

DEGRADAÇÃO DE POLUENTES USANDO O PROCESSO FENTON E ENERGIA SOLAR EM UM REATOR TUBULAR

A. P. B. RABELO¹, J. G. M. SOLER¹, A. L. dos SANTOS¹, e V. L. VIEIRA¹

¹ Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, *Campus* Poços de Caldas, Departamento de Engenharia Civil
E-mail para contato: ana@pucpcaldas.br

RESUMO – Os processos oxidativos avançados são uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes, devido à sua alta eficiência de degradação dos contaminantes não biodegradáveis. A utilização de radiação ultravioleta acelera a degradação de poluentes utilizando o reagente Fenton, sendo que o uso da energia solar como fonte de radiação ultravioleta reduz o custo do processo. Este trabalho tem como objetivo analisar a eficiência da utilização do processo Foto-Fenton na degradação de diferentes poluentes, usando o reagente Fenton em um reator tubular (construído com materiais reciclados) e energia solar. Este trabalho apresenta os resultados de ensaios envolvendo a degradação de gasolina, álcool e corantes usando o processo Fenton com e sem radiação ultravioleta. Nos ensaios foram usados os processos em batelada e em contínuo (reator tubular). As variáveis estudadas foram pH (5, 7 e 9), razão $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (1:5, 1:10 e 1:16), concentração inicial do poluente (200 mg/L, 400 mg/L e 800 mg/L) e tempo de processo (de 5 minutos a 2 horas). Os resultados encontrados mostraram, nas melhores condições experimentais, eficiência de remoção de poluentes em torno de 50% para o álcool e a gasolina no processo em batelada e de 30% no processo usando o reator tubular e eficiência próxima a 100% para o corante.

1. INTRODUÇÃO

Cada vez mais aumenta a preocupação com a disponibilidade e qualidade da água. A fim de manter a qualidade da água de cursos d'água, é necessário o desenvolvimento de processos de tratamento de efluentes, que sejam de simples implantação, baixo custo e eficientes.

Duas classes de compostos químicos geram contaminação de cursos d'água de relevante importância, são elas: derivados de petróleo e combustíveis e corantes.

A contaminação por derivados e combustíveis eleva a concentração na água de compostos como benzeno, tolueno, etil-benzeno, xilenos e naftalenos. Esses compostos causam significativos danos à flora e fauna aquáticas e elevado risco à população que tiver contato com essa água (Tiburtius, Zamora e Leal, 2004).

A contaminação de águas subterrâneas por esses tipos de compostos orgânicos é um grave

problema para a saúde pública. Os compostos BTX (benzeno, tolueno e xileno) são comumente encontrados nas águas subterrâneas devido a vazamentos de tanques de estocagem de postos de combustíveis (Mohamed e Allayla, 1997 e Costura e Alvarez, 2000).

No Brasil, existem em torno de 30000 postos de combustíveis, podendo causar significativo impacto nos cursos d'água, principalmente nas águas subterrâneas. Não existe dados estatísticos sobre a dimensão do problema de contaminação de água por BTX, contudo devido a muitos tanques de estocagem terem mais de 25 anos de uso, estima-se que a probabilidade de ocorrerem vazamentos, devido à corrosão dos tanques, é extremamente elevada.

O uso de etanol como ingrediente na formulação da gasolina é mundialmente crescente, afim de minimizar a poluição atmosférica gerada pela combustão. No Brasil, a gasolina é aditivada com aproximadamente 20-25% de etanol (Fernandes *et al*, 2002). Isso aumenta a probabilidade de contaminação das águas subterrâneas por BTX, já que a presença do álcool favorece o transporte dos compostos BTX. O etanol é totalmente miscível em água, o que favorece a solubilização e migração de BTX, atuando como cossolvente.

Em várias indústrias, os efluentes possuem contaminação por corantes, como por exemplo curtumes, indústrias têxteis e alimentícias. Os corantes podem causar vários problemas quando dispersos nos cursos d'água. Muitos corantes não são considerados tóxicos, porém podem sofrer uma degradação, que faz com que suas moléculas parcialmente degradadas, liguem-se a outras moléculas, formando compostos mais tóxicos do que os corantes originais. Este problema é comumente encontrado nos corantes contendo grupos azo.

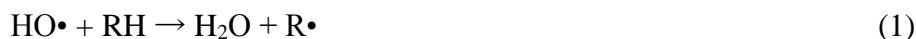
Corantes sintéticos podem colorir parcialmente um manancial, mesmo quando em pequenas quantidades. O principal problema causado por essa contaminação, é que a luz solar passa a não alcançar as plantas aquáticas, impedindo que elas realizem a fotossíntese e se reproduzam normalmente. Isso provoca a redução na oferta de alimentos aos peixes e também redução no oxigênio dissolvido na água. Devido aos problemas apresentados, o desenvolvimento de processos que permitam o eficaz tratamento de efluentes, reduzindo a concentração de poluentes a níveis bem pequenos, é importante.

Processos como a adsorção, coagulação/floculação, ultrafiltração e osmose reversa têm sido relatados para a remoção de corantes de efluentes líquidos. Esses processos têm como desvantagem, o fato de realizarem apenas a transferência de fase do poluentes, necessitando de um pós tratamento dos resíduos gerados ou a regeneração do material adsorvente.

Os “Processos Oxidativos Avançados” (POA) atraem o interesse por serem eficientes. Estes dividem-se e, sistemas heterogêneos e homogêneos, sendo que os radicais podem ser gerados com ou sem radiação ultravioleta. Os POAs são uma alternativa para o tratamento de efluentes, devido à sua eficiência de degradação dos contaminantes não biodegradáveis e efluentes com elevada carga orgânica, situações em que o tratamento convencional pode não apresentar a eficiência necessária. A utilização de radiação ultravioleta acelera a degradação de poluentes utilizando o reagente Fenton, sendo que o uso da energia solar pode reduzir o custo do processo.

Devido ao elevado poder oxidante dos radicais hidroxila, estes processos têm sido estudados com um interesse cada vez maior. O aspecto comum a todo Processo Oxidativo Avançado, é o uso de radicais livres altamente reativos, principalmente os radicais hidroxila, que podem ser gerados de diferentes maneiras, como por exemplo usando peróxido de hidrogênio e ozônio. Ou mesmo reações estimuladas pela luz.

O mecanismo mais aceito para a degradação de um composto orgânico genérico R pelo radical hidroxila é representado a seguir pelas equações 1 a 4:



Esses radicais são produzidos, usando-se agentes oxidantes como o ozônio, peróxido de hidrogênio ou radiação UV, ou também, pela combinação entre vários reagentes. A combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos é chamada de Reagente Fenton. A geração de radicais hidroxila utilizando íons ferrosos é mostrada nas equações 5 e 6, apresentadas a seguir.



Apesar das vantagens dos POAs, um aspecto negativo, que limita sua aplicação em larga escala é o custo dos reagentes e o custo operacional envolvendo o consumo de energia, como a radiação UV. Há várias pesquisas que relatam o uso do processo Fenton para a remoção de corantes.

As reações de degradação são dependentes da intensidade luminosa. Vários estudos cinéticos de reações fotocatalíticas, verifica-se que a taxa de oxidação cresce com o aumento da intensidade luminosa em uma relação não linear. Entretanto, a relação entre a quantidade de composto orgânico oxidado por unidade de luz absorvida é maior a intensidades de luz menores.

Este trabalho tem por objetivo avaliar a aplicação do processo Foto-Fenton na remoção de álcool, gasolina e corantes de efluentes líquidos, usando um reator tubular construído com materiais reciclados e usando energia solar, a fim de minimizar os gastos com a operação do processo.

2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

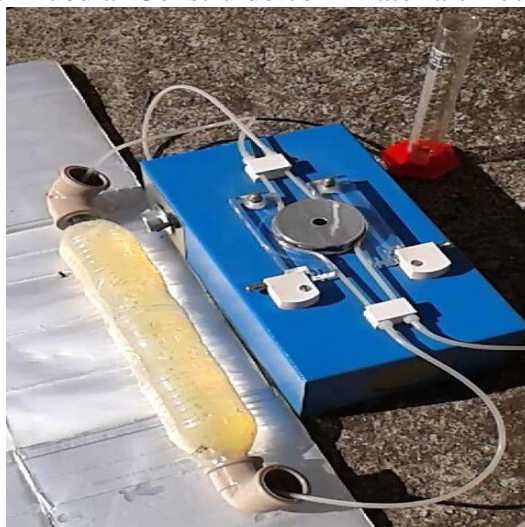
Inicialmente foram separados materiais recicláveis de embalagens Tetra Pak e de garrafas plásticas de água para a realização do protótipo do reator tubular e da placa solar.

Para construir o reator, foram necessários dois joelhos 45° de 32 mm de diâmetro, um para cada extremidade do reator e uma cola adesiva para PVC, para fixar as conexões.

Foram coladas embalagens Tetra Pak em uma placa de papelão, com o objetivo de refletir os raios ultravioletas que incidissem no local.

A bomba peristáltica foi utilizada para a alimentação do reator. A vazão fixada foi de 0,72L/h. A Figura 1 mostra o protótipo construído e avaliado neste trabalho.

Figura 1. Protótipo do Reator Tubular Construído com Materiais Reciclados.



Neste trabalho, os seguintes procedimentos foram usados.

2.1 Ensaios Envolvendo Gasolina e Álcool

Inicialmente, foram realizados em batelada a fim de determinar as melhores condições experimentais para a remoção de gasolina e álcool de efluentes aquosos usando o processo Foto-Fenton. As melhores condições obtidas em batelada foram usadas no processo contínuo, usando o reator tubular construído com materiais reciclados.

Em um béquer de 500 mL com água destilada, colocou-se 200 mg de gasolina e os reagentes: Sulfato de Ferro II e Peróxido de Hidrogênio com suas concentrações variáveis dependendo da proporção utilizada. O Sulfato de Ferro II foi a substância que teve sua concentração fixada em 125 mg/L. O peróxido de hidrogênio teve sua concentração variada de acordo com as proporções: 1:5, 1:7, 1:10, 1:13, 1:16. Portanto seus valores foram: 625; 875; 1250; 1625 e 2000 mg/L, respectivamente.

Esta mistura foi introduzida no reator tubular, que estava sobre a placa solar, ambas expostas ao sol. Retirou-se amostras em diversos intervalos de tempo até 90 minutos de processo e observou-se a temperatura de cada material que foi recolhido.

A degradação dos compostos orgânicos (gasolina e álcool) foi avaliada pelo método de determinação de matéria orgânica total da amostra (titulação).

2.2 Ensaios Envolvendo o Corante

O processo de remoção do corante no efluente líquido é similar ao de Álcool e Gasolina.

Em um béquer adiciona-se 500 mL de água destilada, 200 mg do Corante *Azul de Metileno* e os reagentes Sulfato de Ferro II e Peróxido de Hidrogênio, de acordo com as proporções definidas: 1:5, 1:10, 1:13, 1:16 tendo o valor de 125mg/L como valor fixo para a solução de Sulfato de Ferro II.

Colocou-se a mistura no reator tubular e o escoamento dentro deste foi mantido por uma bomba peristáltica. Estes ficaram expostos ao sol sobre a placa solar e foram retiradas amostras em tempos pré-definidos até um limite máximo de 90 minutos. Mediu-se a temperatura de cada amostra, tendo sido o maior valor observado de 40°C,

Para a obtenção da concentração de corante nas soluções, foi utilizado o método Espectrofotometria.

Foram realizados experimentos com o concentração inicial partindo do valor de 4,4 mg/L.

Em todos os ensaios foi utilizado o pH igual $7,0 \pm 0,2$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados obtidos neste estudo.

3.1 Resultados Preliminares (Ensaios em Batelada)

Inicialmente, foram realizados alguns ensaios em batelada, a fim de avaliar as melhores condições experimentais para serem usadas nos ensaios em contínuo, no reator tubular construído.

Nos ensaios em batelada foi usada agitação e a fonte de radiação UV foi uma lâmpada.

Nestes ensaios, os melhores resultados para o álcool e gasolina foram obtidos com a proporção de íons Fe^{2+} /Peróxido de Hidrogênio igual a 1/5.

A tabela 1 mostra os resultados obtidos nos ensaios realizados.

Com os resultados obtidos, verifica-se que em 15 minutos uma elevada remoção do álcool foi verificada (41,7%). Após este tempo, a percentagem de remoção de álcool aumentou até atingir um valor máximo de 50% aos 75 minutos de processo.

Tabela 1. Resultados Obtidos nos Ensaio em Batelada Usando o Processo Foto-Fenton na Remoção de Álcool.

Tempo (min)	mg O ₂ /L	Percentagem de Remoção do Álcool (%)
0	11,08	-
15	6,46	41,7
30	6,31	43,1
45	6,31	43,1
60	5,58	47,2
75	5,54	50

A Figura 2 mostra os resultados obtidos no ensaio descrito na Tabela 1.

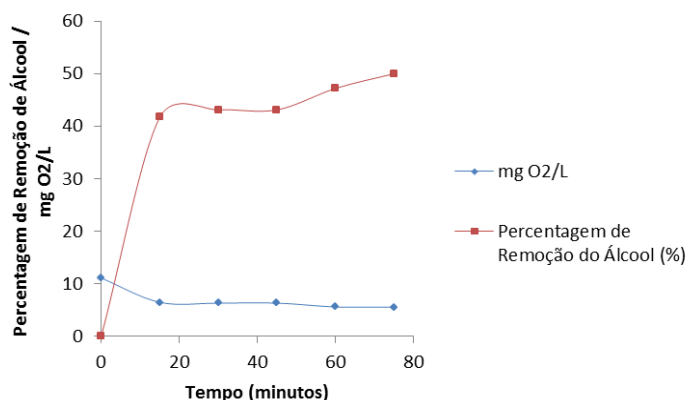


Figura 2. Remoção de Álcool pelo Processo Foto-Fenton (Batelada) - Razão Fe²⁺/Peróxido de Hidrogênio igual 1/5.

O aumento na proporção de Peróxido de Hidrogênio não apresentou melhora na eficiência do processo.

Com este resultados, foram realizados os ensaios no reator tubular.

3.2 Resultados Obtidos com o Reator Tubular (Remoção de Gasolina e Álcool)

Com o uso do reator tubular as eficiências de remoção de álcool e gasolina diminuíram. A gasolina apresentou uma eficiência de remoção de aproximadamente 30% nas melhores condições e o

álcool de 12%, nas melhores condições. Isso mostrou que o uso do reator não favoreceu a eficiência do processo. Provavelmente, a agitação foi importante para a eficiência alcançada nos ensaios em batelada e a vazão usada nos ensaios foi baixa, não gerando turbulência suficiente para contribuir no processo de remoção dos compostos orgânicos.

As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados obtidos nos ensaios usando o reator tubular para remoção de gasolina e álcool, respectivamente.

Tabela 2. Resultados Obtidos nos Ensaios no Reator Tubular Usando o Processo Foto-Fenton na Remoção de Gasolina.

Tempo (min)	mg O₂/L	Percentagem de Remoção da Gasolina (%)
0	13,39	0%
15	9,74	27,27
30	10,78	19,48
60	10,43	22,1
90	9,39	29,87

Tabela 3. Resultados Obtidos nos Ensaios no Reator Tubular Usando o Processo Foto-Fenton na Remoção de Álcool.

Tempo (min)	mg O₂/L	Percentagem de Remoção de Álcool (%)
0	10,26	0%
15	9,04	11,86
30	9,56	6,78
60	9,56	6,78
90	9,22	10,17

A eficiência máxima observada foi de 11,86% aos 15 minutos para o álcool e 29, 87% aos 90 minutos para a gasolina. Em ambos os casos, não houve aumento significativo na eficiência atingida após os 15 minutos de processo. O uso do reator reduziu o tempo para que a eficiência máxima do processo fosse atingida, apesar de que mesmo nos ensaios em batelada, o aumento na eficiência após os 15 minutos não tenha sido muito elevada (em torno de 9% nas melhores condições).

3.3 Resultados Obtidos com o Reator Tubular (Remoção de Corante)

Nos ensaios com corante azul de metileno, observou-se novamente que a melhor proporção entre íons ferrosos e Peróxido de Hidrogênio foi de 1/5. A percentagem máxima de remoção de corante com a proporção de 1/10 chegou a aproximadamente 63,5%, enquanto com a proporção de 1/5 chegou a aproximadamente 100% em 30 minutos.

A Figura 3 mostra uma comparação da eficiência atingida nas proporções 1/5 e 1/10.

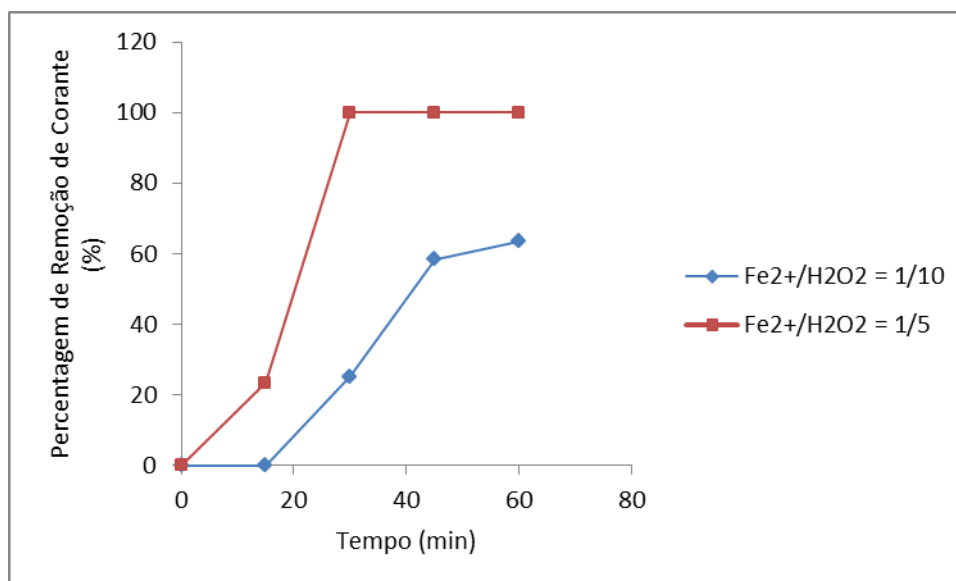


Figura 3. Remoção de Corante pelo Processo Foto-Fenton (Reator Tubular) em diferentes razões Fe^{2+} /Peróxido de Hidrogênio.

O uso do processo Foto-Fenton no reator tubular construído com materiais reciclados e usando energia solar como fonte de radiação UV mostrou-se bem mais eficiente para os corantes do que para os compostos orgânicos estudados (álcool e gasolina). Para o corante azul de metileno, as maiores percentagens de remoção não foram atingidas tão rapidamente quanto para os compostos orgânicos estudados, porém essas percentagens máximas foram maiores.

O processo e o protótipo estudados mostraram-se bastante eficientes para o tratamento de efluentes contendo corantes.

4. CONCLUSÕES

O processo estudado neste trabalho apresentou bons resultados, sendo altamente eficiente para o tratamento de efluentes contendo corantes e apresentando menor eficiência para a remoção dos compostos orgânicos estudados (álcool e gasolina). Para estes, mais estudos ainda precisam ser realizados a fim de atingir-se a percentagem de remoção obtida nos ensaios em batelada, nos ensaios usando o reator tubular. O aumento da velocidade de escoamento do efluente no reator poderia melhorar esta remoção.

Nos ensaios usando o reator tubular e proporção de íons ferrosos/peróxido de hidrogênio de 1/5, atingiu-se a percentagem de remoção de aproximadamente 100% em 30 minutos de processo para o efluente contendo corante, de 30% para o efluente contendo gasolina e de 11% para o efluente contendo álcool. Nos ensaios em batelada atingiu-se a percentagem de remoção de álcool e gasolina de aproximadamente 50%, nas melhores condições estudadas. O pH das soluções foi 7,0.

O reator tubular construído com materiais reciclados e energia solar como fonte de radiação UV mostrou-se viável. O custo de construção e operação é baixo, o que o torna interessante.

6. REFERÊNCIAS

- CERVANTES, T.N.M., ZAIA, D. A.M. e SANTANA, H. de. Estudo da Fotocatálise Heterogênea sobre Ti/TiO₂ na Descoloração de Corantes Sintéticos, *Química Nova*, v. 32, no. 9, p. 2423-2428, 2009.
- CORSEUIL, H.X., HUNT, S.C., SANTOS, F.C.R., ALVAREZ, J.J.P. *Water Res.*, v. 32, p. 2065, 1998.
- COSTURA, R.K., ALVAREZ, P.J. *Water Res.*, v. 34, p. 3014, 2000.
- FERNANDES, M. BRICKUS, L.S.R., MOREIRA, J.C., CARDOSO, J.N., *Chemosphere*, v. 47, p. 417, 2002.
- MOHAMED, N., ALLAYLA, R.I. *J. Hazard Mater.*, v. 54, p. 155, 1997.
- TIBURTIUS, E.R.L. e ZAMORA, P.P. Contaminação de Águas por BTXs e Processos Utilizados na Remediação de Sítios Contaminados, *Química Nova*, v. 27, no. 3, p. 441-446, 2004.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PROBIC PUC Minas e a FAPEMIG pelo suporte financeiro e bolsas.