

OTIMIZAÇÃO DA ÁREA IRRADIADA E DO ARRANJO DE UM REATOR FOTOQUÍMICO TUBULAR NA DEGRADAÇÃO DO FENOL PELO PROCESSO FOTO-FENTON

A. L. N. MOTA¹, O. CHIAVONE-FILHO², Z. S. D. PROCÓPIO², G. K. G. CARVALHO², M. L. M. TEIXEIRA³

¹ Universidade Federal Rural do Semi Árido, Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológicas

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química

³ Instituto Federal do Rio Grande do Norte

E-mail para contato: andre.mota@ufersa.edu.br

RESUMO – Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são tecnologias caracterizadas pela geração de radicais hidroxila, substâncias altamente reativas, empregada na degradação de compostos orgânicos. Tais processos estão cada vez se difundindo como uma poderosa ferramenta a ser empregada na degradação da carga orgânica tóxica presentes em efluentes, na forma de compostos dissolvidos, que não podem ser removidos pelos métodos convencionais. Dentre diversos tipos de POA, o processo foto-Fenton tem se destacado pela elevada eficiência. Contudo, um dos fatores que contribuem para o seu não emprego em larga escala é o seu custo relativamente elevado. Utilizando um efluente modelo contendo fenol, foi possível estudar diversas configurações de um reator fotoquímico tubular de modo a maximizar o aproveitamento da radiação. Foi verificado que a eficiência do reator pode melhorar com o aumento da área irradiada, sem necessidade de aumentar a intensidade de luz, reduzindo assim os custos energéticos.

1. INTRODUÇÃO

A crescente conscientização global pela qualidade do meio ambiente e, em específico, pelo ecossistema aquático de nosso planeta, impulsionaram os órgãos responsáveis a criarem leis cada mais rígidas para o despejo de efluentes no meio.

Isso levou a indústria a procurar técnicas alternativas para o tratamento de seus resíduos aquosos, visando reduzir os índices de poluentes de seus efluentes ou mesmo a recuperação e reuso das águas residuárias geradas.

Dentre a imensa gama de poluentes que podem estar presentes nos efluentes aquosos, as substâncias orgânicas tóxicas, em particular as que se encontram na forma de compostos dissolvidos na água, representam um grande problema para a indústria. Os compostos orgânicos dissolvidos tóxicos (como hidrocarbonetos aromáticos, tais como fenóis, benzeno, tolueno, xilenos etc.) são de difícil remoção, não sendo removidas pelos métodos físico-químicos primários de tratamento (como processos de separação gravitacional, flotação, centrifugação, coagulação/floculação etc.) e o emprego de processos biológicos, que seria o mais adequado para compostos dissolvidos, é limitado

pelo índice de toxicidade desses poluentes. Compostos desta natureza estão presentes em diversos efluentes industriais, como da indústria têxtil, farmacêutica, petroquímica, dentre outras.

Dentre vários métodos que vêm sendo estudados no tratamento de águas contaminadas com poluentes orgânicos tóxicos, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) têm mostrado resultados bastante expressivos na redução e degradação destes poluentes em diversos tipos de efluentes (Pignatello, 1992; Andreozzi *et al.*, 1999; Watts *et al.*, 2000; Stepnowski *et al.*, 2002; Tang, 2004; Xu *et al.*, 2007). Os POA são tecnologias caracterizadas pela geração de radicais hidroxila, substâncias altamente reativas e não-seletivas, empregada na degradação de compostos orgânicos tóxicos presentes em um meio (como efluentes e solos).

A principal vantagem destes processos é a capacidade de degradar os compostos orgânicos, levando à redução ou mesmo à total mineralização da carga orgânica tóxica presentes em efluentes aquosos, diminuindo assim a emissão de poluentes no meio ambiente ou mesmo permitindo a recuperação da água para ser utilizada para outros fins (Bolton *et al.*, 2001).

Os POA podem ser classificados em processos homogêneos e heterogêneos, conforme citado por Huang *et al.* (1993), fazendo o uso ou não da luz no processo (fotoquímicos ou não-fotoquímicos), como também classificados por Domènech *et al.* (2001). Nos POA que utilizam luz na reação, como no processo foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), a fonte de radiação UV (lâmpadas especiais) comumente empregada nos reatores fotoquímicos apresenta como desvantagem em sua aplicação industrial, o alto custo de investimento e energético (como as lâmpadas de vapor de mercúrio), além do designer dos reatores, normalmente, não permitir o desenvolvimento de sistemas em grande escala.

O processo foto-Fenton consiste, de forma simplificada, inicialmente, da combinação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}), em meio ácido, levando à decomposição do H_2O_2 em um íon hidroxila e um radical hidroxila, e a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} (reação de Fenton escura), como apresentado na Equação 1. A incidência de radiação UV acarreta na fotólise dos complexos de Fe^{3+} , reduzindo-os a Fe^{2+} , permitindo uma nova reação com o H_2O_2 disponível. A espécie dominante (entre pH 2,5–3,5) no processo foto-Fenton é o complexo férrico $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (forma simplificada de representar o complexo aquoso $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$), sendo a fotólise deste complexo (Equação 2) a maior fonte de radicais hidroxila (Faust e Hoigné, 1990).



O projeto e a construção de um reator fotoquímico dependem de diversos fatores como a escolha dos materiais, o tipo de refletores, a geometria, tipo de fonte de luz e sistema de refrigeração, caso necessário (Braun *et al.*, 1991).

O objetivo deste trabalho foi estudar a área irradiada e o configuração de um reator fotoquímico, através do processo foto-Fenton, visando otimizar o aproveitamento da luz e melhorar a eficiência operacional do próprio reator.

2. Materiais e métodos

Para a realização dos experimentos de degradação fotoquímica pelo processo foto-Fenton foram utilizados os seguintes reagentes: sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), além de uma solução inibidora do sistema foto-Fenton, consistindo de uma mistura de iodeto de potássio (KI; 0,1 M), sulfito de sódio (Na_2SO_3 ; 0,1 M) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,1 M). Para a avaliação do processo fotodegradativo, e, conseqüentemente, do reator, foi utilizado um efluente sintético, consistindo de uma solução preparada com fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico tubular composto por quatro módulos, cada um contendo dois refletores parabólicos de alumínio direcionado um para o outro, sendo que um está disposto um tubo de quartzo (área irradiada igual a $0,05 \text{ m}^2$) e no outro, uma lâmpada fluorescente de luz negra (radiação UVA, 320 – 400 nm) de 40 W. Estes módulos são conectados em série e acoplados a um tanque de mistura, com as lâmpadas podendo ser acionadas individualmente. Uma eletro-bomba (34 W) promove a circulação do efluente no sistema. A Figura 1 mostra o esquema do reator. A taxa de incidência de fótons de cada módulo é de $4,5 \times 10^{18} \text{ fótons} \cdot \text{s}^{-1}$.

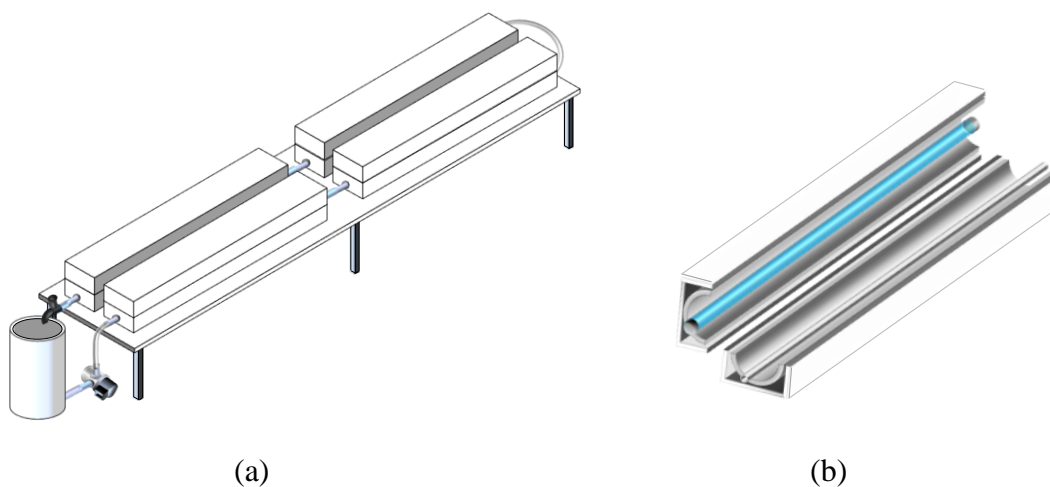


Figura 1 – Visão geral (a) e interna (b) do reator tubular parabólico.

Os refletores parabólicos (também chamados de calha parabólica) possuem um comprimento de 1220 mm, com uma abertura (d) de 160 mm, uma altura h de 68 mm. A Figura 2 mostra o esquema para determinação do valor de r (a partir do teorema de Pitágoras) e demais variáveis dimensionais dos refletores parabólicos do reator relacionados ao cálculo do correto posicionamento do tubo no refletor (ponto focal, f), utilizando a Equação 3, conforme demonstrado por Stine e Geyer, 2001. O valor de f (13 mm) é mostrado na mesma figura.

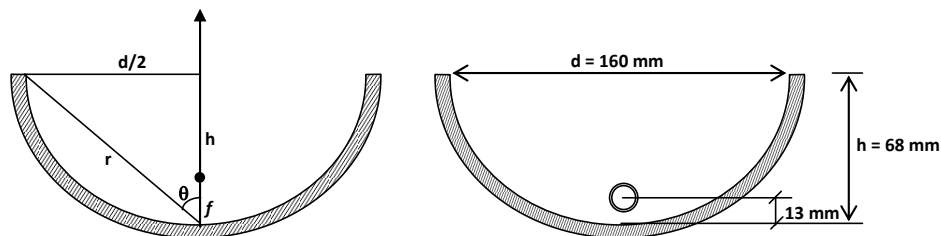


Figura 2 – Esquema para determinação do ponto focal do refletor parabólico.

$$\frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta} = \frac{4f}{r} \quad (3)$$

Onde f é a distância focal (distância do vértice ao foco da parábola), r é a distância da origem e θ o ângulo formado entre o eixo x e r , tendo seu vértice na origem e simétrico sobre o eixo x .

Ao longo de cada ensaio experimental, amostras foram coletadas e analisadas para determinação do carbono orgânico total (COT) por meio de um analisador de TOC (*Total Organic Carbon*). Os estão apresentados em termos de percentual do carbono orgânico total degradado (% COT Degradado), que é o percentual de COT presente na amostra em relação ao COT inicial.

Para a avaliação da do arranjo do reator, foi utilizado apenas um dos módulos do reator.

3. Resultados e discussões

3.1. Influência da Área irradiada

A área irradiada (A_{irr} , área lateral externa do tubo de quartzo) do reator foi analisada alterando o acionamento (ou não) da lâmpada de cada módulo do reator.

A Tabela 1 mostra os resultados da variação da área irradiada pelas lâmpadas fluorescentes de luz negra do reator fotoquímico tubular parabólico. Cada $0,05 \text{ m}^2$ de área irradiada equivalem a um tubo de quartzo do reator fotoquímico tubular parabólico irradiado por uma lâmpada fluorescente de luz negra de 40 W. O volume de operação foi de 6 litros e a concentração inicial média do fenol, em termos de carbono orgânico total, foi de 165 mgC/L . As concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio usados foram 1 mM e 100 mM, respectivamente.

Tabela 1 – Percentual de COT degradado obtido para cada área irradiada do reator

T(min)	A _{irr} (m ²)	0	0,05	0,1	0,15	0,2
0		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5		25,7	21,6	27,2	29,8	28,6
15		28,7	29,3	34,3	34,3	46,2
30		31,3	36,4	40,7	42,6	54,2
45		34,8	51,9	60,7	67,1	79,5
60		39,4	56,9	71,3	79,6	94,8
90		40,5	61,7	79,9	96,9	97,1
120		42,5	80,4	89,8	99,7	100,0

A Figura 3 mostra a evolução da taxa de degradação do fenol com a área irradiada. Como, nos primeiros minutos de reação não há uma diferença significativa entre os resultados dos experimentos, devido a, inicialmente, prevalecer a reação de Fenton (Equação 1), que não necessita de luz para ocorrer (Bossmann *et al.*, 1998). Após estes primeiros minutos de reação, quando as reações que envolvem a luz começam a prevalecer, pode ser observado que a taxa de degradação aumenta com o aumento da área irradiada. Segundo Pignatello (1992), a irradiação UV acelera fortemente a taxa de degradação de poluentes orgânicos do reagente de Fenton. Dessa forma, o aumento da área irradiada favorece a absorção de fótons (luz) pelos complexos foto-reativos que são gerados no mecanismo reacional, responsáveis pela regeneração dos íons ferrosos e ainda leva à formação de mais radicais hidroxila (Equação 2).

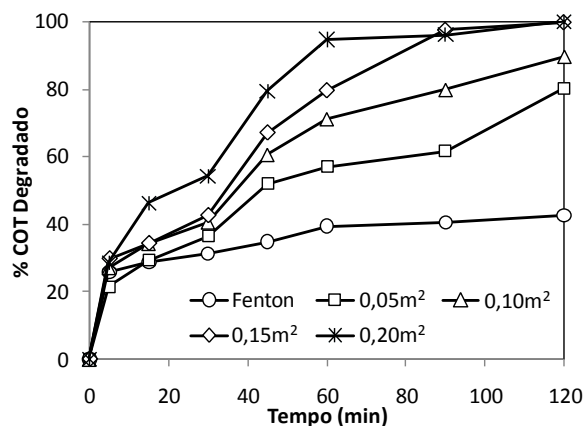


Figura 3 – Influência da área irradiada na degradação do fenol, utilizando lâmpadas fluorescentes de luz negra. Condições: [H₂O₂] = 100 mM; [Fe²⁺] = 1 mM.

Este comportamento da área irradiada no processo pode ser melhor visualizado nos gráficos da Figura 4, os quais apresentam os percentuais de COT degradado em função da área irradiada para os tempos de 30, 60 e 120 minutos de reação. Pode ser observada uma evolução linear do percentual de degradação do fenol em função da área irradiada, a qual se torna mais acentuada e significativa, com o aumento do tempo, onde prevalecem as reações que envolvem a luz (como a Equação 19) e não a

reação de Fenton, esta, mais intensa no início da reação onde a presença do ferro em sua valência II é maior. Ainda pode ser observado que, para o tempo de 120 minutos de reação, o percentual máximo de degradação é alcançado com 0,15 m² de área irradiada. Assim, para este tempo de reação em específico, acima de 0,15 m² estaria havendo perda desnecessária de energia, uma vez que aumento da área irradiada aumenta também o número de lâmpadas utilizadas.

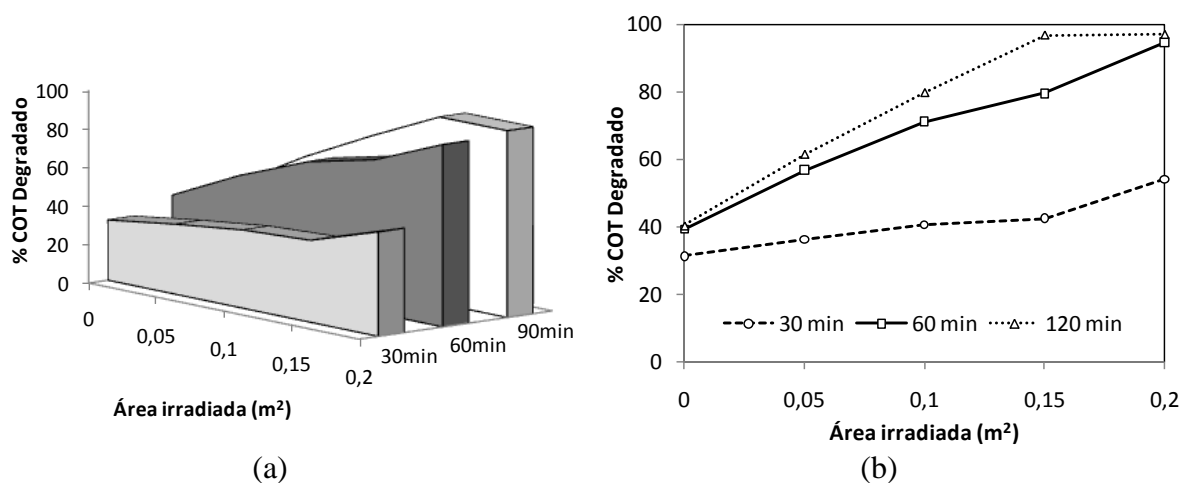


Figura 4 – Percentual de COT degradado em função da área irradiada, para as seguintes condições experimentais: [H₂O₂] = 100 mM; Fe²⁺ = 1mM.

3.2. Configuração do reator

Visando aprimorar o emprego das lâmpadas fluorescentes de luz negra no reator fotoquímico tubular parabólico, foram estudadas outras formas de configuração do reator, alterando a disposição das lâmpadas e tubos em um módulo do reator. A Figura 5 mostra as configurações do reator tubular parabólico avaliadas, ou seja, a forma de arranjo das lâmpadas e dos tubos no reator, assim como a quantidade de tubos e lâmpadas utilizados. Os experimentos foram realizados com 100 mM de H₂O₂, 1 mM de íons Fe²⁺ e 6 litros de efluente contendo, em média, 165 mgC/L de fenol. Cada configuração consiste de um número de lâmpadas (mostrados em termos de potência, onde cada 40 W representa uma lâmpada) e tubos (mostrados em termos de área irradiada, onde 0,05 m² representa um tubo) arranjados de forma diferente em um módulo do reator (composto por refletores, lâmpadas e tubos).

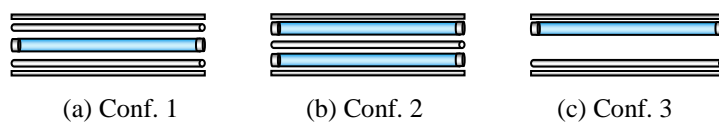


Figura 5 – Configurações do reator tubular parabólico em função da disposição das lâmpadas e tubos no mesmo. Legenda: Lâmpada Tubo

O gráfico da Figura 6 mostra a comparação entre os três tipos de configuração.

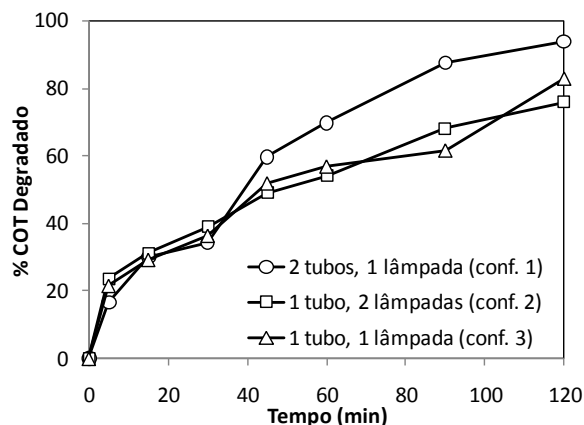


Figura 6 – Comparação da configuração do reator tubular parabólico na degradação do fenol.

Na Figura 6 foi observado que a configuração 1, com uma lâmpada disposta entre dois tubos, apresentou a maior taxa de degradação e praticamente não houve diferença entre as configurações 2 e 3, com 1 tubo disposto entre duas lâmpadas e com 1 lâmpada e 1 tubo, respectivamente. Neste caso, é mostrado que a segunda passagem do efluente dentro do reator contribui para essa maior eficiência de degradação da configuração 1. Tal melhora pode ser atribuída a um aumento no tempo de irradiação do efluente devido ao aumento da área irradiada e, conseqüentemente, favorecendo as reações fotoquímicas envolvidas. Pode ser observado também que o fato da configuração 2 possuir um maior número de lâmpadas, ou seja, uma maior intensidade luminosa, não contribui para uma melhor performance em relação às configurações 1 e 3, ambas fazendo uso de apenas uma lâmpada. Este resultado indica que o fato de ter dois tubos dispostos no ponto focal (conforme Figura 2) dos refletores (config. 1) promove uma melhor concentração de energia (luz) no tubo do que duas lâmpadas dispostas nos refletores e o tubo no centro (config. 2).

Esse resultado mostra que o aumento da área irradiada, mesmo alterando a disposição dos tubos e das lâmpadas, favorece a absorção de luz pelos complexos foto-reativos do mecanismo reacional do processo foto-Fenton, aumentando assim a taxa de degradação da carga orgânica.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que, para reduzir os custos energéticos com as lâmpadas, é imprescindível fazer um estudo de otimização da intensidade de radiação a ser empregada.

Foi verificado que o aumento da intensidade de luz aumenta a taxa de degradação, mas pela análise da configuração do reator, o aumento da área irradiada, sem necessariamente aumentar a intensidade de luz (com o aumento da quantidade de lâmpadas), é um fator que contribuir para melhorar a eficiência do aproveitamento da radiação emitida pelas lâmpadas, com isso, reduzindo os custos energéticos do reator.

5. REFERÊNCIAS

- XYZTR, S.; ABCDEF, M.; GHIJ, D. Título completo do artigo. *Chem. Eng. J.*, v. 10, p. 10-20, 2009.
- SOUZA, C. R. *Título do livro*. São Paulo: Editora Eeeeeee, 2012.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51–59, 1999.
- BOLTON, J. R., BIRCHER, K. G., TUMAS, W., TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. *Pure and Applied Chemistry*, v. 73, n. 4, p. 627–637, 2001.
- BOSSMANN, S. H., OLIVEROS, E., GÖB, S., SIEGWART, S., DAHLEN, E. P., PAYAWAN JR., L., STRAUB, M., WÖRNER, M., BRAUN, A. M., New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, p. 5542-5550, 1998.
- BRAUN, A. M., MAURETTE, M. T., OLIVEROS, E. *Photochemical Technology*. John Wiley & Sons Ltd. Inglaterra, 1991.
- DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Capítulo I: Procesos Avanzados De Oxidación Para La Eliminación de Contaminantes*. Editado por Miguel A. Blesa (para CYTED), Argentina, 2001.
- FAUST, B. C., HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment*, v. 24A, n. 1, p. 79-89, 1990.
- 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.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, v. 26, p. 944-951, 1992.
- STEPNOWSKI, P., SIEDLECKA, E. M., BEHREND, P., JASTORFF, B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. *Water Research*, v. 36, p. 2167–2172, 2002.
- STINE, W. B. STINE, GEYER, M. Power From The Sun, 2001. Disponível em <<http://www.powerfromthesun.net/book.htm>>. Acessado em 20 de agosto de 2009.
- TANG, W. Z., CHEN, R. Z. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/Iron powder system. *Chemosphere*, v. 32, n. 5, p. 947-958, 1996.
- WATTS, R. J., DILLY, S. E. Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, v. 51, p. 209-224, 1996.
- XU, M., WANG, Q., HAO, Y. Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, n. 1-2, p. 103-109, 2007.