



Tratamento do efluente de uma indústria de produtos saneantes usando H_2O_2 /UVC: avaliação da molécula nonilfenol etoxilado

Adriane Lys de Souza¹, Marla Azário Lansarin²

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (adriane@hotmail.com)

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul (marla@enq.ufrgs.br)

Resumo

O Nonilfenol etoxilado (NPnEO) é uma espécie química recalcitrante que está presente em grande quantidade nas indústrias de produtos saneantes. No presente trabalho estudou-se a oxidação do NPnEO, através do processo H_2O_2 /UV, como ponto de partida para o desenvolvimento de uma estratégia de remediação de um efluente real de uma indústria de produtos saneantes. Até o momento foram investigadas as influências da concentração inicial do poluente, da proporção molar poluente-peróxido e do pH. Além disso, a concentração total de carbono foi monitorada durante um ensaio padrão. Verificou-se que a oxidação do NPnEO ocorre através de uma cinética de pseudoprimeira ordem. Ainda, a velocidade da reação aumenta com a oferta de peróxido até que se alcance uma proporção molar próxima de 1:20, na qual a concentração da molécula alvo, inicialmente de 300 mg L^{-1} , reduziu 94,4 %. Quanto ao pH inicial da solução, os melhores resultados obtidos foram em pH 5 e 6, alcançando 94,5 e 95,3 % de queda na concentração inicial, respectivamente. Por outro lado, nas mesmas condições em que a concentração do poluente caiu abaixo do limite de detecção, a concentração de carbono orgânico total reduziu apenas 8,6 %.

Palavras-chave: Nonilfenol etoxilado, fotocatalise homogênea, efluente industrial.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

Treatment of effluent from a sanitizing industry using H_2O_2 / UVC: evaluation of ethoxylated nonylphenol molecule

Abstract

Nonylphenol ethoxylates (NPnEO) is a recalcitrant chemical species, which is used in large quantities in the sanitizing industries. In the present work, the NPnEO oxidation with the H_2O_2 /UV process was studied as a starting point for the development of a remediation strategy of a real effluent from a sanitizing industry. So far, the effect of the initial pollutant concentration, pollutant-peroxide molar proportion and the pH were studied. Besides the total carbon concentration variation (TOC) have been monitored. It was found that the reduction of NPnEO concentration occurs through a pseudo-first order kinetics. Furthermore, the reaction rate increases with the peroxide molar ratios, being 94,4 % the maximum possible reduction (300 mg L^{-1} of initial concentration and molar ration of 1:20). To the initial solution pH, 94,5 and 95,3 % concentration reduction for pH 5 e 6, respectively, were reached. However, in the same condition in which the pollutant concentration decreased below the limit of detection, the total organic carbon concentration decreased only 8,6 %.

Key words: Nonylphenol ethoxylate, homogeneous photocatalysis, industrial effluent.

Theme Area: Environmental Technologies



1 Introdução

O presente trabalho teve como objetivo determinar um ponto de partida para o estudo de um tratamento para um efluente de uma indústria de saneantes. Para tanto, o *Nonilfenol etoxilado* (NPnEO) foi escolhido como modelo e a técnica escolhida foi a fotocatalise homogênea com H_2O_2 /UVC, devido ao seu relativo baixo custo e fácil aplicação em estações de tratamento de efluentes de maior porte. Esta molécula está presente em grande quantidade no efluente que se pretende tratar.

O Nonilfenol etoxilado (NPnEO), um surfactante não iônico, é um composto xenobiótico recalcitrante que, quando não degradado completamente, gera subprodutos intermediários relativamente hidrofóbicos, que tendem a se acumular em sedimentos e são facilmente transportados em longas distâncias. Como consequência disso, estão presentes nos corpos hídricos (KIM et al., 2005; RENNER, 1997).

Os surfactantes, também chamados tensoativos, são substâncias utilizadas em grande escala pelas indústrias de produtos saneantes, indústria de cosméticos, têxtil, produtos agrícolas, entre outras. Mais especificamente, as indústrias de produtos saneantes empregam os surfactantes como matéria prima na fabricação de diversos produtos destinados à higienização, à desinfecção, à desinfestação, à desodorização, e à odorização de ambientes domiciliares, coletivos e/ ou públicos (ANVISA, 2001).

Os Processos Avançados de Oxidação (POA's) são uma alternativa para o tratamento de efluentes industriais que possuem compostos recalcitrantes, pois os métodos convencionais de tratamento não são eficientes para eliminá-los, além de gerarem lodos residuais, os quais continuam representando um potencial poluidor. Nos POA's, por meio de uma série de reações químicas, são geradas espécies reativas de oxigênio, principalmente o radical hidroxila ($OH^\cdot$) o qual é capaz de degradar contaminantes persistentes (SOUZA, 2011).

2 Materiais e métodos

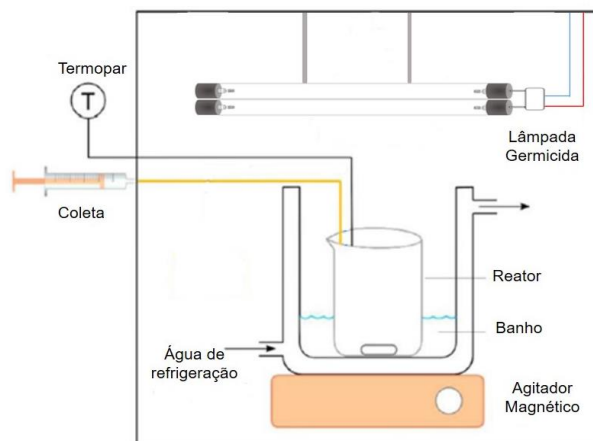
Reagentes: Nonilfenol Etoxilado (NPnEO) (ULTRANEX NP 9,5) foi utilizado na preparação das soluções. A água destilada foi produzida utilizando um sistema Millipore® (Nova Instruments, NI 2007). Ácido clorídrico (HCl) (0,02M) foi utilizado para ajustar o pH da amostra, quando necessário. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (ALPHATEC, 30% v/v) foi utilizado como reagente nas reações de H_2O_2 /UVC. Sulfito de sódio (Na_2SO_3) foi utilizado com a finalidade de inibir a atividade de oxidação do H_2O_2 para análises de degradação.

2.1. Sistema fotocatalítico

Para a realização dos experimentos foi utilizado um fotorreator de escala laboratorial, apresentado na Figura 1. O sistema fotocatalítico consiste em uma caixa com revestimento interno de papel alumínio, cuja finalidade é evitar perdas de radiação para o exterior. A fonte de irradiação utilizada foi uma lâmpada germicida 254nm (Phillips, 36W), instalada na parte superior. A luz artificial foi focada no reator, de 600mL, provido de troca térmica por camisa. Para garantir uma boa homogeneização da solução durante os experimentos, foi utilizado um agitador magnético. As amostras eram coletadas em tempos determinados, por meio de um sistema seringa-cateter. O volume reacional utilizado foi de 600mL e as alíquotas coletadas foram de 10mL cada uma.



Figura 1. Esquema do sistema fotocatalítico



2.2. Experimentos de H₂O₂/UVC

Para a realização dos experimentos fotocatalíticos, o reator (contendo 600mL de solução de nonilfenol etoxilado e posicionado dentro da caixa sob agitação magnética) era coberto com papel alumínio até a estabilização da lâmpada (10 min). Na sequência, o peróxido de hidrogênio, nas concentrações estabelecidas, era adicionado à solução e, simultaneamente, o papel alumínio era retirado para dar início às reações. Alíquotas de 10mL foram retiradas em tempos de 0, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos. As amostras eram armazenadas em Falcon contendo N₂SO₃ (4:1, em proporção molar H₂O₂:Na₂SO₃), de modo a cessar as reações com H₂O₂. Por fim, as amostras eram filtradas usando-se membranas (NC 13 mm, 0,22 µ) e armazenadas em *vials* para análises em HPLC.

2.3. Cromatografia Líquida de Alta eficiência (HPLC)

Para realizar a quantificação do nonilfenol etoxilado, foi utilizada cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A fase estacionária era constituída de uma coluna de fase reversa de Octadecil Silano (C18) e a fase móvel era composta de 80% metanol e 20% água. A vazão adotada foi de 1,0 mL min⁻¹ e o detector de arranjo de fotodiodos (DAD) foi utilizado no comprimento de onda de 275 nm. O volume de injeção foi de 20 µl com um tempo total de corrida de 27 minutos.

2.4. Análise do efluente industrial

A quantificação do NPnEO no efluente foi realizada para definir a concentração inicial de NPnEO a ser estudada. Para tanto, realizou-se uma curva de calibração utilizando-se NPnEO puro, entre 50 e 300 mg L⁻¹. Encontrou-se a seguinte relação entre área (uA) e concentração (mg L⁻¹): $y = 0,023 x$ com $R^2 = 0,99985$.

3 Resultados e discussão

3.1. Ensaios preliminares

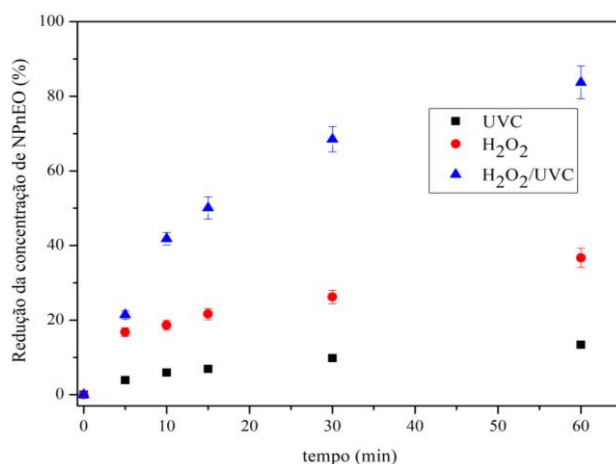
Através da curva de calibração determinou-se que a concentração de NPnEO na amostra de efluente é de 300 mg L⁻¹, resultado que permitiu determinar a faixa de concentrações a ser estudada.



Posteriormente foram realizados experimentos de fotólise de NPnEO sob radiação UVC, somente H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, conforme se observa na Figura 2. A radiação UVC e o H_2O_2 , quando empregados isoladamente, removeram 13,4 e 36,69 % do NPnEO, respectivamente. Por outro lado, a combinação da radiação UVC com o peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$) resultou em uma redução de 83,71 % do NPnEO. Esses resultados demonstram que o NPnEO é um composto resistente à fotólise direta e a oxidação por H_2O_2 (sozinho).

A combinação do H_2O_2 com a radiação UVC gera o radical $\text{OH}\cdot$, o qual é um agente oxidante não seletivo com elevado potencial de redução do NPnEO.

Figura 2. Redução da concentração do NPnEO em função do tempo para processos de: radiação UVC, H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$. Condições experimentais: pH = 5, $[\text{NPnEO}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 28^\circ\text{C}$.



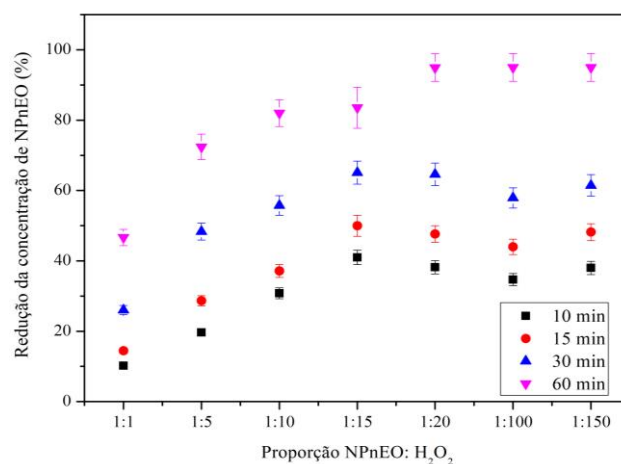
Partindo-se da hipótese de que a reação segue uma cinética de pseudoprimeira ordem, foi construída uma reta a partir da relação $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de reação variando de 0, 10, 15, 30 e 60 min. A reta obtida passa pela origem com coeficiente de ajuste igual a 0,9960, comprovando que a hipótese está correta. Assim, para os demais experimentos, a constante aparente de taxa de reação (k) e a redução da concentração do composto (%) passaram a ser usadas para compreender o comportamento e a influência das variáveis principais no sistema.

3.2. Efeito da concentração de H_2O_2 no processo avançado de oxidação com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$

Não há consenso na literatura quanto a proporção poluente-peróxido que deve ser empregada. Olya *et al* (2008), utilizaram as proporções de 30, 45 e 60 em massa para a razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{poluente}$, Bedoui *et al* (2011), utilizaram concentrações de 1, 3, 4 e 5 g. L^{-1} , já Xu *et al* (2009), realizaram estudos com concentrações de 2,5, 5, 10, 20 e 40 mg L^{-1} . Desta maneira foi necessário determinar a proporção adequada para o objetivo deste trabalho, tendo sido realizados ensaios com proporções molares poluente-peróxido de 1:1, 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, 1:100 e 1:150 e diferentes tempos (10, 15, 30 e 60), conforme se observa na Figura 3. Para esse ensaio a concentração inicial de NPnEO foi mantida constante (300 mg L^{-1}), juntamente com o pH (5) e temperatura (30°C). Todos os ensaios foram realizados em duplicatas e triplicatas, quando necessário, e para as comparações foram realizados testes de comparações entre médias (teste t).



Figura 3. Redução da concentração de Nonilfenol Etoxilado para diferentes períodos de tempo (10, 15, 30 e 60 min) em função da proporção molar H_2O_2 : NPnEO (pH 5, temperatura 30°C , $[\text{NPnEO}]$: 300 mg L^{-1}).



Nota-se que o aumento da concentração de H_2O_2 provoca um aumento na redução da concentração de NPnEO até uma proporção molar entre 1:15 e 1:20, alcançando até 94,4 %. A partir deste ponto, mesmo com o acréscimo de H_2O_2 , esta variável se mantém constante. Este comportamento está associado à existência de reações paralelas neste processo. Os radicais hidroxilas são formados (eq 1) e podem reagir tanto com o poluente (eq 2) como com o H_2O_2 em excesso (eq 3). Ocorre que a reação 3 gera radicais ($\text{OH}_2^\cdot$), que apresentam menor potencial oxidante. Além disso, o H_2O_2 em excesso também pode auto decompor-se em O_2 e H_2O , limitando a formação de $\text{OH}^\cdot$ (eq 4) (BEDOUI et al., 2011).



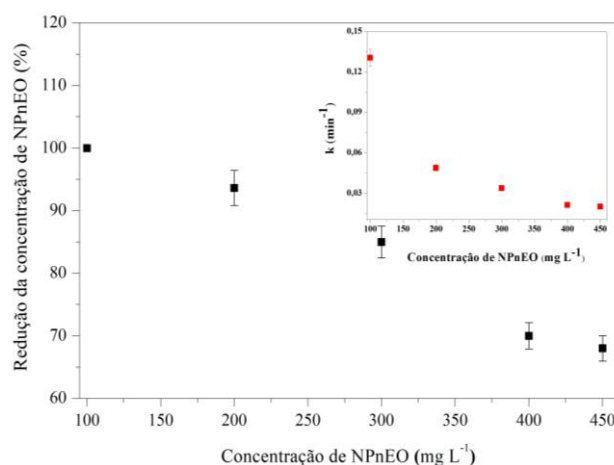
O comportamento observado durante os experimentos realizados com a concentração inicial de 300 mg L^{-1} repetiu-se quando a concentração inicial de poluente foi de 100 mg L^{-1} , sendo que a proporção de 1:15 foi suficiente para que a concentração de NPnEO ficasse abaixo do limite de detecção do equipamento.

3.3. Efeito da concentração inicial de NPnEO no processo avançado de oxidação com H_2O_2 /UVC

A concentração de NPnEO no efluente de interesse pode variar de acordo com o volume de produção da empresa. O efeito da concentração inicial de NPnEO sobre sua taxa de redução pode ser visualizado na Figura 4. As concentrações foram variadas de 100 a 450 mg L^{-1} e a temperatura de operação, o pH e a razão de NPnEO e H_2O_2 ($\text{NPnEO} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:15$) foram mantidos constantes nestes ensaios. Pode-se observar que a velocidade de reação diminui com o aumento da concentração inicial de NPnEO, exibindo uma relação aproximadamente exponencial. A maior redução na concentração de NPnEO ($\approx 100\%$) foi alcançada com a concentração inicial de 100 mg L^{-1} . Para maiores concentrações, mesmo mantendo a proporção de NPnEO e H_2O_2 a percentagem de redução diminuí.



Figura 4. Redução da concentração de Nonilfenol Etoxilado em função da concentração inicial de NPnEO e velocidade de reação (k) em função da concentração inicial de NPnEO. Condições experimentais: H_2O_2 : NPnEO = 1:15; $T = 28^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 5$.

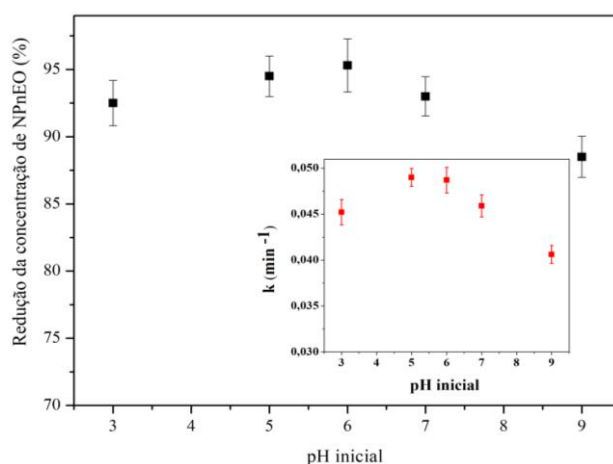


Esse efeito foi relatado em diversas pesquisas (XU et al., 2009; GHAFORI et al., 2012) sendo associado, principalmente, à absorção de radiação UVC pelas moléculas de NPnEO. O aumento da concentração faz com que a solução se torne menos permeável à passagem de radiação UVC. Desta forma, menores quantidades de radiação serão absorvida pelo H_2O_2 e, conseqüentemente, menores quantidades de radicais hidroxilas serão gerados afetando negativamente o processo.

3.4. Efeito do pH inicial da solução no processo avançado de oxidação com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$

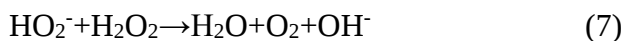
Para verificar o efeito do pH inicial na eficiência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, experimentos foram realizados nos quais o pH inicial da solução foi variado de 3 até 9. Como se observa na Figura 5, tanto a velocidade da reação (k) quanto a redução da concentração de NPnEO são dependentes do pH inicial da solução. O valor de k aumenta com o aumento do pH até chegar em pH 5-6 e decresce em pH mais altos (7-9). Foi possível obter 94,5 e 95,3 % de redução da concentração de NPnEO em pH 5 e 6, respectivamente.

Figura 5. Redução da concentração de NPnEO em função do pH inicial da solução. Velocidade da reação em função do pH inicial da solução. Condições experimentais: $[\text{NPnEO}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$, NPnEO: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:15$, $T = 28^\circ\text{C}$.





Esses resultados corroboram estudos anteriores (GHAFOORI et al., 2012) os quais relatam que pH próximo do ponto neutro são mais adequados. Em pH ácido a dissociação do H_2O_2 é prejudicada (eq 5), já em pH básico, reação paralelas prejudiciais ao processo são favorecidas, consumindo os radicais hidroxilas formados ou reagindo com o H_2O_2 (eq 6 e 7).

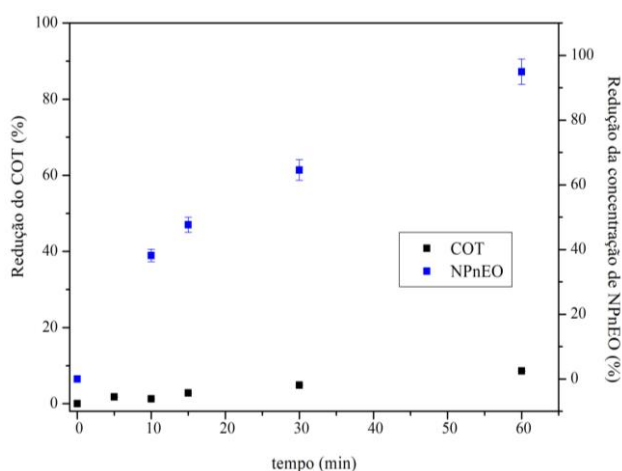


O fato dos pH 5 e 6 mostrarem melhores resultados de redução do NPnEO, favoreceu o estudo, já que o efluente de interesse apresenta um pH em torno de 5. Desta forma, não é necessário a adição de mais reagentes ao processo.

3.5. Acompanhamento da mineralização da molécula de NPnEO

A variação da concentração total de carbono foi acompanhada durante uma reação de oxidação, para a qual foram utilizados os melhores resultados obtidos na redução da concentração de NPnEO (proporção molar NPnEO : H_2O_2 de 1:20 e pH 5). Nota-se que, apesar da concentração de NPnEO cair até 94,4 %, como registrado nas análises feitas por HPLC, a concentração total de carbono caiu apenas 8,6 % em 60 minutos de reação (Fig 6). Esse fato indica que ocorrem mudanças na estrutura da molécula que levam a perda da sua identidade, as quais *não* estão associadas a transformação da molécula em CO_2 e H_2O , o que levaria a uma queda na concentração total de carbono.

Figura 6. Redução da concentração total de carbono em função do tempo de reação. Condições experimentais: $[\text{NPnEO}] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, NPnEO: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:20$, $T = 28^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 5$.



4 Conclusões

O uso do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ levou ao desaparecimento da molécula de Nonilfenol etoxilado ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$), o qual foi acompanhado por uma pequena queda na concentração total de carbono. A molécula alvo pode ser degradada em pH próximo ao neutro. As quantidades de 1:15 e 1:20 (NPnEO: H_2O_2) apresentaram os melhores resultados para a redução da concentração, tanto para 100 mg L^{-1} quanto para 300 mg L^{-1} .



Na continuidade desse trabalho, os achados experimentais serão aplicados ao efluente industrial e serão investigados os subprodutos da reação de oxidação do NPnEO.

Referências

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil). RDC nº 184, de 11 de outubro de 2001. **Procedimentos referentes ao registro de produtos saneantes domissanitários e outros de natureza e finalidade idênticas**. 2001.

BEDOUI, A.; ELSAID, K.; BENSALAH, N.; ABDEL-WAHAD, A. “*Treatment of pharmaceutical-manufacturing wastewaters by UV irradiation/ hydrogen peroxide process.*” **J. Adv. Oxid. Technol**, v. 14, p. 226-234, 2011.

GHAFOORI, S.; MEHRVAR, M.; CHAN, P.K. “*Free-radical-induced degradation of aqueous polyethylene oxide by UV/H₂O₂: experimental design, reaction mechanisms, and kinetic modeling*”. **Ind. Eng. Chem**, v. 51, p. 14980-14993, 2012.

KIM, J.; KORSHIN, G. V.; VELICHENKO, A. B. “*Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol.*” **Water Research**, v. 39, p. 2527-2534, 2005.

OLYA, M. E.; KASIRI, M. B., ALEBOYEH, H. ALEBOYEH, A. “*Application of response surface methodology to optimize C.I. acid orange 7 azo dye mineralization by UV/ H₂O₂ process*”. **J. Adv. Oxid. Technol**, v. 11, p. 561-567, 2008.

RENNER, R. “*European bans on surfactante trigger transatlantic debate*”. **Environmental Science & Technology**, v. 31, p. 316-320, 1997.

SOUZA, B. S. **Avaliação do processo H₂O₂/UV como pós-tratamento e remoção da atrazina de um efluente secundário de ETE para fins de reuso**. Dissertação de mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.

XU, B.; GAO, N. Y.; CHENG, H.; XIA, S.; RUI, M.; ZHAO, D. D. “*Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/H₂O₂ process.*” **J. of Hazardous Materials**, v. 162, p. 954- 959, 2009.