

REDUÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) A PARTIR DA OXIDAÇÃO DA LACTOSE EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

L. FERREIRA-PINTO¹, J.C. LIMA¹, A. F. ZANETTE¹, P. F. COLDEBELLA¹, R. BERGAMASCO¹; D. MANTOVANI¹; L. CARDOZO-FILHO¹.

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: leandrofpinto@gmail.com

RESUMO – Este trabalho reporta dados experimentais da redução de COT (carbono orgânico total) através oxidação da lactose em água supercrítica com ou sem a presença de sais alcalinos (NaOH, KOH e Na₂CO₃) ou oxidantes (H₂O₂ e t-BHP) em um reator de fluxo contínuo, construído em Inconel 625. As reações de oxidação, livres de sais alcalinos ou oxidantes, foram realizadas em uma faixa de temperatura de 550 - 700 °C, pressão de 22,5 MPa, concentrações de lactose na faixa de 0,5 wt% - 2,5 wt%, fluxos de alimentação de 5 g.min⁻¹ e 7 g.min⁻¹ e tempo de reação de 30 minutos. A redução de COT variou entre 50 – 99%. A melhor condição de degradação do COT (700°C e 0,5wt%) apresentou redução de COT de ~95%. Contudo, a pior condição (550 °C e 2,5 wt%) apresentou redução de COT de ~50%. Nessa condição operacional a utilização de catalisadores ou oxidantes elevou a redução do COT para ≈ 99%. Os resultados obtidos neste trabalho podem servir como base no estudo da degradação de efluentes lácteos provindos da indústria de laticínios a partir da oxidação em água supercrítica.

1. INTRODUÇÃO

A oxidação/gaseificação em água supercrítica é um processo que ocorre a altas temperaturas e pressões na destruição eficiente de uma diversidade de resíduos orgânicos aquosos (Savage, 1999). Esse processo ocorre em condições acima do ponto crítico da água ($T_c \geq 374$ °C, $P_c \geq 22,1$ MPa) (Brunner, 2009). Sob estas condições, a água supercrítica apresenta propriedades físico-químicas únicas, que a tornam um meio eficaz para a oxidação de compostos orgânicos (García Jarana et al., 2008). Assim, as limitações de transporte de massa são minimizadas, levando a altas taxas de reação, com conversões próximas a 100 % para tempos de residência curtos e reatores de pequeno porte (Abelleira et al., 2013; Veriansyah and Kim, 2007; Xu et al., 2012). Além disso, como as reações de oxidação são exotérmicas e endotérmicas, até mesmo a produção de calor pode ser alcançada neste processo (Abelleira et al., 2013; Bermejo et al., 2004; Cocero et al., 2002; Hellström et al., 2008; Jimenez-Espadafor et al., 2011; Silva et al., 2004; Smith and Wang, 2003).

Diante destas características, e por não necessitar que os efluentes passem por tratamentos prévios sofisticados (Abelleira et al., 2013), a aplicação desta tecnologia torna-se um grande

escape às tecnologias convencionais de tratamento de efluentes industriais ou águas residuais municipais. No caso deste estudo, será abordado o tratamento de efluentes de laticínios, pois, a indústria de laticínios se destaca como um potencial de geração de efluentes. E conectados aos mais diversos tipos de produtos gerados (leite, bebidas lácteas, queijo, doces, sorvetes, cremes, entre outros), torna-se um grande problema, tanto ambiental quanto econômico (Brião e Tavares, 2012, 2007; Glithero et al., 2013).

Os efluentes gerados por essas indústrias é um significativo poluidor, por apresentar, em geral, grande concentração de matéria orgânica (carboidratos, proteínas e gorduras) e inorgânica e seu lançamento em corpos hídricos pode diminuir a concentração de oxigênio dissolvido (Demirel et al., 2005; Saraiva et al., 2009).

Produtos como o queijo, dependendo do processo, geram até 10 litros de efluente (soro de leite) para 1 kg de queijo processado (Brião e Tavares, 2012; Söğüt et al., 2011). Além disso, a demanda de água necessária para geração dos produtos lácteos é um dos grandes problemas enfrentados pelas indústrias de laticínios (Saraiva et al., 2009). Dependendo do tipo de instalação, do sistema de limpeza e seu gerenciamento, a quantidade de água consumida pode ultrapassar consideravelmente o volume de leite processado. Estima-se que o consumo médio de água pode chegar até 10 litros/kg de leite recebido na indústria (Brião e Tavares, 2012; Vourch et al., 2005). No entanto, cerca de 80% (Brião e Tavares, 2012, 2007) deste consumo estão relacionados à sanitização de laticínios. Reporta-se ainda que neste processo podem ser perdidos até 3% do volume de leite processado (Vourch et al., 2008).

Além do tratamento deste efluente, uma alternativa de aproveitamento energética é a geração de hidrogênio a partir da gaseificação supercrítica. Os efluentes provindos das indústrias do leite apresentam aproximadamente 90% de água e grandes quantidades de açúcares, sendo um ótimo efluente para oxidação/gaseificação em condições supercríticas.

Desta forma, com a finalidade de agregar informações ao processo de oxidação (supercritical water oxidation - ScWO) de efluentes da indústria de laticínios, este trabalho teve como objetivo oxidar a lactose (composto modelo) em água supercrítica, utilizando sais alcalinos (NaOH, KOH e Na₂CO₃) e oxidantes (peróxido de hidrogênio e tert-butyl hydroperoxide), tendo como foco a sua degradação.

As reações de oxidação, livres de sais alcalinos ou oxidantes, foram realizadas em uma faixa de temperatura de 550 - 700 °C, pressão de 22,5 MPa, concentrações de lactose na faixa de 0.5 wt% - 2.5 wt%, fluxos de alimentação de 5 g.min⁻¹ e 7 g.min⁻¹ e tempo de reação de 30 minutos. A redução de COT variou entre 50 – 99%. A melhor condição de degradação do COT (700°C e 0.5wt%) apresentou redução de COT de ~95%. Contudo, a pior condição (550 °C e 2.5 wt%) apresentou redução de COT de ~50%. Nessa condição operacional a utilização de catalisadores ou oxidantes elevou a redução do COT para ≈ 99%.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

A lactose monoidratada (> 98.0 wt%) utilizada neste estudo foi obtida através da Anidrol (Brazil). O KOH, NaOH e Na₂CO₃ foram obtidos através da Synth (Brazil). O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ~30 wt% e tert-butil hidroperóxido (t-BHP) ~70 wt% foram obtidos a partir da Synth (Brazil).

2.2. Aparato e procedimento experimental

O esquema do aparato experimental utilizado para produção de hidrogênio é apresentado na Figura 1, sendo composto por um reator de fluxo contínuo construído em Inconel 625, pré-aquecedor, condensador e tubulações, construídos em aço inoxidável 316.

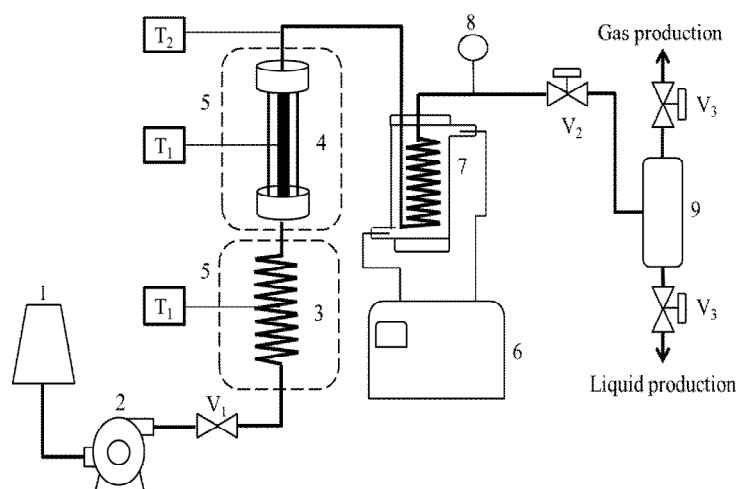


Figura 1 - Esquema do aparato de oxidação em água supercrítica. 1- Reservatório de alimentação; 2- Bomba de alta pressão; 3- Pré-aquecedor; 4- Reator; 5- Forno bipartido; 6- Banho termostaticado; 7- Condensador; 8- Manômetro; 9- Separador de fases; T1- Controlador de temperatura; T2- Indicador de temperatura; V1- Válvula de via-única; V2- Válvula Back-pressure; e V3- Válvula.

O procedimento experimental inicia-se com o preparo da solução de lactose, onde quantidades de lactose são pesadas em uma balança de alta escala de precisão (Ohaus Analytical Standard, precisão: 0,0001 g). Após, a mistura reacional contida em um reservatório de vidro (1) é succionada por meio de uma bomba de alta pressão, tipo HPLC (2). A mistura é transportada através de um tubo de aço inoxidável 316 ($L = 1,5$ m, I.D. = 3,175 mm) até a válvula V₁ (válvula de via única) e em seguida distribuída até o pré-aquecedor (3), ($L = 6$ m, I.D. 3,175 mm). A mistura reacional, devidamente aquecida (50°C), entra no reator (4) ($L = 0.2$ m, I.D. = 13 mm). O aquecimento do reator e do pré-aquecedor é realizado através de dois fornos bipartidos (5), equipados, cada um, com duas resistências infravermelhas em cerâmicas (Corel-Brazil) com

potência de 1000 W. O acionamento das resistências é realizado por controladores (Novus-Brazil), conectados aos termopares do tipo J (precisão $\pm 1,0$ °C) (T_1) em contato ao pré-aquecedor e reator. Após percorrer o reator, a mistura resultante segue por um tubo de aço inoxidável 316 ($L = 2,5$ m, I.D. = 3,175 mm) para troca de calor com o ambiente externo, com monitoramento da temperatura realizado por um indicador de temperatura da (Novus-Brazil), conectado a um termopar tipo T (precisão $\pm 1,0$ °C) (T_2). Em seguida, a mistura resultante entra no condensador (7), uma serpentina de aço inoxidável 316 ($L = 2,5$ m, I.D. = 3,175 mm), para resfriamento à temperatura de 10 °C. Após, a mistura resultante chega à válvula back-pressure (V_2), para ajuste da pressão, observado no manômetro (8). No coletor/separador de fases (9) ocorre a separação entre a fase líquida e vapor. A fase líquida é composta por água e lactose não reagida e outros produtos formados na reação e a fase vapor composta pelos produtos gasosos da reação, principalmente por, H_2 , CO, CO_2 e CH_4 .

2.3. Análises

A concentração de carbono orgânico total foi obtida pela diferença entre a concentração de carbono total e a de carbono inorgânico. As amostras foram filtradas em membrana 0,45 μm e acidificadas até pH 2 e armazenadas a 4 °C, para posterior análise em um analisador de carbono, marca Shimadzu – Total Organic Carbon Analyzer - modelo TOC-L. A redução do COT será calculada de acordo com a equação 1.

$$Redução_TOC(\%) = \frac{TOC_{entrada} - TOC_{saida}}{TOC_{entrada}} \times 100 \quad Eq.1$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Reação não-catalítica

A redução de TOC foi verificada observando os efeitos da pressão, concentração mássica, temperatura, vazão de alimentação, catalisadores e oxidantes. Inicialmente, foram realizadas medidas de TOC para as reações não catalíticas para verificação da influência dessas variáveis. A tendência de comportamento da redução do TOC é averiguada na Figura 2. Onde verifica-se que a redução do TOC é influenciada principalmente pela elevação da temperatura. Ou seja, na temperatura de 550 °C a redução do TOC é aproximadamente 50%, enquanto na temperatura de 700 °C, a redução fica próximo aos 95%.

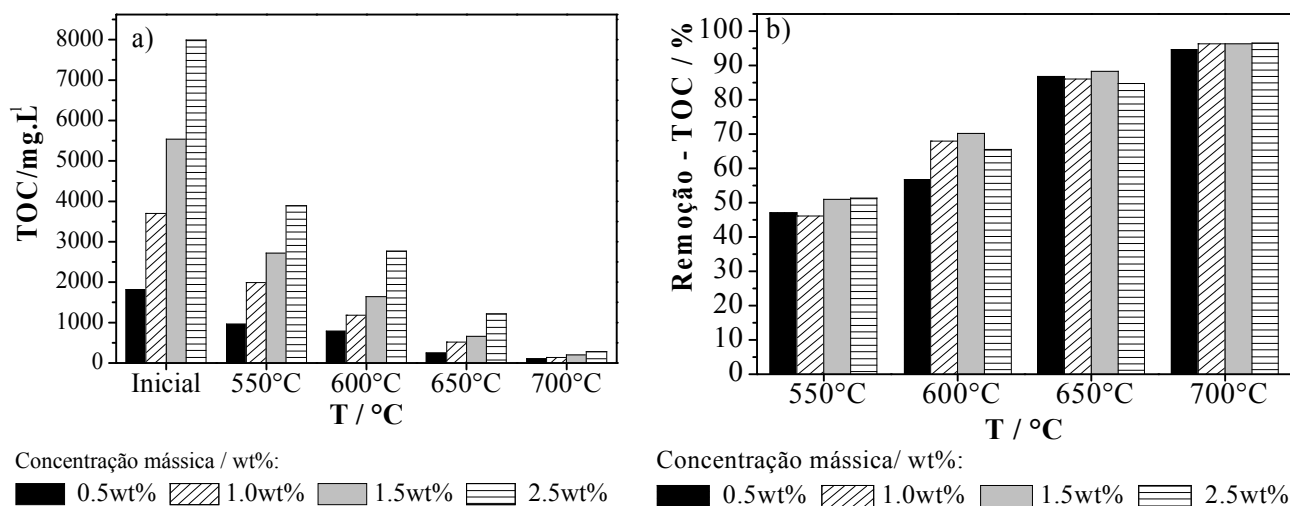


Figura 2 - Efeito da temperatura na remoção do TOC na ScWG da lactose a 22,5 MPa e 5 g.min⁻¹
– (a) Valores iniciais e finais de TOC e (b) Percentual de remoção de TOC.

3.2. Reação catalítica

A adição de catalisadores reduziu significativamente o TOC das amostras. A maior contribuição na redução do TOC foi do Na₂CO₃, alcançando 97%. O Na₂CO₃ reduziu significativamente o TOC em todas as massas de catalisadores estudados (0,1 wt%, 0,3 wt% e 0,5 wt%). O NaOH foi o menos eficaz na redução do TOC dentre os três catalisadores estudados, conforme Figura 3. A eficiência dos catalisadores na redução de TOC tem a sequência Na₂CO₃ > KOH > NaOH.

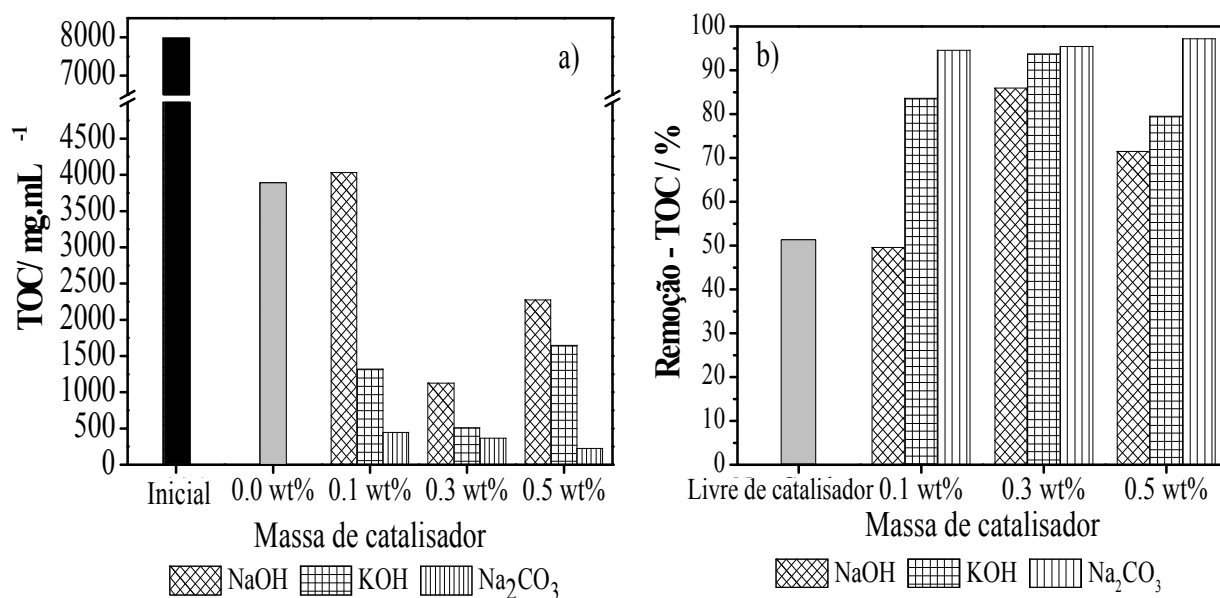


Figura 3 - Efeito da quantidade de diferentes catalisadores na remoção do TOC a partir da ScWG da lactose 22,5 MPa, 550 °C e 5 g.min⁻¹: (a) Valores iniciais e finais de TOC; (b) Percentual de remoção de TOC.

3.3. Reação oxidativa

A adição de oxidantes reduziu significativamente o TOC do efluente quando comparado ao efluente de entrada. As análises de TOC foram realizadas para as temperaturas de 550 °C e 700 °C, obtendo reduções de até 99%. Conforme esperado, a temperatura de 700 °C apresentou menores valores de TOC, principalmente nas concentrações 0,75 wt% e 1,5 wt%, Figura 4. Percebe-se que nas concentrações de 3,0 wt% e 5,0 wt% a temperatura não influenciou significativamente, pois, para ambas as temperaturas a redução do TOC foi semelhante. Contudo, o H₂O₂ apresentou maiores reduções de TOC quando comparados ao THB, principalmente na temperatura de 550 °C. Nesta temperatura, o THB apresentou reduções de TOC muito inferiores às reduções obtidas com o H₂O₂. Contudo, para a temperatura de 700 °C essa diferença não foi observada.

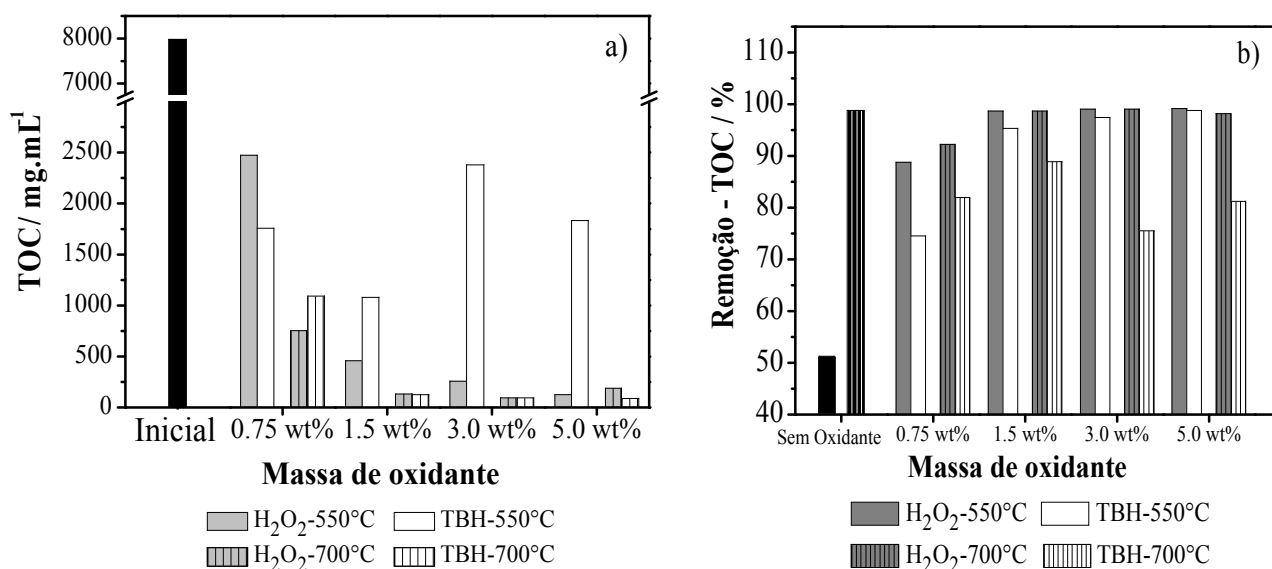


Figura 4 - Efeito da quantidade de diferentes catalisadores na remoção do TOC a partir da ScWG da lactose: (a) Valores iniciais e finais de TOC; (b) Percentual de remoção de TOC [550 °C (símbolo hachurado) e 700 °C (símbolo não-hachurado)].

4. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como proposta estudar a oxidação da lactose em água supercrítica. Onde, verificou-se que a elevação da temperatura foi um fator primordial na redução eficiente do TOC, pois, em reações a 550°C a redução do TOC foi de ~50%, enquanto que, a 700 °C a redução foi de ~96%. No entanto, a utilização de sais alcalinos ou oxidantes em reações a 550 °C elevou de ~50% para ~97% a redução do TOC. Desta maneira, verifica-se que os dados obtidos neste trabalho podem servir como base inicial para futuros trabalhos que envolvam efluentes de laticínios. Pois, verificou-se que a metodologia de oxidação supercrítica da lactose apresentou resultados interessantes de redução de TOC, sendo uma alternativa considerável no tratamento de efluentes.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos suportes financeiros concedidos pelo CNPq e Fundação Araucária/Paraná.

6. REFERÊNCIAS

- ABELLEIRA, J., SÁNCHEZ-ONETO, J., PORTELA, J.R., MARTÍNEZ DE LA OSSA, E.J. Kinetics of supercritical water oxidation of isopropanol as an auxiliary fuel and co-fuel. *Fuel* 111, p. 574–583, 2013.
- BERMEJO, M., COCERO, M., FERNÁNDEZ-POLANCO, F. A process for generating power from the oxidation of coal in supercritical water. *Fuel* 83, p. 195–204, 2004.

- BRIÃO, V.B., TAVARES, C.R.G. Effluent generation by the dairy industry: preventive attitudes and opportunities. *Brazilian J. Chem. Eng.* 24, p. 487–497, 2007.
- BRIÃO, V.B., TAVARES, C.R.G. Nota Científica: ultrafiltração de efluente da indústria de laticínios para recuperação de nutrientes: efeito da pressão e da velocidade tangencial. *Brazilian J. Food Technol.* 15, p. 352–362, 2012.
- BRUNNER, G. Near and supercritical water. Part II: Oxidative processes. *J. Supercrit. Fluids* 47, p. 373–381, 2009.
- COCERO, M., ALONSO, E., SANZ, M., FDZ-POLANCO, F. Supercritical water oxidation process under energetically self-sufficient operation. *J. Supercrit. Fluids* 24, p. 37–46, 2002.
- DEMIREL, B., YENIGUN, O., ONAY, T.T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochem.* 40, p. 2583–2595, 2005.
- García Jarana, M.B., Sánchez-Oneto, J., Portela, J.R., Nebot Sanz, E., Martínez de la Ossa, E.J. Supercritical water gasification of industrial organic wastes. *J. Supercrit. Fluids* 46, p. 329–334, 2008.
- GLITHERO, N., CLARK, C., GORTON, L., SCHUHMANN, W., PASCO, N. At-line measurement of lactose in dairy-processing plants. *Anal. Bioanal. Chem.* 405, p. 3791–9, 2013.
- HELLSTRÖM, D., BAKY, A., JEPPSSON, U., JÖNSSON, H., KÄRRMAN, E. Comparison of Environmental Effects and Resource Consumption for Different Wastewater and Organic Waste Management Systems in a New City Area in Sweden. *Water Environ. Res.* 80, p. 708–718, 2008.
- JIMENEZ-ESPADAFOR, F., PORTELA, J.R., VADILLO, V., SÁNCHEZ-ONETO, J., BECERRA VILLANUEVA, J.A., TORRES GARCÍA, M., MARTÍNEZ DE LA OSSA, E.J. Supercritical Water Oxidation of Oily Wastes at Pilot Plant: Simulation for Energy Recovery. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, p. 775–784, 2011.
- SARAIVA, C.B., MENDONÇA, R.C.S., SANTOS, A.L., PEREIRA, D.A. Water consumption and effluent generation in a small dairy industry. *Rev. Inst. Laticínios Cândido Tostes* 64, p. 10–18, 2009.
- SAVAGE, P.E. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. *Chem. Rev.* 99, 603–622, 1999.
- SILVA, A.C., DEZOTTI, M., SANT'ANNA, G.L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere* 55, p. 207–14, 2004.
- SMITH, D.W., WANG, F. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment — a review. *J. Environ. Eng. Sci.* 2, p. 413–427, 2003.
- SÖĞÜT, O.Ö., KIPÇAK, E., AKGÜN, M. Treatment of whey wastewater by supercritical water oxidation. *Water Sci. Technol.* 63, p. 908–916, 2011.
- VERIANSYAH, B., KIM, J.-D. RETRACTED: Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters: A review. *J. Environ. Sci.* 19, p. 513–522, 2007.
- VOURCH, M., BALANNEC, B., CHAUFER, B., DORANGE, G. Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse. *Desalination* 172, p. 245–256, 2005.
- VOURCH, M., BALANNEC, B., CHAUFER, B., DORANGE, G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. *Desalination* 219, p. 190–202, 2008.
- XU, D., WANG, S., TANG, X., GONG, Y., GUO, Y., WANG, Y., ZHANG, J. Design of the first pilot scale plant of China for supercritical water oxidation of sewage sludge. *Chem. Eng. Res. Des.* 90, p. 288–297, 2012.