



Estudo de Remoção de Surfactante em Água de Abastecimento

**Eduardo Nogueira Dias
Thais Cristine G. G. Oliveira**

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Lídia Yokoyama, D.Sc.

Fabiana Valéria da Fonseca Araujo, D. Sc.

Luiz Alberto C. Teixeira, PhD. /PUC-Rio

Fevereiro de 2009

ESTUDO DE REMOÇÃO DE SURFACTANTE EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO

Eduardo Nogueira Dias
Thais Cristine G. G. Oliveira

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Iracema Takase, D. Sc.

Claudinei Guimarães, M. Sc.

Andréa Azevedo Veiga, M. Sc.

Orientado por:

Lídia Yokoyama, D.Sc.

Fabiana Valéria da Fonseca Araujo, D.Sc.

Luiz Alberto C. Teixeira, PhD.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2009

Dias, Eduardo Nogueira; Oliveira, Thais Cristine.

Estudo de remoção de surfactante em água de abastecimento / Eduardo Dias; Thais Oliveira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

xi, 45 p.; Il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

Orientadores: Lídia Yokoyama, Fabiana Valéria da Fonseca Araujo e Luiz Alberto C. Teixeira.

1. Água de abastecimento. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. MBAS. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Lídia Yokoyama, Fabiana Valéria da Fonseca Araujo e Luiz Alberto C. Teixeira. I. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e a todos os nossos familiares que nos apoiaram de forma incansável, afim de que tivéssemos base para conclusão de nosso curso de Engenharia Química.

A aluna de mestrado Ivy Lago Barbosa pelo suporte fornecido durante as atividades do projeto final, sempre nos orientando da melhor forma na realização das atividades em laboratório.

À empresa Petroflex Indústria e Comércio LTDA que viabilizou amostras de água bruta do Rio Guandu para análise em nosso trabalho.

Ao Laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais que nos acolheu e nos abasteceu do conhecimento e infra-estrutura necessários para a completa realização de nosso trabalho.

A todos os amigos que direta e indiretamente contribuíram para o progresso e conclusão deste projeto.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

ESTUDO DE REMOÇÃO DE SURFACTANTE EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO

Eduardo Nogueira Dias
Thais Cristine G. G. Oliveira

Fevereiro, 2009

Orientadores: Lídia Yokoyama, D. Sc.

Fabiana Valéria da Fonseca Araujo, D. Sc.

Luiz Alberto C. Teixeira, PhD. – DCMM/PUC-Rio

Este projeto foi realizado com o objetivo de estudar a degradação de surfactantes em águas de abastecimento da CEDAE utilizando processos alternativos de tratamento de efluentes, os Processos Oxidativos Avançados. Foram realizados tratamentos de oxidação com Reativo de Fenton, Fenton + Foto-Fenton, Fenton + H_2O_2/UV e H_2O_2/UV , a fim de obter água de abastecimento com concentração de surfactantes abaixo do valor máximo permitido pela Legislação. Para quantificar a concentração final de surfactante nas amostras, utilizou-se o método MBAS, Substâncias Ativas ao Azul de Metileno. Os melhores resultados dentre os tratamentos testados foram o H_2O_2/UV , com concentração inicial de LAS de 2,00 mg/L, concentração de peróxido de hidrogênio de 8,13 mg/L e tempo de reação de 10 minutos e a combinação Fenton + Foto-Fenton com concentração inicial de LAS de 2,00 mg/L, relação mássica entre ferro e peróxido de hidrogênio de 1/2 e tempo de reação de 30 minutos, ambos atendendo os padrões de potabilidade da água.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução	1
Capítulo II – Objetivo	3
Capítulo III – Revisão Bibliográfica	4
III.1 – Detergentes	4
III.1.1 – Surfactante	4
III.1.1.1 – LAS	5
III.2 – Técnicas de degradação de detergentes	6
III.2.1 – Processos Oxidativos Avançados	6
III.2.1.1 – Reagente de Fenton	10
III.2.1.2 – Processo Foto-Fenton	11
III.2.1.3 – Sistema UV/H ₂ O ₂	12
III.3 – Metodologia de análise	15
III.3.1 – Método de quantificação de surfactantes (MBAS)	15
III.3.1.1 – Princípio e aplicabilidade	15
Capítulo IV – Metodologia Experimental	17
IV.1 – Reagentes e equipamentos	17
IV.2 – Procedimento experimental	18
IV.2.1 – Reagente de Fenton	18
IV.2.2 – Sistema Fenton + Foto-Fenton	19
IV.2.3 – Sistema Fenton + H ₂ O ₂ /UV (Residual)	20
IV.2.4 – Sistema H ₂ O ₂ /UV	21
IV.3 – Metodologia de análise	21
IV.3.1 – MBA	21
Capítulo V – Resultados e Discussão	24
V.1 – Resultados do Processo Fenton	24
V.2 – Resultados do Processo Foto-Fenton	26

V.3 – Resultados do Processo H ₂ O ₂ /UV	27
V.4 – Viabilidade econômica dos POA	31
V.5 – Análise do MBAS	32
V.6 – Testes em branco	33
Capítulo VI – Conclusão	36
Capítulo VII – Sugestões para trabalhos futuros	37
Referências Bibliográficas	38
Apêndice A1 – Cálculos para testes com reativo de Fenton	42
Apêndice A2 – Preparação das soluções para processo MBAS	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III.1	Reação de sulfonação do alquilbenzeno linear.	5
Figura III.2	Interação entre o azul de metileno e o surfactante aniônico.	15
Figura IV.1	Reator ultravioleta de água.	20
Figura IV.2	Extração do detergente pelo método MBAS.	22
Figura V.1	Remoção do surfactante LAS, resultante de tratamento com Reativo de Fenton.	24
Figura V.2	Comparação do Processo Fenton utilizando diferentes relações de Fe^{+2} e H_2O_2 .	25
Figura V.3	Comparação das condições experimentais do Processo Fenton.	26
Figura V.4	Comparação entre experimentos realizados utilizando Foto-Fenton.	27
Figura V.5	Concentração final de LAS pelo Processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.	28
Figura V.6	Comparação entre todas as condições experimentais realizadas para remoção de surfactante, LAS.	30
Figura V.7	Curva analítica obtida pelo método MBAS.	32
Figura V.8	Comparativo entre todas as análises realizadas no projeto.	33

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1	Potencial de oxidação de alguns oxidantes.	7
Tabela III.2	Sistemas típicos de processos oxidativos.	8
Tabela III.3	Parâmetros de processos que afetam o sistema UV/H ₂ O ₂ .	13
Tabela IV.1	Reagentes usados no procedimento experimental.	17
Tabela IV.2	Equipamentos usados no procedimento experimental.	18
Tabela IV.3	Condições experimentais utilizadas para o processo Fenton em amostras de água de abastecimento.	19
Tabela IV.4	Condições experimentais utilizadas para o processo Fenton + Foto-Fenton em amostras de água de abastecimento.	21
Tabela IV.5	Condições experimentais utilizadas para o processo H ₂ O ₂ /UV em amostras de água de abastecimento.	21
Tabela IV.6	Concentração de LAS obtidas pelo MBAS em amostra de água bruta do Rio Guandu.	23
Tabela V.1	Concentração de LAS obtidas pelo MBAS em amostras de água de abastecimento.	29
Tabela V.2	Dados necessários para construção da curva analítica.	32
Tabela V.3	Resultados obtidos pelos testes em branco.	34

NOMENCLATURA

Símbolo	Descrição	Dimensão
COT	Carbono orgânico total	ML^{-3}
DBO	Demanda Bioquímica de oxigênio	ML^{-3}
DQO	Demanda química de oxigênio	ML^{-3}
OD	Oxigênio dissolvido	ML^{-3}

SIGLAS E DEFINIÇÕES

LAS:	Lauril alquilbenzeno sulfonado
MBAS:	Metilene Blue Active Substances
POA:	Processo Oxidativo Avançado
UV:	Ultravioleta
VMP:	Valor máximo permitido

I INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem-se aumentado a preocupação com o meio ambiente na questão da conscientização e controle das emissões de poluentes pelas indústrias e pela sociedade. A grande quantidade de resíduos gerados leva ao desequilíbrio ambiental, pois são lançados indiscriminadamente na atmosfera (como material particulado ou gases), no solo (fertilizantes e pesticidas) e principalmente, nos corpos hídricos (efluentes industriais ou esgoto doméstico).

O Brasil é um país privilegiado, pois em seu território encontram-se as mais extensas bacias hidrográficas do planeta. No entanto, muitas delas estão distantes dos principais centros populacionais e industriais do país. Segundo Mancuso e Santos (2003), dos 8% da reserva mundial de águas doces do país, 80% encontram-se na Região Amazônica, e os restantes 20% concentram-se nas regiões onde vivem 95% da população brasileira. Muitos dos mananciais utilizados estão cada vez mais poluídos devido à falta de controle, insuficiência de investimentos em coleta, tratamento e disposição final adequada de esgotos e de resíduos sólidos. Em consequência, a adoção de tarifas escalonadas vem, gradualmente, tornando proibitivo o uso de água potável para processos industriais.

A disponibilidade de água é um fator crucial, devido não só ao grande crescimento populacional mundial, como também ao aumento significativo das atividades industriais, o que demanda água em quantidade e qualidade cada vez maior e melhor. A indústria química/petroquímica cobre uma ampla gama de empresas: de um lado, empresas menores com um único tipo de produção, com uma ou poucas fontes de águas residuárias e de outro lado, empresas maiores com uma composição de produtos muito diversificada, com muitos despejos líquidos complexos e de qualidade diversa.

O controle de qualidade da água e as legislações ambientais estão mais rigorosos em diversos países. Atualmente, na maioria das cidades brasileiras, as indústrias não só pagam pela água consumida e descartada como também

recebem severas multas, caso excedam os padrões de descarte estabelecidos por lei.

Os parâmetros de despejo de efluentes estão cada vez mais rigorosos, com o intuito de evitar um impacto danoso aos corpos hídricos. Portanto, as indústrias precisam aprimorar seus processos de tratamento de efluentes, já que muitas delas geram substâncias orgânicas altamente tóxicas e não biodegradáveis. Os processos de tratamento convencionais, tais como o biológico e o físico-químico, mostram-se pouco eficazes para degradar esses efluentes. Daí a necessidade de se buscar tecnologias limpas, mais eficientes, com alto poder de destruição de poluentes e com menor custo possível.

Diante disso, os Processos Oxidativos Avançados (POA) representam uma alternativa atraente. Os POA caracterizam-se pelo uso de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são espécies altamente reativas, capazes de oxidar completamente a maioria destes poluentes, até sua completa mineralização, levando-os a dióxido de carbono e água. Dentre os POA, merecem destaque, pela sua alta eficiência no tratamento de tais efluentes, os processos Fenton e Foto-Fenton.

Neste projeto, foi estudada a remoção de surfactantes de uma água de abastecimento mediante o uso de POA, com o objetivo de obter após os processos, uma água com concentração de surfactante menor que o valor máximo permitido (VMP) pela Legislação de potabilidade da água. O VMP é regido pelo Ministério da Saúde, segundo a Portaria N° 518 / 2004 ao Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade, que estabelece o valor máximo em 0,5 mg/L de surfactante.

A preocupação com a remoção de surfactante em água de abastecimento é uma realidade, pois já existem compartimentos hídricos naturais usados para abastecer algumas unidades de produção ou consumo, com teores acima de 0,5 mg/L de surfactante.

II OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a degradação de surfactantes em águas de abastecimento utilizando Processos Oxidativos Avançados (POA).

Para isso, foi produzida uma solução aquosa usando amostras de água de abastecimento da CEDAE dopadas com Lauril Sulfato de Sódio Ultra Puro para concentrações iniciais de surfactante (MBAS) iguais a 2,0 e 5,0 mg/L.

Os objetivos específicos foram:

- Estudar a remoção de surfactantes por diferentes POA e pela combinação dos mesmos;
- Avaliar e comparar o nível de eficiência entre os métodos estudados, tendo como base os seguintes parâmetros: tempo de reação e a forma de adição dos reagentes;
- Identificar o melhor método que maximize a redução da concentração de surfactante e que se adeque ao parâmetro máximo definido pela legislação vigente de potabilidade da água.

III REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 Detergentes

Os detergentes são misturas complexas de compostos químicos, tais como agentes tensoativos (surfactantes), aditivos, agentes sequestrantes, peptizantes, anti-corrosivos, promotores de espuma, colóides protetores, e alvejantes óticos que promovem melhores condições à ação do surfactante e produzem efeito estético a um produto comercial. (Teixeira, C. Jardim et al., 2004).

III.1.1 Surfactante

Surfactante é qualquer composto que modifica a tensão superficial, quando dissolvido em água ou soluções aquosas e que altera de maneira análoga a tensão superficial entre dois líquidos. Os surfactantes dos detergentes sintéticos efetuam na lavagem, a ação de limpeza primária e formação de espuma, mediante ao mesmo mecanismo de redução da tensão superficial.

Apresentam um grupo polar hidrofílico e um apolar, hidrofóbico. O hidrofílico apresenta afinidade à fase aquosa e o hidrofóbico a outra fase, que pode ser gasosa, oleosa ou sólida, causando a formação de espuma, emulsificação ou adsorção.

A porção hidrofóbica, normalmente, é constituída por um hidrocarboneto contendo entre 10 a 20 átomos de carbono e pode ser um ácido graxo, uma parafina, uma olefina, um alquil benzeno, um álcool, um alquil fenol ou um polioxipropileno. A porção hidrofílica pode conter grupos ionizáveis na água (surfactantes iônicos) ou não (surfactantes não iônicos). Os primeiros são subdivididos em aniônicos, que originam íons carregados negativamente quando dissociados na água, tais como sulfonatos $(R-SO_3^-)Na^+$, sulfatos $(R-O-SO_3^-)Na^+$ ou carboxilatos $(R-COO^-)Na^+$, e os catiônicos, normalmente derivados de amônio quaternário, que apresentam íons com carga positiva em solução aquosa, $(RMe_3N^+)Cl^-$. Os surfactantes não iônicos, geralmente, contêm o grupo

hidrofílico polioxietileno, $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\dots\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Swisher, 1987) e os grupos hidrofóbicos são semelhantes aqueles dos aniônicos.

III.1.1.1 LAS

O Alquilbenzeno Linear Sulfonado - LAS produzido a partir da sulfonação do Alquilbenzeno Linear – LAB (Figura III.1), é o mais importante precursor para a fabricação de tensoativo biodegradável para o setor de detergentes domésticos e produtos de limpeza industriais e institucionais.

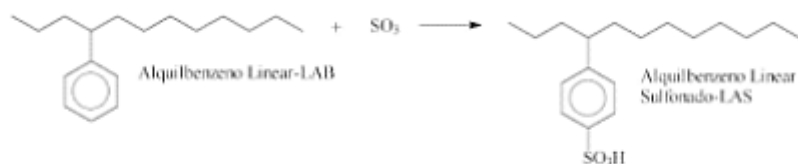


Figura III.1: Reação de Sulfonação do Alquilbenzeno Linear.

Existem pelo menos duas razões para que o LAS seja tão usado:

- As rotas de fabricação são as mais eficazes e as mais econômicas;
- O LAS possui diversas vantagens técnicas e uma grande flexibilidade na formulação de detergentes inerentes à sua estrutura química e às suas propriedades físico-químicas.

Os alquilbenzenossulfonatos (ABS) contêm cadeias ramificadas pouco biodegradáveis, que contribuem para a poluição das águas (NBR 9896/1993).

A partir dos ABS, formam-se os LAS (“Linear Alquilbenzeno Sulfonado”) de cadeias lineares, considerados biologicamente degradáveis. O mais comum é o dodecilbenzenossulfonato de sódio, largamente empregado na fabricação de detergentes.

Os LAS estão sendo amplamente utilizados em detergentes domésticos desde 1965 quando foram apresentados por uma empresa de detergentes para

substituir os menos biodegradáveis alquilbenzenossulfonatos (ABS). Os AS (Alquil Sulfatos), como por exemplo o DSS (dodecil sulfato de sódio), foram usados primeiramente como agentes de limpeza e aditivos em formulação para limpezas pesadas em tecidos, mas têm sido incorporados em uma ampla variedade de produtos especiais tais como: xampus, produtos odontológicos e também em alguns alimentos.

III.2 Técnicas de degradação de detergentes

III.2.1 Processos Oxidativos Avançados

Métodos convencionais de tratamento de efluentes mostram-se ineficientes frente a substâncias não biodegradáveis ou tóxicas. O tratamento biológico, apesar de ser uma tecnologia testada e viável economicamente, apresenta algumas desvantagens, entre elas, problemas causados pela inibição na atividade dos microorganismos responsáveis pela degradação dos contaminantes. O uso de tratamentos físico-químicos, tais como floculação, filtração, adsorção e outros, apenas transfere os compostos orgânicos para outra fase, sem degradá-los, deixando-a altamente concentrada, não eliminando o problema da disposição final (Nadtochenko e Kiwi, 1998; Krutzler e Bauer, 1999).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido, portanto, uma alternativa atraente frente aos tratamentos convencionais (Pérez et al., 2002), visto que geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente reativas capazes de degradar a maior parte dos compostos orgânicos altamente tóxicos e não biodegradáveis, podendo até mineralizá-los completamente, levando a CO_2 , H_2O e ácidos minerais (Maletzky et al., 1999).

As principais desvantagens dos POA quando comparados aos tratamentos convencionais são o custo de reagentes (peróxido de hidrogênio) e o elevado consumo de energia (luz ultravioleta) (Esplugas et al., 1992; Pérez et al., 2002).

Entretanto, os processos oxidativos avançados, são adequados para a degradação de poluentes tóxicos em meio aquoso. Tais processos se

caracterizam por sua capacidade de oxidação total ou parcial do poluente, levando a redução do conteúdo orgânico e/ou melhora na sua biodegradabilidade.

De todos os possíveis agentes oxidantes, flúor, cloro, ozônio, entre outros, o peróxido de hidrogênio, geralmente, é escolhido por ser o que apresenta menor custo e alto poder oxidante. Ele pode ser facilmente manuseado e não gera subprodutos. Sua escolha também se dá devido à baixa cinética de oxidação, alta reatividade e geração de radicais hidroxila, que são os principais oxidantes nos processos oxidativos avançados (Sanz et al., 2003). Um dos principais objetivos desses processos tem sido melhorar a biodegradabilidade de efluentes tóxicos para uma possível associação do POA com um processo de tratamento convencional.

A oxidação de poluentes orgânicos por combinação de luz ultravioleta e oxidantes (O_3 , H_2O_2 etc.) implica, na maioria dos casos, na geração e subsequente reação de radicais hidroxila. Os potenciais de oxidação para oxidantes habituais são listados na Tabela III.1, podendo ser visto que o oxidante mais poderoso logo após flúor é o radical hidroxila.

Tabela III.1: Potencial de oxidação de alguns oxidantes

Espécies	Potencial de oxidação (V)
F	3,03
$\cdot OH$	2,80
O_2	2,42
O_3	2,007
H_2O_2	1,78
$ROO\cdot$	1,70
$Mn_2O_5^{2-}$	1,68
Cl	1,36
BR	1,09
I	0,54

Fonte: Legrini et al., 1993 ; Teixeira, C. Jardim et al., 2004

Os Processos Oxidativos Avançados podem ser divididos em: sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos, como apresentado na Tabela III.2.

Tabela III.2: Sistemas Típicos de Processos Oxidativos.

COM IRRADIAÇÃO	Sistemas homogêneos
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	Ultra Som (US)
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	Sistemas heterogêneos
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV
SEM IRRADIAÇÃO	Sistemas homogêneos
	O ₃ / H ₂ O ₂
	O ₃ /HO [•]
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
	Sistemas heterogêneos
	Elétron – Fenton

Fonte: Teixeira, C. Jardim et al., 2004.

Nos sistemas homogêneos a degradação pode ser feita de duas maneiras:

- Fotólise direta com UV, em que a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente;
- Geração de radical hidroxila, que tem alto poder oxidante e é o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devido à presença de fortes oxidantes, como H₂O₂ e O₃, combinados ou não com irradiação.

Os sistemas heterogêneos caracterizam-se pela presença de catalisadores semicondutores, que são substâncias que aumentam a velocidade da reação.

O peróxido de hidrogênio é muito usado no branqueamento de papel, na indústria têxtil, na produção de água potável, na manufatura de alimentos e nas indústrias petroquímica, eletrônica, de produção de energia e metalúrgica, entre outras. Além disso, tem sido usado na remediação de solos contaminados e no tratamento de efluentes perigosos (Teixeira, C. Jardim et al., 2004).

O peróxido de hidrogênio, na maioria das vezes, é adicionado ao sistema reacional, em concentrações que variam de 35% a 70% m/m. O processo de degradação por POA é um processo limpo e não seletivo, podendo degradar inúmeros compostos, independente da presença de outros. A destruição pode ocorrer em compostos orgânicos em fase aquosa, fase gasosa ou até mesmo adsorvidos numa matriz sólida.

A grande utilização dos POA deve-se ao fato desse processo apresentar inúmeras vantagens, tais como: mineralização do poluente, não apenas o transferindo de fase; transformação de certos produtos em compostos biodegradáveis com cinética de reação rápida; melhora nas propriedades organolépticas da água tratada; consumo, em alguns casos, de menos energia, o que leva um menor custo. Além disso, os POA podem ser combinados com carvão ativado, processos biológicos e outros, diminuindo o custo total de tratamento (Dezotti, 2000).

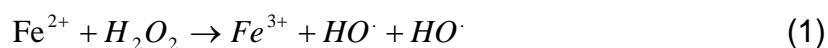
Nas reações de degradação envolvidas ocorre não apenas o desaparecimento dos contaminantes principais, mas a conversão de carbono orgânico em carbono inorgânico na forma de CO_2 (Teixeira, C. Jardim et al., 2004).

Para tanto é necessário assegurar a eficiência do processo que deve ser monitorado por análises que vão ser escolhidas de acordo com a necessidade e a estrutura disponível, assegurando que tanto o contaminante quanto os produtos formados tenham sido degradados. O monitoramento pode ser feito pela determinação da demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT), oxigênio

dissolvido (OD), cromatografia gasosa (CG), e cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (CG/EM).

III.2.1.1 Reagente de Fenton

O reagente de Fenton é um dos processos oxidativos avançados que consiste em tratamento catalítico, sendo composto de uma solução de H_2O_2 que reage com um sal de Fe^{2+} ou Fe^{3+} , em meio ácido, produzindo radicais $HO\cdot$. O reagente de Fenton é utilizado na degradação de compostos orgânicos tóxicos como fenóis, p-aminofenóis, formaldeídos e pesticidas encontrados em solos contaminados ou em efluentes industriais (Griselli, 2001). A destruição desses poluentes orgânicos pode causar a redução da toxicidade, aumento da biodegradabilidade, mudanças nos parâmetros DQO e DBO, podendo, ainda, remover cor e odor. O tratamento com reagente de Fenton é uma das mais eficientes tecnologias para a remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas. A decomposição da H_2O_2 catalisada pelo ferro gera o radical $HO\cdot$, como mostram as equações a seguir.



Além dessas, outras reações de competição podem ocorrer:





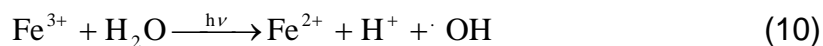
A taxa de remoção de poluentes é baixa ao se utilizar o reagente $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, isso pode ser explicado pelo fato do íon Fe^{3+} ter menor reatividade com o peróxido.

III.2.1.2 Processo Foto-Fenton

Dentre os POA, o processo Foto-Fenton tem sido um dos mais promissores no tratamento de águas de abastecimentos (Pulgarin et al., 1999). Tal processo consiste na utilização dos reagentes de Fenton (H_2O_2 e Fe^{2+}), na presença de luz. A primeira etapa do processo acontece com a reação de Fenton (reação 1), que se caracteriza pela reação de óxido-redução entre os íons Fe^{2+} e o H_2O_2 , em meio ácido e à temperatura ambiente, na qual se originam radicais hidroxila (Walling, 1975).



Quando a reação de Fenton é exposta à radiação UV (290 nm - 400 nm), ocorre uma redução fotoquímica dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} , na qual os íons Fe^{3+} retornam ao seu estado de oxidação inicial, além de produzir radicais hidroxila adicionais (Krutzler e Bauer, 1999).



Os íons Fe^{2+} foto-gerados (reação 10), participam da reação de Fenton, reagindo novamente com H_2O_2 , e, conseqüentemente, promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila (ciclo de reações de óxido-redução). Este processo promove o reciclo do catalisador Fe^{2+} (Bauer e Fallmann, 1997). Os radicais hidroxila formados reagem com as substâncias orgânicas (RH)

presentes no meio (reação 11), promovendo a oxidação das mesmas, podendo levar a total mineralização (Kim e Vogelpohl, 1998).



III.2.1.3 Sistema UV/H₂O₂

O sistema UV/H₂O₂ consiste na combinação de radiação ultravioleta (UV) com peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Este processo é baseado em duas etapas principais: a formação de radicais hidroxila pela fotólise direta de H₂O₂ (reação 12) e pelas reações de oxidação das moléculas orgânicas pelos radicais de acordo com as equações (reação 13), (reação 14) e (reação 15) (Braun e Oliveros, 1997).

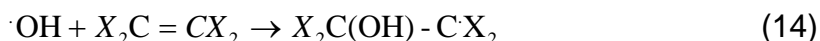
Formação de radical $\cdot\text{OH}$ por fotólise direta de H₂O₂:



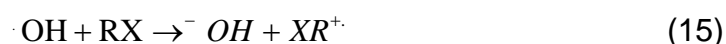
Abstração de hidrogênio:



Adição a ligações insaturadas:



Transferência de elétrons:



O peróxido de hidrogênio pode reagir diretamente com compostos orgânicos. Entretanto, a combinação do H₂O₂ com UV (reação 12) gera radical hidroxila, um forte oxidante, conforme discutido anteriormente. Os radicais

orgânicos gerados pelas equações 13 a 15 originam uma série de reações de oxidação essenciais à aceleração da degradação de substratos orgânicos, podendo até levar a sua completa mineralização (formação de CO₂, H₂O e íons inorgânicos).

O sucesso de aplicação do sistema UV/H₂O₂ depende essencialmente das características do efluente (turbidez e transmitância) que se pretende tratar e das condições operacionais a serem empregadas. A Tabela III.3 apresenta os principais parâmetros de processo que afetam o sistema. As condições ótimas devem ser determinadas para cada caso através de estudos de tratabilidade.

Tabela III.3: Parâmetros de processos que afetam o sistema UV/H₂O₂

Categorias	Parâmetros
Características do efluente	pH, absorvância, estrutura química e concentrações de contaminantes, seqüestradores de radicais livres, cor, turbidez.
Condições operacionais	pH, temperatura, dose de oxidante, espectro de emissão da lâmpada e intensidade, tempo de residência, modo de operação (batelada e contínuo com ou sem reciclo), transmissividade de UV, objetivos do tratamento.

Fonte: Stepnowiski et al, 2002.

Diversos estudos enfocam o tratamento por H₂O₂/UV de compostos orgânicos em solução e de águas subterrâneas contaminadas. Juang; Tseng e Yang (1997) mencionam em seu trabalho o uso do processo UV/H₂O₂ para tratamento de efluentes petroquímicos como tratamento terciário ou pré-tratamento. Stepnowiski et al (2002) examinaram o emprego do sistema UV/H₂O₂ como uma técnica de tratamento de efluentes gerados em refinaria de petróleo, previamente submetidos a um tratamento físico-químico.

A degradação dos contaminantes presentes no efluente foi avaliada através da concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH),

diclorometano (DCM), dicloroetano (DCE) e terc-butil-metil éter (tBME), na presença e na ausência de radiação UV e concentrações variadas de H_2O_2 (1,17; 3,52; 5,88 e 11,76 mM). Na ausência de UV, o TPH foi o composto mais facilmente removido mediante baixas concentrações de H_2O_2 . A remoção de DCM foi relativamente baixa devido a sua estabilidade. Para os outros compostos, a degradação foi mais eficiente em concentrações de H_2O_2 mais elevadas.

Um grande número de estudos e aplicações bem sucedidas do sistema UV/ H_2O_2 já foi relatado para diversas situações, como o tratamento de pigmentos (Arslan et al., 2000), águas subterrâneas contaminadas por gasolina (Cater et al., 2000), compostos fenólicos (Beltrán; González, M.; González, J. F., 1997), compostos nitro-aromáticos (Einschlag et al., 2002), benzeno, cloroetano, pesticidas e cetonas (Clarke; Knowles, 1982; Glaze; Lay; Kang, 1987). O sucesso do sistema UV/ H_2O_2 está fundamentado no fato de que as constantes de reação do radical hidroxila com a maioria dos poluentes são muito altas. No trabalho de Beltrán; González, M. e González, J. F. (1997) foi proposto um mecanismo de degradação do teor de matéria orgânica. Verificou-se que além do ataque por radicais hidroxila, o desaparecimento de contaminantes pode ser atribuído à fotólise direta.

A taxa de oxidação do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila e é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema. Além disso, a fotólise do peróxido de hidrogênio pode ser afetada pela presença em solução de partículas suspensas e ou espécies que absorvem a radiação UV incidente no sistema. Como consequência, a parcela de energia UV disponível para a formação de radicais hidroxila a partir da fotólise de H_2O_2 diminui, reduzindo dessa maneira a eficiência do processo de oxidação da matéria orgânica (Glaze; Lay; Kang, 1995).

Por isso, o processo necessita de uma etapa prévia de filtração para a remoção de sólidos suspensos. A aplicação dos POA em escala industrial apresenta como principal obstáculo os custos relacionados aos reagentes químicos e, principalmente, quando é necessário, o uso de lâmpadas especiais como fonte de radiação ultra violeta-UV (manutenção e consumo de energia elétrica). O processo Foto-Fenton tem se destacado entre os POA que utilizam

a luz em sua reação, pois tem a vantagem de ser sensível à luz UV-visível, uma vez que as espécies foto-reativas deste processo absorvem luz em comprimentos de onda maiores do que 300 nm (Fallmann et al., 1999), possibilitando o aproveitamento da luz solar.

III.3 Metodologia de Análise

III.3.1 Método de Quantificação de Surfactantes (MBAS)

III.3.1.1 Princípio e aplicabilidade

Os detergentes aniônicos LAS, AS e AES (Álcool Etóxi Sulfato) são conhecidos como MBAS (Substâncias Ativas ao Azul de Metileno: “Methylene Blue Active Substances”).

O método espectrofotométrico com o azul de metileno é comumente utilizado para determinar as concentrações de surfactantes aniônicos em esgotos sanitários. O azul de metileno é um pigmento catiônico, que combinado com ânions tais como o cloreto ou o sulfato não pode ser extraído da água com o clorofórmio. Entretanto, se um surfactante aniônico estiver presente na amostra, seu ânion associa-se com o cátion do azul de metileno, formando um par de íons ou uma associação de íons - de uma forma semelhante à interação entre surfactantes aniônicos e catiônicos (Figura III.2):

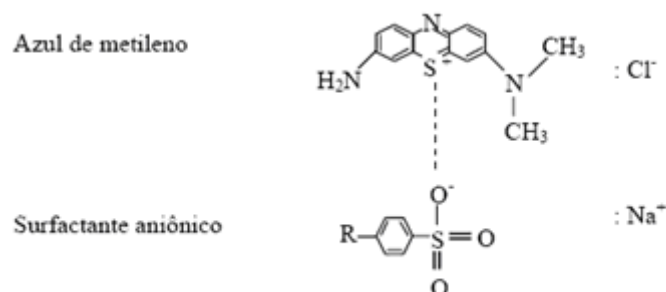


Figura III.2: Interação entre o azul de metileno e o surfactante aniônico.

O par iônico surfactante/azul de metileno apresenta menor solubilidade em água e maior solubilidade em solventes orgânicos do que seus componentes separados. Por esta razão, ele pode ser extraído com o solvente e sua quantidade pode ser facilmente estimada em virtude de sua coloração. A intensidade da cor azul é também uma medida da quantidade de surfactante aniônico no sistema e é medida em espectrofotômetro a 652 nm: uma molécula para cada molécula de azul de metileno (Swisher, 1987).

- O método é aplicável à amostra de água de abastecimento, águas residuais e despejos domésticos;
- As amostras para determinação de surfactantes aniônicos devem ser coletadas em frascos de vidro. Há evidências de perdas desses agentes tensoativos por adsorção nas paredes quando as amostras são coletadas em frascos de polipropileno. Se a amostra não puder ser analisada de imediato, deve ser congelada para retardar a atividade biológica ou acidificada no momento da coleta;
- O método apresenta sensibilidade na faixa de 0,25 a 100 mg/L.

IV METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste projeto foram realizados os processos Fenton, Fenton + Foto-Fenton, Fenton + H₂O₂/UV (Residual) e H₂O₂/UV utilizando o método MBAS para determinação da concentração final de surfactante nas amostras.

IV.1 Reagentes e equipamentos

Os reagentes e equipamentos utilizados nos Processos Oxidativos Avançados e na determinação de surfactante, MBAS, são apresentados nas tabelas IV.1 e IV.2.

Tabela IV.1: Reagentes usados no procedimento experimental.

Reagente	Fórmula	Marca	Observação
Ácido ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	Vetec	-
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Vetec	Conc.
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Vetec	1N
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Vetec	5N
Álcool etílico	CH ₃ CH ₂ OH	Vetec	95%
Azul de metileno	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	Vetec	-
Clorofórmio	CHCl ₃	Vetec	-
Fenolftaleína	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Vetec	-
Fosfato de sódio monobásico (hidrat)	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	Vetec	-
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	1N
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	0,02N
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	50% (m/m)
Lauril sulfato de sódio ultra puro	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	Vetec	-
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Interox	50% (v/v)
Sulfato ferroso heptahidratado	FeSO ₄ .7H ₂ O	Vetec	-

Tabela IV.2: Equipamentos usados no procedimento experimental.

Equipamento	Marca	Modelo
Balança técnica	Gehaka	BG200
Espectrofotômetro	Hach	DR2800
Funil de Buchner	-	-
Medidor de pH	Digimed	DMPH-2
Placa de agitação	Corning	PC-420
UV	Germetec	GPJ-463/1

IV.2 Procedimento experimental

IV.2.1 Reagente de Fenton

Em um béquer contendo 1L de água de abastecimento, foram adicionados o surfactante LAS e solução de sulfato ferroso heptahidratado (cálculo explicitado no Apêndice A1), sob agitação constante. O pH da solução foi ajustado a 3,5 com a adição de ácido sulfúrico 5N. Após ajuste do pH, adicionou-se peróxido de hidrogênio (cálculo do volume explicitado no Apêndice A1), retirando-se alíquotas em intervalos determinados. A reação era interrompida com elevação do pH para 8,0 e degradação do peróxido de hidrogênio residual, utilizando ácido ascórbico. Na Tabela IV.3 encontram-se as condições utilizadas para os experimentos com o Reagente de Fenton.

Tabela IV.3: Condições experimentais utilizadas para o Processo Fenton em amostras de água de abastecimento.

	LAS (mg/L)	Fe⁺² (mg/L)	H₂O₂ (mg/L)	Tempo (min)	Fe/H₂O₂	Condições
Exper. 01	2,00	1,63	8,13	30	1/5	a
Exper. 02	2,00	1,63	8,13	60	1/5	a
Exper. 03	5,0	4,06	20,3	30	1/5	a
Exper. 04	5,0	4,06	20,3	60	1/5	a
Exper. 05	2,00	1,63	8,13	30	1/5	b
Exper. 06	2,00	1,63	8,13	60	1/5	b
Exper. 07	2,00	4,06	8,13	30	1/2	b
Exper. 08	2,00	4,06	8,13	60	1/2	b
Exper. 09	2,00	4,06	8,13	30	1/2	a
Exper. 10	2,00	4,06	8,13	15	1/2	a
Exper. 11	2,00	4,06	8,13	30	1/2	a
Exper. 12	2,00	4,06	8,13	60	1/2	a

a: Fe⁺² e H₂O₂ adicionados completamente no tempo 0 min.

b: Fe⁺² e H₂O₂ adicionados metade no tempo 0 min e outra metade no tempo 30 min.

IV.2.2 Sistema Fenton + Foto-Fenton

Para oxidação via combinação Fenton + sistema Foto-Fenton preparou-se uma solução contendo 1L de água de abastecimento, adicionando surfactante LAS e solução de sulfato ferroso heptahidratado, sob agitação constante. O pH da solução foi ajustado a 3,5 com a adição de ácido sulfúrico 5N. Após ajuste do pH adicionou-se peróxido de hidrogênio, iniciando o tempo de reação. Após tempo determinado, a solução foi introduzida no reator tipo tubular, de aço inoxidável dentro do qual estão as lâmpadas UV (Figura IV.1), envolvidas por tubos de quartzo de alta pureza.



Figura IV.1 Reator UltraVioleta de água

Ao coletar a amostra na saída do reator UV, elevou-se o pH da solução até 8,0, filtrou-se e degradou-se o peróxido de hidrogênio ainda existente. Na Tabela IV.4 encontram-se as condições para o teste de oxidação realizado.

Tabela IV.4: Condições experimentais utilizadas para o Processo Fenton + Foto-Fenton em amostras de água de abastecimento.

	LAS (mg/L)	Fe⁺² (mg/L)	H₂O₂ (mg/L)	Tempo UV (min)	Condições
Exp. 13	2,00	4,06	8,13	30	a

a: Fe⁺² e H₂O₂ adicionados completamente no tempo 0 min.

IV.2.3 Sistema Fenton + H₂O₂/UV (Residual)

Realizou-se, inicialmente, o mesmo procedimento descrito em IV.2.1, com as mesmas condições experimentais exemplificadas na Tabela IV.4, porém após 30 minutos de reação, a amostra teve seu pH elevado a 8,0, foi filtrada e direcionada para o reator UV. Ao final da reação, degradou-se o peróxido de hidrogênio utilizando ácido ascórbico.

IV.2.4 Sistema H₂O₂/UV

Em um bécher contendo 1L de água de abastecimento, foram adicionados o surfactante LAS e solução de peróxido de hidrogênio. A solução foi introduzida no reator UV, permanecendo no mesmo por tempo determinado. Após a retirada da amostra, degradou-se o peróxido de hidrogênio residual existente utilizando ácido ascórbico. Na Tabela IV.5 encontram-se as condições experimentais do processo.

Tabela IV.5: Condições experimentais utilizadas para o Processo H₂O₂/UV em amostras de água de abastecimento.

	LAS (mg/L)	H₂O₂ (mg/L)	Tempo UV (min)
Exp. 15	2,00	8,13	02
Exp. 16	2,00	8,13	05
Exp. 17	2,00	8,13	10
Exp. 18	2,00	8,13	20
Exp. 19	2,00	8,13	30
Exp. 20	2,00	8,13	60

IV.3 Metodologia de Análise

IV.3.1 MBAS

Após tratamento oxidativo, as amostras foram analisadas para determinação da concentração de detergente, utilizando o método MBAS, Methylene Blue Active Substances ou Substâncias Ativas ao Azul de Metileno.

Com o intuito de minimizar o impacto ambiental causado pelos rejeitos orgânicos do processo MBAS, o Laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais da EQ/UFRJ possui recipientes de descarte específicos para os rejeitos, no qual são coletados e enviados a empresas autorizadas para sua destinação final.

O procedimento de extração foi realizado da seguinte maneira: em um funil de extração colocou-se 100 mL da amostra coletada. Neutralizou-se colocando gotas de hidróxido de sódio 1N (preparo da solução explicitado no Apêndice A2) e gotas de ácido sulfúrico 1N (preparo da solução explicitado no Apêndice A2), utilizando fenolftaleína (preparo da solução explicitado no Apêndice A2) como indicador. À solução foram acrescentados 10 mL de clorofórmio, 25 mL de solução de azul de metileno (preparo da solução explicitado no Apêndice A2) e 7,0 mL de álcool isopropílico, agitando vigorosamente por 30 segundos.

Ocorreu a formação de duas fases, aquosa e orgânica. A orgânica foi transferida para outro funil de separação, já rinsado com clorofórmio. Repetiu-se a extração por mais duas vezes utilizando 10 mL de clorofórmio em cada. Todos os extratos foram combinados no segundo funil de separação. A este funil, adicionou-se 50 mL de solução de lavagem (preparo da solução explicitado no Apêndice A2), agitando vigorosamente por 30 segundos. Novamente houve a formação de duas fases, sendo a orgânica filtrada com lã de vidro para um balão volumétrico de 100 mL previamente rinsado com clorofórmio. A extração foi repetida por mais duas vezes, utilizando 10 mL de clorofórmio em cada. Todo o extrato foi filtrado e transferido para o balão, sendo avolumado com clorofórmio conforme Figura IV.2

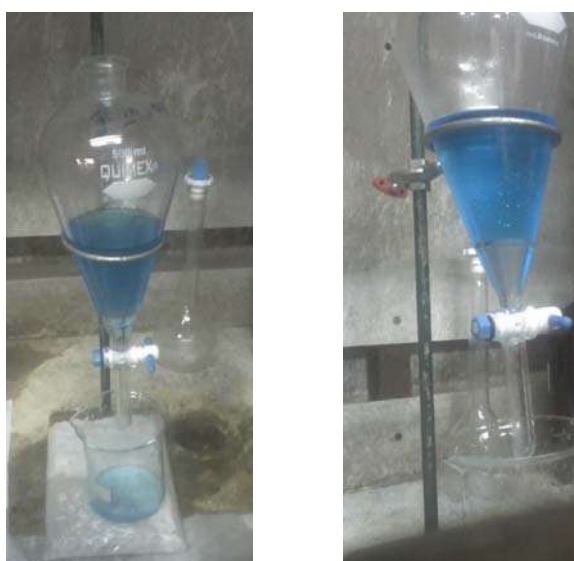


Figura IV.2 Extração do detergente pelo método MBAS

Após extração das amostras, utilizando o espectrofotômetro em um comprimento de onda de 652 nm e com o auxílio da curva analítica (obtenção da curva explicitada no Apêndice A2), determinou-se a concentração de detergente em cada amostra analisada. A curva analítica apresenta limite máximo de precisão e exatidão, com uma concentração de 2,0 mg/L de detergente. Desta forma, ao realizar o processo de extração e a concentração estiver acima deste limite é necessário que a amostra analisada seja diluída.

Para este trabalho, além da água de abastecimento da CEDAE, também foi analisada água fornecida pela empresa Petroflex Indústria e Comércio LTDA. Amostras de água bruta do Rio Guandu, captada em épocas diferentes, na adutora de entrada da fábrica de Duque de Caxias no Rio de Janeiro, foram analisadas utilizando o método MBAS.

Estas amostras passaram por filtração, utilizando funil de Buchner, com membrana de celulose de porosidade 0,45 μ m. Após filtração realizou-se a extração de surfactantes presentes na amostra, pelo processo MBAS. Na tabela IV.6 encontram-se os resultados obtidos para estas amostras.

Tabela IV.6: Concentração de LAS obtidas pelo MBAS em amostra de água bruta do Rio Guandu.

	LAS final (mg/L)
Exp. Água de Guandu 1	0,1
Exp. Água de Guandu 2	0,8

Pelos resultados obtidos, verificou-se que as amostras de água do Rio Guandu continuam concentrações de surfactantes bem discrepantes. Esta evidência foi discutida com a empresa Petroflex, a qual informou que esta variação de concentração é fato já conhecido, sendo justificada pela sazonalidade pluviométrica no Rio Guandu.

V RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 Resultados do Processo Fenton

A Figura V.1 apresenta a variação de concentração de surfactante, LAS, pelo Processo Fenton em diversas condições experimentais.

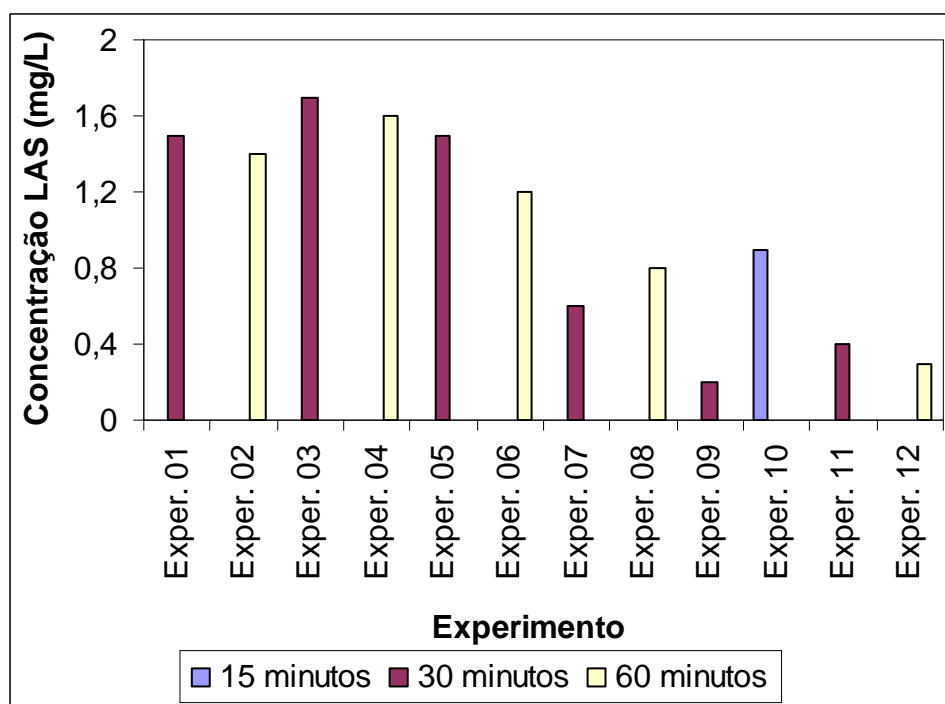


Figura V.1 : Remoção do surfactante LAS, resultante de tratamento com Reativo de Fenton.

Os testes com Reativo de Fenton foram realizados em diferentes condições experimentais. Através do gráfico, verificou-se que o experimento que obteve maior remoção de detergente foi o 09, utilizando relação estequiométrica entre Fe^{+2} e H_2O_2 de 1/2 e todo reagente adicionado no tempo 0 minutos de reação, reduzindo a concentração de LAS de 2,0 mg/L para 0,2 mg/L.

A Figura V.2 faz uma comparação utilizando Reativo de Fenton, para diferentes relações entre Fe^{+2} e H_2O_2 ($\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$). Neste trabalho, foram realizados experimentos tanto com a relação estequiométrica, 1/5, quanto para a relação 1/2.

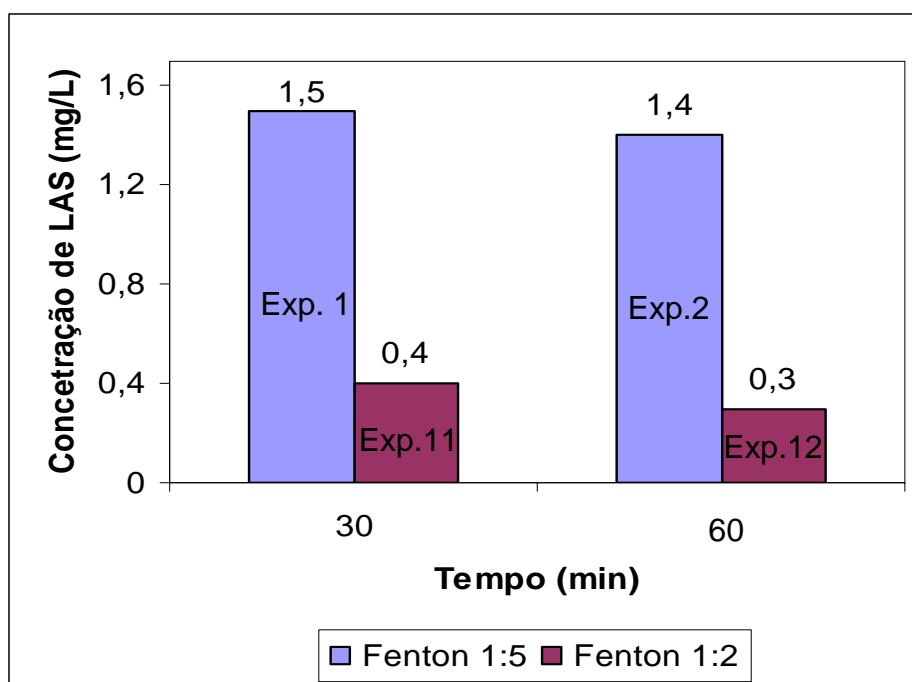


Figura V.2: Comparação do Processo Fenton utilizando diferentes relações de Fe^{+2} e H_2O_2

Ao comparar os experimentos 01 e 11, realizados em 30 minutos relação de 1/5 e 1/2, respectivamente e os experimentos 02 e 12, obtidos a 60 minutos, com relação 1/5 e 1/2, respectivamente, verificou-se que o uso da relação estequiométrica, 1/5, não foi satisfatória para remoção de surfactante nas amostras analisadas. Ao utilizar relação 1/2, a amostra obteve grande remoção de surfactante, observando que uma maior concentração de sulfato ferroso heptahidratado, aumenta a remoção do surfactante.

Analisando somente os experimentos 11 e 12, verifica-se que a remoção de LAS ficou abaixo do valor máximo permitido (VMP) pela Legislação. Porém, observou-se que o experimento 12, com tempo de reação de 60 minutos, não apresentou remoção de detergente significativo comparado com o tempo de reação de 30 minutos, experimento 11. Este fato pode ser explicado por uma possível oxidação do ferro presente na reação, passando de Fe^{+2} para Fe^{+3} , reduzindo assim, a eficiência do processo. A Figura V.3 compara duas formas de realização do Processo Fenton. Nos experimentos 07 e 08 os volumes dos reagentes Fe^{+2} e H_2O_2 foram introduzidos pela metade em 0 minutos e o restante em 30 minutos, classificado como condição “b”. Já nos experimentos

10, 11 e 12, os volumes dos reagentes foram introduzidos totalmente no tempo 0 minutos, classificado como condição “a”.

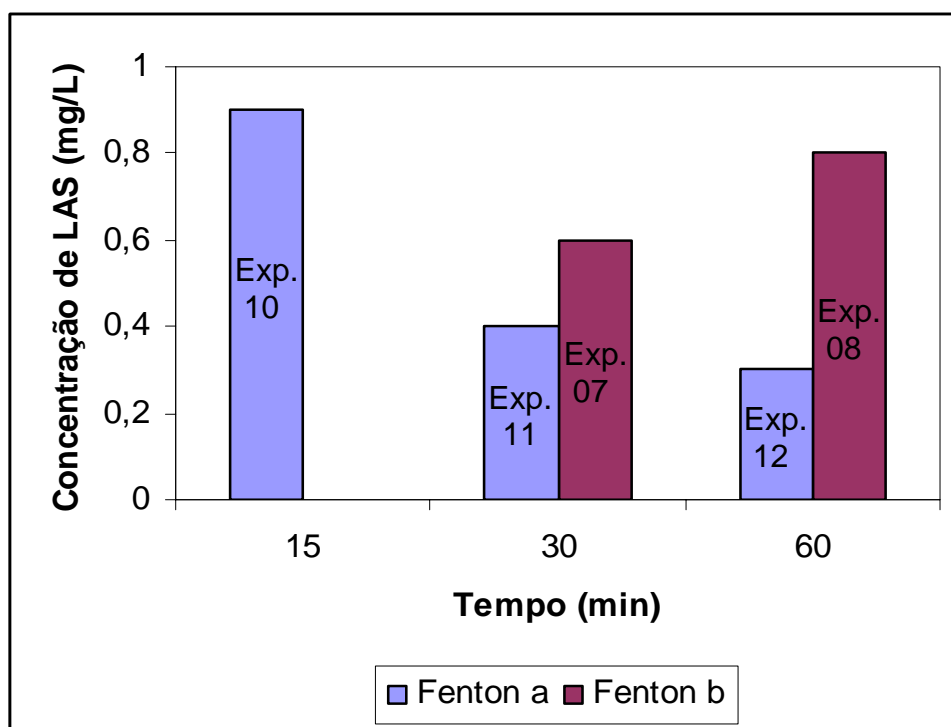


Figura V.3: Comparação das condições experimentais do Processo Fenton

De acordo com o gráfico acima, percebeu-se que a condição de procedimento “b”, ou seja, introduzindo os reagentes em tempos diferentes, obteve remoção do detergente acima do permitido pela Legislação. Já a condição de processo “a”, obteve concentração de LAS final dentro do limite máximo permitido. É importante ressaltar que para tempo de reação de 15 minutos, o resultado não foi satisfatório. Com isso, sugere-se que o tratamento seja realizado com tempo de 30 minutos.

V.2 Resultados do Processo Foto-Fenton

O Processo Fenton utilizando radiação UV foi realizado nos experimentos 13 e 14. Para o experimento 13, a amostra teve seu pH elevado e filtrou-se somente depois de saída do reator UV. Já para o experimento 14, retirou-se o ferro existente na amostra antes de ser introduzido no reator UV. A Figura V.4

apresenta comparação entre os dois experimentos realizados para este método.

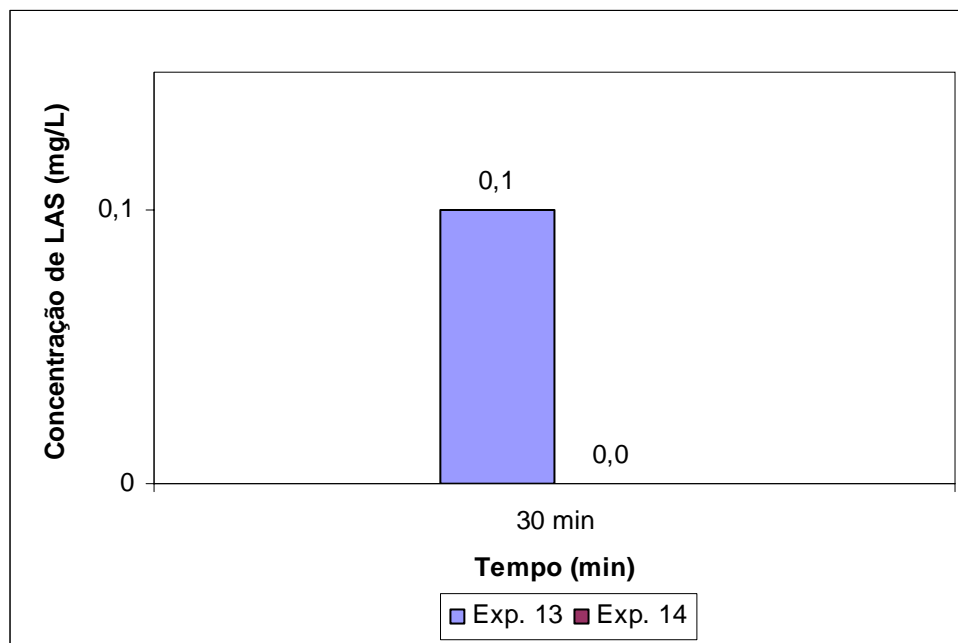


Figura V.4: Comparação entre experimentos realizados utilizando Foto-Fenton.

A Figura V.4 compara a concentração inicial de LAS para cada experimento, 2,0 mg/L, e o quanto foi removido de acordo com cada condição experimental. Os resultados apontam que as duas formas de remoção de detergente são válidas, visto que no experimento 13, a concentração de LAS foi reduzida para 0,1 mg/L e o experimento 14 teve redução para 0,0 mg/L (menor que o limite de detecção do espectrofotômetro, 0,1 mg/L). Todos os experimentos ficaram abaixo do valor máximo de permitido pela Legislação.

V.3 Resultados do Processo H₂O₂/UV

A Figura V.5 apresenta a concentração final de LAS após sofrer o processo H₂O₂/UV. Os experimentos foram realizados variando o tempo de reação: 2, 5, 10, 20, 30 e 60 minutos.

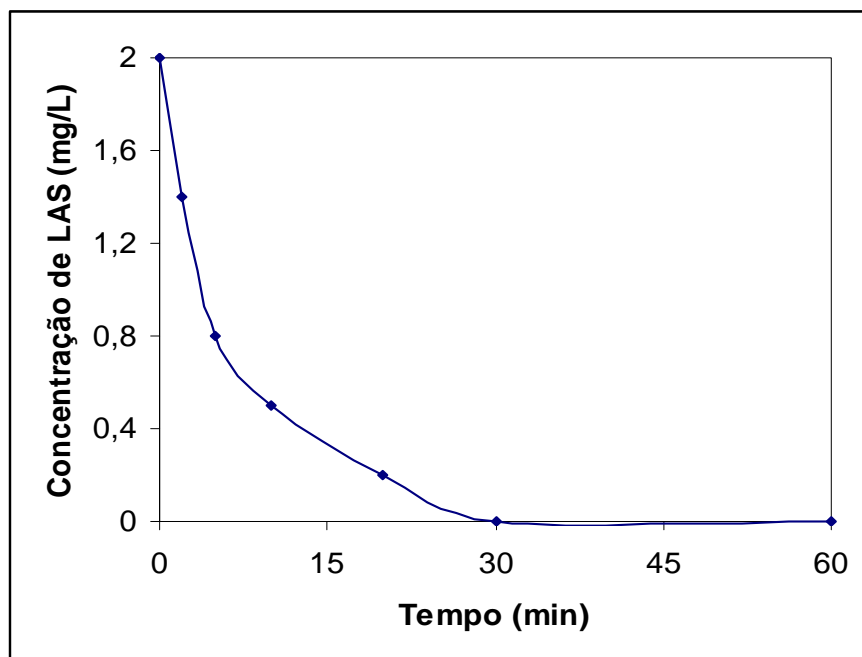


Figura V.5: Concentração final de LAS pelo Processo H_2O_2/UV

Pela Figura V.5, verificou-se que a concentração de LAS reduziu-se com o aumento de tempo de reação. Comparando os resultados do Processo Fenton, incluindo o Foto-Fenton, com o Procedimento de H_2O_2/UV , verificou-se que, com menor tempo de reação, o processo de H_2O_2/UV obteve melhores resultados que os de Processo Fenton.

A Tabela V.1 apresenta os resultados obtidos para cada processo estudado e condição realizada.

Tabela V.1: Concentração de LAS obtidas pelo MBAS em amostras de água de abastecimento.

	LAS_{inicial} (mg/L)	LAS_{final} (mg/L)	Fe⁺² (mg/L)	H₂O₂ (mg/L)	Tempo (min)	Fe/H₂O₂	Condições
Exper.01	2,0	1,5	1,63	8,13	30	1/5	a
Exper. 02	2,0	1,4	1,63	8,13	60	1/5	a
Exper. 03	5,0	1,7	4,06	20,3	30	1/5	a
Exper. 04	5,0	1,6	4,06	20,3	60	1/5	a
Exper. 05	2,0	1,5	1,63	8,13	30	1/5	b
Exper. 06	2,0	1,2	1,63	8,13	60	1/5	b
Exper. 07	2,0	0,6	4,06	8,13	30	1/2	b
Exper. 08	2,0	0,8	4,06	8,13	60	1/2	b
Exper. 09	2,0	0,2	4,06	8,13	30	1/2	a
Exper. 10	2,0	0,9	4,06	8,13	15	1/2	a
Exper. 11	2,0	0,4	4,06	8,13	30	1/2	a
Exper. 12	2,0	0,3	4,06	8,13	60	1/2	a
Exper. 13	2,0	0,1	4,06	8,13	30	1/2	a
Exper. 14	2,0	0,0	4,06	8,13	30	1/2	a
Exper. 15	2,0	1,4	-	8,13	2	-	-
Exper. 16	2,0	0,8	-	8,13	5	-	-
Exper. 17	2,0	0,5	-	8,13	10	-	-
Exper. 18	2,0	0,2	-	8,13	20	-	-
Exper. 19	2,0	0,0	-	8,13	30	-	-
Exper. 20	2,0	0,0	-	8,13	60	-	-

a: Fe⁺² e H₂O₂ adicionados completamente no tempo 0 min.

b: Fe⁺² e H₂O₂ adicionados metade no tempo 0 min e outra metade no tempo 30 min.

A Figura V.6 compara todas as condições experimentais para remoção de surfactantes das amostras de água de abastecimento analisadas.

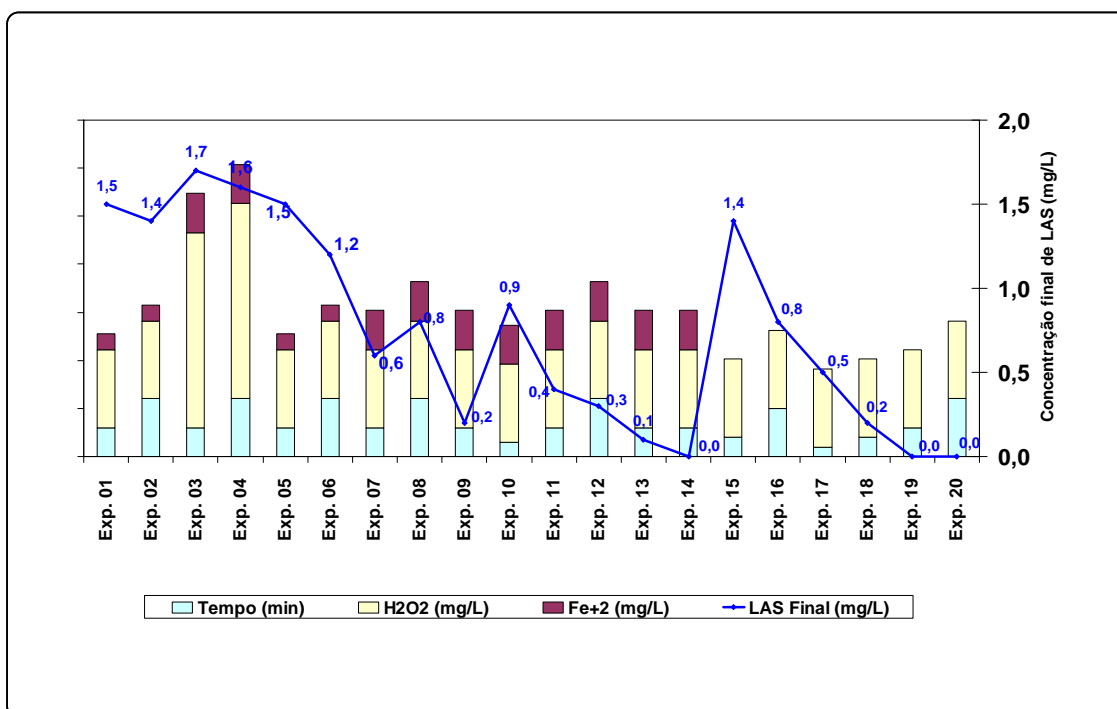


Figura V.6: Comparação entre todas as condições experimentais realizadas para remoção de surfactante, LAS.

De acordo com a Figura V.6, percebeu-se que dentro do Processo Fenton, a melhor condição experimental foi referente ao experimento 09, utilizando 2,0 mg/L de LAS, com relação de reagentes de 1/2 e os mesmos sendo introduzidos na amostra em sua totalidade no tempo 0 minutos. Para esta condição de reação, o surfactante foi removido de forma satisfatória, dentro do permitido pela Legislação.

Analisando os experimentos 15 e 16, verificou-se que ao foram satisfatórios, pois a concentração final de LAS ficou acima dos padrões ambientais, 1,4 e 0,8 mg/L, respectivamente.

É importante ressaltar que, o uso do reagente sulfato ferroso heptahidratado, em maior quantidade, facilita a remoção do detergente. Porém, tempos de operação maiores que 30 minutos são desnecessários, visto que a remoção de surfactante não foi relevante para maiores intervalos de tempo.

No experimento 17, com tempo de reação de 10 minutos, realizou-se o Processo de H_2O_2/UV e verificou-se que a concentração de surfactante foi reduzida, obedecendo ao limite máximo permitido pela Legislação. Desta forma, visando redução de custo no processo, não é necessário realizar a reação UV com intervalos de tempos maiores, uma vez que a remoção foi satisfatória.

V.4 Viabilidade Econômica dos POA

Para que uma tecnologia de tratamento de efluente seja implementada, uma série de fatores deve ser analisada: custo, economia de escala, exigências ambientais, qualidade do efluente requerida, operação (manutenção, controle e segurança) e robustez (flexibilidade às mudanças). Embora todos estes fatores sejam importantes, os econômicos são frequentemente essenciais. Por ser considerada uma tecnologia alternativa de tratamento de efluentes, ainda não há uma análise econômica completa dos custos (p.ex.: amortização, investimentos, instalação e custo de operação) de implementação em escala industrial, utilizando os Processos Oxidativos Avançados estudados neste trabalho.

Entretanto, uma análise de preço foi realizada para o trabalho em questão:

- O preço do peróxido de hidrogênio a 50 % sem impostos é de R\$ 2,08/kg (Peróxidos do Brasil, 2008);
- O preço do sulfato de ferro heptahidratado é de R\$ 0,393/kg (SQI– Soluções Químicas Industriais Ltda, 2008);

V.5 Análise do MBAS

O Processo utilizado para determinação da concentração de detergente LAS nas amostras de água de abastecimento foi o MBAS. Para que seja possível a análise dos resultados foi necessária a realização da curva analítica de calibração do método (descrita detalhadamente no Apêndice A2). A Tabela V.2 apresenta os valores relativos à concentração e sua respectiva absorvância.

Tabela V.2: Dados necessários para construção da curva analítica

Concentração (mg/L)	Absorbância (nm)
0,4	0,208
1,0	0,553
1,5	0,851

A equação gerada pela curva foi: $C = 1,7821A$, onde C é a concentração expressa em mg/L e A é a absorvância da solução no comprimento de onda de 652 nm. Além disso, o R^2 foi igual a 0,999, o que confere às análises boa confiabilidade. A Figura V.7 apresenta a curva analítica obtida pelo método MBAS.

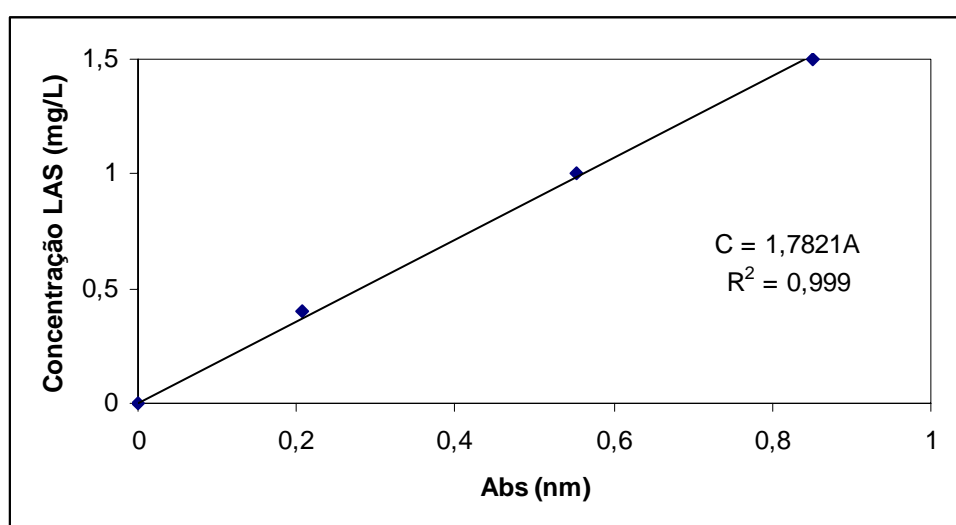


Figura V.7: Curva analítica obtida pelo método MBAS

A Figura V.8 apresenta todos os resultados das análises realizadas neste projeto, incluindo as análises feitas na água bruta captada do Rio Guandu.

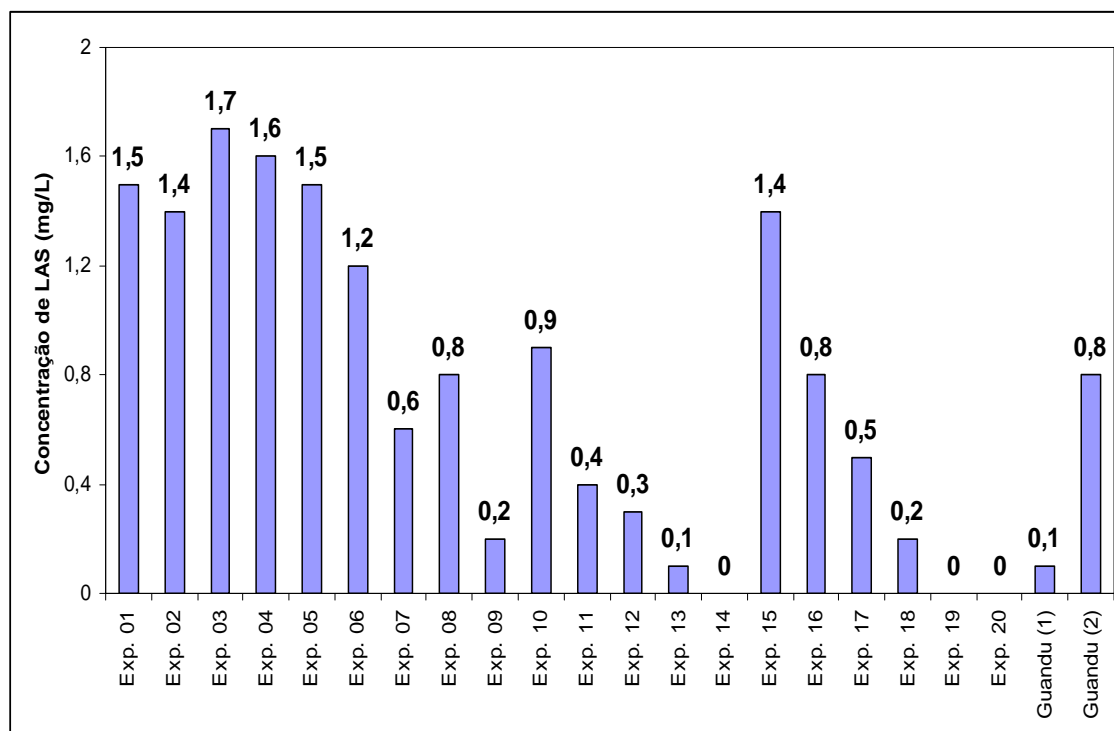


Figura V.8: Comparativo entre todas as análises realizadas no projeto.

Em geral, o procedimento de determinação da concentração de LAS nas amostras mostrou-se satisfatório. Nos experimentos 03 e 04, com concentração inicial de LAS de 5,0 mg/L e relação mássica entre Fe^{+2} e H_2O_2 de 1/5, foram obtidas concentrações acima do valor máximo da curva analítica, ou seja, 2,0 mg/L. Desta forma, foi necessária a realização de diluição das amostras para que o resultado fosse obtido dentro da faixa de confiabilidade da curva.

V.6 Testes em branco

Com o intuito de verificar a necessidade dos Processos Oxidativos Avançados na remoção de surfactantes, foram realizados testes em branco com os melhores resultados obtidos pelas técnicas de oxidação estudadas.

Analisando os resultados obtidos pelo Processo Fenton, verificou-se que o experimento 09 apresentou a melhor eficiência na remoção do LAS. Por este

motivo, o teste em branco foi realizado nas mesmas condições do experimento 09.

- Concentração inicial de LAS: 2,0 mg/L
- Tempo de reação: 30 minutos
- Relação mássica entre os reagentes: 1/2
- pH: 3,5

Foram preparadas duas soluções: A primeira contendo 2,0 mg/L de LAS com solução de sulfato ferroso heptahidratado e a segunda solução contendo 2,0 mg/L de LAS com solução de peróxido de hidrogênio.

Já para o Processo H₂O₂/UV, o experimento que obteve maior remoção de surfactante foi o 18. Desta forma, realizou-se teste em branco para as mesmas condições:

- Concentração inicial de LAS: 2,0 mg/L
- Tempo de reação: 20 minutos (sem UV)
- pH natural: 5,3

Os resultados obtidos pelos testes em branco foram analisados no espectrofotômetro com comprimento de onda de 652 nm são apresentados na Tabela V.3:

Tabela V.3: Resultados obtidos pelos testes em branco

	LAS_{inicial} (mg/L)	LAS_{final} (mg/L)	Fe⁺² (mg/L)	H₂O₂ (mg/L)	Tempo (min)
Fenton (LAS + Fe)	2,0	1,9	4,06	-	30
Fenton (LAS + H ₂ O ₂)	2,0	2,0	-	8,13	30
H ₂ O ₂ /UV (sem UV)	5,0	1,5	-	8,13	20

De acordo com a Tabela V.3 verifica-se que não houve remoção significativa de surfactante, estando todos os valores acima do VMP. Com isso,

comprova-se a necessidade de realização dos POA para obtenção de concentração final de LAS dentro dos padrões de potabilidade.

VI CONCLUSÃO

Com a realização dos testes em branco, foi confirmada a necessidade de utilização dos POA para remoção significativa de surfactante.

Foram realizados diversos experimentos a partir do conceito e modelo dos POA, com as condições específicas necessárias para o melhor desempenho dos mesmos. Todos os POA testados atenderam de alguma forma a Legislação de Potabilidade vigente, em solução sintética de LAS.

O processo Fenton atingiu concentrações de MBAS menores que 0,5 mg/L, usando uma relação mássica Fe/H₂O₂ igual a 1/2, pH igual a 3,5, em 30 minutos de reação com uma concentração inicial de LAS igual a 2,0 mg/L.

Já os Processos Fenton+Foto-Fenton e Fenton+H₂O₂/UV atingiram concentrações de surfactante menores que 0,5 mg/L nas seguintes condições: relação mássica entre os reagentes (Fe/H₂O₂) igual a 1/2, com tempo de reação para reagente Fenton de 30 minutos e em seguida tempo de radiação UV de 30 minutos.

O Processo H₂O₂/UV com concentração inicial de LAS de 2,0 mg/L e tempo de reação de 10 minutos, já atende a Legislação do Ministério da Saúde Pública sobre Padrão de Potabilidade da Água.

Verificou-se ao longo dos experimentos que a adição de reagentes no Processo Fenton em duas etapas não melhorou a eficiência do processo. Além disso, a mudança da relação mássica Fe/H₂O₂ de 1/5 para 1/2 foi determinante na eficiência de oxidação do LAS.

VII SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para continuidade deste assunto, podem-se citar alguns pontos relevantes:

- Tratamento das amostras reais de água bruta antes da realização do MBAS, eliminando desta forma interferências que possam ocasionar falsos resultados;
- Tratamento estatístico dos resultados obtidos com finalidade minimizar erros na interpretação dos dados;
- Realização da curva analítica para a realização do método MBAS coletando maior número de pontos, eliminando extrapolação na origem, aumentando desta forma a confiabilidade dos resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arslan, I.; Balcioglu, I.A.; Tuhkanen, T.; Bahnemann, D. H₂O₂/UV and Fe²⁺/H₂O₂/UV-c versus TiO₂/UV-A treatment for reactive dye waste water. *Journal of Environmental Engineering*, v. 126, p. 903-911, 2000.

Bauer, R.; Fallmann, H. The photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method. *Res. Chem. Intermediate*, v. 23, p. 341-354, 1997.

Beltran, F.J.; Gonzalez, M.; Gonzalez, J. F. Industrial wastewater advanced oxidation: Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. *Water Research*, v. 31, p. 2405-2414, 1997.

Braun, A. M.; Maurette, M. T; Oliveros, E. *Photochemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 1997.

Carvalho, G. Modelling of activated sludge acclimatization to a non-ionic surfactant. *Water Science and Technology* Vol 43 n° 7 pp 9-17, 2001.

Cater, S.R.; Stefan, M.I.; Bolton, J.R.; Safarzadeh-Amiri, A. UV/H₂O₂ Treatment of Methyl tert-Butyl Ether in Contaminated Waters. *Environ. Sci. Technol.*, v.34, p. 659-662, 2000.

Clarke, N.; Knowles, G. High purity water using H₂O₂ and UV radiation. *Effluent and Water Treatment Journal*, v. 22, p. 335-341, 1982.

Dezotti, M. *Técnicas de Controle Ambiental em Efluente Líquidos: Processos Oxidativos Avançados – Parte 1*. Rio de Janeiro: PEQ/COPPE/UFRJ, 2000. Capítulo 5, 20 p.

Einschlag, F. S. G.; Lopez, J.; Carlos, L.; Capparelli, A. L.; Braun, A. M.; Oliveros, E. Evaluation of the Efficiency of Photodegradation of Nitroaromatics

Applying the UV/H₂O₂ Technique. Environ. Sci. Technol., v.36, p. 3936-3944, 2002.

Esplugas, S.; Vicente, M.; Ibarz, A.; Prat, C.; Costa, J. Influence of lamp position on available radiation flux in an annular photoreactor. The Chemical Engineering Journal, v. 34, p. 111-115, 1992.

Fallmann, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. Catalysis Today, v. 54, p. 309-319, 1999.

Glaze, W.H.; Lay, Y.; Kang, J. Advanced Oxidation Processes. A kinetic model for oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by combination of hydrogen peroxide and UV radiation. Ind. Eng. Chem. Res., v. 34, p. 2314-2323, 1995.

Glaze, W.H.; Lay, Y.; Kang, J. The chemistry of water treatment use involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone Sci. and Engrg. v. 9, p. 335-342, 1987.

Griselli, G. Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando Reagente de Fenton. Dissert. de Mestrado. Unicamp.2001.

Juang, L.C; Tseng, D.H; Yang, S.C. Treatment of petrochemical wastewater by UV/H₂O₂ photodecomposed system. Wat. Sci. Tech., v. 36, p. 357-365, 1997.

Kang, S., Liao, C. e Hung, H., Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions, Journal of Hazardous Materials, B65, 317-333, 1999.

Kim, S. M.; Vogelpohl, A. Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton process. Chem. Eng. Tech., v. 21, p. 187-191, 1998.

Krutzler, T.; Bauer, R., Optimization of a photo-Fenton prototype reactor,

Chemosphere, v. 38, n. 11, p. 2517, 1999.

Legrini, O; Oliveros, E.; Braum, M.. Photochemical process for water treatment. Chem. Rev. 1993. 93, 671-689.

Mancuso, P.C.S. e Santos, H.F. ed. Reúso de água. São Paulo: Manole, 579p.,2003.

Maletzky, P.; Bauer, R.; Lahnsteiner, J.; Pouresmael, B. Immobilisation of iron ions on Nafion_ and its applicability to the photo-Fenton method. Chemosphere, v. 38, n. 10, p. 2315-2325, 1999.

Manual da FEEMA, MF-Surfactantes Aniônicos (Substâncias Tensoativas Reativas ao Azul de Metileno), p. 39-41.

Nadtochenko, V.; Kiwi, J. Photoinduced mineralization of xylidine by the Fenton Reagent. Implications of the precursors formed in the dark. Environ. Sci. Technol., v. 32, p. 3282-3285, 1998.

Pérez, M.; Torrades, F.; Doménech, X.; Peral, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. Water Research, v. 36, p. 2703-2710, 2002.

Pulgarin, C.; Invernizzi, M.; Parra, S.; Sarria, V.; Polania, R.; Peringer, P. Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. Catalysis Today, v. 54, n. 2-3, p. 341-352, 1999.

Sanz,J.; Lombraña, J.J.; De Luis, A.M.; Ortueta, M.; Varona, F. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. Environ. Chem. Lett. 2003. 1, 45-50.

Standard methods for the examination of water and wastewater, by Andrew D. Eaton, Lenore S. Clesceri, Eugene W. Rice, Arnold E. Greenberg, Mary Ann H. Franson. P. 5-52, centennial Edition, 2005.

Stepnowski, P.; Siedlecka, E.M.; Behrend, P.; Jastorff, B. Enhanced photodegradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. *Water Research*, v. 36, p. 2167-2172, 2002.

Swisher, R. D. *Surfactant Biodegradation*, Surfactant Science Series, 2nd ed., v. 18, Marcel Dekker Editor, New York, 1987.

Teixeira, C. Jardim, W. *Caderno Temático: processos oxidativos avançados*. Unicamp, vol. 3. 2004

Walling, C. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, v. 8, p. 125-131, 1975.

<http://www.avilaquimica.com/biblio/portugues/detergentes02.html>, consultado em 15/01/2009.

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100, consultado em 22/01/2009.

<http://www.deten.com.br/Template.asp?nivel=00030001&identidade=169>, consultado em 22/01/2009.

<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/II-289.pdf>, consultado em 07/02/2009.

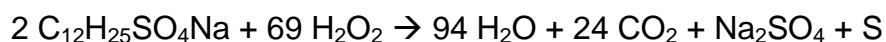
<http://pessoal.utfpr.edu.br/colombo/arquivos/Detergentes.pdf>, consultado em 07/02/2009.

http://www.peroxidos.com.br/product/description/0,0,-_PT-1000717,00.html, consultado em 08/02/2009.

APÊNDICE A1 – CÁLCULOS PARA TESTES COM REATIVO DE FENTON

Cálculo do volume de peróxido de hidrogênio:

A suposição para a base de cálculo foi a seguinte reação estequiométrica:



Sabendo que: PM do LAS: 288,38 g/mol, obtém-se:

576,8 g de LAS – 2346 g de H₂O₂

2 mg/L de LAS – 8,13 mg/L de H₂O₂ a 100%

5 mg/L de LAS – 20,3 mg/L de H₂O₂ a 100%

Para uma solução 50% de H₂O₂, tem-se:

Para 2 mg/L de LAS: 16,6 mg/L de H₂O₂ a 50%

Para 5 mg/L de LAS: 40,6 mg/L de H₂O₂ a 50%

Pela densidade do peróxido de hidrogênio, obtém-se o volume necessário:

$$d = m/V \rightarrow 1,2 \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1200/0,001 \text{ (mg/L)}$$

Para 2 mg/L de LAS:

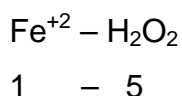
$$V = \mathbf{13,8 \text{ mL}} \text{ de H}_2\text{O}_2 \text{ (50\%)}$$

Para 5 mg/L de LAS:

$$V = \mathbf{33,83 \text{ mL}} \text{ de H}_2\text{O}_2 \text{ (50\%)}$$

Cálculo do volume de sulfato ferroso heptahidratado:

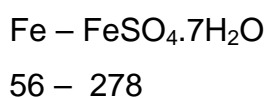
Tem-se a relação entre Fe^{+2} e H_2O_2 (Kang et al., 1999):



Para 2 mg/L de LAS: 1,63 mg/L de Fe^{+2}

Para 5 mg/L de LAS: 4,06 mg/L de Fe^{+2}

Pela proporção entre Fe e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:



Para 1,63 mg/L de Fe^{+2} : 8,09 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

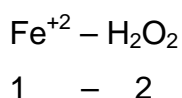
Para 4,06 mg/L de Fe^{+2} : 20,16 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Preparando solução de 3g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, obtém-se:

Para 2 mg/L de LAS: **2,7 mL** de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

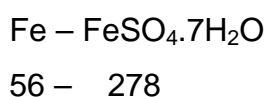
Para 5 mg/L de LAS: **6,7 mL** de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Utilizando relação não estequiométrica entre Fe^{+2} e H_2O_2 :



Para 2 mg/L de LAS: 4,06 mg/L de Fe^{+2}

Pela proporção entre Fe e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:



Para 4,06 mg/L de Fe^{+2} : 20,2 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Preparando solução de 3g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, obtém-se:

Para 2 mg/L de LAS: **6,8 mL** de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

APÊNDICE A2 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PARA O PROCESSO MBAS

Preparo solução de fenolftaleína:

Pesar 5g de fenolftaleína e diluir a 500 mL com álcool etílico 95%, adicionando gotas de NaOH 0,02N até coloração fracamente rosa.

Preparo NaOH 1N:

Pesar 40g de NaOH, dissolver em água e avolumar para 1 L com água deionizada em um balão volumétrico.

Preparo H₂SO₄ 1N:

Tomar 28 mL de H₂SO₄ concentrado e avolumar para 1 L com água deionizada.

Preparo solução de azul de metileno:

Pesar 0,1g de azul de metileno e avolumar para 100 mL com água deionizada. Transferir 30 mL da solução anterior para um balão volumétrico de 1L, colocando 500 mL de água deionizada, 6,8 mL de H₂SO₄ e 50g de NaH₂PO₄.H₂O. Misturar até dissolução perfeita, completando o volume para 1 L com água deionizada.

Preparo solução de lavagem:

Tomar 6,8 mL de H₂SO₄ concentrado e avolumar para 500 mL com água deionizada, adicionar 50g de NaH₂PO₄.H₂O. Misturar e diluir a 1 L com água deionizada.

Preparo curva analítica:

Preparou-se uma solução estoque de 1 mg de LAS para 1 mL de água deionizada. Esta solução foi diluída, de forma a obter uma nova solução com concentração de 100 mg/L. A partir desta, preparou-se soluções de concentrações de 0,4, 1,0, 1,5 e 2,0 mg/L. A curva analítica foi construída utilizando o espectrofotômetro com comprimento de onda de 652 nm, baseada na metodologia do Standard methods.