiespumante comercial, já que o NPnEO e os surfactantes presentes no efluente geraram grande quantidade de espuma prejudicando o funcionamento do sistema. Desta forma, foram realizados testes com uma solução de NPnEO com concentração de 300 mg L⁻¹ e também testes com o efluente industrial. Para tanto, 400 mL da solução foi colocada em um béquer em que oxigênio foi adicionado até a formação de uma grande quantidade de espuma. Em seguida, foi adicionado antiespumante nas proporções antiespumante: NPnEO (ou efluente) de 1:400, 1:533, 1:800 e 1:1600 v/v e avaliou-se qual proporção apresentou melhor redução na espuma. Por fim, o ensaio foi repetido, no melhor ponto, para a confirmação da redução de espuma no efluente industrial.

11. INFORMAÇÕES SOBRE A MOLÉCULA (NPnEO) UTILIZADA NOS ENSAIOS

A molécula de NPnEO contendo 9,5 moles de etoxilação ($n= 9,5$) foi utilizada nos ensaios fotocatalíticos. A escolha deve-se ao fato de, provavelmente, ser a mais recalcitrante presente no efluente, além disso, foi encontrada em uma concentração bastante expressiva no efluente (300 mg L^{-1}). Algumas informações sobre a molécula estão apresentadas na Tabela 2.8.

Tabela 2. 8- Informações sobre a molécula de NPnEO

Grau de etoxilação (n)	9,5
Estado físico	Líquido
Aparência	Translúcida
Cor	Incolor a levemente alterado
Odor	Característico
Peso Molecular (g mol^{-1})	617
Solubilidade em água	Infinita
pH	5-8
Massa específica (g cm^{-3})	1,005-1,006

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos quando se usou apenas o NPnEO diluído em água e com o efluente da Empresa na forma como foi recebido. Os processos estudados foram homogêneos com H_2O_2/UVC e ozônio e fotocatalise heterogênea com TiO_2 e ZnO . Foram realizados testes no reator em bateladas e no reator espiral.

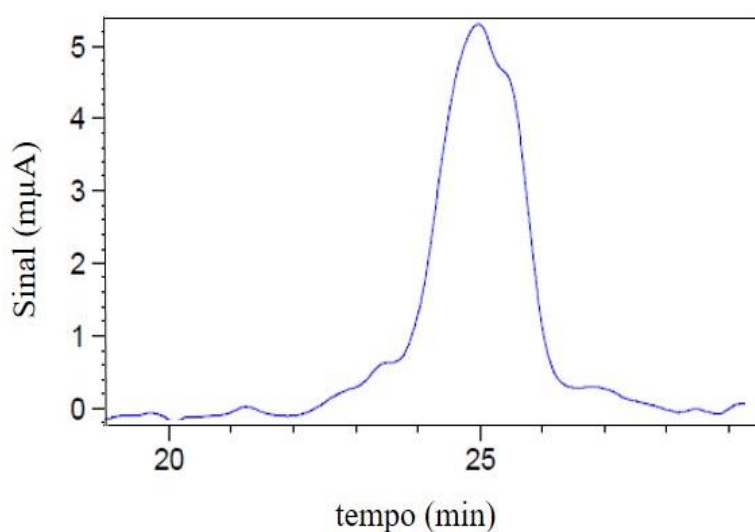
1. APLICAÇÃO DE PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO PARA A DEGRADAÇÃO DO NONILFENOL ETOXILADO (NPnEO)

1.1. Ensaio preliminares

a) Identificação e quantificação do NPnEO

O método analítico escolhido foi a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O cromatograma referente à solução padrão de NPnEO é apresentado na Figura 3.1, na qual se observa também o tempo de retenção máximo do composto, que é de 24,83 minutos. Embora, o pico observado não seja perfeito, possível presença de dois picos, o mesmo comportamento foi observado em todas as concentrações de NPnEO analisadas.

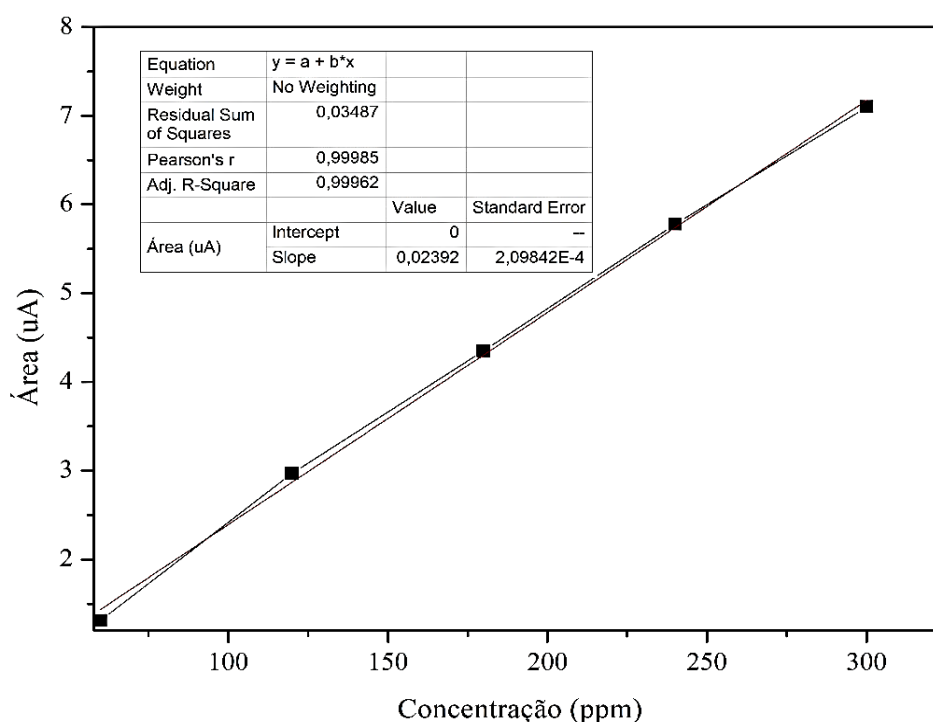
Figura 3. 1- Cromatograma da solução de NPnEO



A fim de determinar a concentração de NPnEO presente na amostra de efluente foi feita uma curva de calibração para relacionar a concentração de NPnEO com a área do pico, a qual está representada na Figura 3.2. Observa-se uma reta com correlação (R^2) de 0,99962. Através

da curva determinou-se que a concentração de NPnEO na amostra bruta de efluente é de 300 mg L⁻¹, resultado que permitiu determinar a faixa de concentração a ser estudada nos processos fotocatalíticos.

Figura 3. 2- Curva de calibração para o NPnEO



b) Reprodutibilidade dos ensaios

Para se atingir a reprodutibilidade dos experimentos foi realizado um treinamento, que consistiu na execução de ensaios sucessivos de redução da concentração de NPnEO até que um desvio médio relativo inferior a 5 %, em 5 ensaios consecutivos, fosse alcançado. Para tanto, foram necessários 19 ensaios, sendo que os 5 últimos podem ser observados na Tabela 3.1 a seguir:

Tabela 3. 1- Reprodutibilidade dos ensaios

tempo (min)	Ensaio 15 C/C0	Ensaio 16 C/C0	Ensaio 17 C/C0	Ensaio 18 C/C0	Ensaio 19 C/C0	Desvio Médio Relativo
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0 %
5	0,82	0,84	0,84	0,83	0,80	2 %
10	0,65	0,75	0,71	0,72	0,70	3 %
15	0,59	0,62	0,63	0,64	0,62	2 %

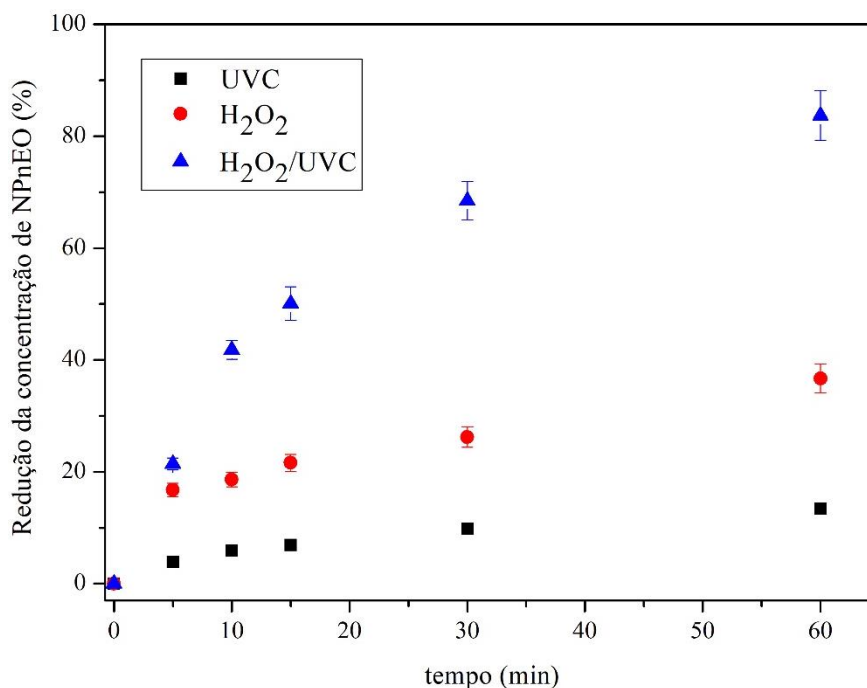
30	0,40	0,38	0,44	0,38	0,39	4 %
60	0,17	0,19	0,17	0,16	0,18	5%

c) Efeito da combinação do oxidante H_2O_2 com radiação UVC na redução de NPnEO.

Experimentos de fotólise de NPnEO sob radiação UVC, somente H_2O_2 e H_2O_2 /UVC foram realizados a fim de verificar a influência do processo H_2O_2 /UVC na redução da concentração de NPnEO, conforme observa-se na Figura 3.3. A radiação UVC e o H_2O_2 quando empregados isoladamente, reduziram 13,4 e 36,7 % da concentração de NPnEO, respectivamente. Por outro lado, a combinação da radiação UVC com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 /UVC) resultou em uma redução da concentração de NPnEO de 83,7 %. Esses resultados demonstram que o NPnEO é um composto resistente à fotólise direta e a oxidação por H_2O_2 quando empregados isoladamente.

A combinação do H_2O_2 com radiação UVC tem potencial de gerar uma maior quantidade de radicais hidroxilas ($OH\cdot$), o qual é um agente oxidante não seletivo com elevado potencial de redução da concentração de NPnEO.

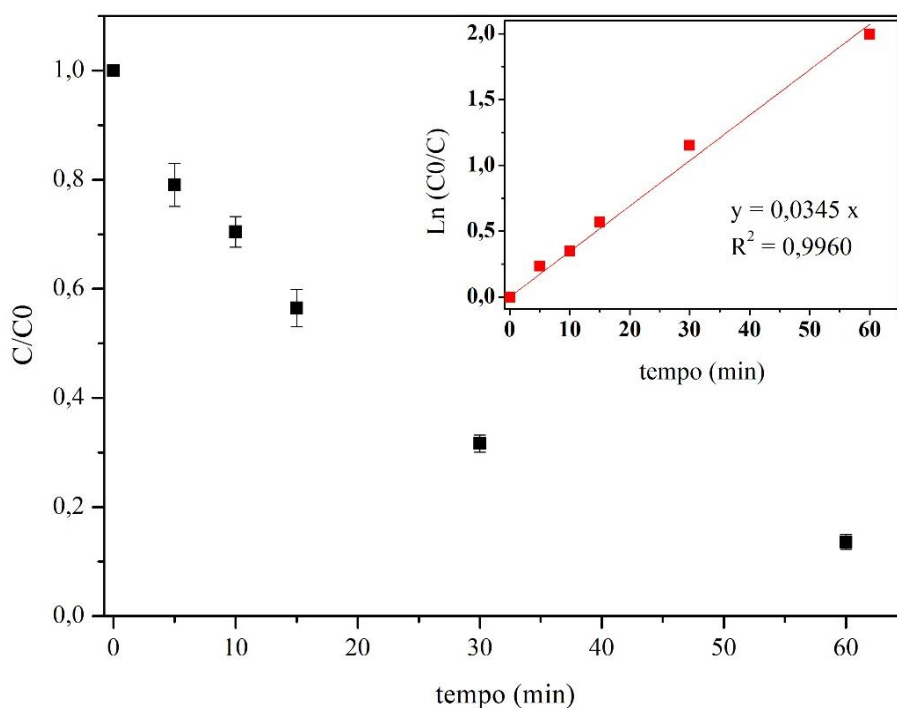
Figura 3. 3- Redução da concentração de NPnEO em função do tempo para processos de: radiação UVC, H_2O_2 e H_2O_2 /UVC. Condições experimentais: pH = 5, [NPnEO] = 300 mg L⁻¹, T = 28 °C



d) Cinética de reação para redução da concentração de NPnEO no processo H_2O_2/UVC

Partindo-se da hipótese que a degradação do NPnEO ocorreria por uma cinética de pseudoprimeira ordem, foi construída a Figura 3.4. Observa-se, através da relação $\ln(C_0/C)$ em função do tempo (min), uma reta que passa pela origem, com coeficiente de ajuste igual a 0,9960, comprovando que a hipótese inicial está correta. Assim, para os demais experimentos, a constante aparente de taxa de reação (k_{obs}) e o desaparecimento do composto (%) passaram a ser usadas para compreender o comportamento e a influência das variáveis principais no sistema.

Figura 3. 4- Cinética de pseudoprimeira ordem para a redução da concentração de NPnEO



1.2. Parâmetros que afetam o processo H_2O_2/UVC aplicado ao NPnEO

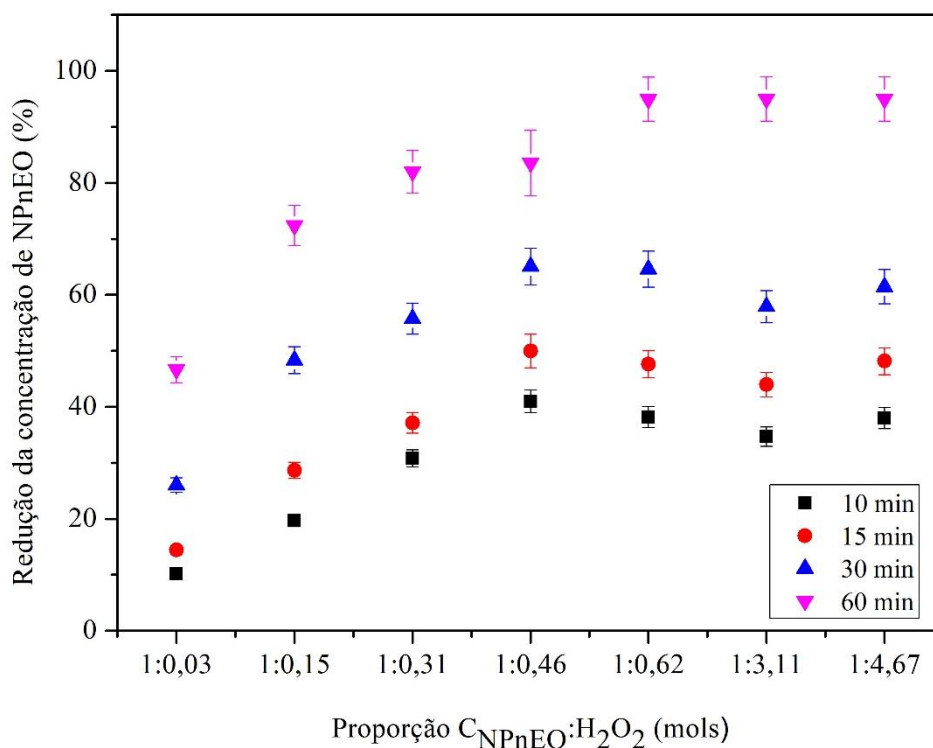
O estudo inicial foi realizado em bateladas, tendo sido verificadas as influências: da proporção de peróxido nas reações, da concentração inicial de NPnEO, do pH inicial da solução, da temperatura e da altura e número de lâmpadas. Por fim, foi acompanhada a variação da concentração total de carbono ao longo do ensaio.

a) Efeito da proporção de peróxido nas reações de H_2O_2/UVC

Com o intuito de verificar o efeito da proporção de peróxido na redução da concentração do NPnEO realizaram-se ensaios com proporções molares de $C_{NPnEO} : H_2O_2$ de 1:0,03, 1:0,15,

1:0,31, 1:0,46, 1:0,62, 1:3,11 e 1:4,67 e diferentes tempos (10, 15, 30 e 60), conforme observa-se na Figura 3.5. Foram escolhidas proporções crescentes, com o objetivo de encontrar o ponto em que a adição de peróxido não influenciasse mais no processo. Não foi possível usar valores encontrados na literatura, pois não há consenso quanto a proporção poluente-peróxido que deve ser empregada. Olya *et al.*, (2008) utilizaram as proporções de 30, 45 e 60 em massa para a razão H_2O_2 /poluente; Bedoui *et al.*, (2011) utilizaram concentrações de 1, 3, 4 e 5 $g L^{-1}$; já Xu *et al.*, (2009) realizaram estudos com concentrações de 5, 10, 20 e 40 $mg L^{-1}$. Desta maneira, o estudo do efeito da proporção de peróxido nas reações de H_2O_2 /UVC para a redução do NPnEO foi fundamental para o entendimento do processo. Na Figura 3.5 mostram-se resultados mantendo-se a concentração de NPnEO constante ($300 mg L^{-1}$), juntamente com o pH (5) e temperatura ($30 ^\circ C$). Todos os ensaios foram realizados em duplicatas e triplicatas, quando necessário, e para as comparações foram realizados testes de comparações entre médias (teste t).

Figura 3. 5- Redução da concentração de Nonilfenol Etoxilado para diferentes períodos de tempo (10, 15, 30 e 60 min) em função da proporção molar $C_{NPnEO}:H_2O_2$ para o processo H_2O_2 /UVC (pH 5, temperatura $30^\circ C$, $[NPnEO]: 300 mg L^{-1}$)

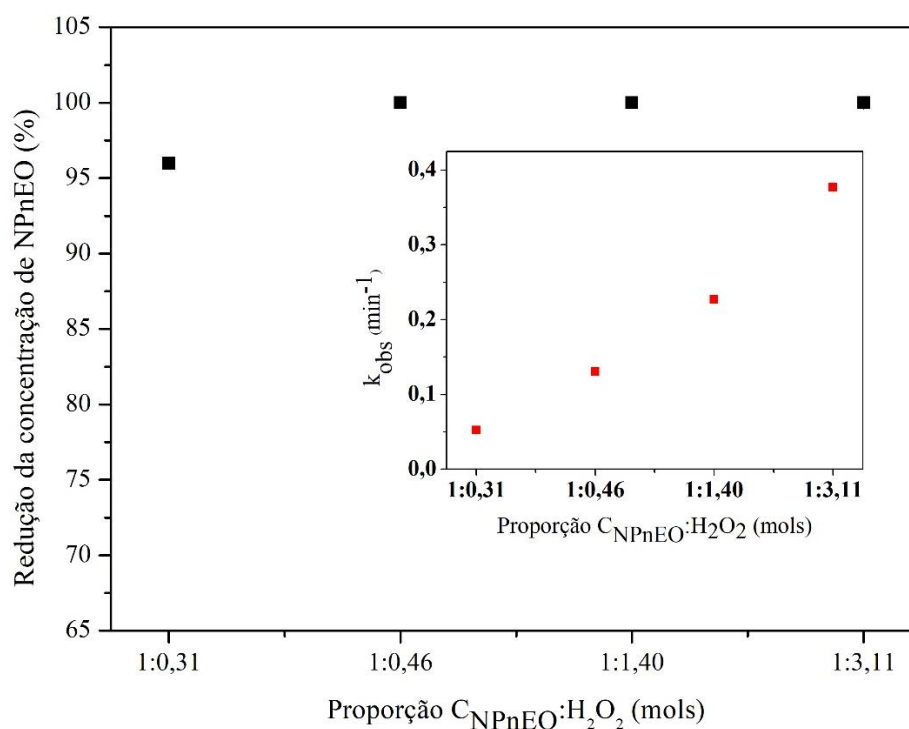


Nota-se que para a proporção mais baixa (1:0,03), em 60 minutos de reação alcançou-se 46,6 % de redução da concentração de NPnEO. À medida que a proporção aumenta, a degradação aumenta até as proporções molares de 1:0,46 e 1:0,62, com até 94,9 % de redução

da concentração de NPnEO. Posteriormente, o aumento da proporção de $C_{\text{NPnEO}}:\text{H}_2\text{O}_2$ não influenciou o processo. Com a máxima proporção (1:4,67) obteve-se 95 % de redução da concentração de NPnEO para 60 minutos de reação e, considerando-se um erro experimental de 5 %, esse valor coincide com a proporção de 1:0,62, evidenciando que o peróxido em excesso não contribuiu para a redução da concentração de NPnEO.

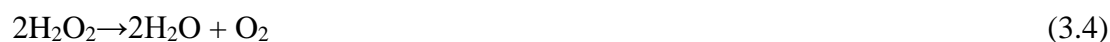
Para verificar se esse comportamento ocorre em outra concentração inicial de NPnEO realizaram-se ensaios semelhantes usando-se a concentração inicial de NPnEO de 100 mg L^{-1} (Figura 3.6). Nesta Figura é possível observar que a velocidade específica de reação (k_{obs}) aumenta com o aumento da proporção $C_{\text{NPnEO}}:\text{H}_2\text{O}_2$, mas também que há uma tendência para a formação de um patamar, ou seja, há uma quantidade de peróxido a partir da qual não se observa mais nenhuma alteração na concentração de NPnEO.

Figura 3. 6- Redução da concentração de NPnEO e constante aparente de taxa de reação (k_{obs}) em função da proporção molar de $C_{\text{NPnEO}}:\text{H}_2\text{O}_2$ para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$. Condições experimentais: $[\text{NPnEO}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 5$



Este comportamento está relacionado, principalmente, com a existência de reações paralelas as quais atuam negativamente no processo. Os radicais hidroxilas formados (equação 3.1) podem reagir com o poluente (equação 3.2) ou com o H_2O_2 em excesso (equação 3.3). Quando os radicais hidroxilas reagem com o H_2O_2 em excesso geram-se radicais $\text{HO}_2\cdot$, que

apresentam menor potencial de oxidação. Além disso, o H_2O_2 em excesso também pode auto decompor-se em O_2 e H_2O , limitando a formação de $\text{HO}\cdot$ (equação 3.4) (BEDOUI *et al.*, 2011).

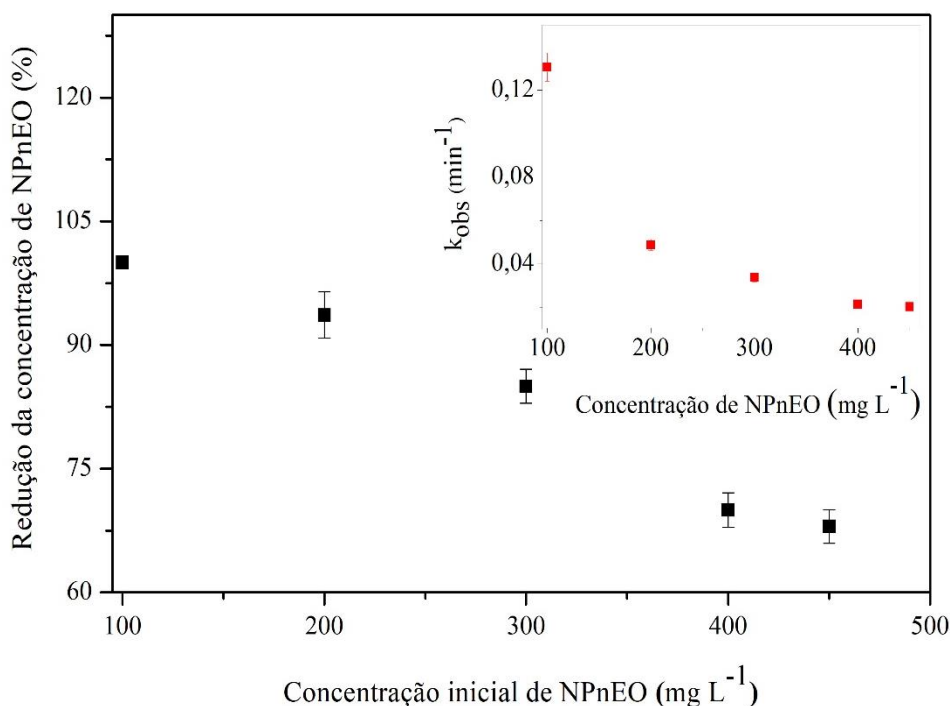


b) Efeito da concentração inicial de NPnEO

A concentração de NPnEO no efluente pode variar de acordo com o volume de produção da empresa. Sendo assim é importante avaliar a reação em diferentes concentrações iniciais de NPnEO, o que pode ser visualizado na Figura 3.7. As concentrações foram variadas de 100 a 450 mg L^{-1} , a temperatura de operação, o pH e a proporção $\text{C}_{\text{NPnEO}}:\text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{C}_{\text{NPnEO}}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:0,46$) foram mantidas constantes nestes ensaios. Pode-se observar que a velocidade de reação diminui com o aumento da concentração inicial de NPnEO, exibindo uma relação aproximadamente exponencial. A maior redução da concentração de NPnEO (100 %) foi alcançada com a concentração inicial de 100 mg L^{-1} . Para maiores concentrações, mesmo mantendo a proporção $\text{C}_{\text{NPnEO}}:\text{H}_2\text{O}_2$ a percentagem de redução da concentração de NPnEO diminui: concentrações de 400 e 450 mg L^{-1} apresentaram uma redução de 70 e 68 %, respectivamente.

Alguns autores (GHAFOORI *et al.*, 2012) sugerem que esse fato está associado, principalmente, à absorção de radiação UVC pelas moléculas de NPnEO. O aumento da concentração faz com que a solução se torne menos permeável à passagem de radiação UVC. Desta forma, menores quantidades de radiação serão absorvidas pelo H_2O_2 e, conseqüentemente, menores quantidades de radicais hidroxilas serão gerados afetando negativamente o processo. Já Xu *et al* (2009), sugerem que esse fato não está relacionado com a permeabilidade da solução e sim com a quantidade de radiação necessária, ou seja, para maiores concentrações de NPnEO é necessária uma maior quantidade de radiação para alcançar-se maiores percentuais de redução de NPnEO.

Figura 3. 7- Redução da concentração de Nonilfenol Etoxilado e constante aparente de taxa de reação (k_{obs}) em função da concentração inicial de NPnEO para o processo H_2O_2/UVC . Condições experimentais: $[NPnEO] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ e $pH = 5$



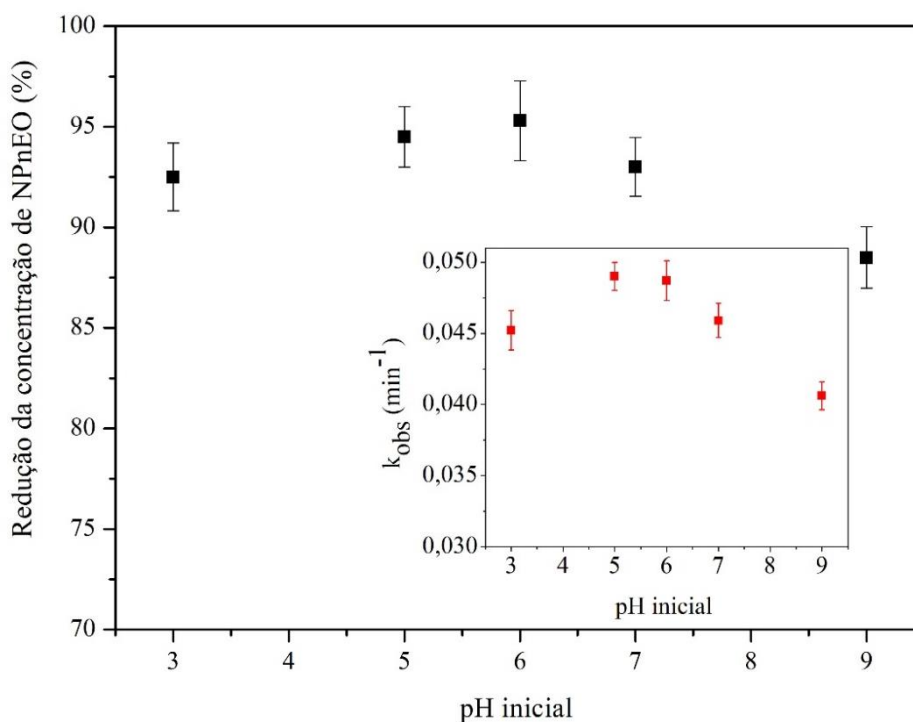
c) Efeito do pH inicial da solução de NPnEO

A fim de verificar se o pH inicial da solução interfere na eficiência do processo H_2O_2/UVC , experimentos foram realizados nos quais o pH inicial da solução foi variado de 3 até 9. Na Figura 3.8 observa-se que tanto a velocidade específica de reação (k_{obs}) quanto a redução da concentração de NPnEO são dependentes do pH inicial da solução. O valor de k_{obs} e a percentagem de redução do NPnEO aumentam até os pH 5 e 6 (94, 5 e 95,3 %), e a medida que o pH aumenta para 9 observa-se uma queda para 88,5 %.

Esses resultados corroboram estudos anteriores (GHAFOORI *et al.*, 2012), os quais relatam que os pHs próximos do neutro são mais eficientes na degradação dos poluentes para o processo H_2O_2/UVC . Ocorre que em pH ácido a dissociação do H_2O_2 é prejudicada (equação 3.5), já em pH básico, reações paralelas prejudiciais ao processo são favorecidas, consumindo os radicais hidroxilas formados ou reagindo com o H_2O_2 (equações 3.6 e 3.7).



Figura 3. 8- Redução da concentração inicial de NPnEO e constante aparente de taxa de reação em função do pH inicial da solução para o processo H₂O₂/UVC. Condições experimentais: [NPnEO] = 200 mg L⁻¹, C_{NPnEO}:H₂O₂ = 1:0,46, T = 28 °C



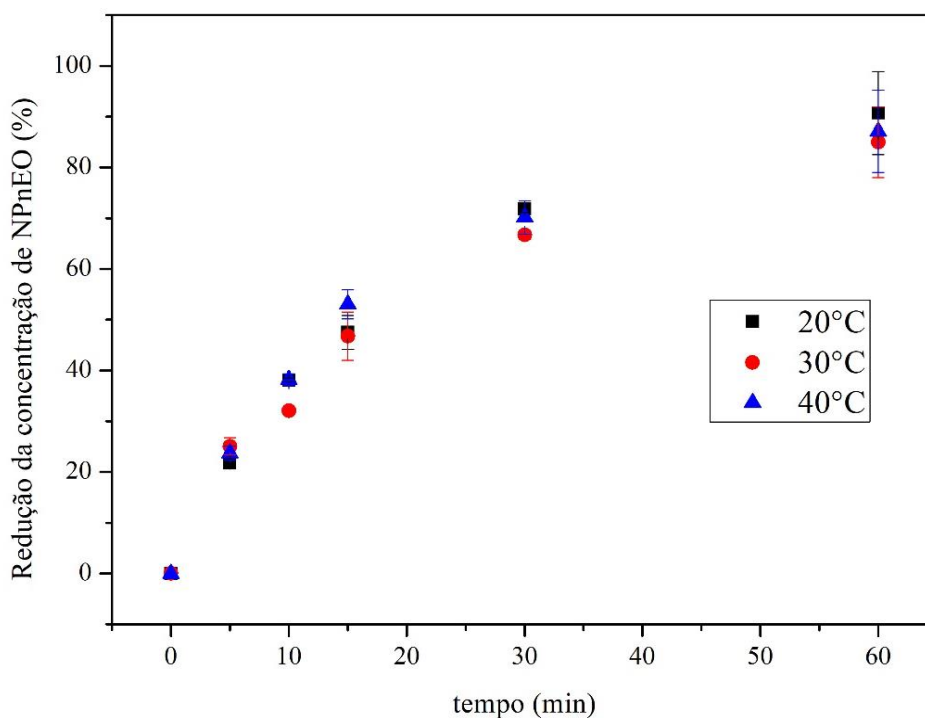
d) Efeito da temperatura de reação

A temperatura é uma variável que poderia influenciar a eficiência do processo, bem como no custo do sistema de tratamento. Dessa forma, realizaram-se ensaios com temperaturas de 20, 30 e 40 °C, conforme Figura 3.9. Nota-se que para as condições testadas (pH 5, C_{NPnEO}:H₂O₂ = 1:0,46, [NPnEO] = 300 mg L⁻¹) a temperatura não influenciou significativamente o processo.

A temperatura parece não ser uma variável que influencia no processo quando a faixa estudada é próxima da temperatura ambiente. De Oliveira (2011) realizou ensaios com temperaturas de 30, 35 e 45 °C e, da mesma forma que nesse trabalho, não observou influência desta variável.

Por outro lado, alguns autores (SANZ, LOMBRAÑA, DE LUIS, 2013) observaram que em temperaturas de 60 e 80 °C a degradação do composto foi maior em 25°C. Segundo os autores, o grande aumento da temperatura favorece a geração de radicais hidroxilas e também aumenta a fotólise do peróxido de hidrogênio em OH[•].

Figura 3. 9- Redução da concentração inicial de NPnEO em função do tempo de reação para diferentes valores de temperatura para o processo H₂O₂/UVC. Condições experimentais: [NPnEO] = 300 mg L⁻¹, C_{NPnEO}:H₂O₂ = 1:0,46, pH = 5



Dessa forma, para que se fosse possível observar algum efeito da temperatura sobre a transformação do NPnEO, faixas maiores deveriam ser testadas. No entanto, como o objetivo deste trabalho é a aplicação a um efluente real a elevação da temperatura nestes níveis não teria aplicação prática. Desta maneira, optou-se por não aprofundar ainda mais este estudo.

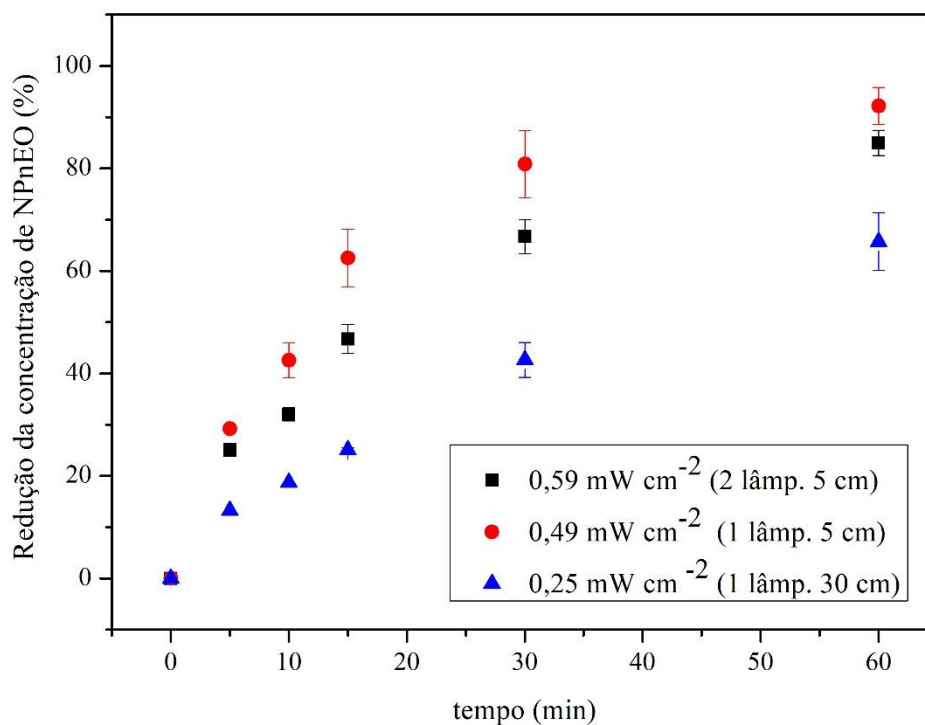
e) Efeito da irradiação incidente

A partir de dados da literatura (XU *et al.*, 2009), espera-se que a quantidade de fótons absorvidos pela mistura reacional tenha influência na taxa de geração de radicais hidroxilas. Deste modo, realizaram-se ensaios nos quais a irradiação foi alterada através da variação da distância entre a lâmpada e o reator e, também, do número de lâmpadas (para a menor distância lâmpada-reator possível: 5 cm). Para os testes em batelada foram usadas, no máximo, 2 lâmpadas, devido à restrição de espaço. A irradiação incidente no reator foi medida por actinometria (metodologia descrita no Apêndice C). Os resultados mais significativos podem ser vistos na Figura 3.10.

Nota-se que, em todos os tempos de reação, a percentagem de redução na concentração de NPnEO foi maior com 0,59 mW cm⁻² (2 lâmpadas), alcançando 92,2 % da redução de NPnEO em 60 minutos de reação. Esta relação (maior % de redução para maior irradiação) foi

observada em todos os experimentos. Assim, na impossibilidade de aumentar ainda mais a irradiação, optou-se por realizar os experimentos com duas lâmpadas distantes 5 cm do reator.

Figura 3. 10- Redução da concentração de NPnEO em função do tempo de reação para radiação fornecida com 1 lâmpada (alturas 5 e 30 cm) e 2 lâmpadas (altura 5 cm) para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$. Condições experimentais: $[\text{NPnEO}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{NPnEO}}: \text{H}_2\text{O}_2 = 1:0,46$, $\text{pH} = 5$.

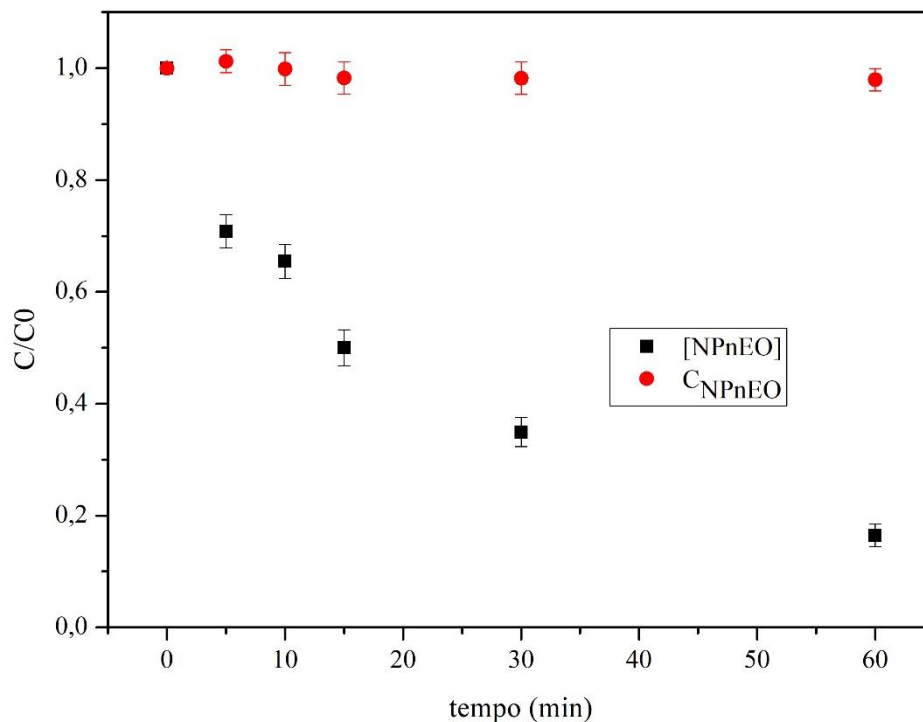


f) Mineralização (TOC) do NPnEO pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ em batelada

Finalmente, com todos os parâmetros do sistema definidos, foi possível avaliar a aplicação do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, em bateladas, para a degradação do NPnEO. No entanto, as análises realizadas em HPLC não permitem afirmar que ocorreu a mineralização (transformação em CO_2 e água) do NPnEO, pois esta técnica permite acompanhar apenas a concentração da molécula original e essa pode ter sido quebrada, formando subprodutos que ainda apresentam elevada massa molar e toxicidade. Assim, ensaios foram realizados com acompanhamento simultâneo por HPLC e Carbono Orgânico Total de NPnEO (C_{NPnEO}) como mostra a Figura 3.11.

Nessa Figura, pode-se observar a redução da concentração de NPnEO, juntamente com a concentração total de carbono. Nota-se que em 60 minutos de reação foi possível obter uma redução na concentração de NPnEO $[\text{NPnEO}]$ de 84 %. Já a concentração total de carbono manteve-se praticamente constante. Como se suspeitava, se alcançou apenas a transformação do NPnEO em seus subprodutos, o que motivou a busca por novas técnicas.

Figura 3. 11- Fração mássica do composto NPnEO (C/C_0) em função do tempo de reação para o processo H_2O_2/UVC . Condições experimentais: $[NPnEO]= 300 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{NPnEO}:H_2O_2 = 1:0,46$, $pH= 5$, $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$.



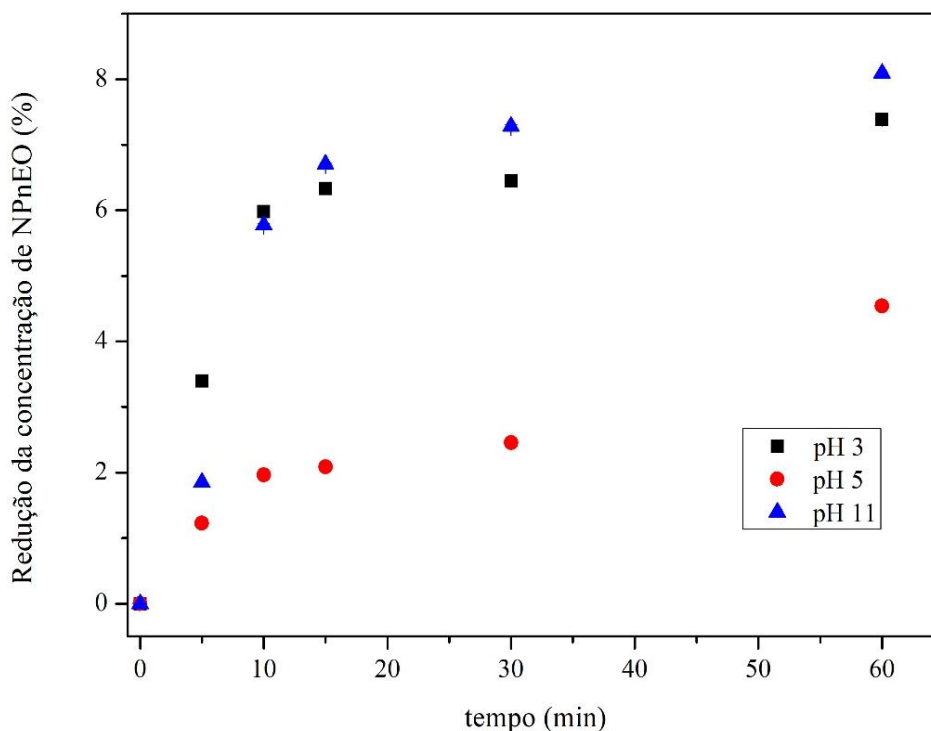
1.3. Oxidação por ozônio aplicada ao NPnEO

Como o processo H_2O_2 -UVC não foi capaz de mineralizar o NPnEO, investigou-se o tratamento por ozônio, o qual foi empregado sozinho, combinado com H_2O_2 , combinado com UV e, finalmente, a combinação ozônio- H_2O_2 -UV. Inicialmente, usando-se apenas o ozônio, o efeito do pH foi estudado.

a) Efeito do pH inicial da solução de NPnEO nas reações de ozônio (O_3)

Com o objetivo de verificar a influência do pH inicial da solução no processo de redução da concentração de NPnEO pelo ozônio atuando sozinho, testou-se os valores de pH de 3, 5 e 11. Os valores de pH 3 e 11 foram escolhidos com base na literatura (SOUZA, 2016), já o pH 5 foi escolhido por ser o pH natural do efluente e próximo ao pH do NPnEO.

Figura 3. 12- Redução da concentração de NPnEO em função do tempo de reação pelo processo de ozônio. Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L⁻¹, T= 30 °C



Na Figura 3.12, nota-se que, diferentemente do processo H₂O₂-UV, o processo de ozônio não apresenta melhores resultados em pH próximo ao neutro (pH 5). Além disso, percebe-se que o pH é uma variável importante a ser avaliada.

Foi possível atingir 7,4 e 8,1 % da redução da concentração de NPnEO em 60 minutos de reação, entretanto com o pH 5 obteve-se 4,5 % de redução. Essa diferença pode estar associada à formação de ozônio molecular (reação direta predominante em meio ácido-ozonólise) ou formação de radicais hidroxilas (reação indireta em pH básico). Em pH próximo ao neutro, ambos os oxidantes podem estar atuando, porém essa possível associação foi menos eficiente quando comparada com os oxidantes atuando separados (pH 3 ou pH 11).

Mesmo no melhor pH, a oxidação do NPnEO usando-se apenas o ozônio tem uma velocidade inferior à aquela obtida no processo H₂O₂-UVC. Desse modo, tentativas de melhorar o desempenho deste processo foram realizadas e passam a ser descritas.

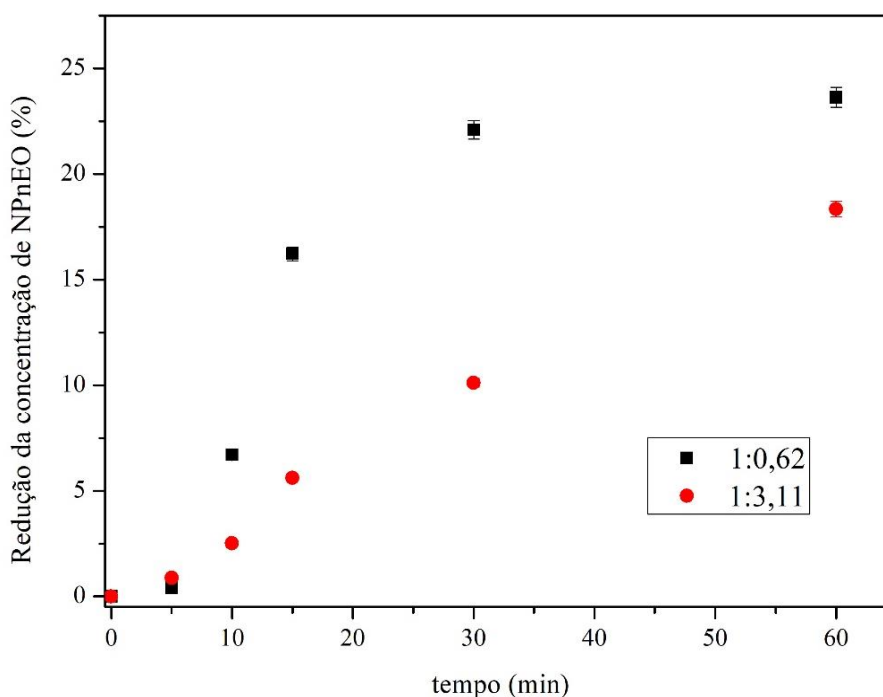
b) Efeito da adição de H₂O₂ nas reações com ozônio

O peróxido de hidrogênio foi adicionado às reações com o intuito de melhorar o desempenho desse processo.

Assim, para verificar o efeito da concentração de H_2O_2 nas reações de $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$, realizaram-se ensaios de redução da concentração de NPnEO com proporções de $C_{\text{NPnEO}}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:0,62 e 1:3,11 (molar), como pode ser visto na Figura 3.13. Nota-se que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio foi desfavorável à redução da concentração de NPnEO. Com a proporção de 1:0,62 foi possível atingir 23,6 % de redução da concentração de NPnEO, por outro lado a proporção de 1:3,11 reduziu 18,3 %.

Nota-se ainda que a reação foi mais rápida no início para a proporção de 1:0,62 tornando-se, praticamente, estável nos minutos finais de reação. Em contrapartida, a proporção de 1:3,11 apresentou comportamento oposto: mais lenta no início e mais rápida nos pontos finais. Esse comportamento na proporção de 1:3,11 pode ser atribuído ao excesso de peróxido de hidrogênio, o qual compete com os radicais hidroxilas formados. À medida que essas reações paralelas diminuem, os radicais hidroxilas formados ficam livres para atuar na oxidação de NPnEO. Já na proporção de 1:0,62 a cinética é mais rápida no início pois o peróxido de hidrogênio não está em excesso, sendo consumido ao longo da reação o que a torna mais lenta.

Figura 3. 13- Redução da concentração de NPnEO em função do tempo de reação pelo processo de $\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$. Condições experimentais: $[\text{NPnEO}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, pH 11, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$



Esse resultado vem ao encontro da literatura. BALGIOGLU, AKMEHMET e OTKER (2003) também constataram que o aumento de H_2O_2 pode ser prejudicial a eficiência do processo. Salientaram que, quando o peróxido de hidrogênio está em doses superiores às

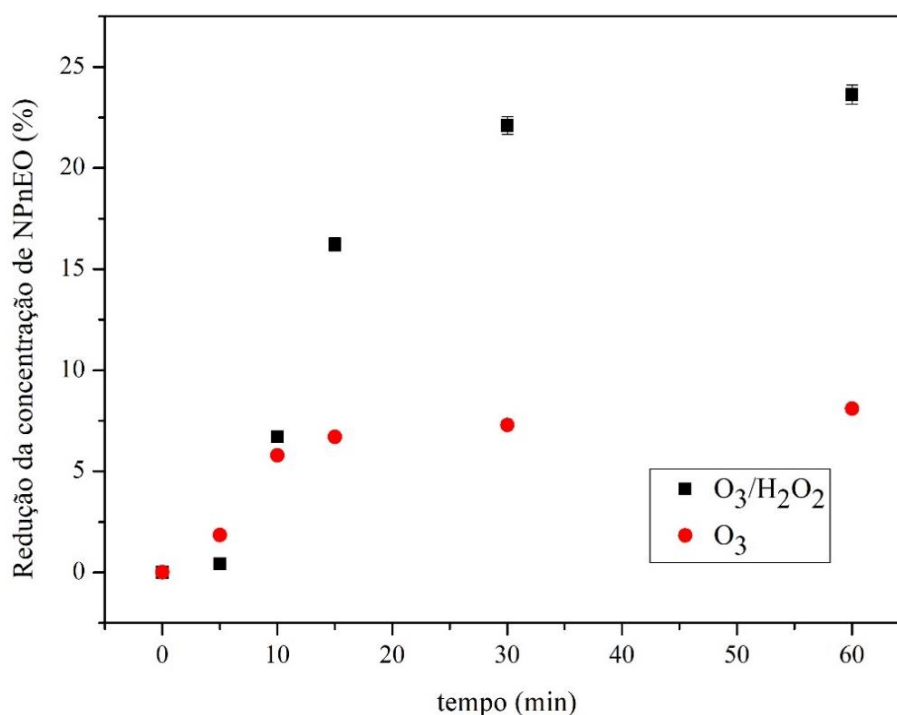
consideradas ótimas, pode se acumular no meio reacional, passando a agir como capturador de radicais hidroxilas, prejudicando a remoção dos poluentes.

A Figura 3.14 permite comparar os resultados dos experimentos realizados com a adição de H_2O_2 na melhor proporção e pH ($C_{NPnEO}: H_2O_2 = 0,62$, pH 11) com aqueles obtidos quando se emprega o ozônio sozinho. Nota-se que em praticamente todos os tempos de reação a adição do H_2O_2 favoreceu o processo. Mesmo assim, a reação mostra-se mais lenta do que àquela obtida no processo H_2O_2 -UVC.

Foi possível reduzir 23,6 % da concentração de NPnEO com a adição de H_2O_2 no processo de ozônio. Atuando sozinho o ozônio reduziu apenas 8,1 % da concentração de NPnEO. No sistema O_3 - H_2O_2 as reações são favorecidas devido a maior produção de radicais hidroxilas, os quais são gerados a partir da interação entre o ozônio e o peróxido de hidrogênio, conforme equação 3.8 (ESPLUGAS *et al.*, 2002).



Figura 3. 14- Redução da concentração de NPnEO em função do tempo de reação pelo processo de ozônio. Condições experimentais: $[NPnEO] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{NPnEO}: H_2O_2 = 1:0,62$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$



c) Efeito da radiação UVC nas reações de ozônio puro ou combinado com H₂O₂

A adição de radiação UVC nos processos com ozônio pode aumentar sua eficiência na degradação dos poluentes. Para investigar esse efeito na redução da concentração de NPnEO realizaram-se ensaios de ozônio com radiação UVC e ozônio combinado com H₂O₂ e radiação UVC, conforme Figura 3.15. Para permitir comparação entre os resultados, também foram adicionados na figura os ensaios realizados com ozônio sozinho e ozônio com H₂O₂.

Ao comparar o processo O₃-UVC com o O₃ sozinho verifica-se que a adição da radiação UVC causou um pequeno efeito: até 30 minutos as reações foram iguais, diferenciando-se somente em 60 minutos, tendo-se obtido 8,1 e 10,8 % de redução da concentração de NPnEO para as reações com O₃ e O₃-UVC, respectivamente.

Por outro lado, a adição de radiação UVC ao processo H₂O₂-O₃ aumentou em aproximadamente 13% a redução da concentração de NPnEO quando comparado ao processo H₂O₂- O₃. Esse melhor desempenho pode ser atribuído a formação de maiores quantidades de radicais hidroxilas. A reação tem início na fotólise de ozônio produzindo oxigênio. Posteriormente, o íon hidroperóxido (HO₂⁻) pode reagir com o ozônio e produzir O₃⁻ e radicais hidroxilas (equação 3.9).



Figura 3. 15- Redução da concentração de NPnEO em função do tempo de reação pelo processo de ozônio. Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L⁻¹, pH 11, T= 30 °C

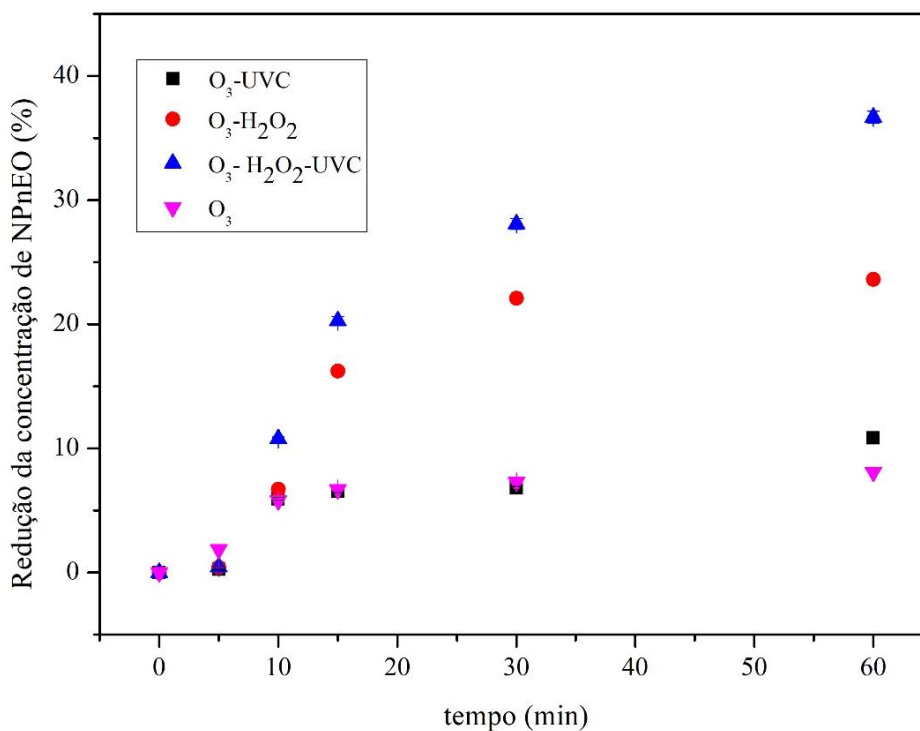
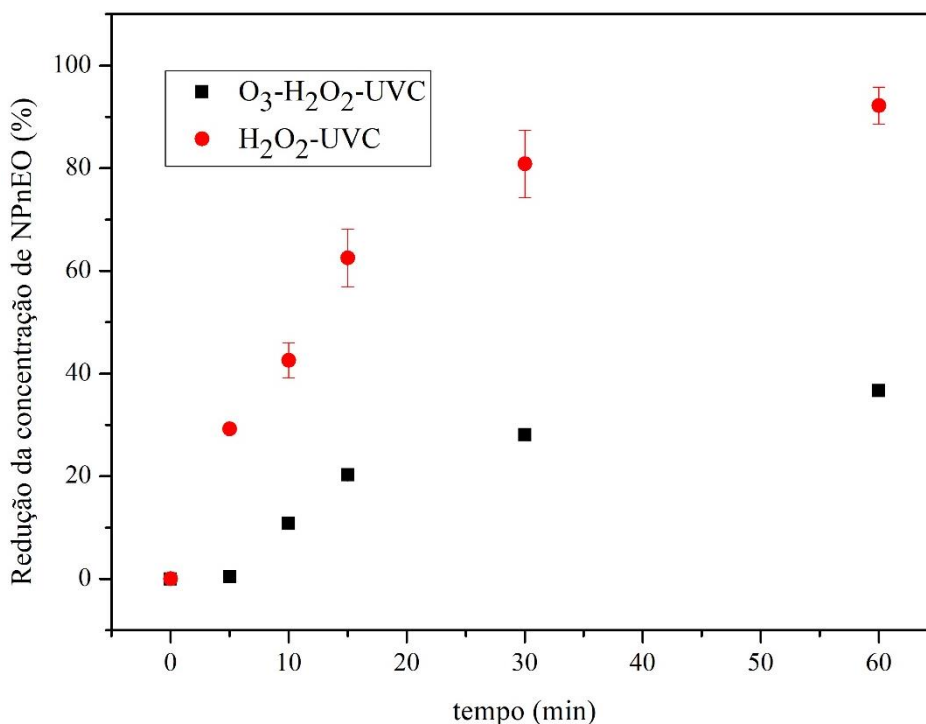


Figura 3. 16- Redução da concentração de NPnEO em função do tempo de reação pelo processo de ozônio e pelo processo H₂O₂-UVC. Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L⁻¹, pH 5, T= 30 °C, C_{NPnEO}: H₂O₂= 1:0,62

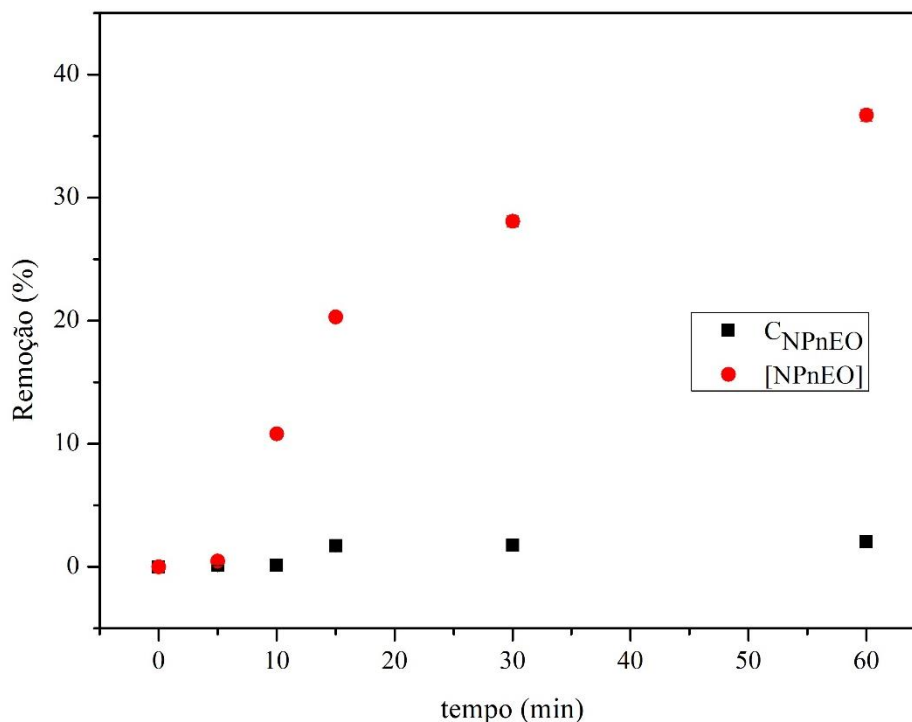


Embora a combinação H₂O₂-O₃-UVC ainda apresente uma eficiência menor que o processo H₂O₂-UVC na transformação de NPnEO em seus subprodutos, como mostra a Figura 3.16, resolveu-se investigar a mineralização efetiva do NPnEO pelo primeiro processo. Assim, realizou-se um ensaio em que foi medida a concentração total de carbono orgânico como mostra a Figura 3.17.

Com o processo O₃-H₂O₂-UVC foi possível alcançar 36,7 % da redução da concentração de NPnEO em 60 minutos de reação. Porém, a concentração total de carbono manteve-se praticamente constante, similarmente ao que ocorreu no processo H₂O₂-UVC. Esse fato comprova a elevada recalcitrância do NPnEO.

Esperava-se que o acréscimo de O₃ favorecesse o processo, porém, como visto na Figura 3.16 esse fato não ocorreu. A otimização de algumas variáveis tais como a vazão de O₂ e a irradiação poderiam melhorar o processo, porém, não foi possível otimizar essas variáveis no equipamento estudado. Como, não observou-se nenhuma diminuição no carbono orgânico total, optou-se por não explorar mais essa linha de pesquisa.

Figura 3. 17- Mineralização e redução do composto NPnEO em função do tempo de reação pelo processo de ozônio ($O_3-H_2O_2-UVC$). Condições experimentais: $[NPnEO]= 300 \text{ mg L}^{-1}$, pH 5, $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{NPnEO}: H_2O_2= 1:0,62$



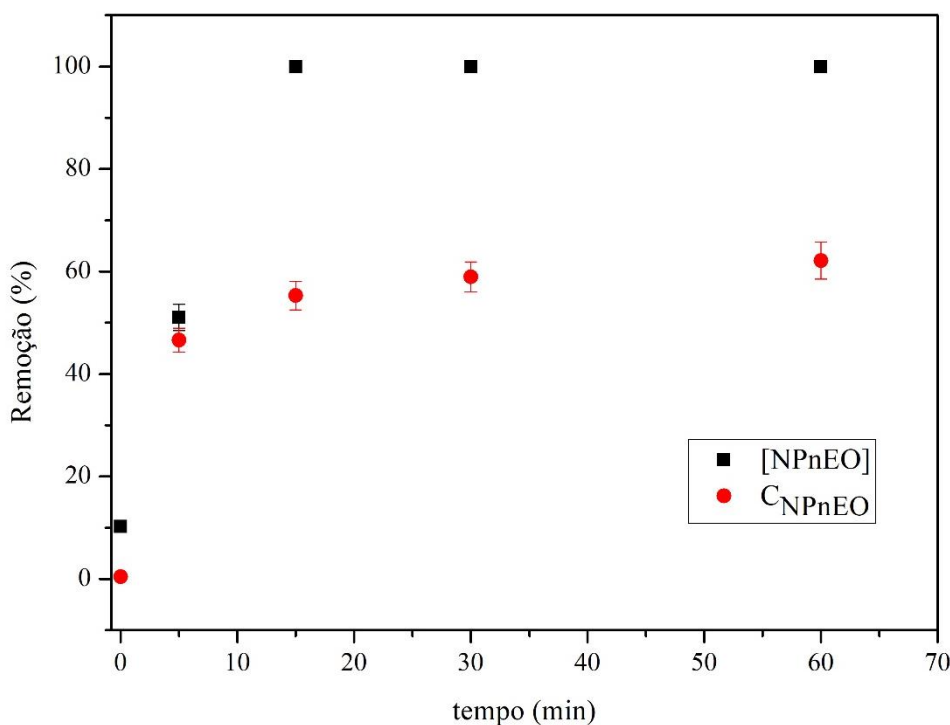
1.4.Fotocatalise heterogênea

Ainda procurando mineralizar o NPnEO, realizaram-se ensaios utilizando o processo de fotocatalise heterogênea com os catalisadores TiO_2 e ZnO , ambos comerciais.

Apesar desse processo não ser usualmente aplicado em termos industriais, principalmente pelo custo, a escolha desse tratamento nesse trabalho teve a finalidade de buscar uma alternativa com potencial de mineralizar o NPnEO.

Os resultados obtidos utilizando-se o TiO_2 podem ser vistos na Figura 3.18. Nesta observa-se que a concentração de NPnEO ficou próxima de zero em 15 minutos de reação. Já a degradação efetiva do NPnEO, que pode ser analisada através do TOC, foi de 62,1 %. A partir de 15 minutos de reação a concentração total de carbono orgânico se manteve constante, evidenciando a recalcitrância dos subprodutos formados. Um dos subprodutos que pode ter sido formado é o Nonilfenol (NP), que pode apresentar maior recalcitrância que o NPnEO (SOARES *et al.*, 2008).

Figura 3. 18- Mineralização e redução do composto NPnEO em função do tempo de reação pelo processo de fotocatalise heterogênea com TiO₂. Condições experimentais: [NPnEO]= 300 mg L⁻¹, pH 5, T= 30 °C



Os resultados obtidos utilizando-se ZnO comercial, NPnEO com concentração inicial de 300 mg L⁻¹, pH 5, temperatura de 30 °C e [TiO₂] de 0,55 g L⁻¹, podem ser vistos na Figura 3.19. Nesta pode-se observar que a concentração de NPnEO chega próximo a zero em 30 minutos de reação. Entretanto a mineralização do NPnEO chegou somente 48 %, indicando novamente a elevada recalcitrância dos subprodutos formados.

Esses resultados mostram que a fotocatalise heterogênea usando TiO₂ é, provavelmente, mais eficiente do que quando se usa ZnO para a oxidação do NPnEO. No entanto, para que se chegue a uma conclusão definitiva, é necessário determinar as melhores condições de pH e concentração de catalisador para cada um deles. De qualquer maneira, a fotocatalise heterogênea não poderia ser aplicada para a remediação do efluente foco desse trabalho, devido a sua elevada turbidez e ao custo associado a este processo. Assim, resolveu-se interromper esta linha de investigação.

As tentativas de degradação da molécula de NPnEO e dos subprodutos resultantes da sua oxidação, pelos POA's estudados não foram eficientes (Figura 3.20). Não é economicamente viável remover esta espécie química do efluente industrial, nem mesmo reduzir sua concentração a níveis permitidos pela legislação vigente

Figura 3. 19- Fração mássica do NPnEO (C/C_0) em função do tempo de reação pela fotocatalise heterogênea com ZnO. Condições experimentais: $[NPnEO]= 300 \text{ mg L}^{-1}$, pH 5, $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $[ZnO]= 0,55 \text{ g L}^{-1}$.

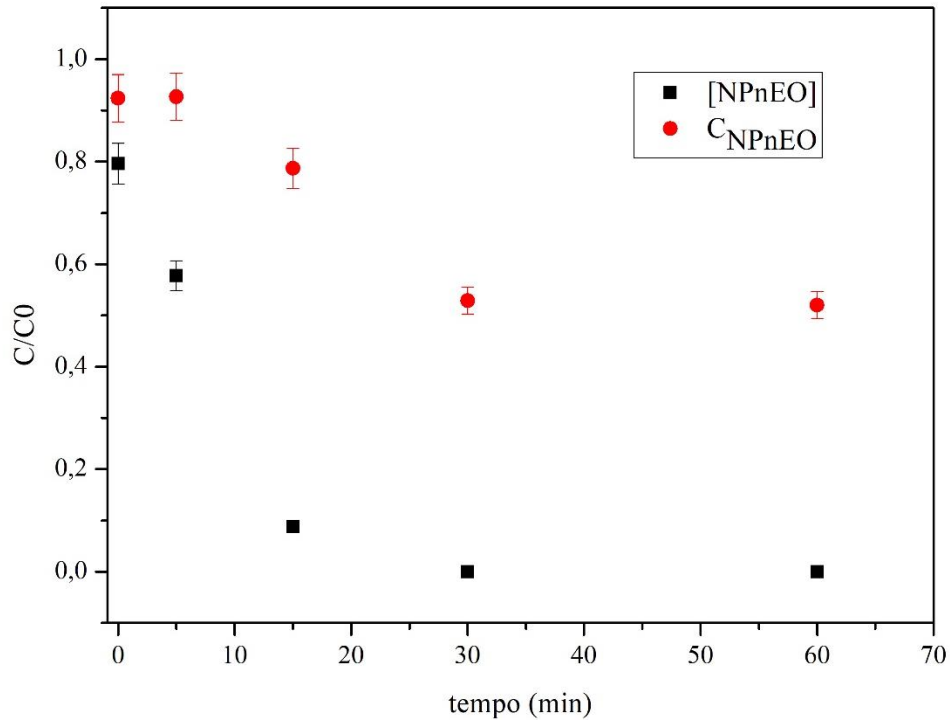
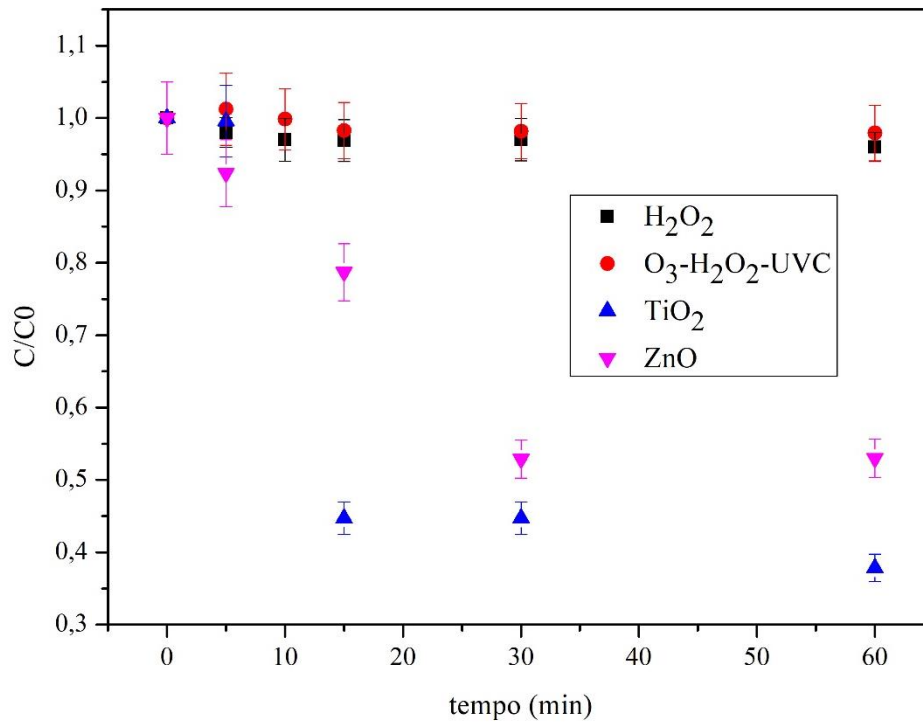


Figura 3. 20- Fração mássica do NPnEO (C/C_0) em função do tempo de reação para os melhores resultados obtidos pelos POA's estudados. Condições experimentais: $[NPnEO]= 300 \text{ mg L}^{-1}$, $T= 30 \text{ }^\circ\text{C}$, pH = 5



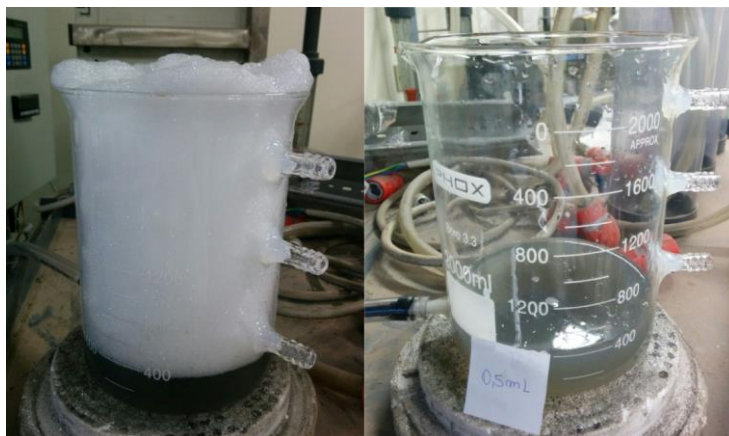
2. ENSAIOS DE MINERALIZAÇÃO DO EFLUENTE SANEANTE NO REATOR BATELADA

Os resultados apresentados nesta seção foram obtidos durante a realização de um Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), pela Eng^a Jéssica Theisen. Esse TCC foi coorientado pela autora da presente dissertação.

Após os ensaios realizados com o NPnEO, possivelmente a molécula mais recalcitrante presente no efluente, passou-se a estudar a remediação do próprio efluente. Assim, investigou-se a aplicação do processo de H₂O₂/UVC em batelada, o que foi ampliado para um reator em espiral.

Antes de realizar os ensaios de degradação, constatou-se que o efluente gerava uma grande quantidade de espuma, o que traria problemas na execução dos ensaios. Logo, foi necessária a adição de antiespumante, o qual foi testado em diferentes proporções. Foi escolhido um antiespumante comercial e, para a escolha das proporções volumétricas que seriam testadas, partiu-se das instruções do fabricante do produto. A proporção de 1:533 v/v de antiespumante:efluente mostrou-se mais eficaz com eliminação total da espuma. O teste realizado pode ser visto na Figura 3.21.

Figura 3. 21- Antes (esquerda), depois (direita) da adição do antiespumante.



a) Caracterização do efluente

Foi realizada a caracterização do efluente bruto e os resultados podem ser observados na Tabela 3.2. Nota-se valores altos de DQO e TOC (4380,9 e 1300,0, respectivamente), pH próximo ao neutro (entre 5-7), turbidez de 301 NTU, surfactantes (aniônicos) de 6,3 mg MBA L⁻¹ e 300 mg L⁻¹ de NPnEO.

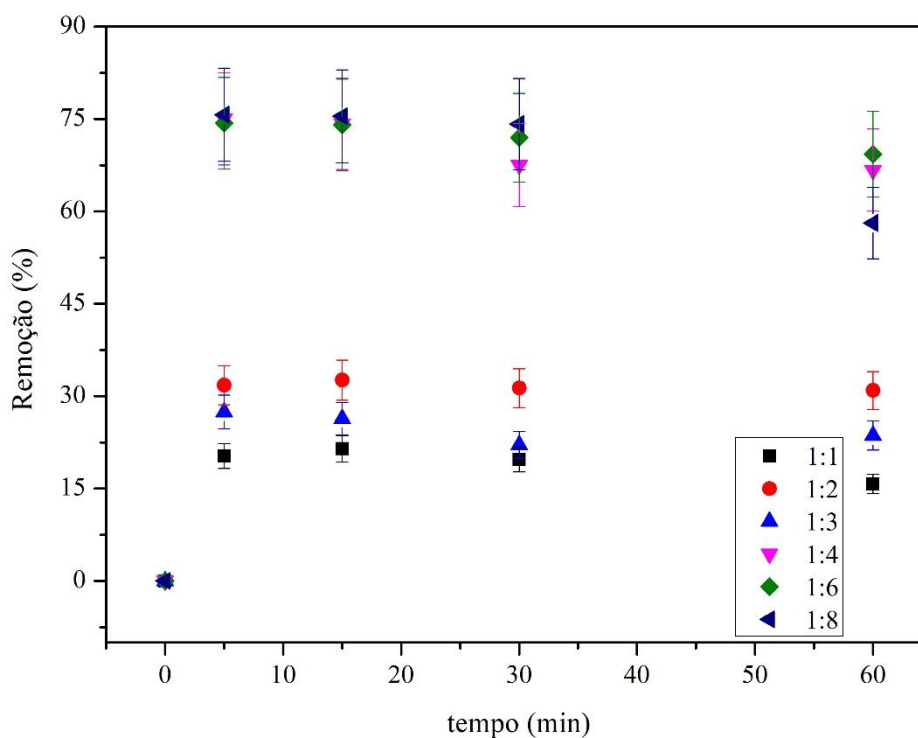
Tabela 3. 2- Caracterização do efluente bruto

DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	4380,9
TOC (mg L ⁻¹)	1300,0
Turbidez (NTU)	301,0
Surfactantes (mg MBA L ⁻¹)	6,3
pH	5-7
Nonilfenol (mg L ⁻¹)	300,0

b) Determinação da proporção C_{efluente}: H₂O₂ para o efluente

Com o propósito de avaliar a influência da proporção de Carbono de efluente: H₂O₂ (C_{efluente}: H₂O₂) na mineralização do efluente, foram testadas concentrações de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:6 no reator batelada operando em temperatura constante de 30 °C, pH 5, efluente bruto e 2 lâmpadas. Os resultados de mineralização podem ser observados na Figura 3.22, enquanto, os resultados de redução da concentração de NPnEO no efluente podem ser visualizados na Figura 3.23.

Figura 3. 22- Mineralização do efluente saneante em função do tempo de reação pelo processo H₂O₂/UVC em diferentes proporções de C_{efluente}: H₂O₂. Condições experimentais: T= 30°C, pH 5, efluente bruto, 2 lâmpadas.

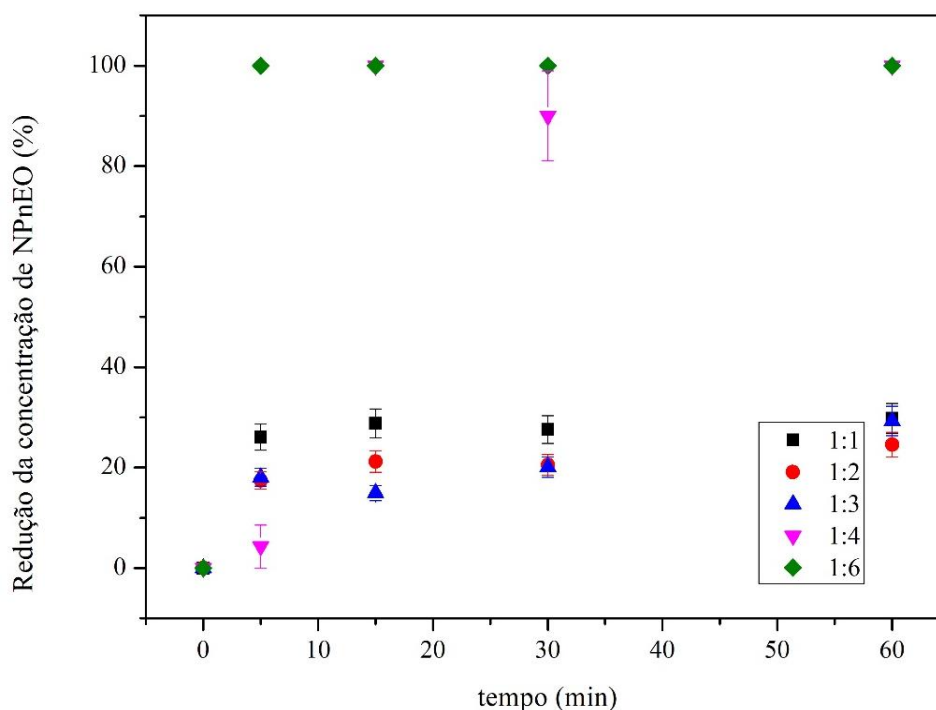


Durante a mineralização do efluente saneante constatou-se que as proporções de 1:1, 1:2 e 1:3 não foram eficazes para a remediação (Figura 3.22), o que foi atribuído a baixa

disponibilidade de radicais hidroxila. Em 60 minutos de reação com as proporções de 1:4, 1:6 e 1:8 obteve-se resultados semelhantes de mineralização de $66,7 \pm 6,6$, $69,3 \pm 6,9$ e $58,2 \pm 5,8$ %, respectivamente. A proporção de 1:6 foi considerada ideal para a remediação, já que o efluente possui variações e é necessário assegurar a produção suficiente de radicais hidroxilas.

Na Figura 3.23 foi possível acompanhar a redução da concentração de NPnEO presente no efluente para as diferentes proporções testadas. Nota-se que já na proporção de 1:4 foi possível reduzir completamente a concentração de NPnEO. Além disso, tanto para a mineralização, quanto para a redução da concentração de NPnEO, a reação é rápida: em 5 minutos de reação já foi possível alcançar a máxima redução da concentração de NPnEO para todas as proporções testadas. No entanto, como visto na Figura 3.11, com o processo de H_2O_2/UVC não se alcança a mineralização do NPnEO. Desta forma, os cerca de 30 % do carbono orgânico não degradado no efluente (Figura 3.22) pertencem, provavelmente, aos subprodutos do NPnEO.

Figura 3. 23- Redução da concentração de NPnEO do efluente saneante em função do tempo de reação pelo processo H_2O_2/UVC para diferentes proporções de $C_{\text{efluente}}: H_2O_2$. Condições experimentais: $T= 30^\circ C$, pH 5, efluente bruto, 2 lâmpadas.



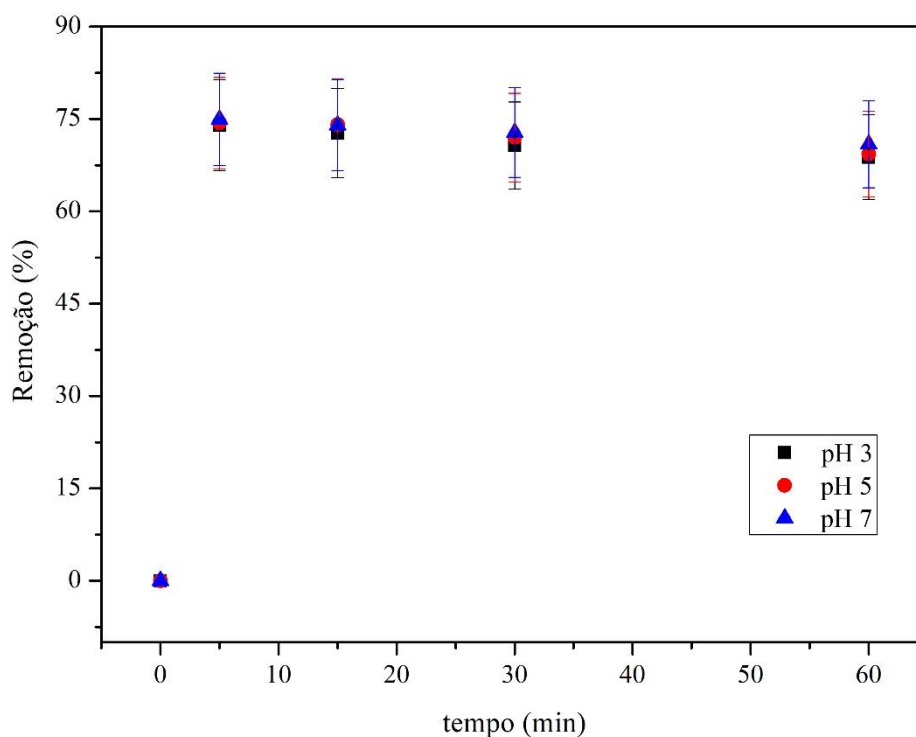
c) Determinação do pH ideal para o efluente

Para verificar tanto a influência quanto o pH ideal do efluente, foram avaliados os pHs 3, 5 e 7 (Figura 3.24). Esses valores, apesar de próximos, foram escolhidos pelo fato de estarem

perto do valor natural do pH do efluente. Nota-se que os pH testados não influenciaram na mineralização do efluente, sendo que, foi possível obter $69,3 \pm 6,9$ % de degradação para todos os valores em 60 minutos de reação.

A indústria de produtos saneantes possui um efluente com pH natural em torno de 7, sendo assim, como o pH não mostrou-se uma variável que influencia no processo, foi utilizado esse mesmo valor para a ampliação de escala no reator espiral, a fim de evitar-se a adição de mais reagentes nas reações.

Figura 3. 24- Mineralização (TOC) do efluente saneante em função do tempo de reação pelo processo H_2O_2/UVC . Condições experimentais: $T= 30^\circ C$, efluente bruto, 2 lâmpadas, $C_{\text{efluente}}:H_2O_2 = 1:6$



Na Figura 3.25, em que foi realizado ensaios com as condições escolhidas (pH 7 e proporção molar $C_{\text{efluente}}:H_2O_2 = 1:6$) é possível observar o intenso clareamento do efluente acompanhado da redução do TOC.

Figura 3. 25- Aspecto visual de antes (esquerda) e depois (direita) do tratamento do efluente com H_2O_2/UVC .



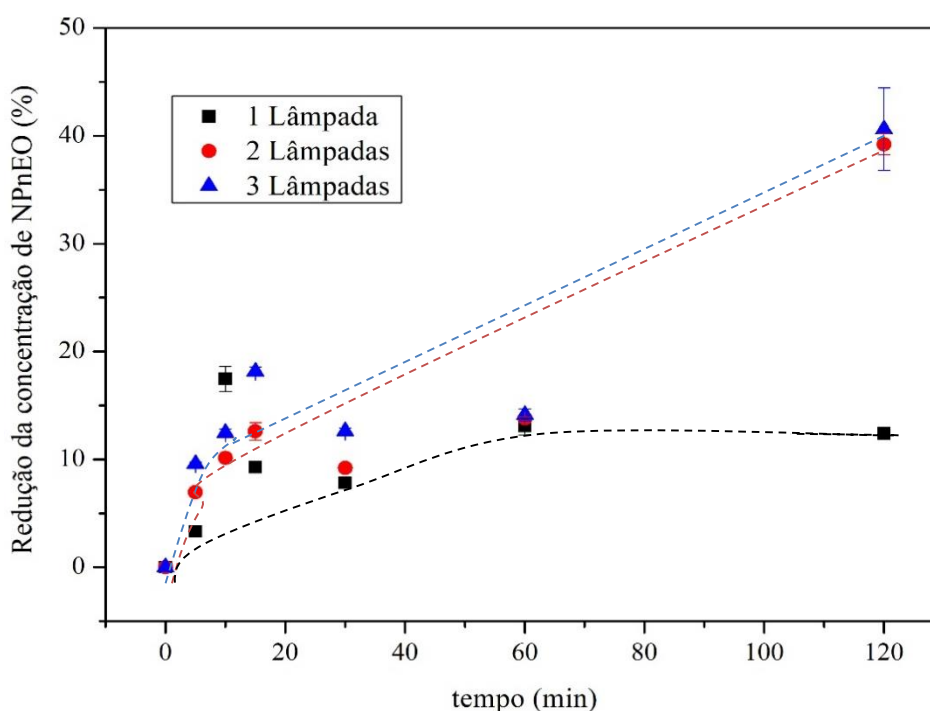
3. AMPLIAÇÃO DA ESCALA EM UM REATOR ESPIRAL

Buscando obter resultados em uma escala maior para o efluente da indústria de produtos saneantes, realizou-se ensaios no Reator Espiral. Em primeiro lugar, analisou-se ensaios com a solução de NPnEO pura a fim de comparar a eficiência de redução da concentração de NPnEO com o reator em batelada. Posteriormente, as melhores condições encontradas em batelada para o efluente foram aplicadas para o sistema do Reator Espiral.

a) Influência da irradiação fornecida ao Reator Espiral

Ensaio foram realizados com o objetivo de avaliar a irradiação necessária para que o tratamento H_2O_2/UVC fosse eficiente na redução da concentração de NPnEO no Reator Espiral. Este resultado, posteriormente, foi aplicado na remediação do efluente. Assim foram empregadas 1, 2 ou 3 lâmpadas no Reator Espiral operando sob temperatura constante, pH 5, proporção $C_{NPnEO}:H_2O_2$ de 1:0,62, conforme a Figura 3.26. A proporção de 1:0,62 foi escolhida com base no melhor resultado encontrado para o NPnEO em batelada (Figura 3.5).

Figura 3. 26- Redução da concentração de NPnEO (%) em função do tempo de reação no Reator Espiral pelo processo H_2O_2/UVC . Condições experimentais: pH 5, $C_{NPnEO}: H_2O_2 = 1:0,62$, $T = 30\text{ }^\circ C$, $[NPnEO] = 300\text{ mg L}^{-1}$



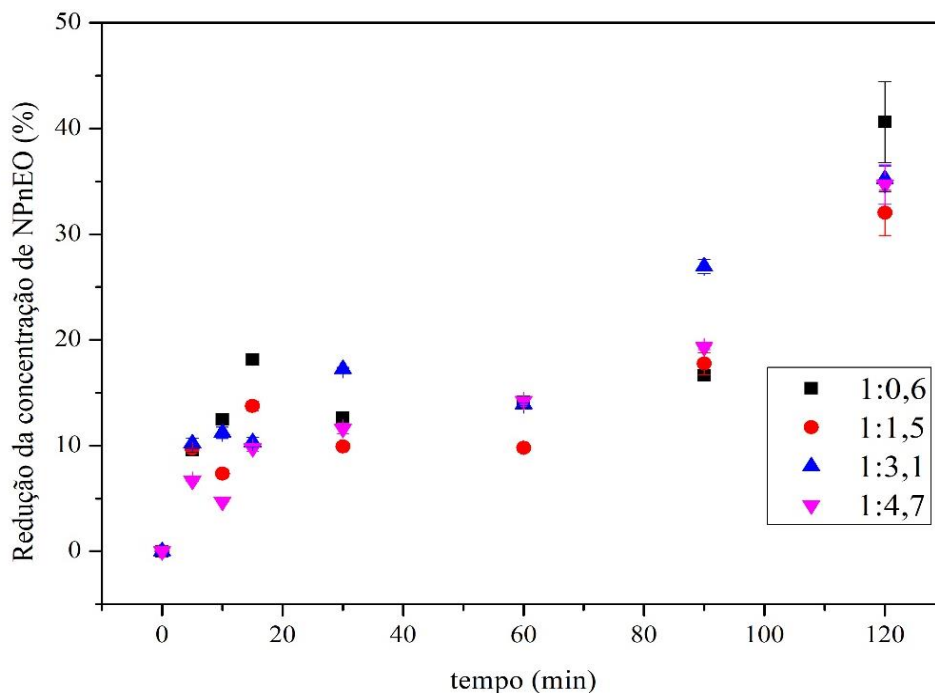
Constatou-se, a partir da Figura 3.26, que uma única lâmpada não fornece a quantidade de fótons necessária para o sistema, pois somente 12,4 % da concentração de NPnEO foi reduzida em 120 minutos de reação. Entretanto, a partir de duas lâmpadas foi possível obter melhores resultados de redução da concentração de NPnEO (em torno de 40%) o que indica que a quantidade de fótons disponível no sistema é suficiente.

Embora os resultados obtidos com 2 ou 3 lâmpadas sejam semelhantes, para garantir quantidade de radiação suficiente em todos os tempos de reação, optou-se por trabalhar com 3 lâmpadas no Reator Espiral.

b) Influência da proporção $C_{NPnEO}:H_2O_2$ (molar) na redução da concentração de NPnEO no Reator Espiral

Na Figura 3.27 pode-se observar os resultados para a influência da proporção molar $C_{NPnEO}: H_2O_2$ na redução da concentração de NPnEO no Reator Espiral. Nota-se que, como no reator em bateladas (Figura 3.5), a partir da proporção de 1:0,6 não há grandes variações na redução da concentração de NPnEO. A maior redução ocorreu em 120 minutos de reação utilizando-se a proporção molar de $C_{NPnEO}: H_2O_2$ de 1:0,6 atingindo 40,6 %.

Figura 3. 27- Redução da concentração de NPnEO (%) em função do tempo de reação pelo processo H_2O_2/UVC no Reator Espiral. Condições experimentais: pH 5, $[NPnEO] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.



Essa redução na concentração de NPnEO foi menor quando comparada ao Reator Batelada, o qual reduziu 94,9 % da concentração em 60 minutos de reação. No reator operando em batelada a radiação está focada em, praticamente, todo o volume do reator (600 mL). Já no reator espiral, o volume irradiado é de 240 mL sobre um volume total de 3000 mL. Isso significa que cada porção de fluido é iluminada por um tempo inferior ao tempo de residência. Desta forma, no Reator Espiral é necessário um maior tempo de reação para alcançar os mesmos resultados que o Batelada.

c) Ensaios de longa duração para a remediação do efluente no Reator Espiral

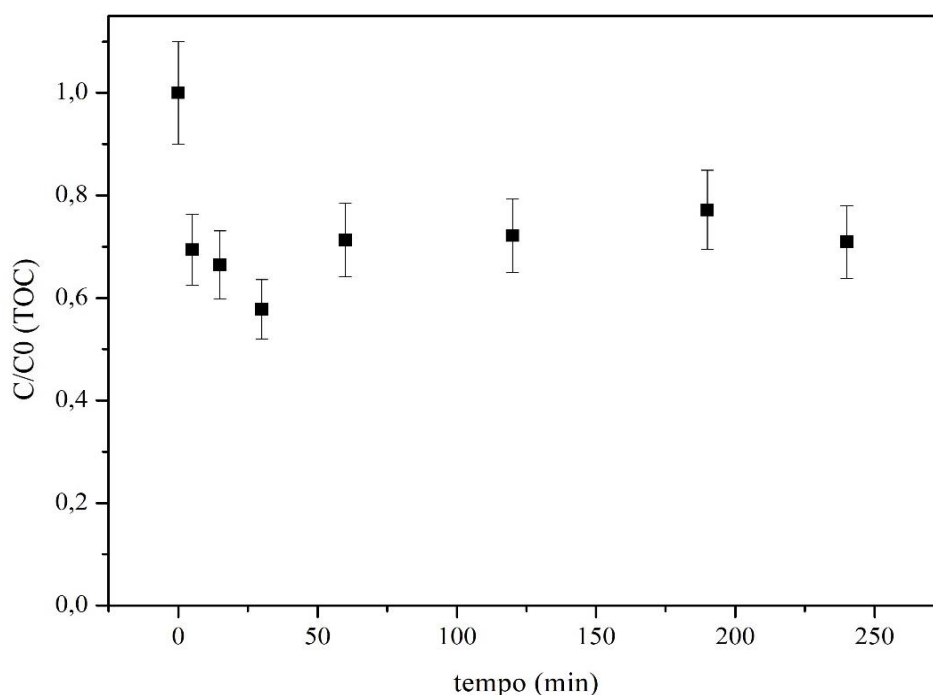
Por fim, partindo-se dos estudos realizados com a substância mais recalcitrante (NPnEO) e com o efluente no Reator Batelada, realizou-se um ensaio de longa duração no Reator Espiral, usando-se as proporções de $C_{\text{efluente}}:H_2O_2$ de 1:6, pH 7 e 3 lâmpadas (Figura 3.28).

Nota-se que houve uma diminuição do TOC, somente nos primeiros 5 minutos de reação em que foi possível atingir uma queda na concentração total de carbono de 30 %. Por outro lado, foi possível reduzir 100 % da concentração de NPnEO (Figura 3.28).

A queda no TOC logo no início da reação no Reator Espiral corrobora com os resultados para o efluente obtidos em bateladas, indicando a presença de compostos que podem ser

degradados quase instantaneamente. Já os compostos mais recalcitrante (provavelmente os subprodutos do NPnEO), não foram degradados nem com um maior tempo de reação ou com maiores quantidades de H_2O_2 .

Figura 3. 28- Fração mássica de carbono orgânico total (C/C0) em função do tempo de reação pra o processo H_2O_2 /UVC. Condições experimentais: pH 7, $C_{\text{efluente}}:H_2O_2= 1:6$, 3 lâmpadas.



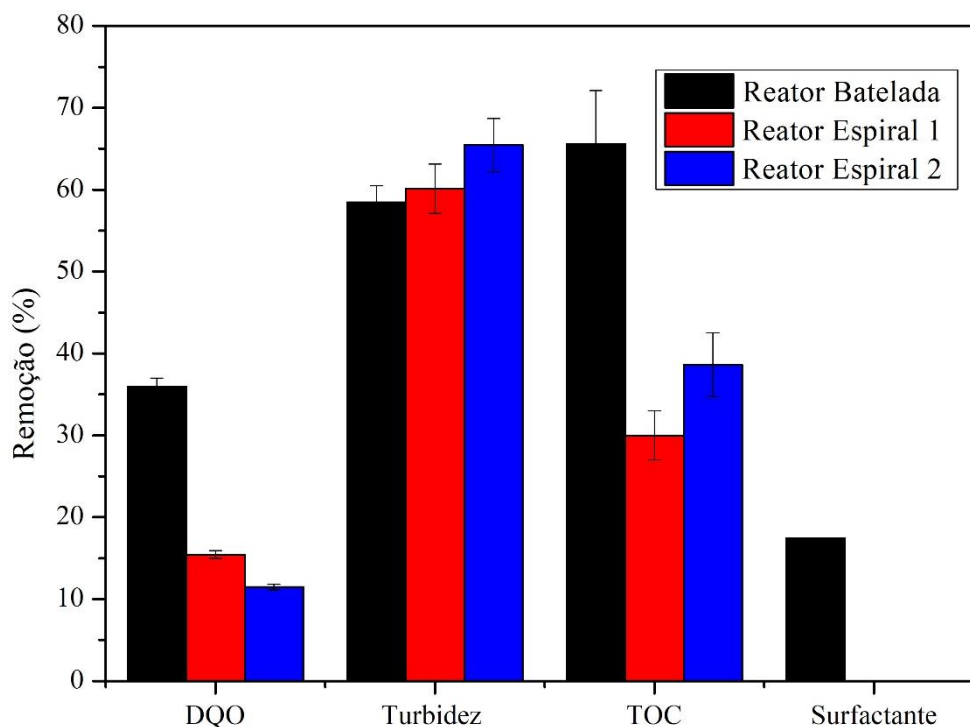
A formação de um patamar na fração de carbono orgânico total após 5 min de reação poderia estar relacionada com o consumo rápido do oxidante H_2O_2 . Para verificar está hipótese, realizou-se ensaios com novas adições de peróxido em diferentes tempo de reação (15, 60, 120 e 190 minutos). Observou-se apenas um pequeno aumento da remoção do carbono orgânico total (38,6 %).

4. COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES MÉTODOS

Para avaliar-se os POA's testados realizaram-se as seguintes análises: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (TOC), turbidez e surfactante. O surfactante foi avaliado apenas para o efluente tratado em bateladas e as demais análises foram realizadas para o processo H_2O_2 /UVC: no reator em bateladas e em espiral, no ponto ótimo, com uma única adição de H_2O_2 (Espiral 1) e no reator com adições de peróxido (Espiral 2). A Tabela 3.2

apresenta os resultados obtidos. Na Figura 3.29 observa-se melhor a percentagem de redução dos parâmetros em relação ao efluente bruto.

Figura 3. 29- Comparação entre os diferentes métodos testados para análises de: DQO, Turbidez, TOC e Surfactante.



Nota-se que com o processo H_2O_2/UVC no reator em bateladas alcançou-se os melhores resultados. Foi possível obter uma remoção de 35,9 % da DQO, 69,3 % do TOC, 58,5 % da turbidez e de 17,5 % dos surfactantes.

Tabela 3. 3- Resultados obtidos das análises de parâmetros importantes para os diferentes POA's estudados

Efluente	DQO (mg O_2 L ⁻¹)	TOC (mg L ⁻¹)	Turbidez (NTU)	Surfactantes (mg MBA L ⁻¹)
Efluente Bruto	4380,9	1300,0	301,0	6,3
Efluente Tratado por H_2O_2/UVC em batelada	2806,3	447,0	125,0	5,2
Efluente Tratado por H_2O_2/UVC no Espiral 1	3703,9	910,0	189,4	-
Efluente Tratado por H_2O_2/UVC no Espiral 2	3877,4	798,0	164,0	-

Ao comparar o reator em espiral com uma adição de H_2O_2 (espiral 1) e com quatro adições de H_2O_2 em diferentes tempos de reação (espiral 2), percebe-se que o reator espiral 2 apresentou

uma melhoria na remoção do TOC (38,7 %) e da turbidez (65,4 %). Quanto ao parâmetro DQO observou-se remoção de 15,45 e 11,49 para os Reatores Espiral 1 e 2, respectivamente.

A partir do estudo do efluente em diferentes POA's foi possível copilar os dados obtidos e apresentar uma sugestão para o tratamento do efluente da indústria de produtos saneantes, a qual será descrita a seguir.

5. SUGESTÃO PARA O TRATAMENTO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS SANEANTES

Como observou-se na Figura 3.30 o tratamento de H_2O_2/UVC no reator operando em bateladas apresentou melhor potencial na remoção dos parâmetros estudados. Embora, o estudo do efluente nesse tipo de reator seja fundamental, tanto pela praticidade quanto para avaliar a influência das principais variáveis do processo, a aplicação na indústria não é tão promissora. Para a água potável o coeficiente de absorção da radiação UVC é em torno de 0,01 e 0,2 cm^{-1} (GUARNIERI, 2011), porém a medida que o efluente apresenta turbidez elevada, esse coeficiente aumenta e indica que maiores quantidades de radiação são perdidas. No caso do efluente em questão, a turbidez elevada seria um grande problema e a altura do reator batelada deveria ser mínima para garantir a passagem de radiação em todo volume o que ocasionaria maiores custos, podendo inviabilizar o processo.

O reator em espiral, por outro lado, possui potencial de aplicação para o tratamento deste efluente. O desempenho encontrado neste trabalho deve-se, principalmente, à baixa fração volumétrica de efluente iluminada a cada passagem pela espiral. Como o sistema é contínuo, essa fração que é iluminada e “tratada” é diluída novamente no efluente que ainda não passou pela radiação. Em termos industriais esse reator poderia ser aperfeiçoado evitando-se a volta do efluente ao tanque de material não tratado, pelo cálculo adequado do volume total da espiral. Como a reação ocorre rapidamente, o peróxido de hidrogênio poderia ser adicionado continuamente à medida que o efluente entra no reator. Os principais materiais necessários para a implantação do sistema são os seguintes:

- reator em formado de espiral;
- bomba hidráulica;
- lâmpadas germicidas;
- peróxido de hidrogênio;
- carcaça de aço inox para o isolamento do reator;

Dentre os materiais necessário o peróxido de hidrogênio e a lâmpada germicida serão os únicos que serão consumidos com o tempo, representando um custo contínuo ao processo. Porém, para o efluente tratado pelo processo H_2O_2/UVC no reator em espiral nesse trabalho, é necessário a adição de 8,5 Litros de H_2O_2 para cada 1000 Litros de efluente, com um custo total aproximado de R\$ 45,00 (2018). Esse valor é relativo baixo e torna o processo atrativo quando comparado ao custo cobrado pelas empresas terceirizadas para a disposição do efluente (R\$ 500 por m^3 em 2018).

Finalmente, o processo H_2O_2 /UVC não trata o efluente a ponto de permitir sua descarga em corpos hídricos. No entanto, o efluente tratado pode ser reutilizado nas lavagens de bombonas e lavagens de pisos, entre outras atividades. Existe, ainda, a possibilidade de que este efluente tratado possa ser usado como parte da água que alimenta os reatores. Esta possibilidade, no entanto, deve ser melhor investigada.

CAPITULO 4: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No presente trabalho, avaliou-se o emprego de POA's na mineralização de um efluente de uma indústria de produtos saneantes. Para isso, a molécula alvo de NPnEO foi utilizada como ponto de partida e os tratamentos realizados foram: fotocatalise homogênea com H₂O₂/UVC e reações com ozônio, além disso empregou-se a fotocatalise heterogênea com TiO₂ e ZnO. E concluiu-se que:

- o NPnEO, molécula alvo escolhida, é extremamente recalcitrante e os processos homogêneos não foram eficientes na sua degradação. Apesar de ser possível reduzir 100 % da concentração de NPnEO, os seus subprodutos continuaram presentes. Esse fato foi comprovado através de medidas de carbono orgânico total.

- os processos de fotocatalise heterogênea mostram-se com potencial de mineralizar o NPnEO, pois alcançou-se 48 e 62,1 % para ZnO e TiO₂ comerciais, respectivamente. Porém, em razão dos custos operacionais, das dificuldades ainda encontradas para separar os catalisadores do efluente e também da elevada turbidez, a fotocatalise heterogênea, não seria uma opção viável para o emprego no tratamento do efluente em questão.

- a temperatura foi a única variável testada que não influenciou na redução da concentração de NPnEO no processo H₂O₂/UVC. Já, a variável H₂O₂ melhora a eficiência do processo até atingir um patamar, em que nenhuma mudança é verificada. O pH próximo ao neutro é considerado ideal, pois, diminuí a ocorrência de reações paralelas que interferem no processo. Por fim, o aumento da radiação de 0,49 mW cm⁻² (1 lâmpada) para 0,59 mW cm⁻² (2 lâmpadas) favorece a reação.

- para o processo com ozônio a redução da concentração de NPnEO foi maior nos pH 3 e 11. O H₂O₂ e a radiação UVC favorecem a eficiência do processo, porém observou-se somente 36,7 % de redução da concentração de NPnEO. Além disso, não ocorreu nenhuma mineralização do composto.

- no processo H₂O₂ /UVC em bateladas, o aumento de H₂O₂ favoreceu a mineralização do efluente até certo ponto, atingindo um patamar. Por outro lado, o pH mostrou ser uma variável que não influencia no processo

- nos ensaios realizados com o NPnEO no reator espiral, a fim de aumentar a escala do processo, verificou-se que o aumento do número de lâmpadas favorece a redução da concentração de NPnEO. Já a adição de maiores quantidades de H₂O₂ não favoreceu a reação.

- para o efluente industrial no reator em espiral, a maior degradação ocorreu logo nos primeiros minutos de reação ficando constante mesmo com um elevado tempo de reação. A

adição de H_2O_2 durante a reação proporcionou uma pequena melhora na mineralização do efluente.

- em termos industriais, o processo H_2O_2 /UVC com o reator em espiral é atrativo, pois o efluente poderia passar somente uma vez pelo reator (já que a maior degradação ocorre quase que instantaneamente). Além disso, o peróxido poderia ser adicionado simultaneamente com o efluente. Com o processo H_2O_2 /UVC, provavelmente, não será possível a descarga do efluente em corpos hídricos, porém esse efluente pode ser reutilizado nas lavagens de bombonas, lavagens de pisos, entre outras atividades.

- para o NPnEO, como ele é um composto de elevada recalcitrância, sugere-se que seja substituído por outro surfactante.

Para a continuidade desse trabalho, sugere-se:

- o dimensionamento do reator para a aplicação em termos industriais;
- o estudo da viabilidade econômica do processo;
- a aplicação do projeto na indústria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLA. Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins. **Anuário ABIPLA/SIPLA - Edição 2017**. Disponível em: <http://www.abipla.org.br/Admin/Files//Uploads/1/2017-12-21/miolo_ABIPLA.pdf>. Acesso em 03 de janeiro de 2018.

AGUINACO, A.; BELTRÁN, F. J.; GARCÍA- ARAYA, J. F.; OROPESA, A. Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: influence of variables. **Chemical Engineering Journal**, v. 189, p. 275-282, 2012.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. The oxidation of metol (N-methyl-p-aminophenol) in aqueous solution by UV/H₂O₂ photolysis. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 463-472, 2000.

ARCY, A. R. **Análise da aplicação de tensoativos naturais e biodegradáveis no processo de lavagem pós-tingimento têxtil como alternativa de P+L**. 2015. (Dissertação). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

ASHAR, A.; IGBAL, M.; BHATTI, I. A.; AHMAD, M. Z.; QURESHI, K.; NISAR, J.; BUKHARI, I. H. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO flower and pseudo-sphere: Nonylphenol ethoxylate degradation under UV and solar irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 678, p. 126-136, 2016.

BALGIOGLU, C.; AKMEHMET, I.; OTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. **Chemosphere**, v. 50, n.1, p. 85-95, 2003.

BECHAMBI, O.; NAJJAR, W.; SAYADI, S. The nonylphenol degradation under UV irradiation in the presence of Ag-ZnO nanorods: effect of parameters and degradation pathway. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 496-501, 2016.

BEDOUI, A.; ELSAIDI, K.; BENSALAH, N.; ABDEL-WAHAB, A. Treatment of pharmaceutical-manufacturing wastewaters by UV irradiation/hydrogen peroxide process. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 14, n. 2, p. 226-234, 2011.

BELTRÁN, F. J.; AGUINACO, A; GARCÍA-ARAYA, J. F. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water. **Water research**, v. 43, n. 5, p. 1359-1369, 2009.

BESSEGATO, G. G.; CARDOSO, J. C.; DA SILVA, B. F.; ZANONI, M. V. B. Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: A novel and powerful approach applied in Acid Yellow 1 mineralization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p.161-168, 2016.

BESTER, K.; THEOBALD, N.; SCHRÖDER, H. F. Nonylphenols, nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and bis (4-chlorophenyl)-sulfone in the German Bight of the North Sea. **Chemosphere**, v. 45, n. 6-7, p. 817-826, 2001.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química nova**, v. 30, n.3, p. 651, 2007.

BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 10095, n. 304, p. 317–322, 2003.

BOURGIN, M.; BOROWSKA, E.; HELBING, J.; HOLLENDER, J.; KAISER, H. P.; KIENLE, C.; VON GUNTEN, U. Effect of operational and water quality parameters on conventional ozonation and the advanced oxidation process O_3/H_2O_2 : Kinetics of micropollutant abatement, transformation product and bromate formation in a surface water. **Water Research**, v. 122, p. 234-245, 2017.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução RDC nº 184, de 22 de outubro de 2001. Procedimentos referentes ao registro de produtos saneantes domissanitários e outros de natureza e finalidade idênticas. 2001.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de águas superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

BRASIL. Secretaria do Meio Ambiente. Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) Resolução do CONSEMA nº 128/2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

BRASIL. Secretaria do Meio Ambiente. Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) Resolução do CONSEMA nº 129/2006. Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul.

BRASIL. Secretaria do Meio Ambiente. Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) Resolução do CONSEMA nº 355/2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

BRAUN, A., MAURETTE, M. T.; OLIVEROS, E. Photochemical Technology, Wiley: Chichester, 1991.

BRITO, N.N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **In: REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1, 2012.

BROZE, G (Ed.). **Handbook of detergents: properties**. CRC Press, 1999.

CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de efluentes industriais. **São Paulo: Engenho**, 2009.

CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 6, n.2-3, p. 186-205, 2005.

COMMISSION, OSPAR. Background Document on nonylphenol/nonylphenol ethoxylates. **Background Document on nonylphenol/nonylphenol ethoxylates**, 2009.

DA SILVA, S. W. **Fotoeletrooxidação na degradação de nonilfenol etoxilado em águas residuárias**. 2013 (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS. Porto Alegre.

DALTIN, D. Tensoativos: química, propriedades e aplicações. **São Paulo: Blucher**, 2011.

DE OLIVEIRA, A. G. **Remoção do agrotóxico organofosforado clorpirifós usando processo oxidativo avançado**. 2011 (Mestrado). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.

DZINUN, H.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F.; PUTEH, M. H.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J. Photocatalytic degradation of nonylphenol using co-extruded dual-layer hollow fibre membranes incorporated with a different ratio of TiO₂/PVDF. **Reactive and Functional Polymers**, v. 99, p. 80-87, 2016.

ELSHAFEI, G. M. S.; YEHA, F. Z.; ESHAQ, G.; ELMETWALLY, A. E. Enhanced degradation of nonylphenol at neutral pH by ultrasonic assisted-heterogeneous Fenton using nano zero valent metals. **Separation and Purification Technology**, v.178, p. 122-129, 2017.

EPA, United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <https://www.epa.gov/>. Acesso em: 05/02/2018.

ESPLUGAS, S.; BILA, D.M.; KRAUSE, L.G.T.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation Technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal Hazard Materials**, v. 149, p.631-642, 2007.

ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water research**, v. 36, n.4, p. 1034-1042, 2002.

FERREIRA, M. G.M. **Remoção da atividade estrogênica de 17 β -estradiol e de 17 α -etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂**. 2008. (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro.

FIGUEIREDO, M.; DOS SANTOS, E.P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. In: **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FRIES, E.; PUTTMANN, W. Occurrence of 4-Nonylphenol in rain and snow. **Atmospheric Environmental**, v. 38, p. 2013-2016, 2004.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S.M.; GASCA, C.A.E.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. In: **eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea**: ed. Miguel A. Blesa. Cap. 3, 2001.

GHAFOORI, S.; MEHRVAR, M.; CHAN, P. K. Free-Radical-Induced Degradation of Aqueous Polyethylene Oxide by UV/H₂O₂: Experimental Design, Reaction Mechanisms, and Kinetic Modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 46, p. 14980–14993, 2012.

GIGER, W.; BRUNNER, P. H.; SCHAFFNER, C. 4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. **Science**, v. 225, n. 4662, p. 623-625, 1984.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação Fotoquímica- UV/H₂O₂- Para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. In: **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**. The Royal Society, p. 518-536, 1956.

HELCOM. Draft Guidance document on nonylphenol nonylphenoethoxylates (NP/NPE). **Baltic Marine Environmental Protection Commission**, 2002.

HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: Its Present role and Potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361-377, 1993.

IQBAL, M.; BHATTI, I. A. Gamma radiation/H₂O₂ treatment of a nonylphenol ethoxylates: degradation, cytotoxicity, and mutagenicity evaluation. **Journal of hazardous materials**, v. 299, p. 351-360, 2015.

KATAM, K.; BHATTACHARYYA, D. Biodegradation of Commercial Laundry and Dishwashing Detergents under Aerobic and Anaerobic Conditions: A Kinetic Evaluation. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, v. 22, n. 1, p. 04017023, 2017.

KIM, J.; KORSHIN, G. V.; VELICHENKO, A. B. Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol. **Water Research**, v. 39, n. 12, p. 2527–2534, 2005.

LEE, H. J.; CHATTOPADHYAY, S.; GONG, E. Y.; AHN, R. S.; LEE, K. Antiandrogenic effects of bisphenol A and nonylphenol on the function of androgen receptor. **Toxicological Sciences**, v. 75, n.1, p. 40-46, 2003.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LI, X.; SHIMADA, Y.; MATSUI, Y. Effect of surfactants on the aggregation and stability of TiO₂ nanomaterial in environmental aqueous matrices. **J. Science of the total Environment**. v. 574, p. 176-182, 2017.

LOCH, F. **Avaliação e otimização de um sistema para aplicação de processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes visando o reuso.** 2013. (Dissertação). Universidade do Vale do Taquari. Lajeado.

MALATO, S.; BLANCO, J.; CÁCERES, J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A.; RODRIGUEZ, A. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. **Catalysis Today**, v. 76, n.2, p. 209-220, 2002.

MORAIS, J.L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** 2005 (Doutorado). Universidade Federal do Paraná.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.D.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, abr. 2007.

NOGUEIRA, R. F.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. **Ciência e Cultura**, 1997.

OLYA, M. E.; KASIRI, M. B.; ALEBOYEH, H.; ALEBOYEH, A. Application of response surface methodology to optimise CI Acid Orange 7 azo dye mineralization by UV/H₂O₂ process. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 11, n.3, p.561-567, 2008.

ORGE, C. A.; FARIA, J. L.; PEREIRA, M. F. R. Photocatalytic ozonation of aniline with TiO₂-carbon composite materials. **Journal of environmental management**, v. 195, n. 2, p. 208-215, 2017.

PENG, J.; WANG, G.; ZHANG, D.; LI, X. Photodegradation of nonylphenol in aqueous solution by simulated solar UV-irradiation: The comprehensive effect of nitrate, ferric ion and bicarbonate. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 326, p. 9-15, 2016.

PERES, S. D. **Técnicas aplicadas ao tratamento e redução dos efluentes líquidos de uma empresa de saneantes domissanitários.** 2005. (Mestrado).Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS. Porto Alegre.

PETROVIC, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BORRULL, F.; MARCE, R. M.; MAZO, E. G.; BARCELÓ, D. Occurrence and distribution of nonionic surfactants, their degradation products, and linear alkylbenzene sulfonates in coastal waters and sediments in Spain. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 21, n. 1, p. 37-46, 2003.

PINHEIRO, A. M. **Pós-tratamento de efluente saneante domissanitário por ozonização convencional e catalítica**. 2014. (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia.

RENNER, R. European bans on surfactant trigger transatlantic debate. **Environmental science & technology**, v. 31, n. 7, p. 316A–20A, 1997.

RIBEIRO, C. S. **Projeto e construção de um reator fotoquímico e sua aplicação da redução de cromo hexavalente**. 2013. (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre.

SANZ, J.; LOMBRAÑA, J. I.; DE LUIS, A. Temperature-assisted UV/H₂O₂ oxidation of concentrated linear alkylbenzene sulphonate (LAS) solutions. **Chemical engineering journal**, v. 215, p. 533-541, 2013.

SOARES, A.; GUIEYSSE, B.; JEFFERSON, B.; CARTMELL, E.; LESTER, J. N. Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. **Environment international**, v. 34, n.7, p. 1033-1049, 2008.

SOUZA, B. S. **Avaliação do processo H₂O₂/UV como pós-tratamento e remoção da antrazina de um efluente secundário de ETE para fins de reúso**. 2011 (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ. Rio de Janeiro.

SOUZA, F.S. **Degradação de poluentes emergentes por processos oxidativos avançados (O₃, O₃/UV, O₃/Fe²⁺, O₃/UV/Fe²⁺) visando o tratamento de efluentes hospitalares**. 2016 (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS. Porto Alegre.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados Conceitos Teóricos**. Campinas/SP. 3 2004.

THEISEN, J. **Estudo da viabilidade técnica do processo H₂O₂/UV em um reator em espiral para a remediação de um eluente da indústria de produtos saneantes**. 2018 (TCC). Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS. Porto Alegre.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. DfE Alternatives Assessment for Nonylphenol Ethoxylates. **Report**, n. May, p. 27, 2012.

US Environmental Protection Agency, 2009. Screening Level Hazard Characterization, Alkylphenols Category. http://www.epa.gov/chemrtk/hpvis/hazchar/Category_Alkylphenols_Sept2009.pdf

WANG, H.; ZHAN, J.; YAO, W.; WANG, B.; DENG, S.; HUANG, J.; WANG, Y. Comparison of pharmaceutical abatement in various water matrices by conventional ozonation, peroxone (O_3/H_2O_2), and an electro-peroxone process. **Water research**, v. 130, p. 127-138, 2018.

WANG, Z.; FINGAS, M. Rapid separation of non-ionic surfactants of polyethoxylated octylphenol and determination of ethylene oxide oligomer distribution by C1 column reversed-phase liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 637, n. 2, p. 145-156, 1993.

WARHURST, A. M. An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols. **Friends of the Earth**, 1995.

WITTE, B.; DEWULF, J.; DEMEESTERE, K.; VAN LANGENHOVE, H. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. **Journal of hazardous materials**, v. 161, n. 2, p. 701-708, 2009.

XIAO, J.; XIE, Y.; CAO, H. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. **Chemosphere**, v. 121, p. 1-17, 2015.

XU, B.; GAO, N. Y.; CHENG, H.; XIA, S. J.; RUI, M.; ZHAO, D. D. Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, v.162 n. 2, p. 954-959, 2009.

YANG, Z.; REN, K.; GUIBAL, E.; JIA, S.; SHEN, J.; ZHANG, X.; YANG, W. Removal of trace nonylphenol from water in the coexistence of suspended inorganic particles and NOMs by using a cellulose-based flocculant. **Chemosphere**, v. 161, p. 482-490, 2016.

YING, G. G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. **Environment international**, v. 32, n. 3, p. 417-431, 2006.

YING, G.; WILLIAMS, B.; KOOKANA, R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates-a review. **Environment international**, v. 28, n. 3, p. 215-226, 2002.

APÊNDICE A- INFORMAÇÕES ADICIONAIS SOBRE OS SURFACTANTES

Os surfactantes são divididos em quatro categorias. Os aniônicos são historicamente os mais antigos surfactantes, são considerados de baixo custo e produzidos em maiores volumes; possuem uma carga negativa na parte hidrofílica da molécula, sendo que a parte ionizada pode ser sulfonato, carboxilato ou fosfato. Além disso, essa classe de surfactante possui átomos de oxigênio com alta eletronegatividade, os quais atraem elétrons vizinhos, aumentando ainda mais a polaridade negativa dessa região. A combinação, da alta polaridade com a alta capacidade de atração de moléculas de água, faz com que os tensoativos aniônicos sejam muito solúveis em água. Por outro lado, o uso de surfactantes aniônicos pode se tornar restrito caso entrar em contato com água de elevada dureza, pois os cátions presentes no cálcio e no magnésio, que determinam a dureza da água e não são solúveis, reagem com os ânions do surfactante, formando compostos insolúveis (BROZE, 1999; DALVIN, 2011).

Os catiônicos possuem uma carga positiva, as quais tornam essa parte da molécula solúvel. Eles fazem uma superfície hidrofílica ter comportamento de hidrofóbica e vice-versa. Essas modificações de superfície fazem com que os surfactantes catiônicos sejam amplamente utilizados como agente condicionadores no tratamento de tecido e como produtos para o cuidado do cabelo; além de utilizados como agentes germicidas, como o cloreto dodecil dimetilbenzilamônio (BROZE, 1999; DALVIN, 2011).

Os surfactantes anfotéros se caracterizam pelo fato de possuírem uma carga positiva e outra negativa. A parte polar da molécula pode ser ionizada positivamente ou negativamente de acordo com o potencial hidrogeniônico (pH) do meio (ARCY, 2015). Em meio alcalino esses tensoativos se comportam como aniônicos, visto que a alta concentração de hidroxilas neutraliza a carga positiva; já no meio ácido os tensoativos anfóteros se comportam como catiônicos. Esses tensoativos podem ser usados em conjunto com os tensoativos aniônicos e catiônicos, pois não os neutralizam. Desta forma, são utilizados para aumentar as propriedades desejadas de outros tensoativos, tais como a espuma ou a detergência. Como sua atividade ótima ocorre em pH próximo ao neutro, eles são bastante utilizados em produtos de cuidados pessoais devido à suavidade e compatibilidade da pele.

Por fim, os surfactantes não iônicos não possuem nenhuma carga verdadeira em sua superfície. As suas cargas estão dispersas por vários átomos de oxigênio espalhados numa cadeia polimérica e atraem as moléculas de água de uma forma muito mais tênue, quando comparado aos tensoativos catiônicos e aniônicos. São bastante utilizados por não serem sensíveis a águas que apresentam característica de dureza e pH alto, representando

aproximadamente 25 % das vendas mundiais. Sua porção hidrofílica é responsável por regular a solubilidade e consiste em uma cadeia de grupos etoxilados. Como exemplo de surfactantes não iônicos podemos citar o nonilfenol etoxilado (BROZE, 1999; DALVIN, 2011).

APÊNDICE B: INFORMAÇÕES SOBRE A INDÚSTRIA FORNECEDORA DO EFLUENTE TRATADO NESTE TRABALHO

O efluente estudado é de uma indústria de produtos saneantes localizada no município de Carazinho/RS. De acordo com a Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM, 2017), a referida indústria é de porte pequeno, potencial poluidor médio e sua atividade é classificada em: fabricação de produtos de limpeza/ polimento/ desinfetante.

Apesar de ser considerada porte pequeno, a indústria possui em sua linha de fabricação mais de 140 produtos, voltados para os seguintes segmentos: lavanderia, alimentícia, pisos, uso geral, automotivo, agrícola e uso doméstico.

Dentre esses produtos destacam-se a fabricação de: cera líquida, amaciante de roupas, desinfetante de uso doméstico, limpador perfumado, lava-louças e produtos para lavagens de automóveis, como desengraxantes e detergentes automotivos. O residual dos insumos utilizados durante o processo de produção, como os surfactantes, os corantes, as ceras, os óleos, os conservantes, os ácidos hidróxidos, entre outros, são escoados fazendo parte do efluente industrial.

Embora a indústria tenha medidas de minimização na geração de efluente, atividades como lavagens dos reatores, lavagens de pisos, lavagens das bombonas e pequenas perdas durante o processo produtivo são frequentes e acabam gerando uma quantidade significativa de efluente. Esse efluente apresenta variação tanto na geração e na vazão, quanto na composição química, dependendo do processo produtivo de cada produto, além de possuir substâncias recalcitrantes, tais como os surfactantes.

A indústria realiza tratamento físico-químico de coagulação-floculação em seus efluentes. A Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) é composta por: duas caixas coletoras com volume de 20.000 L, uma caixa de coagulação de 500 L, uma caixa de floculação de 500 L, um decantador de 10.000 L, uma caixa armazenadora de água “tratada” com capacidade para 20.000 L e um leito de secagem. Os processos que ocorrem em cada etapa estão brevemente descritos a seguir:

Caixas coletoras: As duas caixas coletoras servem para acumular o efluente antes de passar pelo tratamento. O efluente industrial não é separado, ou seja, todo o efluente gerado na indústria passa por essas caixas. Nelas não há sistema de agitação mecânica ou aeração, além de não possuir um sistema de remoção de materiais grosseiros. Dessa forma, uma quantidade de partículas maiores acaba decantando-se, fazendo com que seja gerado lodo. Após passar pelas caixas coletoras o efluente segue, por bombeamento, para as caixas de coagulação.

Caixa de coagulação: Na caixa de coagulação, é adicionado o reagente Polissulfato de alumínio. Esse coagulante tem a função de desestabilizar os colóides, partículas pequenas, para que sejam formados flocos. As caixas possuem chicanas, a fim de que o coagulante tenha tempo necessário para desestabilizar os colóides (Figura B1).

Figura B1- Caixa de coagulação com chicanas.



Fonte: O autor.

Caixa de floculação: Na caixa de floculação (Figura B2) ocorre a adição de um polímero. O polímero e a agitação lenta, fazem com que os pequenos flocos formados choquem-se e aglomerem-se formando partículas maiores, que podem ser removidas por sedimentação. Após a formação de flocos maiores, o efluente, por gravidade, segue para o decantador.

Figura B2- Caixa floculadora



Fonte: O autor.

Decantador: Nele os flocos formados decantam-se gerando o lodo. O sobrenadante segue para a caixa armazenadora.

Figura B3- Decantador



Fonte: O autor.

Leito de secagem: A indústria não possui filtro de secagem do lodo. Desta forma, uma grande quantidade de massa líquida fica presente no lodo, seguindo para os leitos de secagens, onde o lodo fica suspenso por sacolas do tipo “big bag” até grande parte do líquido escoar (Figura B4). Como a indústria não possui tratamento para o lodo, empresas terceirizadas são contratadas para realizar o tratamento e disposição dele.

Figura B4- Leito de secagem do lodo



Fonte: O autor

A indústria não possui controle diário das entradas e saídas do efluente. Porém, de acordo com estimativas, aproximadamente $104 \text{ m}^3 \text{ mês}^{-1}$ de efluente entram na ETE. As

principais atividades geradoras de efluente, junto com as respectivas quantidades, estão descritas na Tabela B1. Quanto à saída de efluente estima-se, em média, $90 \text{ m}^3 \text{ mês}^{-1}$, totalizando em um acúmulo de $14 \text{ m}^3 \text{ mês}^{-1}$.

Tabela B1- Principais atividades geradoras de efluente

Atividade	Quantidade de Entrada de efluente na ETE (L mês⁻¹)
Lavagem de reatores e drenagem das canalizações	4173
Lavagem dos pisos	5000
Água de laboratório e não identificado	4000
Água das lavagens de bombonas	56000
Água não reaproveitada do efluente “tratado”	35000
Total	104173

O tratamento físico-químico realizado pela indústria não permite descarte em corpo hídrico, pois muitos parâmetros não atendem aos limites estabelecidos pelas legislações vigentes. Logo, a indústria reutiliza parte do efluente tratado em lavagens de bombonas e o restante retorna à ETE ou é armazenado. Algumas vezes, devido à esse acúmulo, a indústria contratou uma empresa terceirizada para realizar o tratamento e a destinação desse efluente, ocasionando um elevado custo.

APÊNDICE C: ACTINOMETRIA

O fluxo de fótons das lâmpadas utilizadas nos experimentos foi determinado por actinometria com ferrioxalato de potássio (BRAUN et al., 1991; HATCHARD e PARKER, 1956). Este Apêndice descreve o método que foi utilizado.

a) Soluções que devem ser preparadas

Para a realização das medidas actinométricas foram necessárias as seguintes soluções:

- solução 0,1 N de H_2SO_4 (98%);
- solução 1 N de H_2SO_4 (98%);
- solução 0,1 M de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 0,1 N de H_2SO_4 (98%) (Solução A);
- solução 0,1 % de Fenantrolina;
- solução 0,4 M de FeCl_3 ;
- solução tampão: 1 N de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ em 1N de H_2SO_4 (Solução B).

b) Curva de Calibração

Para a curva de calibração utilizou-se 0,8 mL da solução A e acrescentou-se mais 20 mL de H_2SO_4 (1N) diluindo-se em um balão de 200 mL (Solução C).

Em balões de 25 mL colocou-se: 1,25 mL de H_2SO_4 (1N), 6,25 mL da solução tampão (solução B), 2,5 mL da solução 0,1% de Fenantrolina e a solução C nos volumes necessários para obter as concentrações pretendidas (as concentrações utilizadas foram: 0; $2 \cdot 10^{-5}$; $4 \cdot 10^{-5}$; $6 \cdot 10^{-5}$; $8 \cdot 10^{-5}$ e $1 \cdot 10^{-4}$ M.). As leituras foram realizadas através do espectro no comprimento de onda de 510 nm.

c) Preparação do sal de Parker

O sal de Parker foi obtido conforme a metodologia descrita por Hatchard e Parker (1956). Para tanto, aqueceu-se 8 mL da solução de FeCl_3 (0,4 M) em 60 °C. Pesou-se o oxalato de potássio (12 g) e dilui-se em 20 mL de água pré-aquecida em 60 °C. Misturou-se os 8 mL da solução de FeCl_3 aquecida e os 20 mL da solução de oxalato de potássio também aquecida. A mistura foi deixada esfriar por aproximadamente 40 minutos. Posteriormente, colocou-se em um banho de gelo e esperou-se por 4 horas (tempo médio necessário para dar início a

cristalização do sal). Em seguida, o sobrenadante foi retirado e acrescentou-se mais 20 mL de água aquecida (60 °C). Após 40 minutos, colocou-se novamente em um banho de gelo por mais 4 horas. Por fim, retirou-se o sobrenadante e o sal formado foi guardado em dessecador para retirar o excesso de umidade.

d) Solução actinométrica

Preparou-se a solução actinométrica a partir de 2,947 g do sal de Parker, 100 mL de H₂SO₄ diluindo-se em um balão de 1 L.

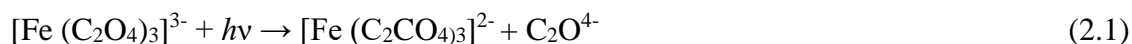
e) Realização das medidas de actinometria

Para as medidas do fluxo de fótons transmitido da lâmpada para o reator, utilizou-se o mesmo volume da solução de NPnEO empregado nos ensaios (600 mL) e o reator operando em batelada com 1 e 2 lâmpadas. Inicialmente, o reator posicionado dentro da caixa (sob agitação magnética) era coberto com papel alumínio até a estabilização da lâmpada (10 min). Na sequência, o papel alumínio era retirado para dar início às reações. Alíquotas de 1,5 mL foram retiradas em tempos de: 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18 e 21 min.

Para a leitura no espectro (comprimento de onda de 510 nm) diluiu-se 1 mL da amostra, 2 mL da solução de fenantrolina (0,1%) e 0,5 mL da solução tampão (solução D) em balões de 50 mL.

f) Quantificação do fluxo de fótons transmitido

A irradiação da solução aquosa de ferrioxalato provoca a redução fotoquímica do Fe³⁺ a Fe²⁺, conforme a equação 2.1:



A intensidade da luz incidente foi calculada pela equação 2.2:

$$I = \frac{\Delta_n / \Delta_t}{\phi_{\text{Fe}} * A_c} \quad (2.2)$$

Em que:

Δ_n/Δ_t = taxa de transferência de Fe^{3+} em Fe^{2+} (mol s^{-1});

ϕ_{Fe} = rendimento quântico de formação do íon Fe^{2+} no comprimento de onda da luz irradiada;

A_c = Área iluminada (cm^2).

APÊNDICE D: DADOS EXPERIMENTAIS

A seguir serão apresentados os principais dados experimentais obtidos neste trabalho.

Cinética do NPnEO	
Tempo (min)	Ln C/C0
0	0
5	0,23
10	0,35
15	0,57
30	1,15
60	1,99

Efeito da proporção de peróxido nas reações de H₂O₂/UVC em batelada (300 mg L⁻¹)	
Proporção	Redução da concentração em 60 minutos (%)
1:0,03	46,65 ± 2,33
1:0,15	72,41 ± 3,62
1:0,31	82,00 ± 3,82
1:0,46	83,55 ± 5,84
1: 0,62	94,96 ± 3,92
1: 3,11	95,01 ± 3,95
1: 4,67	95,00 ± 3,96

Efeito da proporção de peróxido nas reações de H₂O₂/UVC (100 mg L⁻¹) em batelada	
Proporção	Redução da concentração em 60 minutos (%)
1:0,31	96,00 ± 0,001
1:0,46	100,00 ± 0,001
1:1,40	100,00 ± 0,001
1:3,11	100,00 ± 0,001

Efeito da concentração inicial de NPnEO nas reações de H₂O₂/UVC em batelada	
Concentração (mg L⁻¹)	Redução da concentração em 60 minutos (%)
100,00	100,00 ± 0,00

200,00	93,63 ± 2,80
300,00	85,00 ± 2,05
400,00	70,00 ± 2,10
450,00	68,00 ± 2,04

Efeito do pH inicial de NPnEO nas reações de H₂O₂/UVC em batelada	
pH	Redução da concentração em 60 minutos (%)
3,00	92,50 ± 1,68
5,00	94,50 ± 1,50
6,00	95,30 ± 1,98
7,00	93,00 ± 1,46
9,00	88,50 ± 1,52

Efeito do temperatura de NPnEO nas reações de H₂O₂/UVC em batelada	
Temperatura (°C)	Redução da concentração em 60 minutos (%)
20,00	90,70 ± 8,16
30,00	84,97 ± 6,96
40,00	87,12 ± 8,10

Efeito da radiação nas reações de H₂O₂/UVC em batelada			
Tempo (min)	0,49 mW cm⁻² (1 lâmp. 5 cm)	0,59 mW cm⁻² (2 lâmp. 5 cm)	0,25 mW cm⁻² (1 lâmp. 30 cm)
0	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
5	25,07 ± 1,25	29,23 ± 0,58	13,28 ± 0,00
10	32,04 ± 1,28	42,56 ± 3,40	18,72 ± 0,00
15	46,74 ± 2,80	62,50 ± 5,62	25,07 ± 0,50
30	66,72 ± 3,33	80,83 ± 6,55	42,65 ± 3,41
60	84,97 ± 2,49	92,19 ± 3,59	65,73 ± 5,59

Mineralização do NPnEO nas reações de H₂O₂/UVC em batelada		
Tempo (min)	CNPnEO (C/C0)	[NPnEO] (C/C0)
0	1,00 ± 0,00	1,00 ± 0,00
5	1,01 ± 0,02	0,70 ± 0,02
10	0,99 ± 0,02	0,65 ± 0,03
15	0,98 ± 0,02	0,50 ± 0,03
30	0,98 ± 0,02	0,35 ± 0,02

60	$0,97 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,02$
----	-----------------	-----------------

Efeito do pH inicial de NPnEO nas reações de ozônio (%)			
tempo (min)	pH 3	pH 5	pH 11
0	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$
5	$3,39 \pm 0,00$	$1,23 \pm 0,00$	$1,85 \pm 0,00$
10	$5,97 \pm 0,05$	$1,96 \pm 0,02$	$5,78 \pm 0,02$
15	$6,33 \pm 0,06$	$2,08 \pm 0,02$	$6,70 \pm 0,02$
30	$6,44 \pm 0,06$	$2,45 \pm 0,02$	$7,28 \pm 0,02$
60	$7,38 \pm 0,07$	$4,54 \pm 0,00$	$8,09 \pm 0,00$

Efeito da adição de H₂O₂ nas reações de ozônio (%)		
tempo (min)	1:0,62	1:3,11
0	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$
5	$0,41 \pm 0,00$	$0,88 \pm 0,01$
10	$6,71 \pm 0,13$	$2,51 \pm 0,05$
15	$16,22 \pm 0,32$	$5,62 \pm 0,11$
30	$22,09 \pm 0,44$	$10,12 \pm 0,20$
60	$23,63 \pm 0,47$	$18,34 \pm 0,36$

Efeito da radiação UVC nas reações de ozônio puro ou combinado com H₂O₂ (%)				
tempo (min)	O₃/UVC	O₃/ H₂O₂	O₃/ H₂O₂/UVC	O₃
0	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$
5	$0,25 \pm 0,00$	$0,41 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,00$	$1,85 \pm 0,00$
10	$5,93 \pm 0,11$	$6,71 \pm 0,03$	$10,80 \pm 0,13$	$5,78 \pm 0,02$
15	$6,56 \pm 0,13$	$16,22 \pm 0,09$	$20,30 \pm 0,32$	$6,70 \pm 0,02$
30	$6,81 \pm 0,13$	$22,09 \pm 0,12$	$28,09 \pm 0,44$	$7,28 \pm 0,02$
60	$10,85 \pm 0,22$	$23,63 \pm 0,25$	$36,7 \pm 0,47$	$8,09 \pm 0,00$

Mineralização e redução do NPnEO com o processo de ozônio (%)		
tempo (min)	C NPnEO	[NPnEO]
0	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$
5	$0,12 \pm 0,00$	$0,46 \pm 0,00$
10	$0,16 \pm 0,00$	$10,8 \pm 0,13$
15	$1,73 \pm 0,08$	$20,3 \pm 0,32$
30	$1,79 \pm 0,08$	$28,09 \pm 0,44$
60	$2,06 \pm 0,10$	$36,7 \pm 0,47$

Mineralização e redução do NPnEO por fotocatalise heterogênea com TiO₂ (%)		
tempo (min)	C NPnEO	[NPnEO]
0	0,41 ± 0,02	10,23 ± 0,51
5	46,59 ± 2,33	51,05 ± 2,55
15	100,00 ± 0,00	55,28 ± 2,76
30	100,00 ± 0,00	58,96 ± 2,95
60	100,00 ± 0,00	62,14 ± 3,60

Mineralização e redução do NPnEO por fotocatalise heterogênea com ZnO (C/C₀)		
tempo (min)	CNPnEO	[NPnEO]
0	0,92 ± 0,04	0,79 ± 0,04
5	0,93 ± 0,04	0,60 ± 0,03
15	0,08 ± 0,04	0,78 ± 0,04
30	0,00 ± 0,00	0,53 ± 0,03
60	0,00 ± 0,00	0,52 ± 0,03

Efeito do H₂O₂ na mineralização do efluente pelo processo H₂O₂/UVC em batelada (%)						
tempo (min)	1:1	1:2	1:3	1:4	1:6	1:8
0	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
5	20,31 ± 2,03	31,79 ± 3,18	27,44 ± 2,74	75,05 ± 7,50	74,34 ± 7,42	75,70 ± 7,57
15	21,48 ± 2,14	32,60 ± 3,26	26,35 ± 2,60	74,21 ± 7,42	74,06 ± 7,40	75,44 ± 7,54
30	19,67 ± 1,97	31,31 ± 3,13	22,06 ± 2,21	67,55 ± 6,75	71,98 ± 7,20	74,18 ± 7,42
60	15,75 ± 1,60	30,92 ± 3,09	23,63 ± 2,40	66,72 ± 6,67	69,30 ± 6,90	58,18 ± 5,82

Efeito do H₂O₂ na redução do NPnEO no efluente pelo processo H₂O₂/UVC em batelada (%)					
tempo (min)	1:1	1:2	1:3	1:4	1:6
0	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
5	26,06 ± 2,61	17,42 ± 1,74	18,09 ± 1,81	4,28 ± 2,80	100,00 ± 0,00
15	28,77 ± 2,87	21,17 ± 2,117	14,92 ± 1,49	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00
30	27,59 ± 2,76	20,49 ± 2,05	20,07 ± 2,00	89,98 ± 8,99	100,00 ± 0,00
60	29,78 ± 2,98	24,58 ± 2,46	29,28 ± 2,93	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Efeito do pH na mineralização do efluente pelo processo H₂O₂/UVC em batelada (%)			
tempo (min)	pH 3	pH 5	pH 7
0	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
5	74,04 ± 7,40	74,34 ± 7,43	74,95 ± 7,49
15	72,70 ± 7,27	74,06 ± 7,40	74,03 ± 7,40
30	70,70 ± 7,07	71,98 ± 7,19	72,82 ± 7,28
60	68,78 ± 6,87	69,29 ± 6,92	70,91 ± 7,09

Influência da irradiação fornecida ao Reator Espiral para o NPnEO (%)			
tempo (min)	1 Lâmpada	2 Lâmpadas	3 Lâmpadas
0	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
5	3,38 ± 0,05	6,96 ± 0,07	9,58 ± 0,20
10	17,47 ± 1,16	10,12 ± 0,24	12,48 ± 0,31
15	9,28 ± 0,09	12,61 ± 0,82	18,15 ± 0,44
30	7,84 ± 0,09	9,20 ± 0,15	12,62 ± 0,29
60	13,07 ± 0,83	13,79 ± 0,16	14,14 ± 0,55
120	12,39 ± 0,40	39,21 ± 0,98	40,62 ± 3,83

Influência da proporção C_{NPnEO}:H₂O₂ (molar) na redução da concentração de NPnEO no Reator Espiral (%)				
tempo (min)	1:0,6	1:1,5	1:3,1	1:4,7
0	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
5	9,58 ± 0,20	9,71 ± 0,02	10,21 ± 0,48	6,70 ± 0,06
10	12,48 ± 0,31	7,34 ± 0,13	11,21 ± 0,54	4,71 ± 0,05
15	18,15 ± 0,44	13,74 ± 0,46	10,32 ± 0,46	9,77 ± 0,30
30	12,62 ± 0,29	9,90 ± 0,21	17,26 ± 0,15	11,60 ± 0,48
60	14,14 ± 0,55	9,78 ± 0,24	13,90 ± 0,15	14,22 ± 0,02
90	16,66 ± 0,38	17,76 ± 1,04	26,96 ± 0,68	19,34 ± 0,25
120	40,62 ± 3,83	32,02 ± 2,14	35,24 ± 1,23	34,70 ± 1,86

Ensaio de longa duração para a remediação do efluente no Reator Espiral (mineralização C/C0)	
tempo (min)	C/C0
0	$1 \pm 0,10$
5	$0,69 \pm 0,06$
15	$0,66 \pm 0,06$
30	$0,58 \pm 0,06$
60	$0,71 \pm 0,07$
120	$0,72 \pm 0,07$
190	$0,77 \pm 0,07$
240	$0,70 \pm 0,07$