



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Estudo da Viabilidade Técnica do Processo H_2O_2/UV em um Reator em Espiral para Remediação de um Efluente da Indústria de Produtos Saneantes

Autora: Jéssica Theisen

Orientadora: Professora Dr.^a Marla Azário Lansarin

Co-orientadora: Eng.^a Adriane Lys de Souza

Porto Alegre, janeiro de 2018

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Produtos Saneantes	3
2.1.1 Informações sobre o Nonilfenol Etoxilado	3
2.1.2 Efluentes da Indústria de Saneantes	5
2.1.3 Legislação Ambiental	6
2.2 Processos Avançados de Oxidação (POA's)	6
2.2.1 Princípios da Oxidação com H ₂ O ₂ /UV	8
2.2.1.1 Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	8
2.2.1.2 H ₂ O ₂ /UV	9
2.3 Degradação Fotoquímica de Nonilfenol Etoxilado com H ₂ O ₂ /UVC	9
3 Materiais e Métodos	11
3.1 Reagentes e Equipamentos	11
3.2 Ensaios de Transformação de NP9,5EO no Reator Espiral	12
3.2.1 Reator Espiral	12
3.2.2 Ensaios de Redução de Espuma	13
3.2.3 Metodologia Empregada nos Ensaios de Transformação de NP9,5EO no Reator Espiral	14
3.2.3.1 Influência da Irradiação	14
3.2.3.2 Influência da Proporção Molar C _{total} :H ₂ O ₂	14
3.2.3.3 Preparo da Solução de NP9,5EO	15
3.2.3.4 Ensaios no Reator Espiral	15
3.2.3.5 Análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	16
3.3 Ensaios de Remediação do Efluente no Reator Batelada	16
3.3.1 Sistema Fotoquímico	16
3.3.2 Metodologia Empregada nos Ensaios de Remediação do Efluente no Reator Batelada	17
3.3.2.1 Influência da Proporção Molar C _{total} :H ₂ O ₂	17
3.3.2.2 Influência do pH inicial	18
3.3.3 Ensaios de Remediação do Efluente no Reator Batelada	18
3.3.4 Coleta, Armazenamento e Preparo das Amostras para Análise	19
3.3.5 Análise de Carbono Orgânico Total (TOC)	19
3.4 Ensaios de Remediação do Efluente no Reator Espiral	19

4	Resultados e Discussões	21
4.1	Determinação da Proporção Ideal de Antiespumante	22
4.2	Influência da Irradiação Fornecida ao Reator Espiral	22
4.3	Influência da Proporção Molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ no Reator Espiral	24
4.4	Determinação da Proporção Molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ para o Efluente em um Reator Batelada	26
4.5	Determinação do pH Inicial da Reação com o Efluente em um Reator Batelada	28
4.6	Ensaio de Remediação do Efluente no Reator Espiral	30
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	31
6	Referências	33

Agradecimentos

À minha família pelo apoio, paciência, compreensão e por sempre acreditarem em mim. Sou muito grata por ter vocês na minha vida.

À minha orientadora, Prof^a Marla Azário Lansarin, pelos ensinamentos em todas as etapas do trabalho, pela confiança, paciência e por essa oportunidade.

Aos colegas do LARET por toda a ajuda, amizade e conversas que tornaram a realização deste trabalho mais alegre.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram e que estiveram do meu lado tanto nos momentos bons quanto nos ruins.

A todos que de alguma forma tenham contribuído para que mais este objetivo fosse alcançado.

Resumo

Os efluentes das indústrias de produtos saneantes possuem altas concentrações de surfactantes, dentre os quais podemos citar o nonilfenol etoxilado. O nonilfenol etoxilado é um composto xenobiótico e recalcitrante que não pode ser degradado pelos processos tradicionais de tratamento de efluentes. Assim, neste trabalho foi feito o estudo da viabilidade técnica do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, realizado em um reator em espiral, para a remediação de um efluente de uma indústria de produtos saneantes. Para tanto, o Nonilfenol Etoxilado (NP9,5EO) foi escolhido como molécula alvo por tratar-se de uma espécie química xenobiótica e recalcitrante, presente em grande quantidade no efluente. No reator em espiral foram realizados ensaios iniciais usando o NP9,5EO diluído em água, para avaliar a influência da irradiação e da proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ na transformação da molécula de NP9,5EO. Por praticidade, antes de realizar os ensaios com o efluente da indústria de produtos saneantes no reator em espiral foram determinadas, em um reator bateada de 300 mL, as condições de reação mais adequadas (pH e proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$) para a transformação da molécula de NP9,5EO e para a redução do Carbono Orgânico Total (TOC) do efluente. Por fim, foi feito um ensaio de remediação do efluente no reator espiral, nas condições ótimas encontradas no reator batelada. Nos ensaios com a solução de NP9,5EO no reator em espiral, observou-se uma transformação de NP9,5EO de até 40,6 % e o TOC manteve-se inalterado ao longo da reação. No reator batelada, observou-se uma redução de 69,3 % no TOC do efluente e uma transformação da molécula de NP9,5EO de 100 % nas condições ótimas (pH = 7 e $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:6$). O ponto ótimo encontrado no reator batelada foi aplicado ao reator espiral e foi possível alcançar uma redução de TOC no efluente de 30 % já em 5 minutos de reação e uma transformação de 100 % da molécula de NP9,5EO presente no efluente.

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura química da molécula de NP9EO	4
Figura 2: Esquema do sistema do reator espiral.....	13
Figura 3: Esquema do sistema do reator batelada	17
Figura 4: Antes (esquerda) e depois (direita) da adição do antiespumante.....	22
Figura 5: Influência da irradiação na transformação de NP9,5EO	23
Figura 6: Influência da proporção molar $C_{total}:H_2O_2$ na transformação de NP9,5EO	24
Figura 7: Transformação de NP9,5EO nos reatores espiral e batelada, para a proporção molar ótima de $C_{total}:H_2O_2 = 1:0,6$	25
Figura 8: Comparação entre os tempos de reação 60 e 120 minutos no reator espiral	25
Figura 9: Influência da proporção molar $C_{total}:H_2O_2$ na remediação do efluente	26
Figura 10: Transformação de NP9,5EO no efluente.....	27
Figura 11: Redução de NP9,5EO e de TOC no efluente no ponto ótimo de $C_{total}:H_2O_2 = 1:6$	28
Figura 12: Influência do pH inicial na redução de TOC do efluente.....	29
Figura 13: Antes (esquerda) e depois (direita) da remediação do efluente no ponto ótimo	29
Figura 14: C_{total} x tempo nas condições ótimas ($C_{total}:H_2O_2=1:6$; pH=7,0).....	30

Lista de Tabelas

Tabela 1: Sistemas típicos de POA's.....	7
Tabela 2: Lista dos reagentes utilizados no trabalho	11
Tabela 3: Lista de equipamentos utilizados no trabalho	12
Tabela 4: Condições experimentais empregadas nos ensaios com influência da irradiação	14
Tabela 5: Condições experimentais dos ensaios para determinar a influência da proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$	15
Tabela 6: Condições dos ensaios de remediação do efluente nos testes de influência da proporção $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$	18
Tabela 7: Condições dos ensaios de remediação do efluente nos testes de influência do pH inicial	18
Tabela 8: Condições experimentais do ensaio de remediação do efluente no reator espiral	20

Lista de Abreviaturas e Siglas

APE's	Etoxilados de Alquilfenol
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LARET	Laboratório de Reatores
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

1 Introdução

A preocupação com os problemas ambientais decorrentes do aumento das atividades industriais e do crescimento demográfico, entre outros fatores, é cada vez maior. O descarte inadequado de efluentes contendo compostos orgânicos refratários e potencialmente nocivos à saúde humana e animal contribui para a poluição dos mananciais. Desta maneira, desenvolver novas tecnologias para o tratamento de efluentes industriais, ou aplicar adequadamente as tecnologias já existentes, passou a ser uma preocupação da comunidade acadêmica internacional.

O Brasil é o quarto maior mercado de produtos de limpeza (ou saneantes) no mundo, perdendo apenas para Estados Unidos, China e Japão. O setor movimentou no Brasil cerca de US\$ 5,8 bilhões de dólares em 2015 e projeta-se que em 2020, esse valor terá uma alta aproximada de 39 %, atingindo US\$ 8,1 bilhões. 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).

Dentre os insumos das indústrias de produtos saneantes encontram-se os surfactantes. Esses constituem uma classe importante de compostos químicos também amplamente utilizados em outros setores industriais, como indústrias de cosméticos e têxtil. Mais especificamente, a indústria de produtos saneantes utiliza os surfactantes como matéria-prima na fabricação de diversos produtos destinados à higienização, à desinfecção, à desinfestação, à desodorização e à odorização de ambientes domiciliares, coletivos e/ou públicos (ANVISA, 2004).

O Nonilfenol Etoxilado (NPnEO) é um surfactante não iônico pertencente à família dos etoxilados de alquilfenol sendo frequentemente usado em detergentes, emulsionantes, agentes molhantes, agentes dispersantes e formulações de pesticidas. O NPnEO é um composto xenobiótico e recalcitrante que, quando não degradado completamente, gera subprodutos intermediários que são ainda mais tóxicos em comparação com o NPnEO, sendo considerados disruptores endócrinos. Esses subprodutos são relativamente hidrofóbicos e, portanto, tendem a se acumular em sedimentos e são transportados a longas distâncias nos corpos hídricos (KIM; KORSHIN; VELICHENKO, 2005).

O tratamento de poluentes orgânicos recalcitrantes por Processos Avançados de Oxidação (POA's) tem se mostrado uma alternativa bastante promissora, já que os

métodos tradicionais de tratamento não são eficientes na eliminação destes compostos, além de gerarem lodos residuais que continuam representando um potencial poluidor para o ambiente. Dentre os POA's, foi escolhida para este trabalho a fotocatalise homogênea H_2O_2/UV devido a sua boa viabilidade comercial e fácil aplicação em estações de tratamento de efluentes de maior porte.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo o estudo da viabilidade técnica do tratamento H_2O_2/UV na remediação de um efluente proveniente da indústria de produtos saneantes, utilizando-se um reator em espiral com 3 L de capacidade. O Nonilfenol Etoxilado (NP9,5EO) foi escolhido como molécula alvo pois está presente em grande quantidade no efluente, sendo uma das moléculas mais recalcitrantes e com maior potencial para causar problemas devido ao seu descarte inadequado. Foi acompanhado o desaparecimento da molécula NP9,5EO nos ensaios realizados, bem como a redução do teor de Carbono Orgânico Total (TOC) do efluente, a fim de determinar se o processo H_2O_2/UV é eficiente na remediação desse efluente.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentada a indústria de produtos saneantes, além de informações sobre o nonilfenol etoxilado, Processos Avançados de Oxidação (POA's) e o processo H_2O_2/UV .

2.1 Produtos Saneantes

Segundo a ANVISA (2004), produtos saneantes são substâncias ou preparações destinadas à higienização, desinfecção ou desinfestação de ambientes e superfícies e ao tratamento de água, incluindo inseticidas, raticidas, desinfetantes e detergentes. Podem ser utilizados em ambientes domiciliares, hospitalares, públicos ou coletivos.

De acordo com sua finalidade, as substâncias saneantes podem ser divididas nos seguintes grupos: i) produtos para limpeza geral, cuja finalidade é a remoção de sujidades do ambiente, utensílios, objetos e superfícies; ii) produtos para desinfecção, utilizados para eliminar ou repelir animais sinantrópicos que se encontram em ambientes, objetos e superfícies inanimadas, através de processos físicos ou químicos; iii) produtos antimicrobianos, para destruir ou inibir o crescimento de micro-organismos em ambientes, objetos e superfícies inanimadas; iv) produtos biológicos a base de micro-organismos (SANTOS et al., 2011).

Os surfactantes são uma das principais matérias primas empregadas na fabricação dos produtos saneantes do grupo i. Os surfactantes, também chamados de tensoativos, são moléculas que possuem a capacidade de modificar a tensão superficial e a tensão interfacial entre superfícies (ARCY, 2015). Devido a essas propriedades, os surfactantes possuem alta detergência, emulsificação, lubrificação, solubilização, capacidade molhante e dispersão de fases (NITSCHKE; PASTORE, 2002). Neste trabalho, o surfactante nonilfenol etoxilado foi escolhido como molécula alvo devido à sua refratariedade e largo uso.

2.1.1 Informações sobre o Nonilfenol Etoxilado

O Nonilfenol Etoxilado (NPnEO, em que n é o grau de etoxilação) é um surfactante não iônico pertencente à família dos Etoxilados de Alquilfenol (APE's). É obtido pela reação do Nonilfenol (NP) com o Óxido de Etileno (EO) com a razão molar entre NP e EO determinando o seu grau de etoxilação (CIABATTI et al., 2014). Esse surfactante possui

um desempenho excepcional e, conseqüentemente, é amplamente utilizado na indústria, como surfactante, emulsionante, agente umectante e dispersante, agente anti-estático, desemulsionante e solubilizante (BIRKETT; LESTER, 2003).

NP e NPnEO são produzidos em grandes volumes, representando de 80 a 85 % do volume de APEs produzidos. Os NPnEO disponíveis no mercado variam de quatro moles de etoxilatos (NP4EO) a 80 moles de etoxilatos (NP80EO). Os NPnEO com nove moles de etoxilatos (NP9EO) são os mais utilizados industrialmente, e sua estrutura química pode ser vista na Figura 1 (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012).

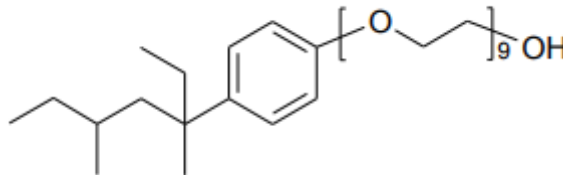


Figura 1: Estrutura química da molécula de NP9EO

O NPnEO é um composto xenobiótico e recalcitrante que no meio ambiente ou em plantas de tratamento biológico sofre biodegradação e/ou hidrólise, causando a quebra da molécula NPnEO em seus metabólitos com menor quantidade de grupos etoxilados (EO) como o nonilfenol, nonilfenol monoetoxilado (NP1EO), nonilfenol dietoxilado (NP2EO), ácido nonilfenoxiacético (NP1EC) e ácido nonilfenoxietoxiacético (NP2EC) (ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK et al., 2009).

Segundo Renner (1997) os subprodutos gerados pela degradação do NPnEO possuem efeitos endócrinos que podem mimetizar hormônios naturais por interagir com o receptor de estrógeno. Os efeitos nocivos gerados incluem feminização e carcinogênese em vários organismos. À medida que as massas molares dos produtos de degradação do NPnEO diminuem, a atividade de ruptura endócrina parece aumentar, tornando assim seus metabólitos ainda mais tóxicos e recalcitrantes do que a molécula original (KIM; KORSHIN; VELICHENKO, 2005). Devido à relativa hidrofobicidade dos produtos da degradação do NPnEO, estes tendem a se acumular em sedimentos, sendo facilmente transportados a grandes distâncias, persistindo em ambientes aquáticos e entrando no ciclo da água (DA SILVA et al., 2015).

Segundo KARCI et al. (2014) *apud* CHIU et al. (2010), apesar das preocupações quanto à segurança ambiental do NPnEO e de seus metabólitos, este produto ainda está inserido em diversas aplicações industriais, principalmente no contexto brasileiro, pois apresenta um bom desempenho nas formulações em que é aplicado, além de ser vantajoso economicamente.

2.1.2 *Efluentes da Indústria de Saneantes*

Segundo Peres (2005) o efluente bruto gerado nas indústrias de produtos saneantes é resultado de uma série de processos, que incluem:

- a) água utilizada na lavagem de baldes, *containers*, *pallets*, bombonas de produção;
- b) água utilizada na lavagem de pisos;
- c) água utilizada na lavagem do misturador de pó;
- d) produtos derramados no piso;
- e) água utilizada na lavagem de embalagens vazias.

Algumas indústrias saneantes, principalmente as de pequeno porte, não costumam realizar o tratamento de seus efluentes separadamente de acordo com suas características. Assim, todo efluente gerado é misturado e enviado para a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Como essas empresas possuem uma grande variedade de produtos comercializados, na composição geral do efluente estão presentes diversas substâncias químicas diferentes. Esses efluentes apresentam valores altos de Carbono Orgânico Total (TOC), Demanda Química de Oxigênio (DQO), turbidez e uma coloração próxima a marrom, além de apresentarem compostos recalcitrantes ou refratários que são de difícil degradação (PERES, 2005). No efluente da indústria de produtos saneantes, os surfactantes são considerados contaminantes emergentes que possuem essas características refratárias (BARCELÓ, 2003).

A escolha do tratamento mais adequado para o efluente leva em conta fatores como área física disponível, investimento necessário e a legislação ambiental vigente. Os processos físico-químicos são bastante utilizados, pois são considerados simples. A desvantagem desses processos é que eles se baseiam somente na transferência de fase, sem que ocorra a mineralização do poluente. Embora, muitas vezes, sejam capazes de gerar um efluente atendendo padrões de lançamento, também geram uma quantidade

de lodo residual o qual necessita ser tratado ou entregue para empresas terceirizadas realizarem o tratamento. Neste contexto, os POA's surgem como uma alternativa de tratamento, já que são potencialmente capazes de degradar compostos recalcitrantes e não somente transferi-los de fase (PERES, 2005).

2.1.3 Legislação Ambiental

No Brasil ainda não existe nenhuma regulamentação sobre padrões de descarte de NPnEO e NP em corpos hídricos. Porém, considerando o alto potencial de disruptor endócrino do NP e as altas quantidades utilizadas, a União Europeia restringiu seu uso. O NP foi incluído na lista de substâncias perigosas prioritárias para águas superficiais na Water Framework Directive (Directive 2000/60/EC, 2000), para qual uma drástica política de redução está sendo implementada (Directive 2003/ 53/EC, 2003) (DAVID; FENET; GOMEZ, 2009). O limite máximo de NP em superfícies aquáticas foi estabelecido em 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, valor próximo ao valor encontrado nos anos 90 (LOOS et al., 2009).

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) desenvolveu recentemente "recomendações de critérios crônicos" para o NP, na qual a concentração de NP não deve exceder 6,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água doce e 1,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água salgada (BROOKE; THURSBY, 2005).

2.2 Processos Avançados de Oxidação (POA's)

Os Processos Avançados de Oxidação (POA's) constituem uma classe de técnicas de oxidação apontadas como promissoras e que geralmente envolvem baixas temperaturas e pressões (BRITTO; RANGEL, 2008). Têm como principal característica a geração de radicais livres, em especial o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Os POA's são processos que podem degradar inúmeros compostos tanto em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em matriz sólida (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997).

O radical hidroxila possui alto poder oxidante, sendo capaz de oxidar a maioria dos compostos orgânicos presentes em efluentes aquosos. Ele reage de forma rápida e não seletiva com muitos compostos orgânicos de diferentes formas. O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma

série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente dióxido de carbono e água (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA; LEAL, 2004).

O radical hidroxila pode ser formado através de reações que resultam da combinação de oxidantes, como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com radiação ultravioleta (UV) e visível (Vis), e catalisadores como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA et al., 2007).

Os POA's podem ser divididos em sistemas homogêneos ou heterogêneos, de acordo com a Tabela 2.2 (ARAÚJO, 2002).

Tabela 1: Sistemas típicos de POA's

Processos	Homogêneos	Heterogêneos
Com Irradiação	O_3/UV	Fotocatálise Heterogênea ($TiO_2/O_2/UV$)
	H_2O_2/UV	
	$O_3/ H_2O_2/UV$	
	Foto-Fenton	
Sem Irradiação	O_3/HO^-	$O_3/Catalisador$
	O_2/H_2O_2	
	Reativo de Fenton	

Nos sistemas homogêneos geralmente utilizam-se processos de oxidação aliados à fotólise direta com ultravioleta (UV), visto que as reações que geram radicais livres em alguns casos são lentas, podendo ser auxiliadas pela fotólise. Por outro lado, a fotólise direta atuando sozinha tem, geralmente, uma eficiência mais baixa quando comparada com processos envolvendo geração de radicais hidroxila. Desta forma, obtém-se uma melhor eficiência com os dois processos atuando de forma conjunta.

Algumas vantagens dos POA's: mineralização das substâncias presentes no efluente e não apenas transferência de fase; grande utilização para compostos refratários à outros tratamentos; possibilidade de combinação com carvão ativado, processos biológicos e outros, diminuindo o custo total do tratamento; geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final; são eficientes para uma grande faixa de contaminantes; têm forte poder oxidante, com cinética de reação elevada e podem ser realizados à pressão e temperatura ambiente (KUSIC; KOPRIVANAC; BOZIC, 2006).

Os principais fatores que influenciam na eficiência dos POA's são: a concentração de compostos orgânicos, a intensidade da luz, a concentração do oxidante, o tempo de reação, o pH e outras condições operacionais (GHAFOORI; MEHRVAR; CHAN, 2012).

A aplicação das técnicas de POA's deve considerar o custo dos agentes oxidantes utilizados e, portanto, deve ser aplicado em casos de substâncias refratárias aos tratamentos biológicos, que são mais econômicos. Os POA's são aplicáveis em sistemas cuja concentração do poluente não é muito elevada ($< 5,0$ g/L), aos quais outros tratamentos são inviáveis técnica ou economicamente (BRITTO; RANGEL, 2008)

2.2.1 Princípios da Oxidação com H_2O_2/UV

2.2.1.1 Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

O peróxido de hidrogênio apresenta-se como uma solução clara, incolor e que pode ser misturada com a água em qualquer proporção. Tem uma massa molar de $34,02$ g mol⁻¹ e não é inflamável em qualquer concentração. Apesar das principais aplicações industriais do H_2O_2 serem como agente branqueador em indústrias têxteis e de papel e celulose, ele também encontra importantes aplicações ambientais, como na remoção de poluentes inorgânicos e orgânicos de águas residuais (MATTOS et al., 2003).

O H_2O_2 é considerado um oxidante versátil e seu uso como agente gerador de $\cdot OH$ em processos avançados de oxidação, como a ozonização ($O_3/H_2O_2/UV$) (CAMEL; BERMOND, 1998), os processos de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) (MERIC S et al., 2002) e a fotólise de peróxido de hidrogênio (H_2O_2/UV) melhora a sua eficácia, devido ao maior poder de oxidação das espécies de $\cdot OH$ (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005).

Segundo RUAS (2008) *apud* GOGATE e PANDIT (2004), uma das limitações do H_2O_2 no tratamento de efluentes é a baixa velocidade de degradação diante de algumas substâncias complexas. Por isso, é recomendada a utilização do H_2O_2 combinado com outros processos ou com radiação UV, a fim de obter-se um aumento na eficiência da degradação dos contaminantes.

2.2.1.2 H₂O₂/UV

Neste processo o H₂O₂ pode ser fotolisado por irradiação UV em comprimentos de onda de 200 a 300 nm (representado como $h\nu$) provocando a quebra da ligação O-O da molécula de H₂O₂, gerando dois radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (Equação 1) que atacam os compostos orgânicos de forma não seletiva (HERNANDEZ et al., 2002).



O uso de H₂O₂ apresenta diversas vantagens quando comparado à outros métodos químicos e fotoquímicos no tratamento de água. Dentre as vantagens podem-se citar a viabilidade comercial, estabilidade térmica, elevada solubilidade em água, formação de dois radicais hidroxila para cada molécula de peróxido fotolisada, baixo investimento de capital e bom custo-benefício de fonte de radicais hidroxila (SOUZA, 2004).

A aplicação em excesso de H₂O₂ pode gerar reações competitivas com os radicais $\cdot\text{OH}$ já que, quando em excesso, o H₂O₂ atua capturando estes radicais, causando efeito inibitório na degradação dos poluentes. Portanto, devem ser determinadas as dosagens ótimas de H₂O₂ a serem utilizadas evitando prejuízos na eficiência de degradação dos poluentes (HUANG; SHU, 1995).

Há registro de que o H₂O₂, quando combinado com a radiação UV, remove 99,3 % da antrazina presente em um efluente proveniente de uma unidade de tratamento de esgoto, a ponto de este poder ser utilizado como efluente de reuso, não sendo necessário o seu descarte em rios (SOUZA, 2011).

2.3 Degradação Fotoquímica de Nonilfenol Etoxilado com H₂O₂/UVC

Como mencionado anteriormente, o processo H₂O₂/UV pode ser utilizado no tratamento de efluentes que contenham matrizes recalcitrantes. Na literatura a degradação de NPnEO em efluentes saneantes é pouco discutida. SOUZA e LANSARIN (2017) avaliaram a fotólise de NPnEO sob radiação UVC, a oxidação com H₂O₂ e a degradação com H₂O₂/UVC em um reator batelada de 600 mL. Os resultados obtidos foram de 13,4 % de transformação para a fotólise e de 36,7 % para o H₂O₂ puro. Já para a combinação da radiação UVC com peróxido de hidrogênio (H₂O₂/UVC), esses mesmos

autores observaram uma transformação de 83,71 % da molécula original, demonstrando assim que o NPnEO é um composto que resiste à fotólise direta e à oxidação por H_2O_2 sozinho e que o processo H_2O_2/UVC possui potencial para a degradação do mesmo. Além disto, essa reação pode ser considerada de pseudoprimeira ordem. Ainda, segundo estes autores, o aumento da concentração de H_2O_2 provoca um aumento na transformação de NPnEO até uma proporção molar $C_{total}:H_2O_2$ entre 1:0,46 e 1:0,60, alcançando até 94,36 % de degradação. A partir deste ponto, mesmo com o acréscimo de H_2O_2 , a concentração de NPnEO se mantém constante. Quanto ao efeito do pH, o valor da constante de taxa aumenta com o aumento do pH até chegar em pH 5-6 e decresce em pH mais altos (7-9).

KARCI et al. (2014) avaliaram o tratamento de NPnEO com H_2O_2/UVC e Foto-Fenton em água doce sintética. Os resultados apresentaram 76 % e 67 % de remoção de TOC com o tratamento H_2O_2/UVC e Foto-Fenton, respectivamente, revelando que maiores eficiências de remoção globais poderiam ser alcançadas por H_2O_2/UVC . Essa descoberta poderia ser parcialmente atribuída às interações entre íons Fe^{2+} e o NP10EO, bem como ao consumo mais rápido de H_2O_2 e, portanto, à menor eficiência do tratamento com Foto-Fenton. Entre os produtos de degradação encontrados estão os NPnEO de cadeia polietoxi curta ($n \leq 4$), polietilenoglicóis, ácido fórmico, ácido acético e formaldeído.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo será exposta a metodologia utilizada durante os experimentos, visando uma melhor compreensão dos resultados.

3.1 Reagentes e Equipamentos

A Tabela 2 apresenta informações sobre os reagentes utilizados no presente trabalho e a Tabela 3 lista os equipamentos empregados nos ensaios.

Tabela 2: Lista dos reagentes utilizados no trabalho

Reagente	Pureza	Marca
Nonilfenol Etoxilado (NP9,5EO)	100 %	ULTRANEX NP 9,5
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	35 %	Anidrol
Sulfito de Sódio (Na ₂ SO ₃)	96 %	NUCLEAR
Ácido Clorídrico (HCl)	37 %	NEON
Antiespumante comercial	-	Mekal

Tabela 3: Lista de equipamentos utilizados no trabalho

Equipamento	Informações
Bomba centrífuga	VISOGRAF, 37 W de potência, capacidade de bombeamento de 30 L min ⁻¹
Rotâmetro	CONAUT, Mod. 440
pHmetro	Digimed (DM-22)
Balança analítica	MARTE®, modelo AY220
Banho termostático	Thermo Scientific, modelo Haake DC30 W46, 40 L
Agitador magnético	Fisatom
Centrífuga	SOLAB SL-700
HPLC	Agilent, modelo 1200 Infinity
Analizador de Carbono Orgânico Total	Shimadzu, modelo TOC-VCSH

3.2 Ensaios de Transformação de NP9,5EO no Reator Espiral

3.2.1 Reator Espiral

Para os ensaios de transformação de NP9,5EO foi utilizado o reator espiral disponível no Laboratório de Reatores (LARET) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e descrito por RIBEIRO (2013).

Este reator foi construído em vidro borossilicato com 64 cm de comprimento e, aproximadamente, 1 cm de diâmetro. A espiral está colocada no interior de uma câmara de aço inoxidável a fim de proteger o reator e de não permitir perdas de radiação UV para o exterior. Lâmpadas germicidas (254 nm - Phillips, 36W) foram distribuídas uniformemente no interior desta câmara. Foi utilizado também um tanque de armazenamento de vidro com volume de 2000 mL contendo um bocal de entrada e um de saída. O sistema possuía um volume total de 3 L.

Foram conectadas na entrada e na saída do reator mangueiras de silicone com 1/2", com a auxílio de abraçadeiras. O mesmo modelo de mangueira foi utilizado para fazer todas as conexões necessárias para tornar o sistema contínuo. Foi utilizada uma bomba centrífuga e a vazão de alimentação foi controlada por um rotâmetro. A Figura 2 mostra o esquema do reator espiral utilizado, adaptado de RIBEIRO (2013).

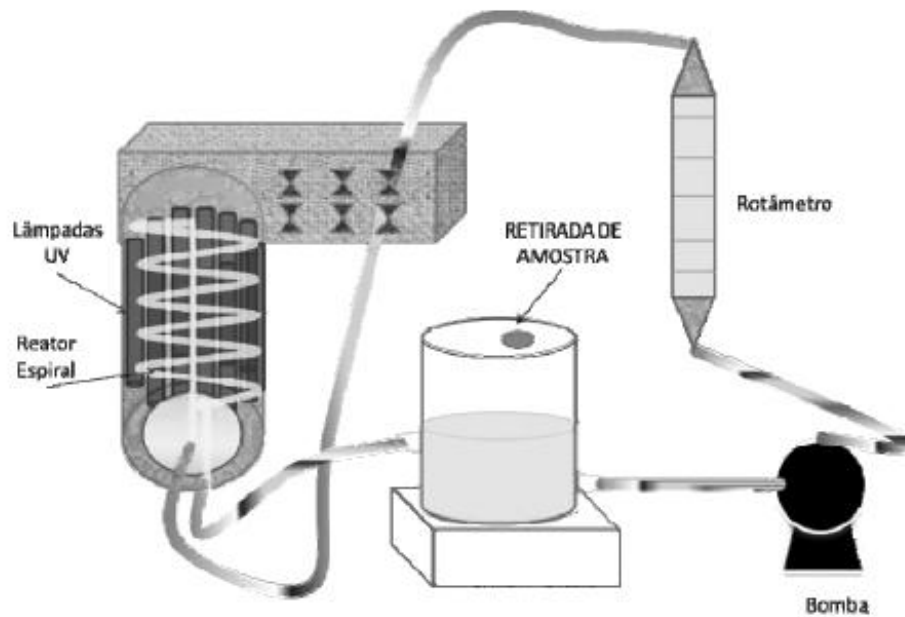


Figura 2: Esquema do sistema do reator espiral

3.2.2 Ensaios de Redução de Espuma

Tanto a solução de NP9,5EO utilizada nos ensaios como o efluente em estudo formam muita espuma e esta prejudicaria o funcionamento do sistema, por isso foram realizados testes com o antiespumante comercial, a fim de determinar a quantidade ideal de antiespumante a ser utilizada. Nos ensaios, foi utilizado o efluente industrial e também uma solução de NP9,5EO com concentração de 300 mg L^{-1} pois, de acordo com o trabalho de SOUZA e LANSARIN (2017), a concentração de NP9,5EO no efluente da indústria de produtos saneantes alvo deste trabalho é de 300 mg L^{-1} , portanto essa foi a concentração inicial de NP9,5EO utilizada a fim de tentar se aproximar do comportamento do efluente real.

Os testes consistiram em adicionar em um béquer 400 mL da solução de NP9,5EO e borbulhar oxigênio nesta solução até a formação de uma espuma que atingisse a borda do béquer de 2 L. Em seguida, foi adicionado no béquer o antiespumante (proporção antiespumante:solução de NP9,5EO 1:400, 1:533, 1:800 e 1:1600 v/v) e avaliou-se qual proporção apresentou o resultado mais eficiente na diminuição da espuma. Em seguida o ensaio foi repetido, no melhor ponto, utilizando-se o efluente industrial para verificar a eficiência do antiespumante no efluente.

3.2.3 Metodologia Empregada nos Ensaios de Transformação de NP9,5EO no Reator Espiral

3.2.3.1 Influência da Irradiação

Primeiramente foram realizados os ensaios para determinar a quantidade de lâmpadas com as quais seria possível obter-se uma maior transformação de NP9,5EO. Utilizou-se a proporção molar C_{total}:H₂O₂ ótima encontrada no trabalho de SOUZA e LANSARIN (2017). Já o pH foi mantido em 5,0 pois este foi um dos pH's que resultou em maiores degradações, ainda segundo os autores. As condições utilizadas nestes ensaios estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições experimentais empregadas nos ensaios com influência da irradiação

Volume Reacional	3 L
Conc. Inicial de NP9,5EO	300 mg L ⁻¹
pH	5,0
Qnt. Lâmpadas	1,2 ou 3
Na ₂ SO ₃ :H ₂ O ₂	1:4 (molar)
C _{total} :H ₂ O ₂	1:0,62 (molar)
Antiespumante	1:800 (v/v)
Vazão	50 L min ⁻¹

3.2.3.2 Influência da Proporção Molar C_{total}:H₂O₂

Foram feitos ensaios para determinar a melhor proporção molar de C_{total}:H₂O₂. Foi utilizada a quantidade de lâmpadas que apresentou a maior transformação de NP9,5EO do item 3.2.3.1. Os ensaios foram realizados nas condições descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições experimentais dos ensaios para determinar a influência da proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$

Volume Reacional	3 L
Conc. Inicial de NP9,5EO	300 mg L ⁻¹
pH	5,0
Qnt. Lâmpadas	3
Na ₂ SO ₃ :H ₂ O ₂	1:4 (molar)
$C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$	1:0,6; 1:1,5; 1:3,1 ou 1:4,7 (molar)
Antiespumante	1:800 (v/v)
Vazão	50 L min ⁻¹

Todos os ensaios foram feitos em duplicatas ou triplicatas.

3.2.3.3 Preparo da Solução de NP9,5EO

A solução de NP9,5EO utilizada nos ensaios foi preparada a partir de uma solução concentrada de NP9,5EO com concentração de 10⁶ mg L⁻¹. A solução concentrada foi diluída em um balão volumétrico com água destilada e deixada sob agitação magnética por cerca de 24 h, para garantir a completa homogeneização da mistura. A solução de NP9,5EO diluída com concentração de 10⁴ mg L⁻¹ obtida da diluição da solução concentrada foi utilizada nos ensaios com o reator contínuo para atingir a concentração desejada de 300 mg L⁻¹.

3.2.3.4 Ensaios no Reator Espiral

No início de cada ensaio foi realizada a limpeza do reator. Para tanto, cerca de 2 L de água foi adicionada ao tanque e deixada recirculando por aproximadamente 5 minutos, com posterior retirada. Esse processo foi repetido três vezes. Após repetiu-se duas vezes o procedimento com água destilada. Essa etapa foi realizada com o intuito de garantir o preenchimento total do sistema bem como a remoção de qualquer impureza.

O volume da solução de NP9,5EO necessário para atingir a concentração de 300 mg L⁻¹ foi adicionado ao tanque, juntamente com a quantidade de antiespumante na proporção determinada nos ensaios do item 3.1.2 e um volume de solução de Ácido Clorídrico (HCl) 0,02 M, a fim de atingir o pH de 5,0. Água destilada foi usada para

completar o volume do tanque de maneira em que o volume total do sistema, ao adicionar-se o Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂), fosse de 3 L. A solução foi mantida recirculando no reator por 5 minutos e então foi medido o pH. Somente após verificar que o pH se encontrava próximo de 5,0 cobriu-se as lâmpadas com papel alumínio, para evitar que a radiação atingisse o reator nos 10 minutos iniciais de estabilização da lâmpada, e ligou-se as lâmpadas. Um termopar tipo K acoplado a um mostrador digital foi imerso na solução, para acompanhamento da temperatura. Transcorridos os 10 minutos de estabilização da lâmpada, adicionou-se o volume de H₂O₂ (previamente medido nas proporções estabelecidas) no tanque e descobriu-se as lâmpadas, dando início à reação com duração de 2 horas.

Durante o ensaio, amostras de 20 mL foram coletadas através de uma seringa, com o auxílio de um cateter, nos tempos pré-estabelecidos (-10, 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos). As amostras foram colocadas em tubos Falcon, já contendo a quantidade necessária de Sulfito de Sódio (Na₂SO₃) (4:1, em proporção molar H₂O₂:Na₂SO₃), que atua inibindo a atividade de oxidação do H₂O₂ para as análises de transformação.

3.2.3.5 Análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Para realizar a quantificação de NP9,5EO nas amostras, foi realizada a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). A fase estacionária consistia em uma coluna de fase reversa de Octadecil Silano (C18) e a fase móvel era composta de 80 % metanol e 20 % água. Foi utilizada uma vazão de 1,0 mL min⁻¹ e o detector de arranjo de fotodiodos (DAD) foi utilizado no comprimento de onda 275 nm. O volume de injeção foi de 20 µL com tempo total de corrida de 27 minutos.

3.3 Ensaios de Remediação do Efluente no Reator Batelada

3.3.1 Sistema Fotoquímico

Para os ensaios de remediação do efluente foi utilizado um fotorreator de escala laboratorial, mostrado na Figura 3. O sistema era composto por um béquer de 600 mL, utilizado como reator do sistema, envolto em uma camisa de resfriamento para manter a temperatura em 30 °C. Acima do reator foram posicionadas duas lâmpadas germicidas

(254 nm - Phillips, 36W) que serviram de fonte de irradiação para o mesmo. A quantidade de lâmpadas utilizadas e a altura da instalação das lâmpadas foram determinadas a partir do trabalho de SOUZA e LANSARIN (2017). Foi utilizado um agitador magnético para garantir uma boa homogeneização da solução durante os experimentos. As amostras foram coletadas por um sistema seringa-cateter inserido no reator. O sistema ficava dentro de uma caixa com revestimento interno de papel alumínio, a fim de evitar perdas de radiação UV para o exterior.

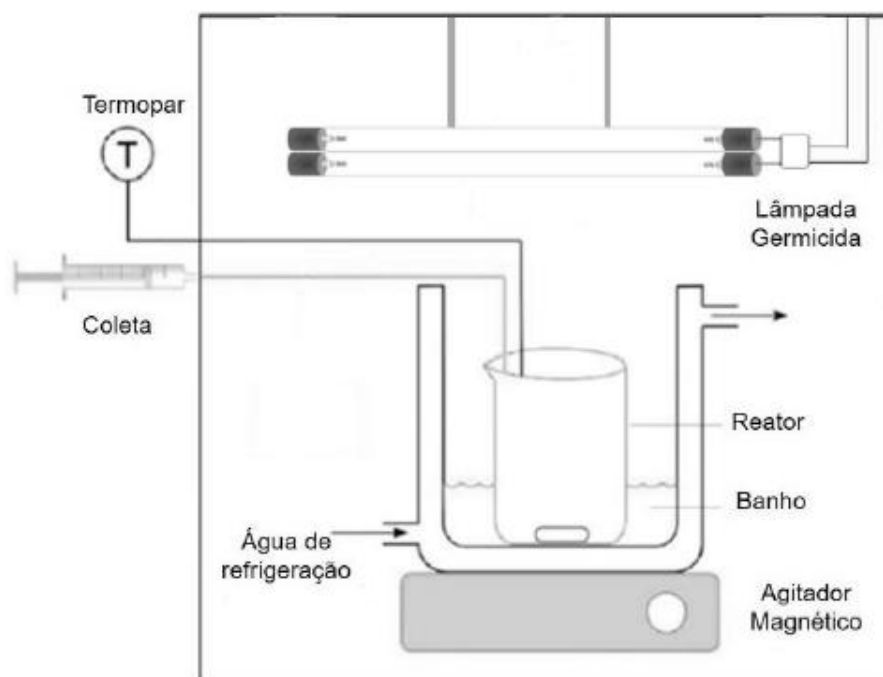


Figura 3: Esquema do sistema do reator batelada

3.3.2 Metodologia Empregada nos Ensaios de Remediação do Efluente no Reator Batelada

3.3.2.1 Influência da Proporção Molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$

Foram realizados ensaios para determinar a proporção molar de $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ mais eficiente na remediação do efluente analisado. Os ensaios foram realizados nas condições descritas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições dos ensaios de remediação do efluente nos testes de influência da proporção

$C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$	
Volume Reacional	300 mL
pH	5,0
Tempertura	30 °C
Qnt. Lâmpadas	2
Na ₂ SO ₃ :H ₂ O ₂	1:4 (molar)
$C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$	1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:6 ou 1:8 (molar)
Antiespumante	1:800 (v/v)

3.3.2.2 Influência do pH inicial

Para avaliar o efeito do pH inicial do meio reacional sobre a remediação do efluente, foram realizados ensaios de variação do pH, utilizando a proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ que apresentou o melhor resultado no item 3.3.2.1. O pH do meio foi ajustado através de soluções diluídas de ácido clorídrico. As condições utilizadas nos ensaios são descritas na Tabela 7.

Tabela 7: Condições dos ensaios de remediação do efluente nos testes de influência do pH inicial

Volume Reacional	300 mL
pH	3,0; 5,0 ou 7,0
Tempertura	30 °C
Qnt. Lâmpadas	2
Na ₂ SO ₃ :H ₂ O ₂	1:4 (molar)
$C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$	1:6 (molar)
Antiespumante	1:800 (v/v)

3.3.3 Ensaios de Remediação do Efluente no Reator Batelada

Inicialmente, foi colocado em um béquer certo volume do efluente e foi feito o ajuste do pH, com uma solução de HCl 2 M. Em seguida 300 mL deste efluente foram transferidos para o reator, juntamente com o antiespumante, e o reator foi colocado

dentro da camisa de resfriamento com a agitação magnética. O reator foi coberto com papel alumínio, pra evitar que a radiação das lâmpadas atingisse o reator nos 10 minutos iniciais de estabilização das lâmpadas. Transcorridos os 10 minutos, foi retirado o papel alumínio, adicionado o volume de H₂O₂ (previamente medido) e deu-se início à reação, com duração de 1 hora.

3.3.4 Coleta, Armazenamento e Preparo das Amostras para Análise

Amostras de 11 mL foram coletadas através do sistema seringa-cateter nos tempos pré-estabelecidos (-10, 0, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos). As amostras foram colocadas em tubos Falcon (contendo a quantidade necessária de Na₂SO₃) devidamente identificados e armazenadas sob refrigeração.

O preparo das amostras para análise foi feito por centrifugação a 6000 rpm por 30 minutos para separação das partículas sólidas presentes no efluente. Na sequência, foi realizada uma filtração através de membrana com porosidade de 0,22 µm, para remoção de micropartículas que eventualmente não decantaram no processo de centrifugação. Por último, as amostras que foram analisadas no HPLC passaram por nova filtragem e as amostras que foram analisadas no TOC foram diluídas em uma razão 1:3 com água destilada.

3.3.5 Análise de Carbono Orgânico Total (TOC)

Para realizar a quantificação de carbono orgânico total das amostras, foi utilizado um analisador de carbono orgânico total. As amostras analisadas neste equipamento foram previamente centrifugadas, filtradas e diluídas com água destilada.

3.4 Ensaios de Remediação do Efluente no Reator Espiral

Foi realizado um ensaio de longa duração para tratamento do efluente no reator em espiral, com as condições ótimas encontradas no reator batelada. A metodologia utilizada no ensaio foi a mesma do item 3.2, porém ao invés de utilizar-se a solução de NP9,5EO utilizou-se o efluente da indústria de produtos saneantes. O ensaio teve a duração de 4 horas e as condições experimentais empregadas no ensaio podem ser vistas na Tabela 8.

Tabela 8: Condições experimentais do ensaio de remediação do efluente no reator espiral

Volume Reacional	3 L
pH	7,0
Qnt. Lâmpadas	3
$Na_2SO_3:H_2O_2$	1:4 (molar)
$C_{total}:H_2O_2$	1:6 (molar)
Antiespumante	1:800 (v/v)
Vazão	50 L min ⁻¹

4 Resultados e Discussões

Ensaio iniciais foram realizados com NP9,5EO diluído em água, e os achados experimentais foram aplicados aos ensaios com o efluente. Para tanto, foram percorridas as etapas listadas a seguir, num total aproximado de 30 experimentos.

I. Escolheu-se o reator espiral existente no LARET/PPGEQ/UFRGS, descrito no Capítulo 3, para realizar os ensaios. Foi necessário adaptar este reator, substituindo as lâmpadas existentes e seus suportes por outras que emitem no comprimento de onda adequado ao processo escolhido.

II. Foram realizados testes de diminuição da espuma, pois tanto a solução de NP9,5EO quanto o efluente formam muita espuma, o que causaria problemas nos ensaios. Decidiu-se empregar um antiespumante comercial e a quantidade adequada de antiespumante foi determinada experimentalmente.

III. Mantendo-se inalteradas a taxa volumétrica, o pH, a concentração inicial de NP9,5EO e a proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$, estudou-se o efeito da irradiação fornecida ao reator espiral. Para tanto, foram realizados ensaios com número crescente de lâmpadas e uma solução de NP9,5EO em água.

IV. Usando-se a irradiação ótima e mantendo-se fixas as demais condições (taxa volumétrica, o pH, a concentração inicial de NP9,5EO), determinou-se a proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ que maximiza a velocidade da reação de transformação do NP9,5EO em solução aquosa no reator espiral.

V. Os resultados obtidos para o NP9,5EO em solução aquosa no reator espiral foram comparados com aqueles existentes na literatura, para esta mesma espécie química, em reator batelada.

VI. Por praticidade, antes de realizar os ensaios com o efluente no reator em espiral, foram determinadas as condições de reação mais adequadas (pH e proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$), em um reator batelada de 300 mL.

VII. Foi realizado um ensaio de longa duração para tratamento do efluente no reator em espiral, com as condições ótimas encontradas no reator batelada.

Estas etapas passam a ser descritas detalhadamente.

4.1 Determinação da Proporção Ideal de Antiespumante

Como o efluente a ser tratado e a solução de NP9,5EO geram muita espuma, o que traria problemas na execução dos ensaios, foram realizados testes visando encontrar a proporção ideal entre o antiespumante e o efluente. Entre as proporções testadas, a proporção 1:800 v/v de antiespumante:efluente se mostrou mais eficaz, eliminando completamente a espuma. O resultado desse teste pode ser visto na Figura 4.

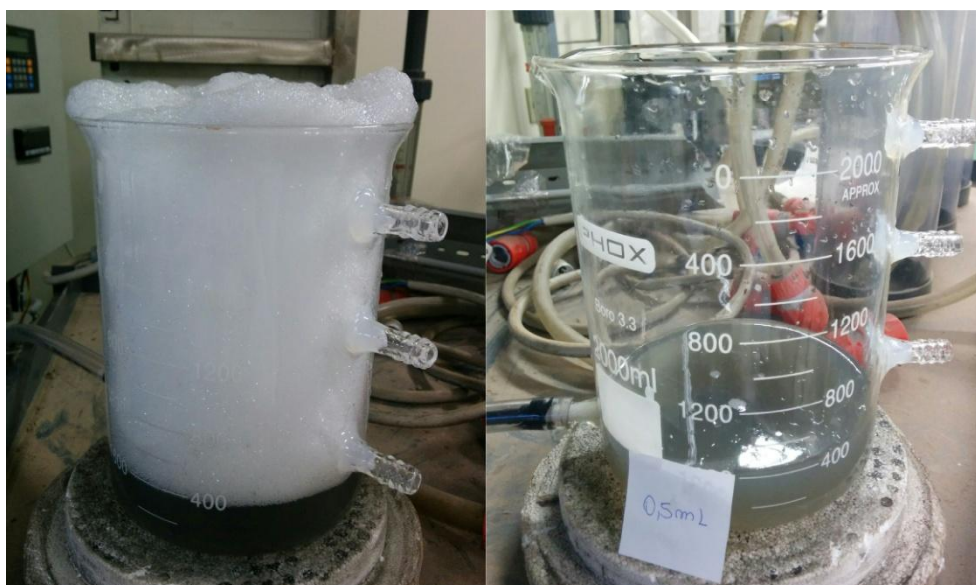


Figura 4: Antes (esquerda) e depois (direita) da adição do antiespumante

4.2 Influência da Irradiação Fornecida ao Reator Espiral

Quanto maior o número de lâmpadas utilizadas nos ensaios, maior é a irradiação que atinge o reator e, portanto, maior é a disponibilidade de fótons para que ocorra a formação dos radicais hidroxila. Assim, usando-se uma solução de NP9,5EO em água, iniciaram-se os ensaios com 1 lâmpada e foi avaliado o uso de até 3 lâmpadas simultaneamente. Nestes ensaios utilizou-se a proporção molar $C_{total}:H_2O_2$ ótima ($C_{total}:H_2O_2 = 1:0,6$) encontrada no trabalho de SOUZA e LANSARIN (2017). Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 5.

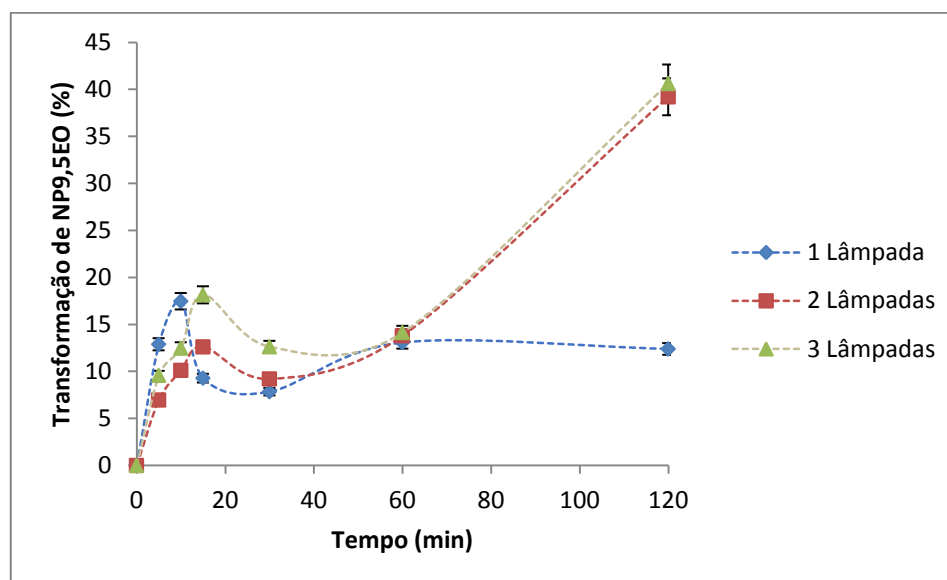


Figura 5: Influência da irradiação na transformação de NP9,5EO

A Figura 5 mostra que a irradiação de uma única lâmpada não fornece fótons em quantidade suficiente para o sistema. No entanto, a partir de duas lâmpadas, se atinge a irradiação adequada, ou seja, a quantidade de fótons fornecida ao sistema não limita a velocidade da reação.

O elevado grau de complexidade das reações pelas quais passa o NP9,5EO se reflete no comportamento das curvas da Figura 5 entre os tempos de 20 e 40 min. Assim, procurando elucidar este fato, acompanhou-se a variação de Carbono Orgânico Total ao longo de um experimento. Observou-se que o valor do TOC permanece inalterado ao longo da reação. Portanto, a molécula de NP9,5EO se transforma e deixa de ser detectada pelo HPLC, mas não ocorre a mineralização (transformação em CO_2 e H_2O) de NP9,5EO com o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Segundo ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK et al., com a quebra do NPnEO, formam-se seus metabólitos com menor quantidade de grupos etoxilados (EO) como o nonilfenol (NP), nonilfenol monoetoxilado (NP1EO), nonilfenol dietoxilado (NP2EO), ácido nonilfenoxiacético (NP1EC) e ácido nonilfenoxietoxiacético (NP2EC). Especula-se que estes são os compostos que continuam presentes após a reação, mantendo o valor do TOC constante.

4.3 Influência da Proporção Molar $C_{total}:H_2O_2$ no Reator Espiral

Na Figura 6 pode-se acompanhar os resultados da influência da proporção molar $C_{total}:H_2O_2$ na transformação de NP9,5EO. É possível ver que os valores de transformação de NP9,5EO não variaram muito com a proporção molar a partir da proporção 1:0,6, o que já havia sido constatado no trabalho de SOUZA E LANSARIN (2017). A maior transformação de NP9,5EO ocorreu no tempo de 120 minutos utilizando-se a proporção molar $C_{total}:H_2O_2$ de 1:0,6, atingindo 40,6 %. Portanto, este foi considerado o ponto ótimo de proporção molar $C_{total}:H_2O_2$ para a reação.

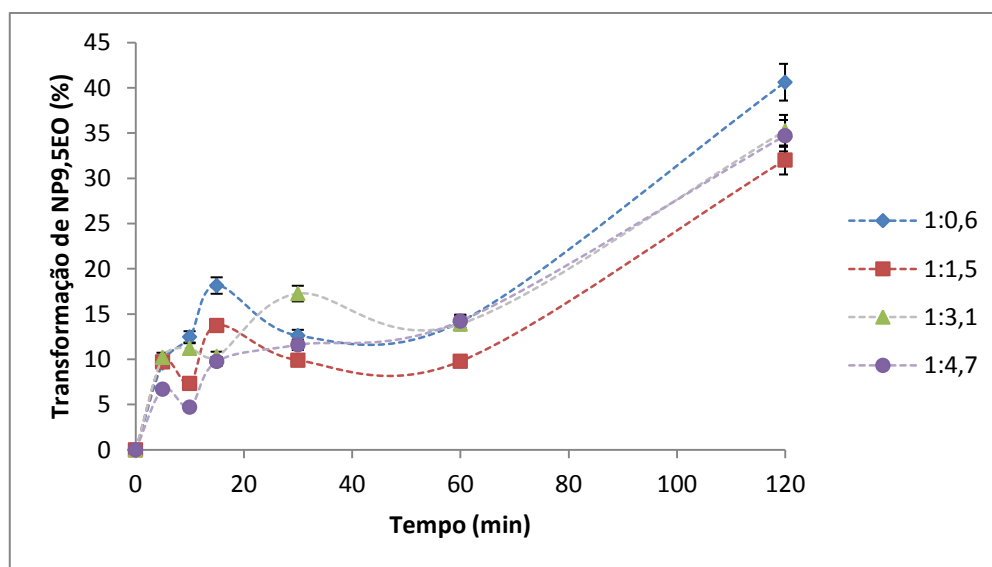


Figura 6: Influência da proporção molar $C_{total}:H_2O_2$ na transformação de NP9,5EO

Como citado anteriormente, SOUZA e LANSARIN (2017) estudaram o efeito da proporção molar $C_{total}:H_2O_2$ na transformação de NP9,5EO em um reator batelada de 600 mL. A Figura 7 permite comparar os resultados obtidos no reator batelada, pelos autores, e os resultados obtidos no reator espiral para o ponto ótimo de proporção molar $C_{total}:H_2O_2$ encontrado em ambos os ensaios, de 1:0,6.

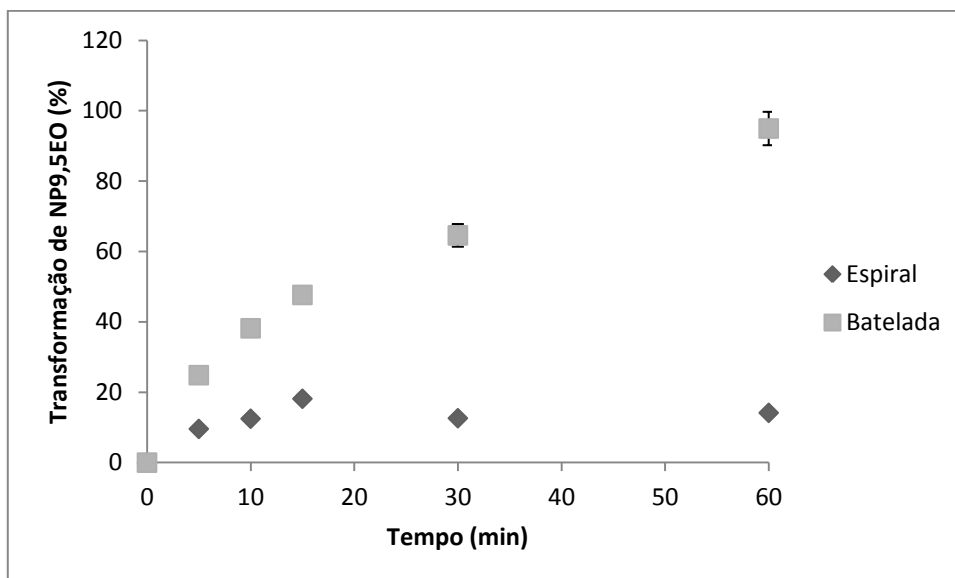


Figura 7: Transformação de NP9,5EO nos reatores espiral e batelada, para a proporção molar ótima de $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:0,6$

Analisando-se o gráfico da Figura 7 é possível verificar que a transformação de NP9,5EO alcançada no reator batelada é expressivamente maior do que no reator espiral. Em 60 minutos de reação, a transformação no reator batelada foi de 94,9 %, enquanto que no reator em espiral foi de 14,1 %. Porém, como se observa na Figura 8, houve um grande aumento na transformação de NP9,5EO no reator espiral com o aumento do tempo da reação. Quando comparados os tempos de 60 minutos e de 120 minutos, a transformação de NP9,5EO mais que dobra de valor, indicando assim que com um maior tempo de reação chega-se a valores de redução de NP9,5EO mais próximos aos valores obtidos no reator batelada.

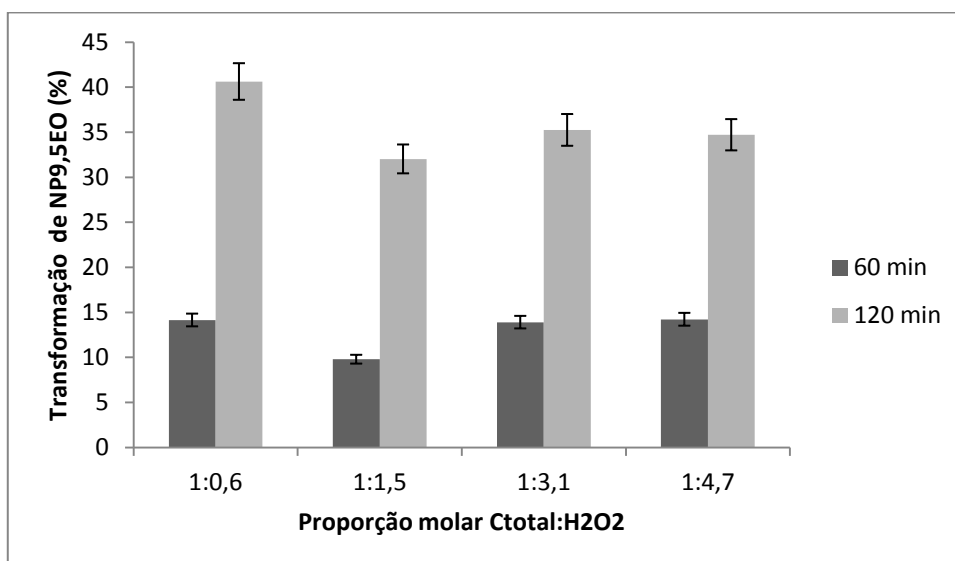


Figura 8: Comparação entre os tempos de reação 60 e 120 minutos no reator espiral

O volume irradiado do reator em espiral é de 240 mL sobre um volume total de 3000 mL. Isto significa que cada porção de fluido é iluminada por um tempo significativamente inferior ao de residência.

4.4 Determinação da Proporção Molar $C_{total}:H_2O_2$ para o Efluente em um Reator Batelada

O número mais adequado de lâmpadas a serem utilizadas no reator batelada já havia sido determinado no trabalho de SOUZA e LANSARIN (2017) e, portanto, todos os ensaios foram realizados com duas lâmpadas, sem a necessidade de novos experimentos. Iniciou-se verificando a influência da proporção molar de $C_{total}:H_2O_2$ sobre a redução de TOC do efluente. Com base nos resultados obtidos para a solução de NP9,5EO, o ponto de partida foi a proporção molar 1:1 $C_{total}:H_2O_2$. Os resultados dos ensaios podem ser vistos na Figura 9.

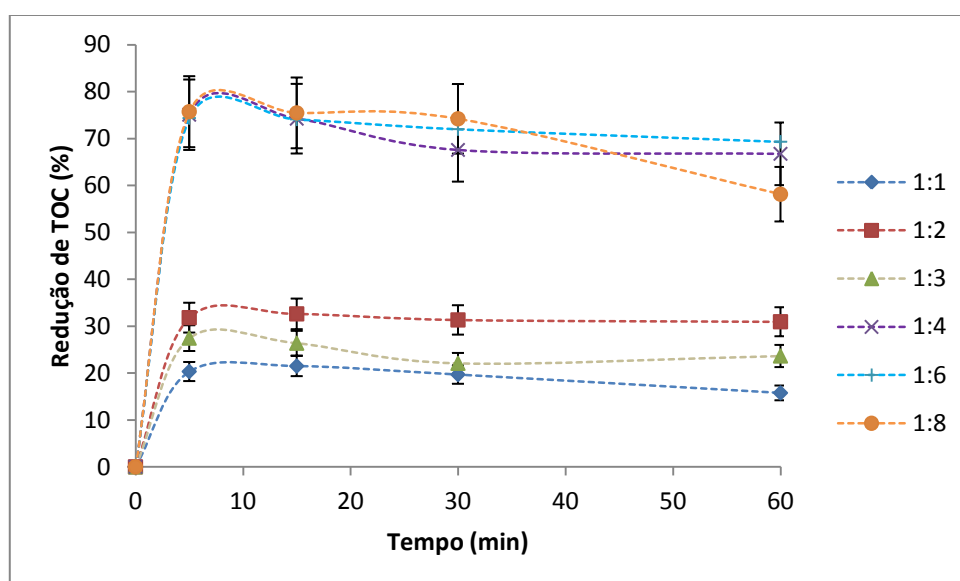


Figura 9: Influência da proporção molar $C_{total}:H_2O_2$ na remediação do efluente

Avaliando a Figura 9, percebe-se que as proporções molares 1:1, 1:2 e 1:3 não foram eficientes na remediação do efluente. Isto se deve, possivelmente, ao fato de que a quantidade de H_2O_2 adicionada foi menor, acarretando em uma menor formação de radicais hidroxila e, portanto, numa menor redução de TOC. A partir da proporção molar $C_{total}:H_2O_2$ de 1:4 é possível ver uma melhora significativa na redução do TOC, sendo que

as proporções 1:6 e 1:8 apresentaram resultados muito semelhantes em todos os pontos, com exceção do último ponto (60 min), no qual a proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:6 apresentou o melhor resultado, atingindo 69,3 % de redução de TOC. Assim, considerando-se o erro experimental e adotando-se uma margem de segurança, a proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:6 foi considerada ótima para a remediação do efluente. Na Figura 9 também é possível ver que a reação se comporta de forma praticamente instantânea, sendo que no tempo de 5 minutos já é alcançada a redução de TOC máxima na maioria dos experimentos.

Nestes ensaios também foi acompanhado o desaparecimento da molécula de NP9,5EO presente no efluente. O gráfico da Figura 10 mostra que nas proporções molares de $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:4 e 1:6 é atingido 100 % de transformação do NP9,5EO.

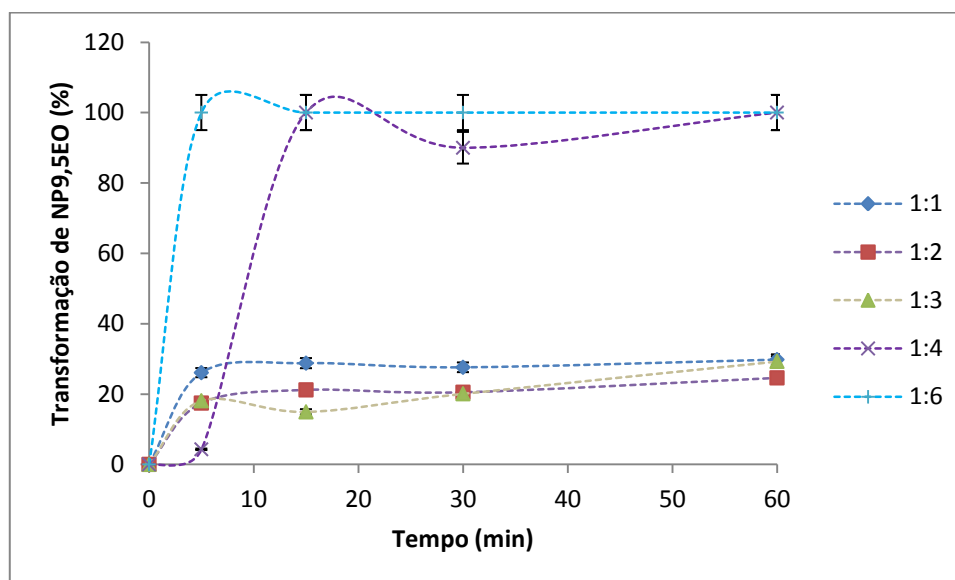


Figura 10: Transformação de NP9,5EO no efluente

No gráfico da Figura 11 compara-se o desaparecimento do NP9,5EO e a redução do TOC no efluente, no ponto ótimo de $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:6. É possível observar que tanto o desaparecimento do NP9,5EO como a redução do TOC atingem seu ponto máximo já em 5 minutos e permanecem constantes até o final dos 60 minutos de reação. A máxima redução alcançada no TOC é de 69,3 % enquanto que o desaparecimento de NP9,5EO no efluente chega a 100 %. Acredita-se que isso se deve ao fato de que o todo o NP9,5EO presente no efluente se transforma em seus metabólitos com menor quantidade de grupos etoxilados, o que explica o desaparecimento total da molécula de NP9,5EO. Porém

seus produtos de degradação continuam presentes no efluente tratado e não são detectados no HPLC. A análise de TOC detecta todo o carbono orgânico presente no efluente, e não só da molécula de NP9,5EO e, portanto, os cerca de 30 % do carbono orgânico não degradados no processo pertencem, provavelmente, aos subprodutos gerados na quebra da molécula de NP9,5EO.

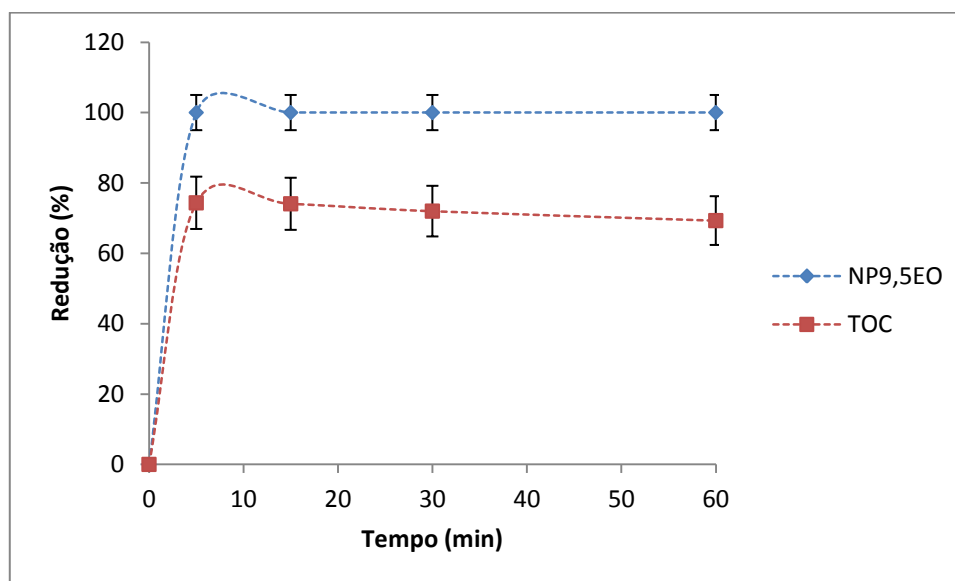


Figura 11: Redução de NP9,5EO e de TOC no efluente no ponto ótimo de $C_{total}:H_2O_2 = 1:6$

4.5 Determinação do pH Inicial da Reação com o Efluente em um Reator Batelada

Foi variado o pH inicial da reação a fim de determinar a influência do mesmo na remediação do efluente. No gráfico da Figura 12 é possível avaliar que não houve influência do pH inicial na redução do TOC, visto que a redução de TOC para os três pH's diferentes praticamente não variou, mantendo-se em torno de 69,3 %.

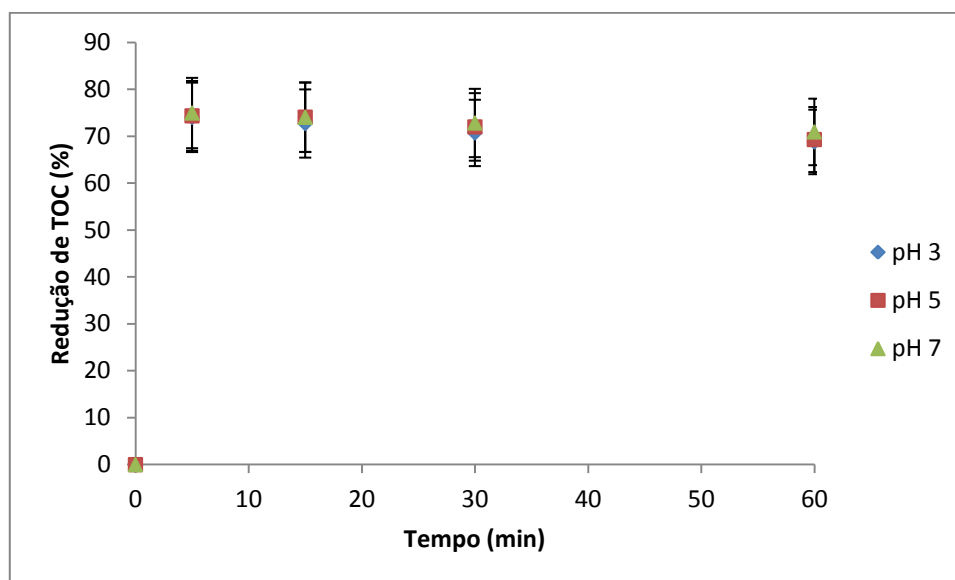


Figura 12: Influência do pH inicial na redução de TOC do efluente

A amostra de efluente da indústria de saneantes utilizada durante os ensaios apresentou um pH natural em torno de 7,0, portanto este foi o pH ótimo escolhido para ser utilizado na reação de remediação do efluente no reator espiral, a fim de evitar-se a adição de ácido na reação.

Na Figura 13 é possível ver o antes e o depois do aspecto visual do efluente no ensaio de remediação nas condições ótimas (pH = 7 e proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:6$). Nota-se que houve um intenso clareamento no efluente após o tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, acompanhando a redução do TOC.

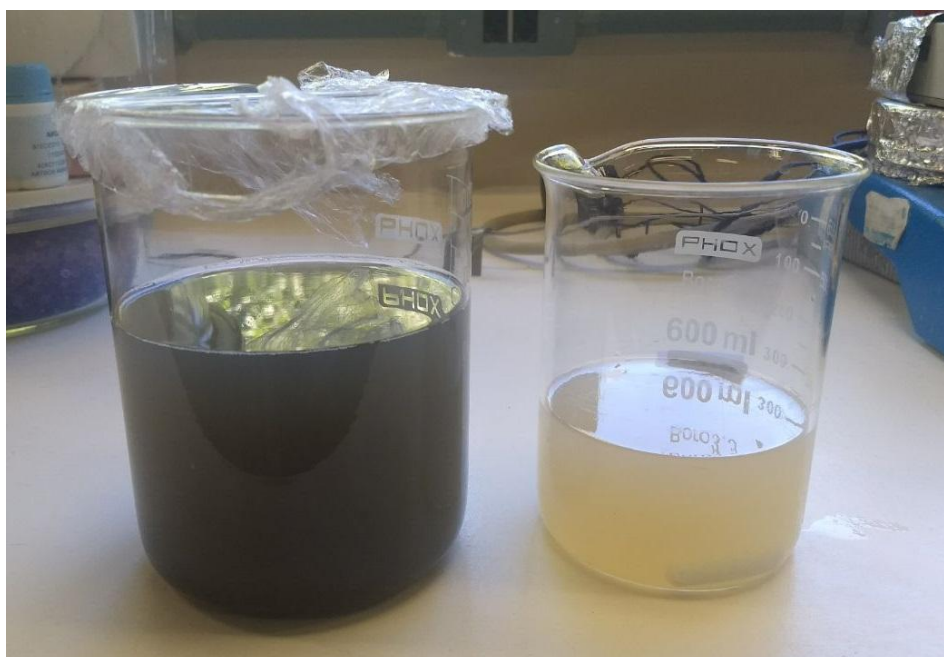


Figura 13: Antes (esquerda) e depois (direita) da remediação do efluente no ponto ótimo

4.6 Ensaio de Remediação do Efluente no Reator Espiral

Foi realizado um ensaio de longa duração com o efluente no reator em espiral, utilizando os pontos ótimos de $C_{total}:H_2O_2$ e de pH (1:6 e 7,0, respectivamente) obtidos anteriormente. Os resultados podem ser vistos na Figura 14.

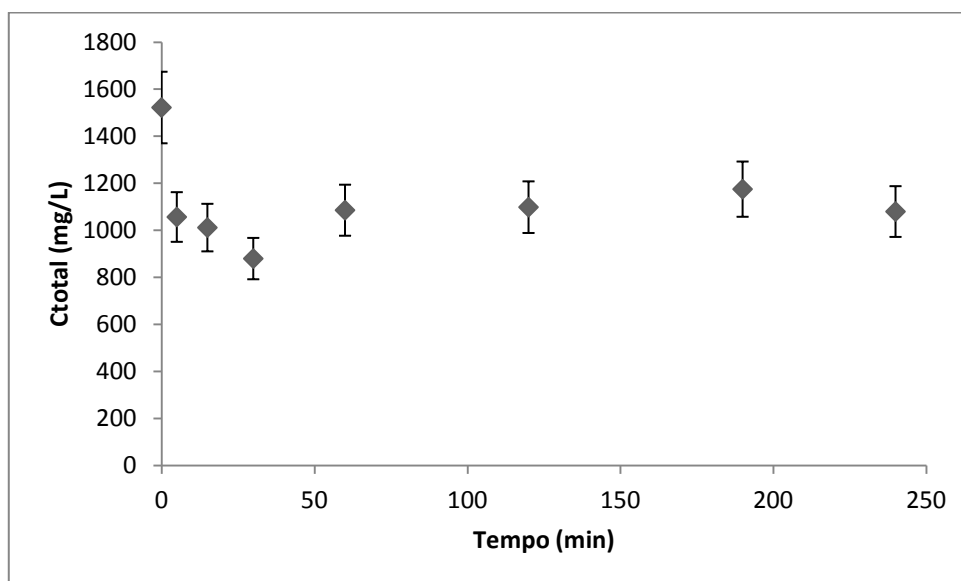


Figura 14: C_{total} x tempo nas condições ótimas ($C_{total}:H_2O_2=1:6$; pH=7,0)

Neste ensaio foi alcançada uma redução de TOC de 30 % já nos 5 minutos de reação, e este valor ficou constante até o final das 4 horas de reação. Em relação à molécula de NP9,5EO presente no efluente, houve uma transformação de 100 %.

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O trabalho realizado permitiu chegar às seguintes conclusões:

i) Avaliando-se a influência da irradiação no reator em espiral, conclui-se que a partir do uso de duas lâmpadas, a quantidade de fótons fornecida ao sistema não limita a velocidade da reação de transformação do NP9,5EO.

ii) Ao avaliar-se a influência da proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ na transformação de uma solução de NP9,5EO no reator espiral, foi possível concluir que a velocidade da reação não é afetada pela proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ a partir de 1:0,6. A maior transformação de NP9,5EO ocorreu no tempo de 120 minutos utilizando-se a proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:0,6, atingindo 40,6 %, sendo este considerado o ponto ótimo. Quando avaliada a quantidade total de carbono orgânico desta mesma solução, concluiu-se que todo o carbono orgânico continua presente após a reação o que, possivelmente, deve-se ao fato de que o NP9,5EO presente na solução é transformado em subprodutos de e estes continuam presentes após a reação.

iii) Entre as proporções molares $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ analisadas, a proporção 1:6 apresentou o melhor resultado, atingindo 69,3 % de redução do TOC, sendo este considerado o ponto ótimo de $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2$ na remediação do efluente. Neste ensaio atingiu-se também uma transformação de NP9,5EO de 100 %.

iv) Não houve influência do pH inicial na redução do TOC do efluente, mantendo-se em torno de 69,3 %.

v) No ensaio de remediação do efluente no reator em espiral no ponto ótimo (proporção molar $C_{\text{total}}:\text{H}_2\text{O}_2=1:6$ e $\text{pH}=7$), chegou-se a uma redução do TOC de 30 % já nos primeiros 5 minutos de reação, e este valor manteve-se constante até o final das 4 horas de reação. Obteve-se também 100 % de transformação da molécula de NP9,5EO.

Em síntese, o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ aplicado na remediação do efluente da indústria de produtos saneantes em reator em espiral mostrou-se viável tecnicamente, sendo eficiente na redução do TOC. No entanto, este processo não é capaz de degradar a molécula de NP9,5EO, apenas a transforma em seus subprodutos, os quais podem ser mais tóxicos que a molécula original. O descarte deste efluente nos mananciais, portanto, ainda não poderia ser realizado. O nível de tratamento, no entanto, possibilitaria o reuso desta água para a lavagem de bombonas, por exemplo. Esta prática evitaria que o efluente fique estocado.

Para a continuação deste trabalho, sugere-se que se realizem análises para determinar os subprodutos gerados na reação de transformação do NP9,5EO e também que se realizem ensaios utilizando batelada alimentada.

6 Referências

- 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.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Ministério da Saúde (BR). **Manual de saneantes com ênfase em Hospitais Sentinela**. Brasília (DF): Gerência Geral de Saneantes, 2004.
- ARAÚJO, R. N. DE. **DEGRADACAO DO CORANTE AZUL REATIVO 19 USANDO UV; H2O 2; UV/H2O 2; FENTON E FOTO-FENTON. APLICACAO EM EFLUENTES TEXTEIS**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- ARCY, A. R. Análise da aplicação de tensoativos naturais e biodegradáveis no processo de lavagem pós-tingimento têxtil como alternativa de P+L. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, 2003.
- 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.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. DO C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.
- BROOKE, L.; THURSBY, G. Ambient aquatic life water quality criteria for nonylphenol. Washington DC, USA: Report for the United States EPA, Office of Water, Office of Science and Technology, 2005.
- CAMEL, V.; BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3208–3222, 1998.
- CHIU, T. Y. et al. A Critical Review of the Formation of Mono- and Dicarboxylated Metabolic Intermediates of Alkylphenol Polyethoxylates during Wastewater Treatment and Their Environmental Significance. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 3, p. 199–238, 26 fev. 2010.
- CIABATTI, I. et al. Demonstration of a treatment system for purification and reuse of laundry wastewater. **DES**, v. 245, p. 451–459, 2014.
- DA SILVA, S. W. et al. Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 241–248, 2015.
- DAVID, A.; FENET, H.; GOMEZ, E. Alkylphenols in marine environments: Distribution monitoring strategies and detection considerations. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, p. 953–960, 2009.

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.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 553–597, mar. 2004.

HERNANDEZ, R. et al. **Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water**. Journal of Hazardous Materials. 2002.

HUANG, C. R.; SHU, H. Y. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O₃, and UV/H₂O₂ processes. **EISEVIER Journal of Hazardous Materials**, v. 41, p. 47–64, 1995.

KARCI, A. et al. H₂O₂/UV-C and Photo-Fenton treatment of a nonylphenol polyethoxylate in synthetic freshwater: Follow-up of degradation products, acute toxicity and genotoxicity. **Chemical Engineering Journal**, v. 241, p. 9, 2014.

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.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV-and ozone-based technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, p. 127–137, 2006.

LOOS, R. et al. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 2, p. 561–568, 2009.

MATTOS, I. L. DE et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 373–380, maio 2003.

MERIÇ, S.; KAPTAN, D.; ÖLMEZ, T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. **Chemosphere**, v. 54, p. 7, 2002.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 772–776, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, abr. 2007.

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.

PERES, S. D. **Técnicas Aplicadas Ao Tratamento E Redução Dos Efluentes Líquidos De Uma Empresa De Saneantes Domissanitários**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

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**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, 2013.

RUAS, D. B. **Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes de indústrias de celulose kraft branqueada**. [s.l.] Universidade de São Paulo (USP), 2008.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787–798, 1997.

SANTOS, T. et al. GRAVIDADE DE INTOXICAÇÕES POR SANEANTES CLANDESTINOS. **Texto & Contexto Enfermagem**, v. 20, p. 247–254, 2011.

SOUZA, A. L.; LANSARIN, M.A. **Degradação de nonilfenol etoxilado usando H₂O₂/UV: aplicação para o efluente de uma indústria de produtos saneantes**. XVI Oktoberfórum PPGEQ - Seminário do programa de pós-graduação em engenharia química. Porto Alegre, 2017.

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**. Dissertação de mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

SOUZA, D. R. **Degradação da matéria orgânica proveniente de efluente de indústria de madeira, empregando fotocatalise e radiação solar**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 441–446, jun. 2004.

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

ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK, A. et al. Determination of nonylphenol and short-chained nonylphenol ethoxylates in drain water from an agricultural area. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 513–518, 2009.