

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

FOTODEGRADAÇÃO ATRAVÉS DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO DE UM EFLUENTE INDUSTRIAL CONTENDO POLÍMEROS

Emmanuelle de P. Telêmaco¹, Osvaldo Chiavone-Filho¹, Isabela B. S. Will², Cláudio A. O. do Nascimento², Roberto Guardani²

¹ Universidade Federal do Rio do Norte (UFRN), Departamento de Engenharia Química- Centro de Tecnologia; Av. Senador Salgado Filho, 3000, Campus Universitário – Lagoa Nova, Natal - RN, Brasil, CEP: 59072-970, emmanuelle@eq.ufrn.br, osvaldo@eq.ufrn.br

² Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica; Av. Prof. Luciano Gualberto 380, tr3, Cidade Universitária, São Paulo – SP, Brasil, CEP: 05508-900, will@lscpq.ep.usp.br, oller@usp.br, guardani@usp.br

Resumo — A racionalização dos recursos hídricos tem sido uma das metas das indústrias do Pólo Petroquímico. Tais metas exigem inovações tecnológicas tanto para novos processos produtivos quanto para novas técnicas de tratamento e reutilização de água na cadeia de produção. Os custos elevados de água industrial no Brasil, particularmente nas regiões metropolitanas, têm estimulado as indústrias nacionais a avaliar as possibilidades de reuso. O objetivo deste trabalho é a aplicação do tratamento de águas de processo contendo polipropileno utilizando radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio, isto é, o sistema UV/H₂O₂, visando adequá-las para reuso no próprio processo, reduzindo a captação de água pré-tratada e melhorando o aproveitamento de água. Um reator fotoquímico anular com lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão foi utilizado e os seguintes parâmetros de processo foram avaliados: radiação, temperatura de reação e concentração de peróxido de hidrogênio. O monitoramento dos experimentos baseou-se em medição dos teores de carbono orgânico dissolvido (DOC), orgânico total (TOC) e inorgânico (IC). Experimentos adicionais utilizando radiação solar foram avaliados.

Os resultados experimentais indicaram a viabilidade de aplicação do sistema UV/H₂O₂ utilizando fonte de luz artificial e solar. A qualidade da água obtida no tratamento mostrou-se adequada ao reuso.

Palavras-Chave: Processo Oxidativo Avançado 1; Efluente Industrial 2; Reuso de água 3

Abstract — The water rationalization has been one of the goals of the petrochemical industry. Such goals in such a way demand technological innovations for new techniques of treatment and reuse of water in the production chain. The high industrial water costs in Brazil, particularly in the metropolitans regions, have stimulated the national industries to evaluate the possibilities of reuse.

The objective of this work is the application of the process of water treatment containing polypropylene using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide, that is the UV/H₂O₂ system, aiming to adjust it for reuse purposes in the process, reducing the water capitation, daily pay-treated and improving the water exploitation. A photochemical annular reactor with medium pressure mercury vapor lamp was used and the following parameters of process had been evaluated: radiation, temperature of reaction and hydrogen peroxide concentration. The monitoring of the experiments was based on the measurement of contents of dissolved organic carbon, total carbon and inorganic carbon. Additionally, experiments using solar radiation had been evaluated.

The experimental results had indicated the viability of application of the system UV/H₂O₂ having used artificial and solar light sources. The quality of the water obtained in the treatment was adequate for industrial reuse.

Keywords: Advanced Oxidation Process 1, Industrial wastewater 2, Water Reuse 3

1. Introdução

A água é o insumo básico de todos os processos industriais. 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 água doce do país, 80% destes encontram-se na Região Amazônica, e os restantes 20% concentram-se nas regiões onde vivem 95% da população brasileira.

Muitos dos mananciais estão cada vez mais poluídos, seja pela falta de controle, falta de investimentos em coleta, tratamento e disposição final de esgotos e na disposição adequada de resíduos sólidos. Em consequência, a adoção de tarifas vem, gradualmente, tornando proibitivo o uso de água potabilizada para processos industriais.

Uma alternativa para a atividade industrial é a utilização de água de reuso, que passou a ser utilizada na década de 80 quando as águas de abastecimento foram se tornando cada vez mais caras, onerando o produto final quando usado no processo de fabricação. Uma gama de processos foi desenvolvida para o reuso da água industrial, tais como os processos de oxidação avançados (POA).

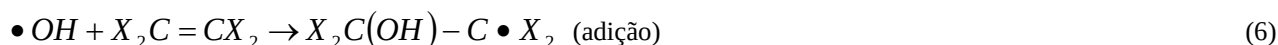
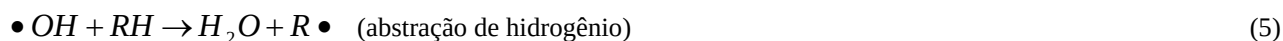
Os POA's consistem na produção de intermediários altamente reativos, principalmente o radical hidroxila ($\bullet OH$) capazes de oxidar a maioria das moléculas orgânicas (Alfano et al., 2000; Andreozzi et al., 1999; Goslich et al., 1997). Os radicais hidroxila são altamente reativos, (Bigda, 1995), e podem degradar a maioria das moléculas orgânicas.

O sistema UV/H₂O₂ tem se mostrado eficiente na degradação de diversos poluentes presentes em água, tais como: benzeno, cloroetano, pesticidas e acetonas (Clarke e Knowles, 1982, Glaze et al., 1987). A fotólise do peróxido de hidrogênio é capaz de gerar radicais hidroxila que podem ser seqüestrados pelos compostos orgânicos para oxidá-lo, recombinar com outras espécies de radicais hidroxila formando peróxido de hidrogênio ou iniciar uma reação de degradação em cadeia conforme mostrado nas equações de 1 a 4:



Como o peróxido de hidrogênio é fotoreativo em uma faixa de comprimento de onda entre 185-400 nm, comprimentos de onda ultravioleta de baixa energia (200-280 nm) resultam em maiores rendimentos de geração de radical hidroxila. A absorptividade molar do peróxido de hidrogênio a 253,7, 308 e 351 nm é aproximadamente 1.

As principais reações que ocorrem entre os radicais hidroxila e os compostos orgânicos em solução são descritas nas equações de 5 a 7 (Braun, 1997):



Os radicais orgânicos gerados pelas equações acima originam uma série de reações de oxidação essencial à aceleração da degradação dos substratos orgânicos podendo até levar a sua completa mineralização (CO₂, H₂O e ácidos minerais).

O sistema UV/H₂O₂ apresenta algumas limitações. A fotólise do peróxido de hidrogênio pode ser afetada pela presença em solução de partículas suspensas e ou espécies que absorvem radiação. A presença de espécies reativas em solução, tais como: carbonato, bicarbonato, substâncias húmicas, ou íons fosfato, podem afetar a taxa de degradação do poluente devido ao consumo dos radicais hidroxila (Glaze et al., 1995). Compostos inorgânicos presentes em solução podem precipitar quando expostos à radiação UV, impregnando a camisa da lâmpada e afetando a quantidade de radiação disponível para o tratamento.

O objetivo do presente trabalho é investigar a aplicação do sistema UV/H₂O₂ em águas de processo contendo polipropileno visando adequá-las para reuso no próprio processo. Experimentos em escala de bancada foram realizados para avaliar os seguintes efeitos: radiação, temperatura de reação e concentração de peróxido de hidrogênio. A reação foi monitorada através de medições dos teores de carbono orgânico dissolvido (DOC), total (TOC) e inorgânico (IC). Experimentos adicionais utilizando radiação solar foram realizados

2. Metodologia Experimental

2.1. Reagentes e materiais

Em todos os experimentos foram utilizados os efluentes de uma indústria petroquímica coletado em diferentes pontos da linha de processo, com diferentes concentrações de poluente. A Tabela 1 apresenta a identificação dos efluentes industriais investigados e seus respectivos valores médios de concentração inicial de carbono orgânico total (TOC). Como fonte de radical hidroxila foi utilizado peróxido de hidrogênio 35%.

Tabela 1. Efluentes e seus respectivos valores médios de Carbono Orgânico Total (TOC)

Efluente	TOC (mgC/L)
T501	8,57
T502	7,86
D806	6,10
D505	232,4

2.2. Experimentos fotoquímicos

Experimentos em escala de laboratório foram realizados em um sistema de reator fotoquímico anular de fluxo ascendente, construído em vidro de borossilicato, com volume útil de 1 L. Ao reator é adaptado um poço coaxial de quartzo no qual se insere uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão com potência elétrica de 80, 125, 250 ou 400 W (Philips, HPLN). A lâmpada é resfriada circulando-se água corrente pelo poço. O reator fotoquímico é conectado através de mangueiras de silicone, a um tanque de mistura encamisado, volume útil de 1L, com uma saída para uma bomba centrífuga, a qual recircula o efluente no sistema. A vazão de recirculação do efluente foi constante em todos os experimentos e igual a 25 mL/s. A temperatura da solução foi controlada por um banho termostático (TECNAL, TE-184). Um termopar cromel-alumel de haste flexível, conectado a um indicador digital de temperatura (OAKTON, Q400BC), foi utilizado para medir a temperatura no interior do tanque. Monitoramento do pH e coletas de amostras utilizando uma seringa foram realizados no tanque de mistura em diferentes tempos de reação.

O procedimento experimental foi baseado em trabalhos anteriores (Gob et al., 1999; Will et al., 2001; Will et al., 2003). O efluente (volume total de 2L) era recirculado no sistema. Acionava-se a lâmpada e a contagem do tempo de reação iniciava com a adição de peróxido de hidrogênio ao sistema. O tempo total de reação variou entre 60 e 120 minutos. As amostras foram coletadas em diferentes tempos de reação e imediatamente analisadas quanto ao seu teor de carbono orgânico total em um analisador de TOC (Shimadzu, TOC-5000A).

3. Resultados e Discussão

Os experimentos foram realizados no reator fotoquímico anular utilizando os quatros efluentes industriais (T501, T502, D806 e D505) mostrados na Tabela 1. A Tabela 2 apresenta os parâmetros investigados e seus valores.

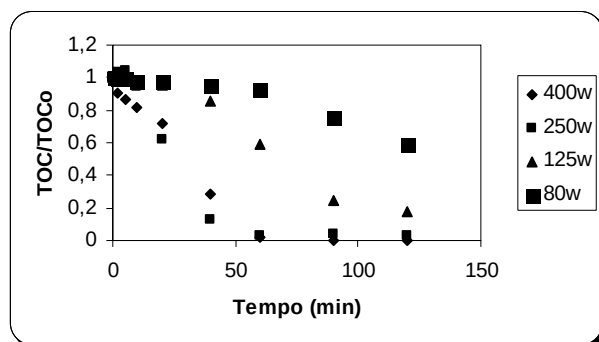
Tabela 2 - Parâmetros operacionais investigados

Parâmetros	Valores
Radiação artificial (W)	80, 125, 250, 400
Temperatura (°C)	30 e 50
Tempo de reação (min)	60, 90 e 120
Concentração de peróxido (mM)	1,17 – 411,6

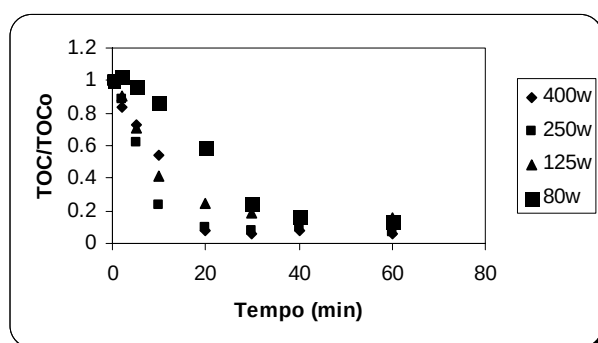
Durante os experimentos uma redução do pH foi observada evidenciando a formação de ácidos orgânicos intermediários. Na maioria dos experimentos uma degradação de TOC acima de 90% foi alcançada.

3.1. Efeito da radiação

O efeito da radiação é apresentado na Figura 1 para diferentes condições experimentais (caso A: alta concentração; caso B: baixa concentração de TOC).



Caso A: efluente D505; TOC = 232,4 mgC/L; T = 30°C e [H₂O₂] = 205,8 mM;



Caso B: efluente T501; TOC = 8,57 mgC/L; T = 30°C e [H₂O₂] = 11,7 mM;

Figura 1. Efeito da radiação para diferentes concentrações de TOC; reações realizadas com lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (80,125,250 e 400W)

No caso A, uma total conversão de TOC foi alcançada em 60 minutos de reação utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio de 250 W e 400 W. No entanto, o emprego da radiação de 400 W possibilitou uma maior taxa inicial de degradação de TOC (5,4 ppm/min) quando comparando com a radiação de 200 W (1,64 ppm/min). As lâmpadas de menor potência exigiram maiores tempos de reação para uma conversão satisfatória de TOC.

No caso B, baixas concentrações de carga orgânica, observa-se perfis similares de degradação de TOC com mesmas taxas iniciais de degradação (1,01 ppm/min), utilizando radiações de 400 e 250 W. Nesta condição experimental, a lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W fornece um excesso de fótons para o sistema. As lâmpadas de menor potência, 125 e 80 W, também alcançaram a mesma conversão final de TOC, porém com taxas iniciais de degradação inferiores, 0,5 e 0,2 ppm/min respectivamente.

Observa-se que para altas concentrações de carga orgânica, a probabilidade de o poluente absorver a luz aumenta reduzindo assim a quantidade de fótons disponível à reação. Assim, para estes casos verifica-se um maior gasto de energia para alcançar satisfatórios níveis de degradação.

3.2. Efeito da temperatura

Em todos os efluentes industriais o efeito da temperatura foi investigado e verificou-se que o aumento da temperatura de 30°C para 50°C não causou mudança significativa na taxa de reação. O sistema UV/H₂O₂ é uma reação exotérmica e, portanto o aumento da temperatura seria teoricamente desfavorável ao sistema. Com o resultado obtido, torna-se possível operar na temperatura da água de processo da indústria petroquímica em questão, 50°C, sem redução da eficiência de degradação de carga orgânica. A Figura 2 mostra um resultado representativo para uma condição experimental do efluente T501.

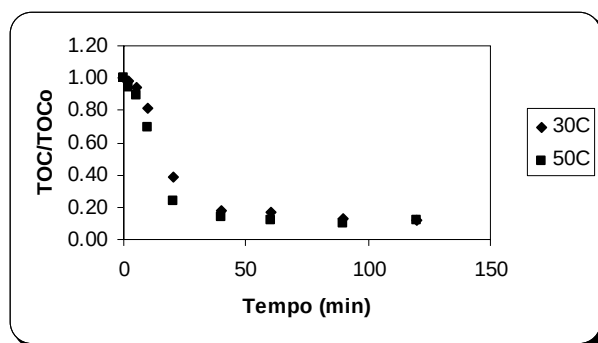


Figura 2. Efeito da temperatura. Condição experimental: efluente T501; TOC = 8,57 mgC/L; T = 30°C e 50 °C e $[H_2O_2]$ = 23,4 mM; lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (80W)

3.3. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio estequiométrica foi calculada a partir do teor de carbono orgânico inicial de cada efluente, considerando uma reação de completa oxidação de compostos orgânicos gerando CO_2 e H_2O . A partir destes valores estequiométricos calculados, o efeito da concentração de peróxido foi avaliado (faixa de 1,17-411,6 mM) para cada efluente industrial. A Figura 3 apresenta curvas de TOC versus tempo de reação para diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio para o efluente T501.

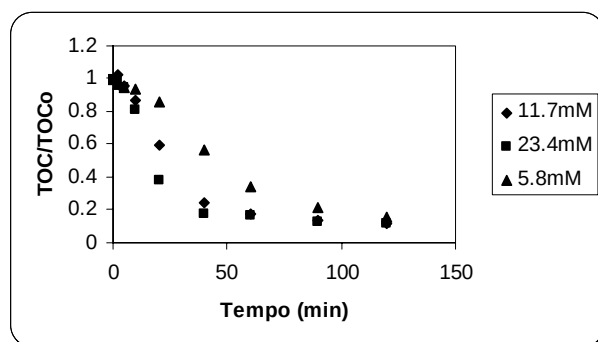


Figura 3. Efeito da concentração de peróxido. Condição experimental: efluente T501; TOC = 8,57 mgC/L; T = 30°C e $[H_2O_2]$ = 5,8 – 23,4 mM; lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (80 W)

Nota-se que a adição de peróxido de hidrogênio acima do valor estequiométrico (maior que 11,7 mM) não aumentou a taxa de reação e ou a conversão final de TOC. Portanto, para esta condição experimental, a utilização do valor estequiométrico de concentração de peróxido alcança degradação de TOC satisfatória em 40 minutos de reação.

3.4. Experimentos utilizando radiação solar

Experimentos preliminares foram realizados utilizando radiação solar. A Figura 4 apresenta a relação entre carbono orgânico total e tempo de reação com luz solar para o efluente T501. Os experimentos foram realizados em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio com objetivo de verificar a possibilidade da aplicação da luz solar como fonte alternativa de radiação. Os efluentes foram expostos à radiação solar durante 240 minutos de reação com a adição de peróxido de hidrogênio no início do experimento.

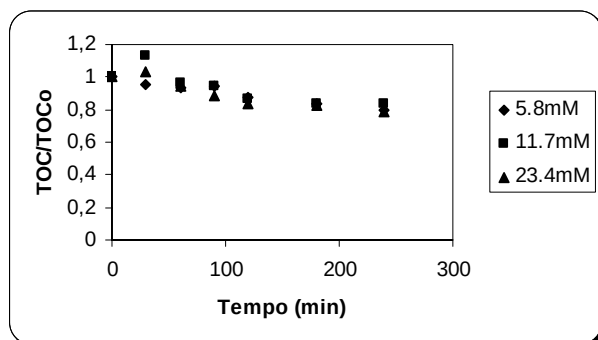


Figura 4. Experimentos utilizando radiação solar. Condição experimental: efluente T501, TOC = 8,57mgC/L; T = 25-30°C e $[H_2O_2]$ = 5,8 – 23,4 mM; radiação solar

Os resultados mostraram que apesar do coeficiente de absorção do peróxido e o rendimento quântico da produção de radicais hidroxila serem baixos em comprimento de onda acima de 250 nm, uma conversão de TOC de 20% é alcançada em 240 minutos.

4. Conclusões

Os resultados experimentais indicaram a viabilidade de aplicação do sistema UV/H₂O₂ para a degradação de água de processo contendo polímeros. Remoções de carga orgânica acima de 90% foram alcançadas em 20 minutos de reação. Os resultados mostraram-se promissores à reutilização de água no processo, o que poderá reduzir a captação de água pré-tratada e melhorar o aproveitamento de água na indústria.

Os resultados sugerem que o aumento de temperatura não é desfavorável ao sistema o que possibilita a aplicação industrial do processo UV/H₂O₂ diretamente no efluente industrial. Os experimentos avaliaram a influência dos parâmetros na eficiência do processo de degradação. A radiação e a concentração de peróxido devem ser minimizadas para a redução do custo total do processo. Estes parâmetros estão diretamente associados à carga orgânica do poluente. Portanto, é necessário utilizar maior energia para alcançar satisfatórios níveis de degradação no caso de altas concentrações de carga orgânica. Experimentos preliminares utilizando a radiação solar sugerem a possibilidade de sua aplicação como fonte adicional de radiação, reduzindo o custo total do processo. Experimentos adicionais em reatores solares devem ser realizados para melhor avaliar a eficiência de sua aplicação, pois a radiação UV do sol é mais limitada e pode comprometer o uso do processo UV/peróxido.

5. Agradecimentos

À Universidade de São Paulo (USP) e a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), pela infraestrutura necessária para realização deste trabalho. Os autores também agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à ANP (Agência Nacional do Petróleo) pelo apoio financeiro.

6. Referências

- ALFANO, O.M., BAHNEMANN, D., CASSANO, A.E., DOLLERT, R., GOSLICH, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, *Catalysis Today*, v. 58, p. 199-230, 2000.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MARROTTA, R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.
- BIGDA, R. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.*, p. 62-66, dec., 1995.
- BRAUN, A. M., OLIVEROS, E. How to evaluate photochemical methods for water treatment, *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 17-23, 1997.
- CLARKE, N., KNOWLES, G. High purity water using H₂O₂ and UV radiation. *Effluent and Water Treatment Journal*, v. 22, p. 335-341, 1982.
- GLAZE, W. H., KANG, J. -W., CHAPIN, D. H. The Chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Engin.*, v. 9, p. 335-352, 1987.
- GLAZE, W. H., LAY, Y, KANG, J. -W. Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation. *Ind. Eng. Chem Res.*, v. 34, p. 2314-2323, 1995.
- GOSLICH, R., DILLERT, R., BAHNEMANN, D. Solar water treatment: Principles and reactors. *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, pl 137-148, 1997.
- GÖB, S., OLIVEROS, E., BOSSMANN, S. H., BRAUN, A. M., GUARDANI, R., NASCIMENTO, C. A. O. Modeling the kinetics of photochemical wastewater treatment by means of artificial neural networks. *Chem. Eng. Proc.*, v. 38, p. 373-382, 1999.
- MANCUSO, P. C. S., SANTOS, H. F. Reuso de água. Ed. Barueri, SP: Manole, 2003.
- WILL, I. B. S., YU, J., MORAES, J. E. F., TEIXEIRA, A. C. S., GUARDANI, R. Degradation of organic compounds in water by the photo-Fenton process. *VI SHMT/XVIII ENTME*, 2001.
- WILL, I. B. S., MORAES, J. E. F., TEIXEIRA, A. C. S., GUARDANI, R., NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Separation and Purification Technology*, p. 1-7, 2003.