Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

TESE DE DOUTORADO

DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DE EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTENDO POLIPROPILENO E ISONIAZIDA.

Emmanuelle de Paiva Telemaco

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-Orientador: Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento

Natal/RN
Abril/2008

Emmanuelle de Paiva Telemaco

DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DE EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTENDO POLIPROPILENO E ISONIAZIDA.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química sob a orientação dos Professores: Dr. Osvaldo Chiavone Filho e Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento.

Natal/RN
Abril/2008

Divisão de Serviços Técnicos
Catalogação da Publicação na Fonte.
UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Telemaco, Emmanuelle de Paiva.
Degradação fotoquímica de efluentes industriais contendo polipropileno e isoniazida / Emmanuelle de Paiva Telemaco. – Natal, RN, 2008.
204 f.

Orientador: Osvaldo Chiavone Filho.
Co-orientador: Cláudio Augusto Oller do Nascimento.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Reuso de água – Tese. 2. Efluente industrial – Tese. 3. Polímeros – Tese. 4. Polipropileno – Tese. 5. Fármaco – Tese. 6. Isoniazida – Tese. 7. Processo oxidativo avançado – Tese. I. Chiavone Filho, Osvaldo. II. Nascimento, Cláudio Augusto Oller do. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM CDU 628.179.2(043.2)

TELEMACO, Emmanuelle de Paiva - Degradação fotoquímica de efluentes industriais contendo polipropileno e isoniazida. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia Ambiental, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho (UFRN)
Co-orientador: Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento (USP)

Resumo: Um dos principais impactos causados ao meio ambiente é o da poluição das águas, sendo o setor industrial um dos maiores causadores deste problema. Para tentar encontrar uma solução, este setor está buscando novas tecnologias para tratar seus efluentes, com o intuito de reutilizá-los na própria indústria, pois, desse modo, além do tratamento há uma diminuição dos custos com a necessidade de abastecimento de água. Assim, uma das tecnologias para o tratamento de efluentes que vem crescendo a cada dia são os Processos Oxidativos Avançados (POA's). Neste trabalho, dois efluentes industriais foram estudados, contendo polímeros e fármacos. No caso dos efluentes contendo polímeros, foi utilizado o processo UV/H_2O_2 com uma série sistemática de experimentos usando radiação artificial e solar. Na degradação dos efluentes contendo fármacos foram realizados experimentos utilizando radiação artificial com os processos foto-Fenton e UV/H_2O_2. As seguintes variáveis do processo UV/H_2O_2 para os efluentes contendo polímeros foram estudadas em um reator de bancada com radiação artificial: modo de adição do peróxido de hidrogênio, temperatura, tempo de reação, concentração do peróxido de hidrogênio e potência da lâmpada. Os resultados demonstraram ser satisfatórios, obtendo taxas de remoção de carga orgânica de 100% em 120 minutos de reação. As variáveis nos experimentos utilizando o processo UV/H_2O_2 com radiação solar e efluentes contendo polímeros, foram mais restritas, pois somente variaram o modo de adição e a concentração do peróxido de hidrogênio e o tempo de reação. Os resultados com a radiação solar não se mostraram satisfatórios alcançando no máximo 22% de remoção de TOC (carbono orgânico total) em 240 minutos de tempo reacional. Este resultado está de acordo com o fato de que apenas 5% da radiação solar apresentam baixo comprimento de onda UV. No estudo de degradação dos efluentes contendo fármacos, os experimentos foram realizados em um reator de bancada com radiação artificial e os processos aplicados foram o UV/H_2O_2 e o foto-Fenton. Neste caso, as variáveis estudadas foram: a concentração inicial dos fármacos, concentração dos íons Ferro (II) e o tempo de reação. Os resultados obtidos alcançaram um grau pouco satisfatório, tendo um valor máximo de 46% de conversão em 120 minutos de reação.

Palavras Chaves: Reuso de água; Efluente Industrial; Polímeros; Polipropileno; Fármaco; Isoniazida; Processo oxidativo avançado

Data da defesa de tese: 01/04/2008

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho – UFRN (DEQ)

Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento – (EP/USP)
Dr. Airton José de Luna –(INPI/RJ)
Dr. Amilcar Machulek Junior – (IQ/USP)
Dra. Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna (EP/USP)
Dra. Leocádia Terezinha Cordeiro Beltrame –(DEQ/UFRN)

ABSTRACT

One of the main impacts to the environment is the water pollution, where the industrial sector is one of the main sources of this problem. In order to search for a solution, the industrial sector is looking forward to new technologies to treat its wastewaters with the goal to reuse the water in the own process. In this mode, the treatment presents a reduction in its costs with the water suply. One of these technologies that are getting more and more applications is the advanced oxidative processes (AOP´s). In this work two industrial wastewaters have been studied, i.e., containing polymers and pharmacus. In the case of the wastewaters with polymers the UV/H_2O_2 process has been applied with a systematic series of experiments, using irradiation from a mercury lamp and also solar. The following variables of the UV/H_2O_2 process for the polymers wastewaters have been studied systematically with the lamp reactor: mode of addition of hydrogen peroxide, temperature, time of reaction, hydrogen peroxide concentration and power of the lamp (80, 125, 250 and 400W). The results demonstrated to be satisfactory, obtaining rates of organic charge removal of 100% in 120 minutes of reaction. The studied variables for the experiments with solar irradiation using polymers wastewaters were only the time of reaction, the mode of addition and concentration of the hydrogen peroxide. The results with the solar irradiation demonstrated to be not satisfactory, reaching maximum of 22% of TOC removal in 240 minutes of reaction. This is in accordance with the fact that the solar source has only 5% of low UV irradiation. With respect to the photodegradation of the pharmacus wastewaters, the process UV/H_2O_2 and photo-Fenton have been applied. As a source of photons, in this case, a mercury UV lamp of 80 W has been used. The studied variables for the experiments with artificial irradiation with the pharmacus wastewaters were: initial concentration of the pollutant, concentration of Fe^{2+} and time of reaction. The results demonstrated a degree of degradation fairly satisfactory, showing a maximum conversion value of 46% in 120 minutes.

Dedicatória

Dedico este trabalho a meus pais, Telemaco (in memorian) e Noilza, pois tudo que sou hoje devo a eles, por todo amor, carinho e dedicação, e ainda pela educação privilegiada que me foi oferecida

Agradecimentos

A Deus, pelo amor, pela saúde e por tudo que passei, de bom e de ruim, no decorrer deste trabalho, pois tudo isso é importante e nos faz amadurecer para enfrentar os problemas da vida.

À minha família, meu pai Telemaco (in memorian), minha mãe Noilza, meus irmãos Ulisses e Carol, minha avó Noemia e todos os meus tios e primos pelo amor, incentivo e ajuda que foram fundamentais durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu namorado Daniel, pelo amor, dedicação, companheirismo, apoio e incentivo em todos os momentos.

Ao meu professor Osvaldo Chiavone Filho, meu orientador, pelos conselhos, amizade, orientação, apoio e tempo dedicado durante a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Claúdio Augusto Oller do Nascimento e toda a equipe do LSCP-USP que me recebeu para dar início aos trabalhos experimentais desta tese.

Aos examinadores Amilcar, Airton, Marilda e Leocádia pelos conselhos, tempo dispensado, observações e tudo mais visto para que fossem obtidas melhorias na tese em questão.

Ao professor Sebastião Ribeiro pela paciência e ajuda durante a disciplina fenômenos de transporte.

Ao meu amigo André Mota que me ajudou, me incentivou e compartilhou comigo muitos momentos durante a realização desta tese.

A todas as minhas grandes amigas Rayanne, Ana Luiza, Patrícia, Simone e Noadia por terem sempre uma palavra reconfortante, por toda amizade, carinho, paciência e respeito durante todos os anos que nos conhecemos.

A Syllos, que me auxiliou e trabalhou ao meu lado, contribuindo assim para um trabalho de melhor qualidade.

Aos professores Afonso Avelino Dantas Neto, Eduardo Lins de Barros Neto e Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura, que através do programa PRH-ANP sempre me auxiliaram em tudo que foi possível.

Aos meus amigos do NUPEG e do FOTEQ, Nirinha, Dine, Liana, Luisa, Roberta, em fim, todos que de alguma forma acompanharam de perto o decorrer deste trabalho.

A UFRN e ao PPGEQ, que me cederam seu espaço e eu tive o privilégio e o orgulho de cursar o doutorado em uma instituição tão bem conceituada.

A equipe do CEFET/UNED ZN, local em que tenho imenso orgulho de desempenhar o meu papel de educadora, gostaria de agradecer em especial à diretora Anna Catharina, a Izzani, a Alessandro, e aos professores Rosimary, Edvaldo Bispo, Erika Rocha, Vaneska, João Batista, Everaldo, Fábia, Gustavo, Marjorie, Erika Macêdo, Ana Mércia, enfim todos que compõem esta brilhante equipe, pela amizade, compreensão e que sempre me apoiaram e me incentivaram durante o decorrer desta tese, principalmente na sua etapa final.

A equipe do CEFET/Sede e do CEFET/UNED Currais Novos, locais em que também tive o imenso orgulho de desempenhar o meu papel de educadora por curtos períodos de tempo, porém marcantes, agradeço aos diretores Mariz, Belchior, Técio e Rady e aos professores Gilson, Claúdio, João Maria, Djeson e Flávio, pela amizade, compreensão, pelo incentivo, compartilhamento de informações e conhecimento, além dos professores Edvaldo Bispo, Erika Rocha, Vaneska, João Batista e Everaldo e Francisco Jr pela amizade e por estarem presentes nas lembranças dos inesquecíveis momentos em Currais Novos.

Aos funcionários que tiveram participação fundamental na realização deste trabalho.

A todos aqui não citados, mas que estão presentes nas minhas lembranças.

A todas as pessoas que de forma direta ou indireta colaboraram para que fosse possível a realização deste trabalho.

A CAPES, órgão financiador desta tese de doutorado.

A todas estas pessoas reconheço suas presenças e importância neste trabalho.

Muito obrigada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS xi
LISTA DE TABELAS xvi
NOMENCLATURA xvii
1. Introdução 2
2. Aspectos teóricos 7
2.1. Processos Oxidativos Avançados (POA's) 7
2.1.1. Foto-Fenton 8
2.1.2. UV/Peróxido (UV/H2O2) 10
2.2. Métodos de análise 11
2.2.1. Carbono Orgânico Total – COT (ou do inglês, TOC: Total Organic Carbon). 11
2.2.2. Espectrofotometria de absorção molecular 11
2.3. Reatores 13
2.3.1. Reatores fotoquímicos 13
2.3.1.1. Seleção da fonte de luz 14
2.3.2. Reatores fotoquímicos irradiados com um feixe de luz 15
2.3.2.1. Fotoreator de placas paralelas 15
2.3.2.2. Reatores Fotoquímicos com jatos de injeção 16
2.3.2.3. Reatores irradiados por um feixe de laser 17
2.3.2.4. Reator fotoquímico tubular de filme descendente 18
2.3.2.5. Reator fotoquímico com faces paralelas e dois compartimentos 19
2.3.3. Reatores fotoquímicos com irradiação em todas as direções 20
2.3.3.1. Reatores fotoquímicos retangulares 20
2.3.3.2. Reatores fotoquímicos cilíndricos com campo de radiação coaxial 21
2.3.3.3. Reatores fotoquímicos anulares 22
2.3.4. Reator Solar 23
2.3.5. Rendimento Quântico (Φ) 24
2.3.6. Actinometria 25
2.4. Polímeros 26
2.4.1. Polipropileno 27
2.5. Fármacos 32
2.5.1. Isoniazida 34
2.5.1.1. Ficha técnica da isoniazida (Farmacopéia Européia, 2002; USP 23, 1995). 34
2.5.2. Rifampicina 36
2.5.2.1. Ficha Técnica da Rifampicina (British Pharmacopeia, 1993. USP 23, European Pharmacopeia). 36
3. Estado da arte 39
3.1. Processos Oxidativos Avançados 39
3.2. Polímeros 42
3.3. Fármacos 43
4. Metodologia experimental 46
4.1. Ensaios Experimentais 46
4.2. Preparação das amostras contendo polímeros 46
4.3. Degradação dos efluentes contendo polímeros utilizando reator em batelada (bancada) 47
4.3.1. Descrição do reator de batelada (bancada) 47
4.3.2. Procedimento experimental 49
4.3.3. Parâmetros investigados 50
4.3.3.1. Cálculo da quantidade de peróxido de hidrogênio (H2O2) 50
4.3.4. Análise das amostras 52
4.3.5. Estudo de avaliação econômica 52
4.4. Actinometria 52
4.4.1. Actinometria realizada no reator de bancada 53

4.5. Degradação dos efluentes contendo polímeros utilizando radiação solar 54
4.5.1. Procedimento experimental 54
4.5.2. Parâmetros investigados 54
4.5.3. Análise das amostras 55
4.6. Preparação das amostras contendo fármacos 55
4.6.1. Parâmetros investigados 56
4.6.1.1. Determinação da umidade 56
4.6.1.2. Determinação da solubilidade 56
4.6.1.3. Degradação dos efluentes contendo fármacos utilizando reator em batelada (bancada) 57
4.6.1.3.1. Parâmetros investigados na fotodegradação dos efluentes contendo fármacos 58
4.6.1.3.2. Teste preliminar - Modo de adição do peróxido de hidrogênio 58
4.6.1.3.3. Teste preliminar – Interferência do ferro na reação foto-Fenton 58
4.6.1.3.4. Coleta das amostras 59
4.6.1.3.4.1. Preparação das amostras de degradação através do sistema UV/H2O2 59
4.6.1.3.4.2. Preparação das amostras de degradação através do sistema foto-Fenton 59
4.6.1.3.5. Análise das amostras 60
4.6.1.3.5.1. Curvas de calibração 60
5. Resultados e Discussão 63
5.1. Filtração de efluentes contendo polímeros 63
5.2. Degradação dos efluentes contendo polímeros utilizando reator em batelada (bancada) 65
5.2.1. Testes preliminares – Modo de adição do peróxido de hidrogênio 69
5.2.2. Influência da temperatura 71
5.2.3. Influência do tempo 83
5.2.4. Influência da concentração de Peróxido de Hidrogênio 88
5.2.5. Influência da Potência da lâmpada 94
5.2.6. Estudo da avaliação econômica 103
5.3. Actinometria 106
5.4. Degradação dos efluentes contendo polímeros utilizando radiação solar 107
5.5. Parâmetros investigados nos efluentes contendo fármacos 118
5.5.1. Determinação da umidade 118
5.5.2. Determinação da solubilidade 118
5.5.2.1. Rifampicina 118
5.5.2.2. Isoniazida 118
5.5.3. Degradação dos efluentes contendo fármacos utilizando reator em batelada (bancada) 119
5.5.3.1. Curvas de Calibração 119
5.5.3.1.1. Rifampicina 120
5.5.3.1.2. Isoniazida 121
5.5.3.2. Teste preliminar – modo de adição do peróxido de hidrogênio 122
5.5.3.3. Teste preliminar – interferência do ferro na reação utilizando foto-Fenton 122
5.5.3.4. Valores obtidos nas degradações dos fármacos 123
5.5.3.4.1. Rifampicina 123
5.5.3.4.2. Isoniazida 125
5.5.3.4.3. Novas curvas de calibração para a isoniazida 129
6. Conclusão 135
Referências bibliográficas 139
APÊNDICE 1 147
APÊNDICE 2 176
APÊNDICE 3 183
APÊNDICE 4 185
APÊNDICE 5 187

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente. 12
Figura 2.2. Esquema de um reator fotoquímico de imersão. 13
Fonte: Braun, Maurette, Oliveros (1991). 13
Figura 2.3. Esquema de placas paralelas (reator fotoquímico cilíndrico) 15
Figura 2.4. Ilustração de reator fotoquímico com jato de injeção. 16
Figura 2.5. Esquema de fotoreator tubular irradiado por um feixe de laser (dimensões em mm). 17
Figura 2.6. Reator fotoquímico tubular de filme descendente, para reações com excitação de gás. 18
Figura 2.7. Reator fotoquímico com faces paralelas e dois compartimentos. 19
Figura 2.8. Esquema de um reator fotoquímico retangular equipado com um refletor parabólico. 20
Figura 2.9. Reator fotoquímico tipo Rayonet (vista superior). 21
Figura 2.10. Modelos de reatores fotoquímicos de imersão. (a) básico; (b) com introdução de gás; (c) para reações a baixas temperaturas 22
Fonte: Braun, Maurette, Oliveros (1991). 22
Figura 2.11. Foto do reator parabólico tubular ou "parabolic trough reactor" (PTR). 23
Figura 2.12. Esquema do reator parabólico tubular ou "parabolic trough reactor" (PTR). 24
Figura 2.13. Diferentes fases envolvidas na produção petroquímica. 31
Fonte: www.suzanopetroquimica.com.br/website/home/SobreaEmpresa/osetorpetroquimico.cfm. 31
Figura 2.14. Fórmula estrutural da Isoniazida. 35
Figura 2.15. Fórmula estrutural da Rifampicina. 37
Figura 4.1. Esquema do reator fotoquímico de batelada (bancada). 48
Figura 4.2. Foto do reator fotoquímico de batelada (bancada). 49
Figura 4.3. Rendimento quântico para formação de íons Fe (II) a partir de ferrioxalato. 53
Figura 5.1. Cinco filtrações seguidas do efluente contendo o polímero T502 (TOC0 = 18,87 mgC/L). 64
Figura 5.2. Cinco filtrações seguidas do efluente contendo o polímero D806 (TOC0 = 2,25 mgC/L). 64
Figura 5.3. Teste do modo de adição do peróxido com o efluente T 501 (Exp 1; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; [H2O2] = 5 mM; ξ =1,3; adição = 0, 15, 30 e 45 min. Exp 2; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; [H2O2] = 2,5 mM; ξ = 0,9; adição = início). 70

Figura 5.4. Teste do modo de adição do peróxido com o efluente T 502 (Exp 2; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; [H2O2] = 8 mM; ξ = 8,7; adição = contínua com bomba peristáltica. Exp 3; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; [H2O2] = 5,5 mM; ξ = 7,5; adição = 0, 15, 30 e 45 min. Exp 4; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; [H2O2] = 1,5 mM; ξ = 1,7; adição = início). 70
Figura 5.5. Degradação do efluente contendo o polímero T 501. (P = 250W; t = 60 min; [H2O2] = 2,5 mM; Exp 5: T = 30ºC e ξ = 1,3; Exp 7: T = 50ºC e ξ = 1,2). 72
Figura 5.6. Degradação do efluente contendo o polímero T 501 (P = 250 W; t = 60 min; [H2O2] = 5 mM; Exp 3: T = 30ºC e ξ = 2,1; Exp 6: T = 50ºC e ξ = 2,5). 73
Figura 5.7. Degradação do efluente contendo o polímero T 501 (P = 250W; t = 60 min; [H2O2] = 10 mM; Exp 4: T = 30ºC e ξ = 4,7; Exp 8: T = 50ºC e ξ = 4,5). 73
Figura 5.8. Degradação do efluente contendo o polímero T 501. (P = 80W; t = 120 min; [H2O2] = 2,5 mM; Exp 11: T = 30ºC e ξ = 1,2; Exp 14: T = 50ºC e ξ = 1,3). 74
Figura 5.9. Degradação do efluente contendo o polímero T 501. (P = 80W; t = 120 min; [H2O2] = 5 mM; Exp 9: T = 30ºC e ξ = 2,4; Exp 12: T = 50ºC e ξ = 2,5). 75
Figura 5.10. Degradação do efluente contendo o polímero T 501. (P = 80W; t = 120 min; [H2O2] = 10 mM; Exp 10: T = 30ºC e ξ = 4,6; Exp 13: T = 50ºC e ξ = 4,5). 75
Figura 5.11 Degradação do efluente contendo o polímero T 502. (P = 80W; t = 120 min; [H2O2] = 1,5 mM; Exp 8: T = 30ºC e ξ = 1; Exp 11: T = 50ºC e ξ = 1). 77
Figura 5.12. Degradação do efluente contendo o polímero T 502. (P = 80 W; t = 120 min; [H2O2] = 3 mM; Exp 7: T = 30ºC e ξ = 2; Exp 10: T = 50ºC e ξ = 2). 77
Figura 5.13. Degradação do efluente contendo o polímero T 502. (P = 80W; t = 120 min; [H2O2] = 6 mM; Exp 9: T = 30ºC e ξ = 3,7; Exp 12: T = 50ºC e ξ = 3,7). 78
Figura 5.14. Degradação do efluente contendo o polímero D 806. (P = 80W; t = 120 min; [H2O2] = 1 mM; Exp 7: T = 30ºC e ξ = 0,7; Exp 10: T = 50ºC e ξ = 0,8). 79
Figura 5.15. Degradação do efluente contendo o polímero D 806. (P = 80W; t = 120 min; [H2O2] = 2 mM; Exp 8: T = 30ºC e ξ = 1,4; Exp 11: T = 50ºC e ξ = 1,9). 80
Figura 5.16. Degradação do efluente contendo o polímero D 806. (P = 80W; t = 120 min; [H2O2] = 4 mM; Exp 9: T = 30ºC e ξ = 2,5; Exp 12: T = 50ºC e ξ = 3,1). 81
Figura 5.17. Degradação do efluente contendo o polímero D 505. (P = 250W; t = 120 min; [H2O2] = 90 mM; Exp 5: T = 30ºC e ξ = 2; Exp 7: T = 50ºC e ξ = 1,8). 82
Figura 5.18. Degradação do efluente contendo o polímero D 505. (P = 250W; t = 120 min; [H2O2] = 180 mM; Exp 6: T = 30ºC e ξ = 4; Exp 8: T = 50ºC e ξ = 4). 83

Figura 5.19. Degradação do efluente contendo o polímero T 501 (Exp 12; P = 80W; T = 50º C; [H2O2] = 5 mM; ξ = 2,5)..... 84
Figura 5.20. Degradação do efluente contendo o polímero T 502 (Exp 7; P = 80W; T = 30º C; [H2O2] = 3 mM; ξ = 2)..... 85
Figura 5.21. Degradação do efluente contendo o polímero D 806 (Exp 8; P = 80W; T = 30ºC; [H2O2] = 2 mM; ξ = 1,4)..... 86
Figura 5.22. Degradação do efluente contendo o polímero D505 (Exp 14; P = 80W, T = 30ºC; [H2O2] = 90 mM; ξ = 2,4)..... 87
Figura 5.23. Degradação do efluente contendo o polímero D505 (Exp 5; P = 250W, T = 30º C; [H2O2] = 90 mM; ξ = 2)..... 88
Figura 5.24. Degradação do efluente contendo o polímero T501 (P = 250W; T = 30ºC, t = 60 min; Exp 5: [H2O2] = 2,5mM e ξ = 1,3; Exp 3: [H2O2] = 5mM e ξ = 2,1; Exp 4: [H2O2] = 10 mM;e ξ = 4,7)..... 90
Figura 5.25. Degradação do efluente contendo o polímero T502 (P = 80W; T = 30ºC, t = 120 min; Exp 8: [H2O2] = 1,5mM e ξ = 1; Exp 7: [H2O2] = 3mM e ξ = 2; Exp 9: [H2O2] = 6 mM;e ξ = 3,7)..... 91
Figura 5.26. Degradação do efluente contendo o polímero D806 (P = 80W, T = 30ºC, t = 120 min; Exp 7: [H2O2] = 1mM e ξ = 0,7; Exp 8: [H2O2] = 2mM e ξ = 1,4; Exp 9: [H2O2] = 4mM;e ξ = 2,5)..... 92
Figura 5.27. Degradação do efluente contendo o polímero D505 (P = 125W; T = 30ºC; t = 120 min; Exp 9: [H2O2] = 22,5mM e ξ = 0,5; Exp 10: [H2O2] = 45mM e ξ = 1,4; Exp 11: [H2O2] = 90 mM;e ξ = 2)..... 93
Figura 5.28 a. Degradação do efluente contendo o polímero T501 (T = 30ºC; t = 60 min; [H2O2] = 2,5 mM; Exp 2: P = 400W e ξ = 0,9; Exp 5: P = 250W e ξ = 1,3; Exp 11: P = 80W e ξ = 1,2; Exp 16: P = 125W e ξ = 1,7)..... 96
Figura 5.28 b. Normalização dos dados apresentados na Figura 5.28a..... 96
Figura 5.29 a. Degradação do efluente contendo o polímero T502 (T = 30ºC; t = 60 min; [H2O2] = 1,5 mM; Exp 4: P = 400We ξ = 1,7; Exp 6: P = 250W e ξ = 2,4; Exp 8: P = 80W e ξ = 1; Exp 14: P = 125W e ξ = 1,2)..... 98
Figura 5.29 b Normalização dos dados apresentados na Figura 5.29a..... 98

Figura 5.30 a. Degradação do efluente contendo o polímero D 806 (T = 30ºC; t = 60 min; Exp 4: P = 400W; ξ = 1,3 e [H2O2] = 1 mM; Exp 6: P = 250W; ξ = 1,9 e [H2O2] = 1mM; Exp 8: P = 80W; ξ = 1,4 e [H2O2] = 2mM; Exp 15: P = 125W; ξ = 1,4 e [H2O2] = 2mM). 100
Figura 5.30 b. Normalização dos dados apresentados na Figura 5.30a. 100
Figura 5.31 a. Degradação do efluente contendo o polímero D 505 (T = 30ºC; t = 120 min; [H2O2] = 90 mM; Exp 1: P = 400W e ξ = 2; Exp 5: P = 250W e ξ = 2; Exp 11: P = 125W e ξ = 2; Exp 14: P = 80W e ξ = 2,4)..... 102
Figura 5.31 b. Normalização dos dados apresentados na Figura 5.31a. 102
Figura 5.32.(a) Circuito atual da água de processo e (b) circuito da água de processo com o reuso.104
Figura 5.33. Custo de tratamento por sistema UV/H2O2 versus ΔTOC. 105
Figura 5.34. Configuração final para o reuso de água. 106
Figura 5.35. Degradação do efluente contendo o polímero T 502 (Exp 16; luz solar; T ~ 30ºC; t = 1630 min; [H2O2] = 40 mM; ξ = 54; modo de adição do H2O2 = início). 109
Figura 5.36. Degradação do efluente contendo o polímero T502 (Exp 17; luz ambiente; T ~ 30ºC; t = 1900 min; [H2O2] = 50 mM; ξ =95; modo de adição do H2O2 = tempos pré-determinados: 0, 120, 240, 1680 min). 110
Figura 5.37. Degradação do efluente contendo o polímero T502 (Exp 18; luz solar; T ~ 30ºC; t = 1900 min, [H2O2] = 50 mM; ξ = 95; modo de adição do H2O2 = tempos pré-determinados: 0, 120, 240 e 1680 min). 111
Figura 5.38. Degradação do efluente contendo o polímero T502 (Exp 19; luz solar; T = 20 a 43ºC; t = 1650 min, [H2O2] = 100 mM; ξ = 210; modo de adição do H2O2 = tempos pré-determinados: 0, 120, 240 e 1250 min). 112
Figura 5.39. Degradação do efluente contendo o polímero T502 (Exp 20; luz ambiente; T ~ 30ºC; t = 1730 min, [H2O2] = 100 mM; ξ = 234; modo de adição do H2O2 = tempos pré-determinados: 0, 120, 240 e 1330 min). 113
Figura 5.40. Degradação do efluente contendo o polímero D806 (Exp 19; luz ambiente; T ~ 30ºC; t = 720 min; [H2O2] = 1mM; ξ = 4; modo de adição do H2O2 = início). 114
Figura 5.41. Degradação do efluente contendo o polímero D806 (Exp 20; luz ambiente, becker envolto em papel alumínio nas laterais; T ~ 30ºC; t = 720 min; [H2O2] = 1 mM; ξ = 4; modo de adição do H2O2 = início)..... 115

Figura 5.42. Degradação do efluente contendo o polímero D806 (Exp 21; luz ambiente, Becker totalmente envolto em papel alumínio; T ~ 30ºC; t = 720 min; [H2O2] = 1 mM; ξ = 3; modo de adição do H2O2 = início)..... 115
Figura 5.43. Degradação do efluente contendo o polímero T501 (luz solar; T = 25 a 30ºC; t = 240 min; modo de adição do H2O2 = início; Exp 18: [H2O2] = 5,5mM e ξ = 2,5; Exp 19: [H2O2] = 11mM e ξ = 5; Exp 20: [H2O2] = 2,8mM e ξ = 1,3)..... 116
Figura 5.44. Curva de calibração da rifampicina..... 120
Figura 5.45. Repetição da curva de calibração da rifampicina..... 120
Figura 5.46. Curva de calibração da isoniazida..... 121
Figura 5.47. Repetição da curva de calibração da isoniazida..... 121
Figura 5.48. Teste para observar se há interferência do Ferro nas análises das amostras ([H2O2] = 3 mM; [Fe] = 2 mM; t = 120 min; P = 80W; T = 30ºC)..... 122
Figura 5.49. Degradação da rifampicina utilizando UV/H2O2 (Exp 1 Rif; C0 , Rifa = 500 mg/L; [H2O2] = 3 mM; t = 80 min; P = 80W; T = 30ºC)..... 124
Figura 5.50. Degradação da rifampicina utilizando foto-Fenton (Exp 2 Rif; C0 , Rifa = 250 mg/L; [H2O2] = 1,5 mM; [Fe+2] = 1 mM; t = 105 min P = 80W; T = 30ºC)..... 125
Figura 5.51. Degradação da isoniazida utilizando UV/H2O2 (Exp 1 Iso; C0 , Iso = 500 mg/L; [H2O2] = 3 mM; t = 80 min; P = 80W; T = 30ºC)..... 126
Figura 5.52. Degradação da isoniazida utilizando foto-Fenton (Exp 2 Iso; C0 , Iso = 500 mg/L; [H2O2] = 3 mM; [Fe+2] = 2 mM; t = 80 min; P = 80W; T = 30ºC)..... 127
Figura 5.53 a. Comparação dos 4 experimentos realizados com os fármacos..... 128
Figura 5.53 b. Normalização dos dados apresentados na Figura 5.53a..... 128
Figura 5.54. Curva de calibração da isoniazida a um λ de 254 nm..... 129
Figura 5.55. Curva de calibração da isoniazida a um λ de 269 nm..... 129
Figura 5.56. Degradação da isoniazida utilizando foto-Fenton (Exp 3 Iso; C0 , Iso = 250 mg/L; [H2O2] = 3 mM; [Fe+2] = 2 mM; t = 135 min; P = 80W; T = 30ºC)..... 130
Figura 5.57. Degradação da isoniazida utilizando foto-Fenton (Exp 4 Iso; C0 , Iso = 83 mg/L; [H2O2] = 3 mM; [Fe+2] = 1 mM; t = 120 min; P = 80W; T = 30ºC)..... 131
Figura 5.58. Degradação da isoniazida utilizando foto-Fenton (Exp5 Iso; C0 , Iso = 250 mg/L; [H2O2] = 3 mM; [Fe+2] = 1 mM; t = 120 min; P = 80W; T = 30ºC)..... 132
Figura 5.59. Degradação da isoniazida utilizando foto-Fenton (Exp 6 Iso; C0 , Iso = 250 mg/L; [H2O2] = 3 mM; [Fe+2] = 1 mM; t = 90 min; P = 80W; T = 30ºC)..... 133

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Vantagens e desvantagens dos reatores fotoquímicos. 24
Tabela 2.2. Tipos de Polipropileno produzidos pela Suzano Petroquímica. (www.suzanopetroquimica.com.br/website/home/Produtos/sobreopp.cfm#a1). 29
Tabela 4.1. Variação de carbono orgânico total nas correntes dos efluentes. 47
Tabela 4.2. Parâmetros investigados e a variação dos valores. 50
Tabela 4.3. Parâmetros investigados e a variação dos valores na fotodegradação dos efluentes contendo polímeros utilizando fonte de radiação solar..... 54
Tabela 4.4. Parâmetros investigados na fotodegradação de efluentes contendo fármacos utilizando fonte de radiação artificial e seus respectivos valores. 58
Tabela 5.1. Condições experimentais das degradações dos efluentes contendo o polímero T501.66
Tabela 5.2. Condições experimentais das degradações dos efluentes contendo o polímero T502.66
Tabela 5.3. Condições experimentais das degradações dos efluentes contendo o polímero D806.67
Tabela 5.4. Condições experimentais das degradações dos efluentes contendo o polímero D505.68
Tabela 5.5. Resultado da actinometria realizada nas lâmpadas (Philips) de 80, 125, 250 e 400 W.106
Tabela 5.6. Condições experimentais das degradações dos efluentes sintéticos contendo fármacos. 123

NOMENCLATURA

UV = Ultra-Violeta

POA's = Processos Oxidativos Avançados (AOP, Advanced Oxidative Process)

TOC = Total Organic Carbon (COT = Carbono Orgânico Total)

Θ = Rendimento Quântico

RA = Reações Adversas

ppm = Partes por milhão

mgC/L = miligramas de Carbono por Litro de solução

NUPLAN = Núcleo de Pesquisa em Alimentos e medicamentos

T501 = Código dado a um dos polímeros utilizados na indústria

T502 = Código dado a um dos polímeros utilizados na indústria

D806 = Código dado a um dos polímeros utilizados na indústria

D505 = Código dado a um dos polímeros utilizados na indústria

P = Potência da lâmpada

W = Watts

T = Temperatura

ºC = grau Celsius

t = tempo

[ ] = Concentração molar

mM = milimolar

λ = Comprimento de onda

nm = nanômetros

C_0 = Concentração simples inicial

Rifa = Rifampicina (fármaco)

Iso = Isoniazida (fármaco)

ξ = Valor estequiométrico de peróxido de hidrogênio

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Atualmente há uma grande preocupação com os danos causados ao meio ambiente, mais conhecidos como impactos ambientais, pois estes afetam toda a sociedade. Um dos principais impactos ambientais é o da poluição da água, que se caracteriza pelo lançamento e acúmulo de substâncias químicas ou agentes biológicos nas águas dos mares, dos rios, e em outros mananciais de água, superficiais ou subterrâneos, desde que afetem diretamente as características naturais das águas e as formas de vida nelas existentes, ou que venham a lhes causar efeitos negativos.

Uma das causas da poluição das águas é a liberação do esgoto industrial nos mananciais de água. Os impactos causados por este esgoto são variados, em função da diversidade da sua composição. De uma forma geral, no entanto, encontramos alterações nas características da água (cor, odor, turbidez, temperatura, pH) capazes de provocar danos às espécies que nela vivem. Além disso, os esgotos industriais apresentam dificuldades adicionais no tratamento devido aos produtos químicos, dentre eles metais pesados e compostos orgânicos, presentes na sua composição.

Devido à água ser o insumo básico de todos os processos industriais, a racionalização dos recursos hídricos tem sido uma das metas relevantes das indústrias, como a petroquímica e a farmacêutica. 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. Além disso, temos o problema da escassez de água, que aumenta a cada dia no mundo inteiro. No Brasil, em especial na região Nordeste, este problema é alarmante. A recuperação de águas provenientes de processos industriais se mostra como uma alternativa potencialmente necessária para se manter uma utilização racional deste valioso recurso (Rossetti, Albizzati, Alfano, 2002; Oliveiros et al., 1997 b).

O reuso de água passou a ser mais utilizado na década de 80, quando as águas de abastecimento foram se tornando cada vez mais caras, onerando o produto final quando usada no processo de fabricação. Como o preço do produto, ao lado de sua qualidade, é fator determinante para o sucesso de uma empresa, a indústria passou a buscar, dentro de suas próprias plantas, a

solução para o problema, tentando reaproveitar ao máximo seus próprios efluentes. Além do desperdício de água, há também o seu transporte, aumentando assim os gastos de uma empresa.

Dessa forma, uma gama de processos foi desenvolvida para o reuso da água industrial, como: troca iônica, membrana (micro, ultra, nanofiltração e osmose reversa), combinada com processos físico-químicos (adsorção em carvão ativado), processos elétricos (eletrodiálise, eletrodeionização) e processos oxidativos avançados (POA's) (Durham, Bourbigot, Pankratz, 2001; Souilah et al., 2004; Bes-Piá et al., 2003; Marcucci e Tognotti, 2002; Madwar e Tarazi, 2003; Into; Jonsson; Lengden, 2004; Sonune e Ghate, 2004). Entretanto, na literatura, encontram-se poucas referências sobre a aplicação dos POA's para reuso de água (Crittenden et al., 1999).

Os processos oxidativos avançados se mostram capazes de degradar compostos orgânicos refratários e recalcitrantes, resultando numa substancial redução da demanda química de oxigênio (DQO), do carbono orgânico total (TOC) e da toxicidade (Ince, 1999). Esses processos ocorrem através da ação dos radicais hidroxila, degradando assim os resíduos orgânicos.

Por este motivo, os processos oxidativos avançados têm sido bastante estudados para promover o pré-tratamento de efluentes com alto grau de toxicidade. Um dos processos é o foto-Fenton, que faz uso do radical hidroxila e é acelerado pela luz Ultra-violeta (UV) e visível. Este processo é especialmente aplicado a sistemas aquosos, e em alguns casos tem se mostrado capaz de mineralizar toda a matéria orgânica presente no meio, resultando em gás carbônico e água (Legrini, Oliveiros, Braun, 1993).

Um outro processo oxidativo avançado é o UV/H_2O_2, que produz o radical hidroxila, degradando a matéria orgânica, sem a necessidade de separar nenhum resíduo sólido após a reação. Por isso, acredita-se que este seja um processo promissor para o tratamento e o reuso de efluentes aquosos.

Como exemplos de fontes poluidoras dos efluentes, destacam-se os polímeros de cadeias longas, tais como o polipropileno, e fármacos, como a isoniazida. Estes não são degradados por processos microbiológicos, visto que apresentam alta toxicidade e os microorganismos não conseguem consumi-los, pois estes poluentes não servem como substrato para o desenvolvimento dos mesmos.

A construção deste trabalho de tese teve o apoio da indústria Suzano Petroquímica (antiga Polibrasil) que cedeu amostras de efluentes contendo polipropileno. Essa empresa, distribuída em três unidades industriais, localizadas em Mauá (SP), Duque de Caxias (RJ) e Camaçari (BA), tem como foco estratégico a produção de polietilenos e principalmente polipropileno, possuindo

capacidade para produção de 685 mil toneladas/ano de polipropileno. Desse modo, a Suzano Petroquímica é líder latino-americano na produção de resinas de polipropileno e o segundo maior produtor de resinas termoplásticas do Brasil.

Houve igualmente apoio do Núcleo de Pesquisa em Alimentos e Medicamentos (NUPLAN), situado no campus universitário da UFRN, que se dedica à produção de fármacos. O NUPLAN cedeu as amostras de rifampicina e isoniazida frequentemente presentes em seus efluentes.

O objetivo desta tese consiste em estudar a degradação de efluentes aquosos contendo polímeros (polipropileno) e fármacos (isoniazida), oriundos das indústrias petroquímica e farmacêutica, respectivamente, visando o seu reuso nas próprias empresas. Para isso, dentre os POA's, o UV/H_2O_2 foi escolhido para degradar os efluentes da indústria petroquímica, porque possibilita a construção de reatores simples, não necessitando de unidades de separação após o tratamento.

Para degradar os efluentes da indústria farmacêutica os POA's escolhidos foram o UV/H_2O_2, pelo motivo já citado, e o foto-Fenton porque é considerado como a alternativa mais promissora quanto à aplicação industrial no tratamento de efluentes.

Este estudo foi desenvolvido em parceria com o Departamento de Engenharia Química (DEQ), da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), e do Laboratório de Simulação e Controle de Processos (LSCP), da Escola Politécnica (EP), da Universidade de São Paulo (USP), através do Programa de Cooperação Acadêmica da CAPES, chamado PROCAD, entre as pós-graduações destas Instituições.

Esta tese está subdividida em 6 capítulos. No capítulo 1 é apresentada uma introdução geral sobre o assunto desenvolvido e os objetivos desse trabalho.

Os aspectos teóricos relacionados aos processos oxidativos avançados, aos reatores, aos polímeros e aos fármacos estão mostrados no capítulo 2.

No capítulo 3 encontra-se o estado da arte, relacionando trabalhos relevantes aos assuntos citados nesta tese.

A metodologia experimental utilizada para a realização deste trabalho está descrita no capítulo 4.

No capítulo 5 está apresentada a discussão acerca dos resultados obtidos durante a execução desta tese.

Finalmente, no capítulo 6 estão mostradas as conclusões obtidas a partir de observações vistas no decorrer deste trabalho.

Nos apêndices 1 e 2 encontram-se os resultados de todos os experimentos realizados neste trabalho e nos apêndices 3 a 5 estão os trabalhos publicados durante a realização desta tese.

Capítulo 2

Aspectos teóricos

2. Aspectos teóricos

O globo terrestre é coberto por 70% de água, mas somente uma pequena porcentagem dessa água pode ser aproveitada pelo homem na irrigação, no consumo humano, entre outros. 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), o Brasil possui 8% da reserva mundial de água doce e desse total, 80% encontra-se na Região Amazônica, e os restantes 20% concentram-se nas regiões onde vivem 95% da população brasileira.

A principal ferramenta para suprir a maioria das necessidades básicas do homem é a água. A indústria utiliza grandes volumes de água para conseguir alcançar a demanda de produção necessária. Uma vez utilizada, dificilmente a água pode ser reutilizada sem algum tipo de tratamento prévio, porém este tratamento tem um custo que é repassado ao preço do produto final. Com o intuito de minimizar os custos de abastecimento de água, as indústrias começaram, a partir da década de 80, a investir em uma alternativa bastante promissora: o reuso de água, através do tratamento de seus efluentes na própria planta.

O sucesso da qualidade da água para ser utilizada como reuso depende do tipo de tratamento utilizado, e atualmente alguns dos processos mais utilizados e eficientes para tratarem efluentes contendo poluentes com carga orgânica são os Processos Oxidativos Avançados (POA's).

2.1. Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os processos de oxidação avançados (POA's) consistem na produção de intermediários altamente reativos, principalmente o radical hidroxila ($^{\bullet}OH$) (Bigda, 1995), capazes de oxidar a maioria das moléculas orgânicas (Alfano et al., 2000; Andreozzi et al., 1999; Legrini, Oliveiros, Braun, 1993).

O radical hidroxila é o principal oxidante dos POA's porque apresenta um alto potencial padrão de redução (Legrini, Oliveiros, Braun, 1993). Contudo, o valor deste potencial padrão de redução varia dependendo do tipo da solução, pois apresenta o valor 2,7 V se o meio for ácido e

1,8 V se o meio for neutro (Buxton et al., 1988). Existem processos, tais como o foto-Fenton, que a produção de radicais hidroxila só é possível em pH ácido.

Dentre os principais POA's destacam-se: UV/H_2O_2, Fenton, foto-Fenton, UV/O_3, UV/TiO_2, entre outros. As principais espécies consideradas agentes oxidantes são: O_3 e H_2O_2 (Legrini, Oliveiros, Braun, 1993) e a reação dessas espécies com compostos orgânicos, em presença de irradiação UV, implica na geração, e conseqüente reação, de radicais hidroxila ($^{\bullet}OH$).

Para a realização de um processo oxidativo avançado, é necessário que ocorram duas reações: primeiro tem que haver a formação do agente oxidante (radical $^{\bullet}OH$) e, posteriormente, a degradação do poluente orgânico, transformando-se em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O).

Entretanto, estas são, na verdade, reações esperadas, podendo ocorrer a formação de intermediários, que podem ser $HO_2^{\bullet}$, $O_2^{\bullet-}$ como formadores de agentes oxidantes, e outros produtos que não dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), como por exemplo ácidos orgânicos, como resultado da degradação dos poluentes orgânicos.

Os processos foto-Fenton e UV/H_2O_2 são utilizados em tratamentos de efluentes industriais, e ambos os processos utilizam H_2O_2 como agente oxidante. De modo geral, esse H_2O_2 pode ser adicionado no sistema de fotodegradação de três formas: todo no início do experimento, em porções que são acrescidas de tempos em tempos ou ainda de forma contínua através de uma bomba peristáltica.

2.1.1. Foto-Fenton

O processo foto-Fenton é especialmente aplicado no tratamento de resíduos em sistemas aquosos contendo substâncias altamente tóxicas ou de difícil degradação (Pignatello, 1992) e em alguns casos tem se mostrado capaz de oxidar toda a matéria orgânica presente no meio, resultando em gás carbônico e água.

A reação foto-Fenton apresenta uma alternativa quanto ao uso da luz solar, visto que a luz incidente do sol pode ser utilizada como um acelerador do processo, evitando o gasto energético de acionamento e manutenção de uma lâmpada UV (Legrini, Oliveiros, Braun, 1993). O uso da radiação solar é indicado em locais cuja insolação total anual seja igual ou maior que 1700 $KWhm^{-2}$ (Teixeira, Guardani, Nascimento, 2003). Este processo alternativo, juntamente com um

outro tipo de tratamento, como por exemplo, o bioquímico (Rossetti, Albizzati, Alfano, 2002), pode tornar viável, técnica e economicamente, o processo de tratamento de efluentes industriais.

O processo foto-Fenton pode ser representado basicamente pelas Equações (1) a (3):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-} \quad (1)$$

Esta reação mostrada na Equação (1) é rápida e independe da quantidade de fótons absorvida pelo meio, diferentemente do que ocorre geralmente com processos fotoquímicos, fotocatalíticos e induzidos pela luz. Esta característica favorece a aplicação da reação em sistemas com grandes volumes, uma vez que a eficiência do processo de absorção de radiação luminosa não é determinante.

Na catálise de Fenton convencional, o íon ferro (III) produzido pela reação (1) é novamente reduzido, como na reação esquematizada na Equação (2)

$$Fe^{3+} + H_2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_3O^{+} + HO_2^{\bullet} \quad (2)$$

No entanto, a reação 2 é relativamente lenta, e acaba sendo o passo determinante da taxa global de reação (pois esta depende da concentração de Fe^{2+}).

A redução fotoquímica de Fe^{3+}, na forma de complexos de hidróxidos, é mostrada na reação representada na Equação (3).

$$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} \quad (3)$$

Esta reação fotoquímica contribui para o aumento da concentração de íons Fe^{2+} em solução e, dessa forma, provoca aumento significativo da taxa de decomposição oxidativa, devido à formação de $^{\bullet}OH$ adicionais.

2.1.2. UV/Peróxido (UV/H_2O_2)

O sistema UV/H_2O_2 tem se mostrado eficiente na degradação de diversos poluentes presentes em água, tais como: benzeno, cloroetano, pesticidas e acetonas (Clarke e Knowles, 1982, Glaze, Kang, Chapin, 1987).

A fotólise do peróxido de hidrogênio é capaz de gerar radicais hidroxila que podem ser seqüestrados pelos compostos orgânicos para oxidá-los, recombinar com outras espécies de radicais hidroxila formando peróxido de hidrogênio ou iniciar uma reação de degradação em cadeia, conforme mostrado nas Equações de 4 a 7 (Chang e Young, 2000):

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH \quad (4)$$

$${}^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \quad (5)$$

$$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + {}^{\bullet}OH \quad (6)$$

$$2\ HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (7)$$

Como o peróxido de hidrogênio é fotoreativo em uma faixa de comprimento de onda entre 185-300 nm, comprimentos de onda ultravioleta de baixa energia (200-280 nm) resultam em maiores rendimentos de geração de radical hidroxila.

O sistema UV/H_2O_2 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, Lay, Kang, 1995). Compostos inorgânicos presentes em solução podem precipitar, impregnando a camisa da lâmpada e afetando a quantidade de radiação disponível para o tratamento.

As principais reações que ocorrem entre os radicais hidroxila e os compostos orgânicos em solução são descritas nas Equações 8 a 10 (Braun e Oliveiros, 1997):

$$^{\bullet}OH + RH \rightarrow H_2O + R^{\bullet} \quad \text{(abstração de hidrogênio)} \qquad (8)$$

$$^{\bullet}OH + X_2C{=}CX_2 \rightarrow X_2C(OH)\text{-}C^{\bullet}X_2 \quad \text{(adição)} \qquad (9)$$

$$^{\bullet}OH + RX \rightarrow HO^{-} + XR^{+\bullet} \quad \text{(transferência de elétron)} \qquad (10)$$

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 (CO_2 e H_2O).

2.2. Métodos de análise

2.2.1. Carbono Orgânico Total – COT (ou do inglês, TOC: Total Organic Carbon).

O TOC (Total Organic Carbon) é um dos métodos de análise mais utilizados para a medição da quantidade de carbono orgânico total em amostras contendo efluentes líquidos.

A análise de TOC consiste na verificação da quantidade de carbono orgânico total, através da diferença entre carbono total (CT) da amostra e carbono inorgânico (CI). Para a determinação de carbono total, a amostra injetada é carreada para um tubo de combustão a 680ºC contendo platina suportada em alumina e sofre oxidação catalítica. As concentrações de CT e CI são obtidas por interpolação utilizando curvas analíticas (área do pico x concentração) feitas previamente por injeção de padrões.

A linearidade é avaliada pela capacidade do sistema em obter resultados proporcionais à concentração dos padrões de CT e CI em uma determinada faixa de aplicação. As curvas analíticas são feitas com soluções padrão de CT e CI.

2.2.2. Espectrofotometria de absorção molecular

A espectrofotometria é a medida da intensidade de absorção em uma região particular do espectro, e é amplamente utilizada no monitoramento da concentração. Ela é especialmente útil

quando uma substância da mistura reacional tem uma absorção característica forte em uma região do espectro.

A intensidade com a qual a radiação é absorvida depende da natureza das espécies absorventes (c), da freqüência v da radiação, da concentração molar [c] da espécie na amostra e do comprimento da trajetória, l percorrida pela radiação através da amostra. Descobriu-se experimentalmente que a transmitância, T, é a proporção da intensidade da radiação emergente, P, em relação à intensidade da radiação incidente, P_0, e é dada pela lei de Lambert-Beer:

$$T = P/P_0 = 10^{-\varepsilon l[c]} \text{ ou } T = P/P_0 = 10^{-A}; A = -\log(T) \quad (11)$$

Onde: A é a absorbância e ε é uma constante característica do soluto (absortividade ou coeficiente de extinção ou absorção molar), que depende da freqüência (v) da radiação incidente.

A lei de Lambert-Beer é empírica, mas pode ser compreendida admitindo-se que a intensidade da absorção é proporcional à intensidade da radiação dentro da amostra.

Como a absorbância $A = \varepsilon l[c]$ é proporcional à concentração, o espectrofotômetro torna-se um medidor de concentração seletivo para a molécula que tem um pico de absorção no comprimento de onda sob estudo.

A transmitância (T) pode ser vista na Figura 2.1

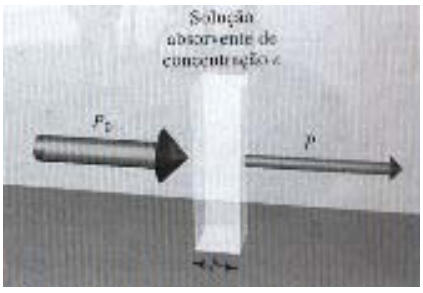

Figura 2.1. Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente.

Fonte: Skoog, et al. (2006).

2.3. Reatores

Reator, como o nome sugere, é o equipamento no qual se realizam as reações químicas. Existem vários tipos e tamanhos de reatores, variando conforme a finalidade do uso. No caso da indústria, são necessários reatores maiores, ou seja, em larga escala. Entretanto, no caso de novas técnicas como, por exemplo, os processos oxidativos avançados, é necessário que seja feito um estudo de pesquisa em uma menor escala, a chamada escala de laboratório, para que sejam realizados experimentos até que se chegue às melhores condições de funcionamento. Esse procedimento é mais conhecido como otimização de processo.

2.3.1. Reatores fotoquímicos

Uma reação fotoquímica ocorre quando se insere uma fonte de luz em um reator químico convencional contendo uma mistura de reagentes. Este reator é bem simples e chama-se reator fotoquímico de imersão, conforme demonstra a Figura 2.2 (Braun, Maurette, Oliveros, 1991).

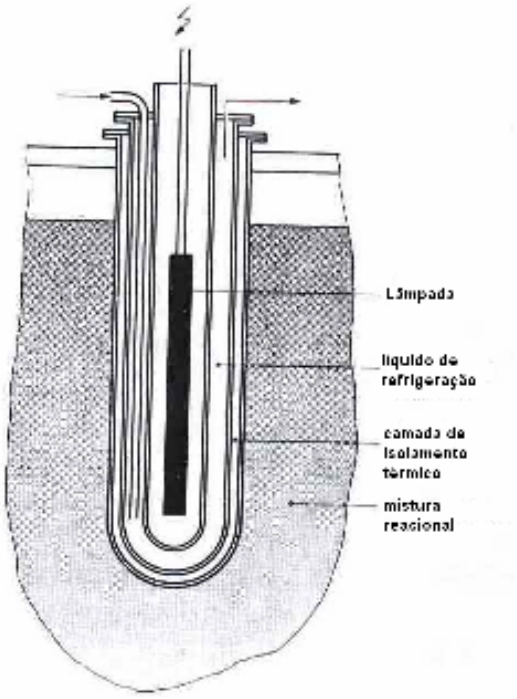

Figura 2.2. Esquema de um reator fotoquímico de imersão.

Fonte: Braun, Maurette, Oliveros (1991).

Este tipo de reator apresenta várias desvantagens, porque não leva em consideração alguns fatores que influenciam na fotoquímica, tais como: a emissão radiante da fonte de luz, a absorbância do meio reacional, ou o tempo de vida dos estados excitados eletronicamente.

Uma outra desvantagem de se trabalhar com reator de imersão encontra-se na hora de redimensioná-lo para uma maior escala, pois há uma certa dificuldade de se reproduzir os resultados obtidos em uma escala menor, ou seja, escala de laboratório.

Além dos problemas já citados, pode ainda haver formação de depósitos sólidos na parede do reator, diminuindo a taxa de irradiação na mistura reacional. Nesse caso, é necessária uma limpeza periódica do reator e uma conseqüente parada programada operacional.

De modo geral, este tipo de reator de imersão é utilizado somente para algumas aplicações industriais muito específicas e para experimentos em laboratórios. Portanto tem sido necessário novas pesquisas nesse ramo da fotoquímica para que esse tipo de reator não seja visto como um obstáculo para produção em larga escala.

2.3.1.1. Seleção da fonte de luz

A seleção da fonte de luz é determinada através de dois fatores principais: a potência da lâmpada e a distribuição espectral. A distribuição espectral deve ser compatível com a absorção e com a ação espectral do reagente. A escolha pode ser menos restritiva se foram utilizados filtros ou soluções filtrantes para limitar os domínios da radiação, e assim conseguir alcançar uma maior seletividade e excitação. A potência é determinada em função da velocidade de produção desejada (Braun, Maurette, Oliveros, 1991).

2.3.2. Reatores fotoquímicos irradiados com um feixe de luz

2.3.2.1. Fotoreator de placas paralelas

Este tipo de reator tem geralmente um formato cilíndrico, e é irradiado por um feixe de raios paralelos a seu eixo, de acordo com a Figura 2.3 (Braun, Maurette, Oliveros, 1991).

A combinação da luz emitida da fonte na direção do reator e a luz que retorna do refletor na mesma direção determinam a potência radiante total do feixe de luz, dependendo da eficiência do refletor.

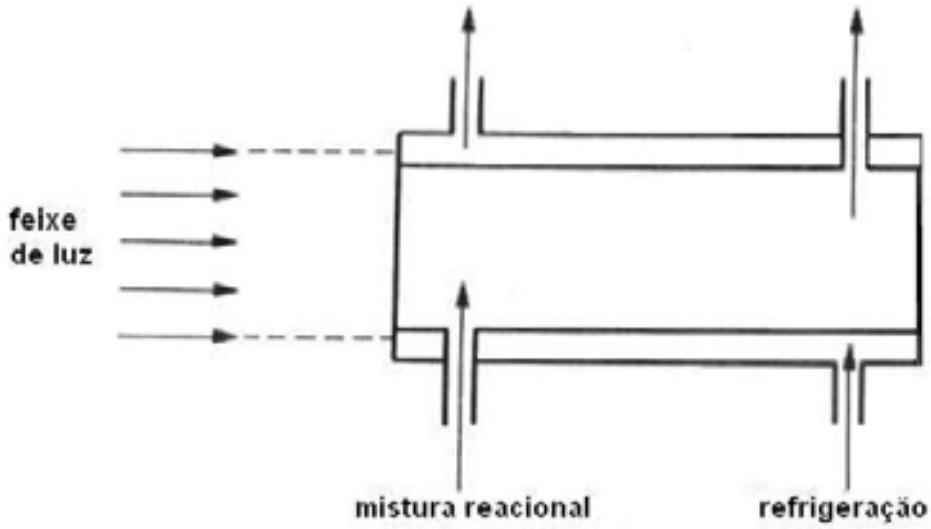

Figura 2.3. Esquema de placas paralelas (reator fotoquímico cilíndrico).
Fonte: Braun, Maurette, Oliveros (1991).

2.3.2.2. Reatores Fotoquímicos com jatos de injeção

Um reator fotoquímico com jatos de injeção é um reator tubular relativamente pequeno, na qual um sistema de jatos diretos alimenta a mistura reacional contra a face irradiada de um lado do reator (Figura 2.4). Desta maneira a formação de depósitos é prevenida pela forte turbulência criada na vizinhança da superfície irradiada (Braun, Maurette, Oliveros, 1991).

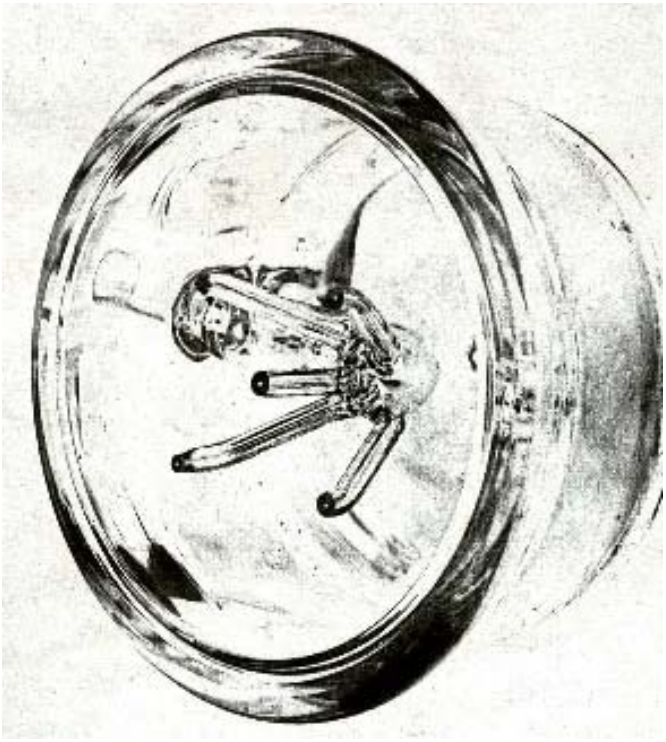

Figura 2.4. Ilustração de reator fotoquímico com jato de injeção.
Fonte: Braun, Maurette, Oliveros (1991).

2.3.2.3. Reatores irradiados por um feixe de laser

Um feixe de laser pode ser utilizado em um fotoreator tubular (Figura 2.5). Um exemplo da utilização de um feixe de laser pode ser citado na reação da fotocloração do gás propano. Nesse caso, a irradiação é feita com um laser de íon argônio. O diâmetro do feixe é de 0,32 cm, e a irradiância fotônica máxima é 0,38 Einsteins $s^{-1}.m^{-2}$ (Braun, Maurette, Oliveros, 1991).

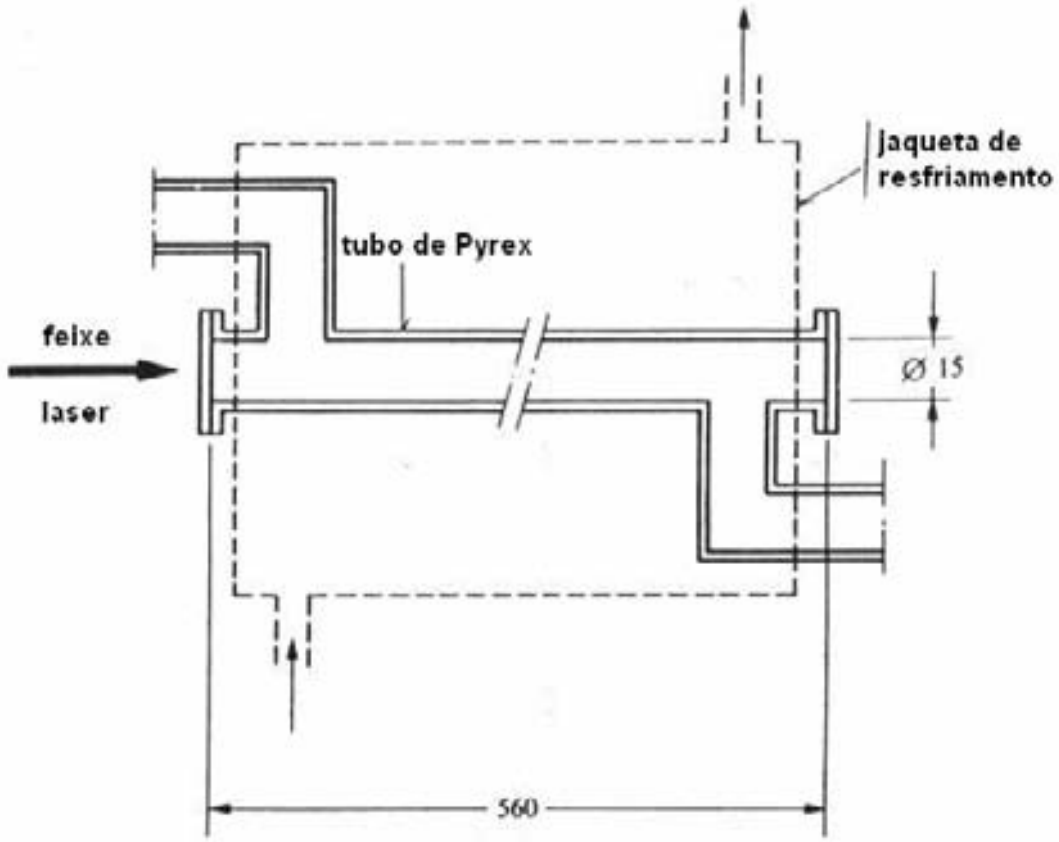

Figura 2.5. Esquema de fotoreator tubular irradiado por um feixe de laser (dimensões em mm). Fonte: Braun, Maurette, Oliveros (1991).

2.3.2.4. Reator fotoquímico tubular de filme descendente

Reatores tubulares, irradiados por um feixe de luz, são bastante utilizados em reações que requerem a excitação de um gás (como por exemplo, cloro ou bromo). Os reatores de filme descendente (Figura 2.6) são usados com sucesso na produção de radicais livres utilizando as moléculas da fase gasosa através de uma reação fotoquímica. Uma vez formados os radicais, estes iniciam uma reação em cadeia com os componentes da fase líquida (tais como hidrocarbonetos).

Este reator pode ser usado, em indústrias para uma reação de fotocloração, por exemplo, porque este tipo de sistema permite um controle regular da cinética de reação e uma seletividade de excitação melhor do que em uma reação realizada puramente na fase líquida. (Braun, Maurette, Oliveros, 1991).

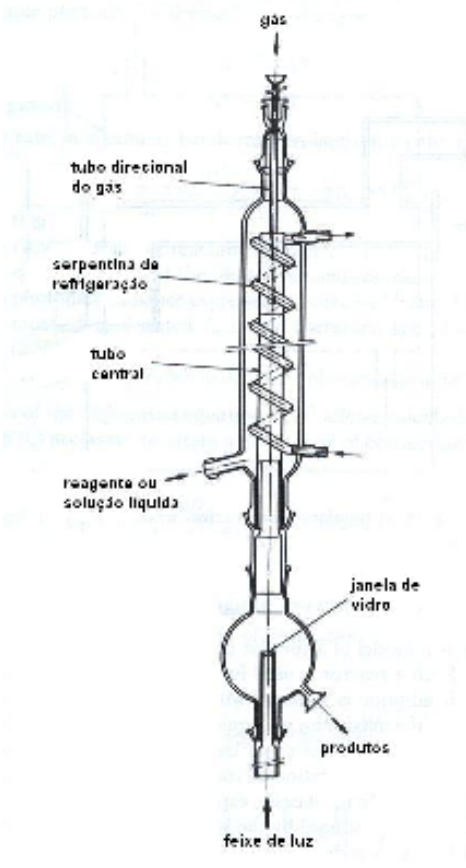

Figura 2.6. Reator fotoquímico tubular de filme descendente, para reações com excitação de gás. Fonte: Braun, Maurette, Oliveros (1991).

2.3.2.5. Reator fotoquímico com faces paralelas e dois compartimentos

Este é um outro reator (Figura 2.7) proposto para melhorar as reações fotoquímicas, no caso da formação de radicais. O interior do reator é dividido em dois compartimentos separados por uma grade de teflon. O reagente gasoso é introduzido no primeiro compartimento e o líquido no segundo. A pressão do gás deve ser suficiente para evitar que o líquido atravesse a grade. Dessa forma, os radicais produzidos no primeiro compartimento passam através da grade e reagem com o líquido no compartimento vizinho. (Braun, Maurette, Oliveros, 1991).

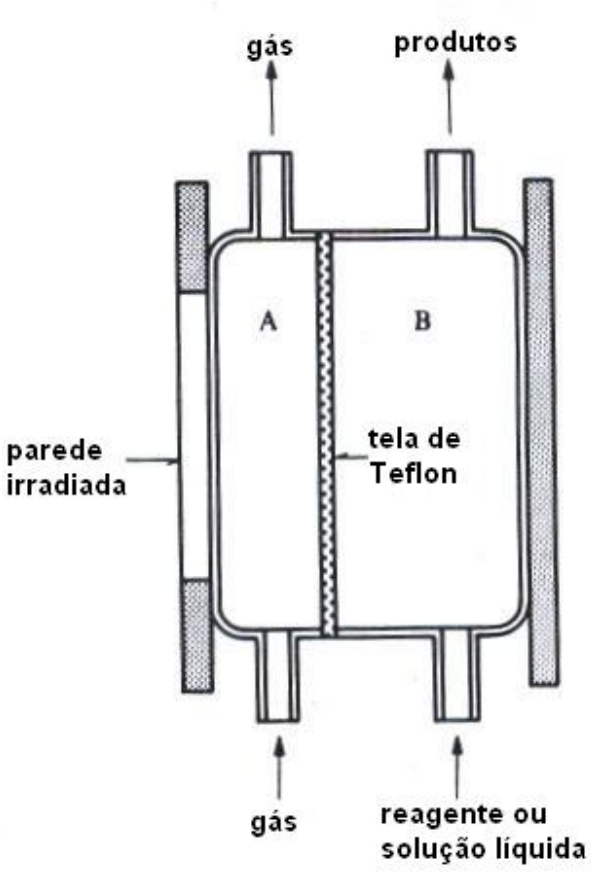

Figura 2.7. Reator fotoquímico com faces paralelas e dois compartimentos.
Fonte: Braun, Maurette, Oliveros (1991).

2.3.3. Reatores fotoquímicos com irradiação em todas as direções

2.3.3.1. Reatores fotoquímicos retangulares

Um reator fotoquímico retangular é formado por duas faces largas paralelas. Uma das faces é irradiada com uma fonte de luz tubular colocada no ponto focal do refletor parabólico.

A Figura 2.8 mostra um reator de faces paralelas irradiado com uma fonte de luz tubular, além de possuir um refletor parabólico.

Uma aplicação deste reator pode ser vista, por exemplo, em processos de polimerização de componentes sólidos (pó) ou viscosos. (Braun, Maurette, Oliveros, 1991).

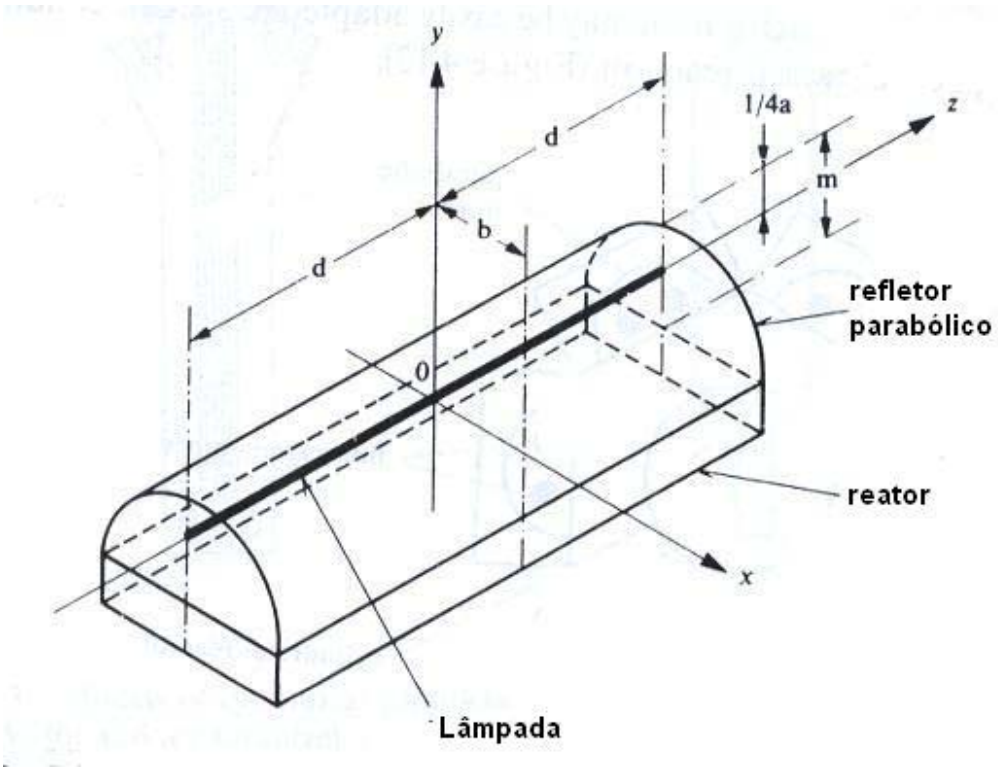

Figura 2.8. Esquema de um reator fotoquímico retangular equipado com um refletor parabólico. Fonte: Braun, Maurette, Oliveros (1991).

2.3.3.2. Reatores fotoquímicos cilíndricos com campo de radiação coaxial

Este reator consiste de um tubo cilíndrico com paredes transparentes, tendo uma ou várias fontes de luz localizadas na parte exterior do tubo, e um refletor é colocado próximo ao conjunto de lâmpadas para assegurar a homogeneidade do campo de luz.

Existem vários modelos deste tipo de reator, tais como: Rayonet, refletor elíptico, cilíndrico de filme descendente e cilíndrico com várias fontes de luz tubular. O que muda basicamente em relação a estes quatro modelos é o número de fontes de irradiação, que podem variar de 1 a 16 aproximadamente, utilizadas no reator.

O reator fotoquímico cilíndrico com campo de radiação coaxial mais simples é o tipo Rayonet (Figura 2.9). Este reator é colocado no centro do campo de radiação cercado por um conjunto de 2 a 16 lâmpadas, equipado com refletores apropriados. (Braun, Maurette, Oliveros, 1991).

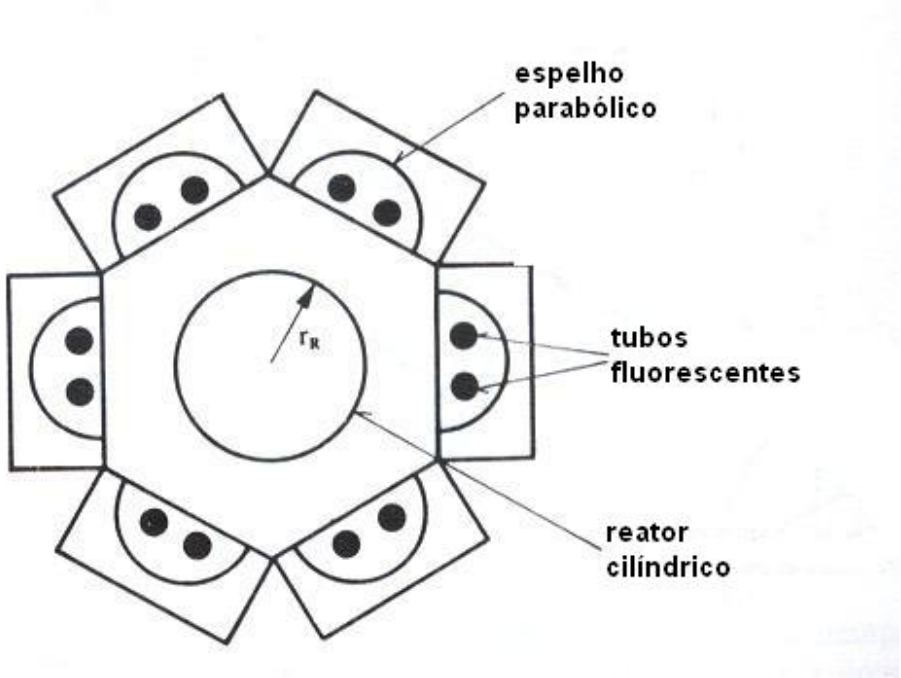

Figura 2.9. Reator fotoquímico tipo Rayonet (vista superior).

Fonte: Braun, Maurette, Oliveros (1991).

2.3.3.3. Reatores fotoquímicos anulares

No caso de reatores fotoquímicos anulares, a fonte de luz é colocada no eixo central do reator, composto por dois tubos cilíndricos coaxiais.

Estes reatores são bastante utilizados para realizar reações em cadeia, tais como fotoclorações e polimerizações iniciadas fotoquimicamente.

A freqüência do uso de refletores em reatores anulares é pequena, pois a potência radiante adicional (10-15%) absorvida não justifica a instalação e o custo com manutenção de um refletor, exceto nos casos em que a reação fotoquímica tem um baixo rendimento quântico e é utilizada solução diluída (Braun, Maurette, Oliveros, 1991).

O modelo fotoquímico anular mais simples é o de imersão, onde se introduz uma fonte de radiação em um reator convencional. Além desse, temos outros modelos, tais como: fluxo contínuo, bolha e filme líquido. O que diferencia esses quatro tipos de reatores anulares é basicamente o tamanho, a geometria e o modo de introduzir o efluente no reator.

São três os modelos de reatores fotoquímicos de imersão mais utilizados e estão ilustrados na Figura 2.10 (Braun, Maurette, Oliveros, 1991).

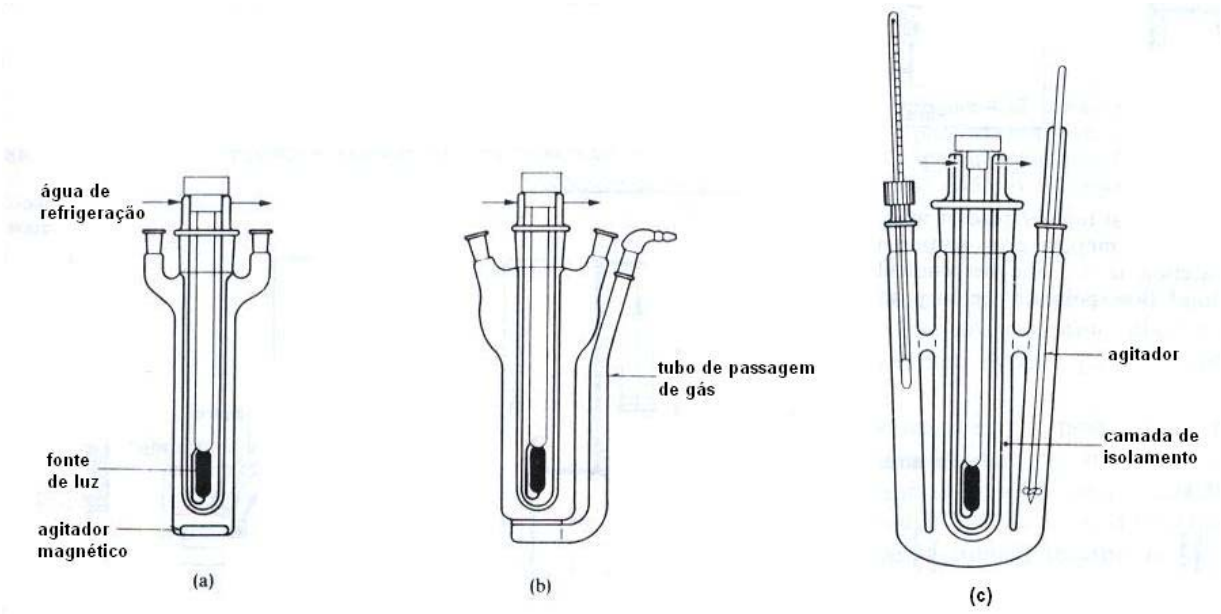

Figura 2.10. Modelos de reatores fotoquímicos de imersão. (a) básico; (b) com introdução de gás; (c) para reações a baixas temperaturas.

Fonte: Braun, Maurette, Oliveros (1991).

2.3.4. Reator Solar

A radiação solar é uma fonte de fótons alternativa para alguns processos oxidativos avançados, pois é uma fonte de energia com um custo menor que o de uma lâmpada UV.

A superfície da terra recebe dois tipos de radiação solar: a direta e a difusa (Duffie e Beckman, 1991). A radiação direta alcança a superfície da terra sem ser dispersa ou absorvida na atmosfera. A difusa se refere à radiação dispersa. A soma desses dois tipos de radiação é conhecida como radiação solar total.

Pesquisas estão sendo desenvolvidas no intuito de compreender a influência de vários fatores inter relacionados, tais como: altitude, latitude, topografia, características geográficas, clima e condições atmosféricas. (Nascimento et al., 2007).

O mais simples reator solar existente é o reator parabólico tubular ou "parabolic trough reactor" (PTR), no qual coletores parabólicos concentram raios diretos nos tubos transparentes, contendo efluentes (Malato et al., 2002).

As Figuras 2.11 e 2.12 ilustram o fotoreator solar do tipo parabólico tubular.

Figura 2.11. Foto do reator parabólico tubular ou "parabolic trough reactor" (PTR).

Fonte: Nascimento et al. (2007).

Figura 2.12. Esquema do reator parabólico tubular ou "parabolic trough reactor" (PTR).

As vantagens e desvantagens dos reatores fotoquímicos utilizando luz artificial (lâmpada de vapor de mercúrio UV) e solar estão mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Vantagens e desvantagens dos reatores fotoquímicos.

Tipo de reator	Vantagens	Desvantagens
Reator com luz artificial (tipo lâmpada)	• Alta eficiência dos processos foto-Fenton e UV/H_2O_2 devido à constância de radiação UV; • possibilidade de controle de temperatura; • maior rendimento no processo de degradação	• Alto custo de energia elétrica para funcionamento da lâmpada UV; • custo da lâmpada UV e da fonte; • possível risco à saúde, devido à utilização da lâmpada UV.
Reator solar	• Baixo custo; • fácil operação; • possível aumento de escala	• Rendimento menor no processo de degradação; • inviável em dia nublado ou chuvoso; • pouco controle sobre o processo

2.3.5. Rendimento Quântico (Φ)

O rendimento quântico é definido como sendo a razão entre o número de moléculas que sofrem o processo e o número de fótons absorvidos.

Em um dado comprimento de onda específico, o rendimento quântico é calculado pela Equação (12):

$$\Phi = \frac{número\ de\ moléculas\ que\ sofrem\ o\ processo\ (\Delta n)}{número\ de\ fótons\ absorvidos\ (N_{a,\lambda})} \tag{12}$$

Este rendimento pode ser calculado através do fluxo de fótons incidentes em um determinado comprimento de onda, ou seja, a taxa de penetração dos fótons dentro da solução após terem passado através da parede do reator. Esta determinação é possível devido à substituição da mistura reacional por uma solução actinométrica tendo as mesmas características de absorção no domínio espectral de irradiação.

2.3.6. Actinometria

A actinometria química é um método simples de medição da intensidade de radiação luminosa incidente sobre o reator fotoquímico. O método permite determinar a taxa de incidência de fótons em um sistema de geometria específica e domínio espectral da radiação bem definido. A medida desta intensidade é fácil de ser feita quando a radiação incidente tem somente um comprimento de onda (Braun, Maurette, Oliveros, 1991).

A intensidade de radiação nos reatores fotoquímicos depende da potência da fonte luminosa (ou radiante), do material de construção do reator e de sua geometria. A medida da intensidade de radiação em diferentes zonas do reator pode ser feita com o auxílio de radiômetros e é necessária para a estimativa do rendimento quântico da reação fotoquímica.

No caso da irradiação monocromática, pode-se calcular o fluxo de fótons incidentes através de uma relação matemática levando em consideração que a absorção dos fótons pela solução actinométrica é total.

Quando a irradiação for policromática, uma relação similar permite o cálculo do fluxo de fótons policromáticos, levando em consideração que o rendimento quântico da reação

fotoquímica do actinômetro pode ser considerado constante através do domínio espectral de irradiação.

Outra forma de determinar a intensidade média de radiação no interior do reator fotoquímico é feita através da utilização de substâncias actinométricas, cujo rendimento quântico, para o comprimento de onda de interesse, é conhecido. A partir da quantidade de reagente consumido ou do produto formado, durante o tempo de irradiação, é possível calcular a intensidade média de radiação. A determinação dos rendimentos quânticos padrões normalmente é feita para a luz monocromática em experimentos controlados em laboratório.

Entretanto, em experimentos de fotodegradação utilizam-se lâmpadas policromáticas (normalmente emitindo entre 200-600 nm).

Desta maneira a actinometria pode ser realizada em lâmpadas policromáticas com o objetivo de determinar o fluxo de fótons total dentro desta faixa espectral.

Este procedimento está bem descrito em Braun, Maurette, Oliveros, 1991 e Bossman et al., 1998 e foi utilizado nesse trabalho para a determinação do fluxo de fótons de lâmpadas policromáticas Philips 400, 250, 125 e 80 W.

2.4. Polímeros

Os polímeros são compostos químicos de elevada massa molecular, resultantes de reações químicas chamadas de polimerização.

A polimerização é uma reação em que as moléculas menores (monômeros) se combinam quimicamente para formar moléculas longas, mais ou menos ramificadas com a mesma composição centesimal. Tais moléculas podem formar-se por reação em cadeia ou por meio de reações de poliadição ou policondensação. A polimerização pode ser reversível ou não e pode ser espontânea ou provocada (por calor ou reagentes).

Os polímeros produzem uma infinidade de materiais, desde plásticos, de bastante utilidade no cotidiano de toda humanidade, chegando a fazer parte até mesmo da constituição do corpo dos seres vivos, pois o DNA é um polímero, assim como as proteínas.

Há inúmeras vantagens em se utilizar plásticos, tais como: substituição de materiais de origem vegetal, reduzindo assim a destruição de florestas; por ser leve, o seu transporte economiza combustível; a sua combustão gera mais energia do que a do carvão, entre outras. Por outro lado há desvantagens no crescente uso dos plásticos, e uma das maiores é o resultado de grandes volumes de lixo que se degradam muito lentamente.

Apesar do avanço na reciclagem, esta tem um elevado custo devido principalmente à tributação.

2.4.1. Polipropileno

O polipropileno foi introduzido no Brasil a partir de 1954, e conseqüentemente iniciou sua utilização em processos industriais. A partir daí, os índices de crescimento na produção atingiram níveis tão elevados que hoje, no início do século XXI, é um dos polímeros de maiores vendas e que mostra a maior taxa de crescimento anual no mundo devido às suas propriedades e versatilidade de aplicação e uso.

A fórmula molecular do polipropileno é $(C_3H_6)_x$. É um polímero produzido através do monômero propeno ou propileno, e as suas macromoléculas podem conter milhares de unidades monoméricas. Durante a sua produção é utilizado um catalisador estereoespecífico formando cadeias longas. O termo estereoespecífico do catalisador se refere à característica de controlar a posição do grupo metila na cadeia polimérica de forma ordenada.

O polipropileno é um tipo de resina plástica semicristalina, que pode ser moldada usando apenas aquecimento, ou seja, é um termoplástico. Pertence ao grupo das poliolefinas que inclui os polietilenos e polibutenos, com ampla faixa de propriedades e grande facilidade de processamento. Por isso, possui propriedades muito semelhantes às do Polietileno (PE), mas com ponto de amolecimento mais elevado.

Por ser um produto 100% reciclável, o polipropileno é extremamente versátil e bastante presente no nosso cotidiano em embalagens plásticas, utensílios domésticos, frascaria para as indústrias de cosméticos e de higiene e limpeza, nas indústrias farmacêutica, automotiva e têxtil, entre outros. Estas características têm permitido o crescimento contínuo no consumo mundial deste material.

De acordo com a Suzano Petroquímica, entre as inúmeras propriedades do polipropileno, podem ser destacadas (www.suzanopetroquimica.com.br/website/home/Produtos/sobreopp.cfm#a1):

- A densidade do polipropileno é da ordem de 0,905 g/cm^3, uma das mais baixas entre todos os materiais plásticos disponíveis comercialmente. Isto permite obter peças com baixo peso;
- Apresenta elevada rigidez, superior à da maioria dos plásticos comerciais;
- Boa resistência ao impacto à temperatura ambiente para todos os tipos de polipropileno;
- Excelente transparência por contacto;

- Elevada resistência à fadiga por flexão, tornando-o adequado a aplicações em dobradiças integrais;
- Alta dureza superficial;
- Elevada resistência química, não sendo atacado pela grande maioria de produtos químicos à temperatura ambiente;
- Baixíssima absorção de água;
- Baixa permeabilidade ao vapor de água;
- Baixíssima condutividade elétrica.

Os tipos de polipropileno englobam homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros heterofásicos, com índices de fluidez podendo variar entre 0,06 a 10 g/min (www.suzanopetroquimica.com.br/website/home/Produtos/sobreopp.cfm#a1).

Os homopolímeros são produzidos pela polimerização única do propeno. Apresentam alta isotaticidade e, por conseguinte, elevada cristalinidade, alta rigidez, dureza e resistência ao calor. O termo “isotático” indica que a maioria das unidades de propeno está com a "cabeça" unida à "cauda", formando uma cadeia com todos os grupos metila orientados para o mesmo lado.

Os copolímeros randômicos são obtidos quando se adiciona ao propeno um segundo monômero (normalmente eteno) no reator. Apresentam maior transparência, menor temperatura de fusão e são mais resistentes ao impacto à temperatura ambiente que os homopolímeros.

Os copolímeros heterofásicos (muitas vezes também chamados de copolímeros de impacto ou de bloco) são produzidos em dois reatores em série, onde no primeiro se polimeriza somente o propeno e no segundo uma fase elastomérica composta de propeno e eteno. Por apresentar, então, estas duas fases os copolímeros heterofásicos perdem transparência, porém apresentam elevada resistência ao impacto tanto à temperatura ambiente como a baixas temperaturas.

A escolha do tipo mais adequado à aplicação final deve ser baseada no desempenho requerido no uso final, mais do que do método de processamento aplicado.

A Tabela 2.2 contém uma breve descrição de cada um desses produtos.

Tabela 2.2. Tipos de Polipropileno produzidos pela Suzano Petroquímica. (www.suzanopetroquimica.com.br/website/home/Produtos/sobreopp.cfm#a1).

Tipo de polipropileno	Características
Homopolímeros	Obtidos exclusivamente por meio de polimerização do propeno, possuem excelente brilho e rigidez, sendo extensamente usados na produção de ráfia para sacaria industrial, confecção de móveis plásticos e utilidades domésticas.
Copolímeros Heterofásicos	Incorpora, de forma específica, moléculas de eteno ao polímero. Possuem excelente balanço de rigidez e resistência a impactos, sendo amplamente utilizados na produção de peças automobilísticas, embalagens rígidas e aplicações industriais.
Copolímeros Randômicos	Incorpora, de forma aleatória, moléculas de eteno ao polímero. Possuem excelentes propriedades óticas, como brilho e transparência, e menor temperatura de fusão, com aplicação na fabricação de utensílios domésticos e produtos que exigem alta transparência, como embalagens rígidas e utilidades domésticas de alta transparência e flexíveis para a indústria alimentícia.

A maior parte do polipropileno comercial é do tipo "isotático", por isso, esta estrutura estereorregular favorece o desenvolvimento de regiões cristalinas, que, dependendo das condições de processamento, permite obter uma cristalinidade entre 40 e 70% (www.suzanopetroquimica.com.br/website/home/Produtos/sobreopp.cfm#a1).

O segredo de criar uma forma isotática de polipropileno reside no catalisador usado para dirigir esta reação: o catalisador correto deve alinhar as moléculas para assegurar que elas encontrem a forma certa de se unirem à cadeia. Os catalisadores usados para a polimerização do propeno são geralmente uma mistura de compostos de titânio e alumínio.

Um controle flexível da estrutura molecular durante a polimerização, especificamente da isotaticidade, massa molecular, distribuição da massa molecular e a adição de comonômero durante a copolimerização, permite a uma única unidade de polimerização produzir todos os tipos de polipropileno.

O polipropileno sai do reator na forma de pequenas partículas ou esferas. Elas vão para uma extrusora, onde são adicionados os aditivos, e então granuladas. Esta é a forma que o polipropileno é entregue aos clientes, que o transformarão em artigos finais que vão ao mercado.

Os responsáveis pelo processamento do polipropileno são os produtores de segunda geração, que estão inseridos em um dos setores petroquímicos.

O setor petroquímico é responsável pela transformação de subprodutos do refino do petróleo (principalmente a nafta) e do gás natural (principalmente o etano e o propano) em bens de consumo e bens industriais destinados às mais diversas finalidades. De maneira geral, o setor petroquímico brasileiro divide-se em três gerações distintas, cada uma das quais correspondendo a uma determinada fase de transformação das matérias-primas ou insumos petroquímicos. (www.suzanopetroquimica.com.br/website/home/SobreaEmpresa/osetorpetroquimico.cfm)

A Figura 2.13 ilustra resumidamente as diferentes fases envolvidas na produção petroquímica.

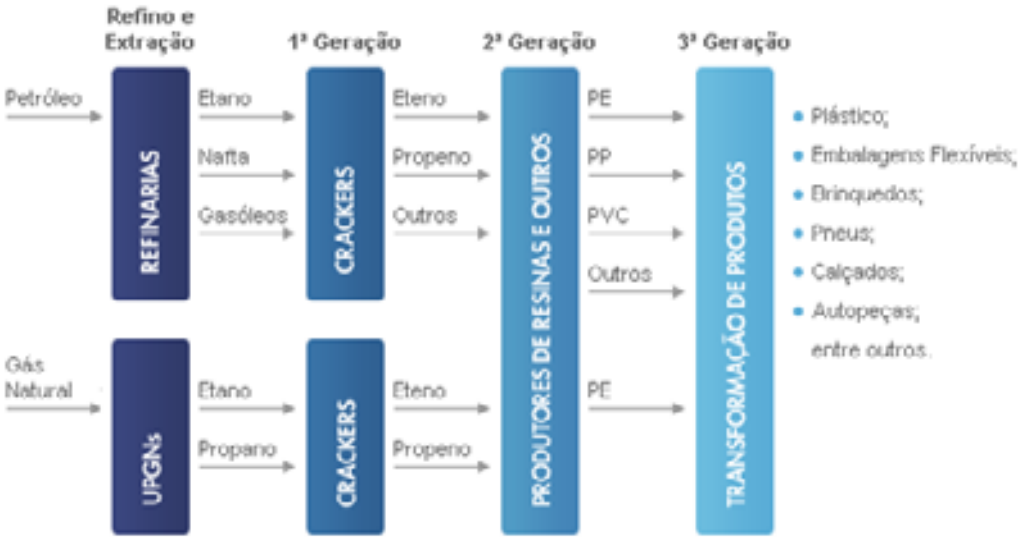

Figura 2.13. Diferentes fases envolvidas na produção petroquímica.

Fonte: www.suzanopetroquimica.com.br/website/home/SobreaEmpresa/osetorpetroquimico.cfm.

- **Produtores de Primeira Geração**

Os produtores de primeira geração, as centrais de matérias-primas petroquímicas ou unidades de craqueamento, efetuam o fracionamento da matéria-prima (nafta ou gás natural) de maneira a obter os produtos petroquímicos básicos, tais como: o eteno e o propeno, entre outros.

A nafta, resultante do processo de refino de petróleo, é a principal matéria-prima da indústria petroquímica nacional. A Petrobrás atua como o principal fornecedor de nafta aos produtores de primeira geração no Brasil

Os petroquímicos básicos produzidos pelas unidades de fracionamento de nafta incluem o eteno, o butadieno, e o propeno os quais correspondem, respectivamente, às principais matérias-primas para produção dos polietilenos, dos elastômeros e dos polipropilenos.

Os insumos petroquímicos produzidos a partir do fracionamento da nafta são comercializados junto aos produtores de segunda geração. Esses insumos apresentam-se nas formas gasosa ou líquida, sendo geralmente transportados por meio de dutos que ligam as centrais petroquímicas às fábricas vizinhas.

- **Produtores de Segunda Geração**

Os produtores de segunda geração efetuam o processamento dos insumos petroquímicos, adquiridos junto aos produtores de primeira geração, visando à obtenção de produtos petroquímicos intermediários ou finais. Os produtos intermediários, tais como o estireno, passarão ainda por etapas adicionais de produção até serem transformados em produtos finais, como o poliestireno ou a borracha de butadieno e estireno. Além desses, os produtos finais petroquímicos compreendem os polietilenos, o polipropileno e os elastômeros, entre outros, que são diretamente fornecidos para os produtores de terceira geração (transformadores).

Em geral, os produtos da segunda geração apresentam-se na forma sólida e são produzidos em péletes de plástico ou em pó.

- **Produtores de Terceira Geração (Transformadores)**

Os produtores de terceira geração, denominados transformadores, compram os petroquímicos finais dos produtores de segunda geração e os transformam em produtos para uso do consumidor final. Esses produtos destinados ao consumidor final incluem:

- embalagens plásticas (sacos, sacolas, frascos, entre outros);
- utilidades domésticas (utensílios domésticos e eletrodomésticos, entre outros)
- brinquedos;
- calçados, solados, sandálias plásticas e de borracha;
- pneus e autopeças (painéis internos, pára-choques, entre outros)

2.5. Fármacos

A introdução dos fármacos no Brasil, que se tem conhecimento, é a partir de 1549, através do primeiro boticário brasileiro Diogo da Costa. A partir de então, novas fórmulas foram surgindo a cada dia, como por exemplo, a tríaga brasílica, descoberta em 1700. Com esse crescimento do número de medicamentos, houve a idéia de organizá-los em um livro mais conhecido como farmacopéia geral, que teve seu uso obrigatório a partir de 1794 (<www.crfsp.org.br/farmaceutico/cartilha/Industria.pdf>).

Os portugueses chegaram ao Brasil, em 1500, e junto com eles vieram doenças até então desconhecidas pelos nossos índios como por exemplo a tuberculose, causada pela bactéria mycobacterium tuberculosis, isolada somente em 1882 pelo cientista alemão Robert Koch (Souza e Vasconcelos, 2005).

O primeiro fármaco utilizado no combate à tuberculose foi a estreptomicina (SM), descoberta por Selman Waksman somente em 1944. Após a descoberta da estreptomicina, novos fármacos foram utilizados com sucesso, destacando-se, como por exemplo, a isoniazida (INH), descoberta em 1952, e a rifampicina (RPM), descoberta em 1965 (Souza e Vasconcelos, 2005).

Fármaco deriva do termo grego *phármakon*, que tanto pode significar veneno como remédio. Na terminologia farmacêutica fármaco designa uma substância química conhecida e de estrutura química definida dotada de propriedade farmacológica. Em termos correntes, a palavra fármaco designa todas as drogas utilizadas em farmácia e com ação farmacológica, ou pelo menos com interesse médico. Por convenção, substâncias inertes (como excipientes) não são consideradas fármacos (Nogueira, 2003).

De acordo com esta definição, *fármaco* designa qualquer *droga* que seja utilizada com fim medicinal, o que torna a sua distinção de medicamento bastante sutil. Contudo, nas últimas décadas *droga* adquiriu a conotação de substância ilícita de abuso, pelo que se tem assistido a um emprego crescente do termo *fármaco* para designar, num sentido lato, qualquer substância com atividade endógena.

Os fármacos podem ser classificados quanto à origem, quanto ao foco de ação e quanto à ocasião do uso.

Em relação à origem, estes podem ser divididos em natural, animal, vegetal, síntese e semi-síntese.

Quanto ao foco de ação, estes podem ser divididos em: organotrópicos – condicionam alteração de um parâmetro biológico (ex.: anti-hipertensores) e etiotrópicos – não influenciam qualquer atividade biológica. A finalidade é matar ou impedir a multiplicação de microrganismos patogênicos.

Quanto à ocasião de uso, estes podem ser divididos em: preventivo - vacinas e anticoncepcionais; substitutivo - vitaminas, insulina; usados para suprimir a causa da doença - bactericidas, bacteriostáticos e sintomático - corrigem os sintomas sem eliminar a causa, como ocorre nos analgésicos (Nogueira, 2003).

2.5.1. Isoniazida

A *Isoniazida* é um derivado sintético do ácido isonicotínico, com ação inibidora da síntese do ácido micólico, componente importante da parede celular da micobactéria. Não atua, no entanto, em outras bactérias. É considerada um fármaco primário para tratar todas as formas de tuberculose causadas por bacilos sensíveis a ela.

Indicações: A *Isoniazida* está indicada, em associações com outras drogas, em todas as formas de tuberculose causadas por bactérias sensíveis.

Posologia: O uso da *Isoniazida* é restrito ao tratamento da tuberculose, e como tal deve seguir o Manual de Normas para Controle de Tuberculose do Ministério da Saúde.

2.5.1.1. Ficha técnica da isoniazida (Farmacopéia Européia, 2002; USP 23, 1995).

- SINONÍMIA**:** Isoniazidum; pyridine-4-carbohydrazide; hydrazide; isonicotinic acid hydrazide.

- FÓRMULA ESTRUTURAL:

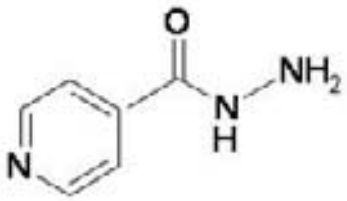

Figura 2.14. Fórmula estrutural da Isoniazida.

- FÓRMULA MOLECULAR: $C_6H_7N_3O$

- MASSA MOLAR: 137,1 g/mol.

- PUREZA: Contém não menos que 99,0 % e não mais que 101,0 % de pyridine-4-carbohydrazina, calculada com referência a substância anidra.

- DESCRIÇÃO: É inodora e é lentamente afetada pela exposição ao ar e a luz. É um pó cristalino incolor ou branco ou cristais brancos.

- SOLUBILIDADE: Livremente solúvel em água, parcialmente solúvel em álcool, ligeiramente solúvel em éter e em clorofórmio.

- FAIXA DE FUSÃO: Funde-se entre 170°C a 174°C.

- pH: Entre 6,0 e 7,5 em uma solução 1 em 10.

- PERDA POR SECAGEM: Secar a 105° por 4 horas: não perde mais do que 1% do seu peso.

- METAIS PESADOS: Máximo 0,002%.

- CLASSE TERAPÊUTICA: Antimicrobiano.

2.5.2. Rifampicina

A *Rifampicina* é um derivado semi-sintético da Rifamicina B, esta produzida com resultado de processo de fermentação do *Streptomyces mediterranei*. Com ação em diversas bactérias Gram-negativas e Gram-positivas.

Indicações: A *Rifampicina* está indicada para o tratamento das diversas formas de tuberculose e hanseníase, causadas por microrganismos sensíveis, mesmo que em associação com outros antibacterianos, na tentativa de diminuir a resistência. É também o fármaco de escolha no tratamento de portadores nasofaringeos de Neisseria meningitides de indivíduos que mantiveram contato com portadores de meningite miningocócica ou de crianças pequenas e sem imunização específica, que tiveram contato familiar com miningite pelo Hemófilo B.

Posologia: As doenças de notificação obrigatória, como hanseníase e tuberculose, devem obedecer aos esquemas de tratamento preconizados pelas Normas para Controle de Tuberculose do Ministério da Saúde.

2.5.2.1. Ficha Técnica da Rifampicina (British Pharmacopeia, 1993. USP 23, European Pharmacopeia).

- SINÔNIMO: (2S, 12Z,14E,16S,17S,18R,19R,20R,21S,22R,23S,24E) – 5,6,9,17,19 – Pentahydroxy – 23 – meth – oky – 2,4,12,16,18,20,22 – heptamethyl -8 – 2,7 – (epoxypentadeca [1,11,13] trinimino) naphto [2,1-6] furan – 21- yl acetato.

- FÓRMULA MOLECULAR: $C_{43}H_{58}N_4O_{12}$

- MASSA MOLAR**:** 823 g/mol

- FÓRMULA ESTRUTURAL:

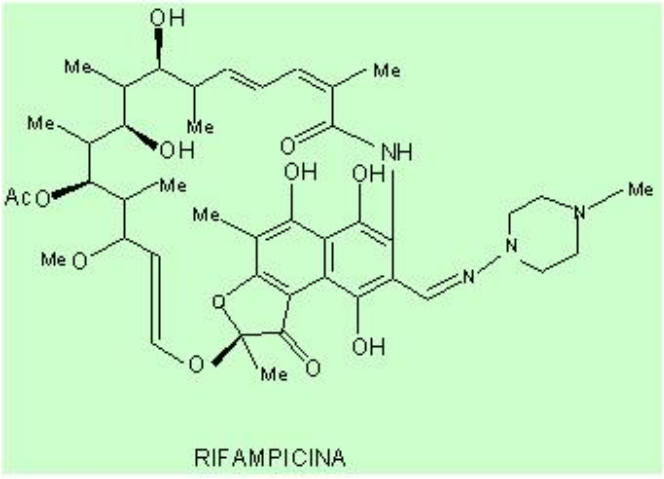

Figura 2.15. Fórmula estrutural da Rifampicina.

Capítulo 3

Estado da arte

3. Estado da arte

Com o início da revolução industrial, ocorrida no final do século XVIII na Inglaterra e difundida no século seguinte para o restante da Europa, observa-se um aumento na oferta de produtos industrializados. Com o surgimento desse novo meio de produção, verificam-se mudanças nas atividades produtivas, busca de novos combustíveis para o funcionamento das máquinas, procura de matéria prima, entre outros elementos existentes na natureza fundamentais para a industrialização.

Daí em diante, a produção cresceu, aumentando, assim, o uso da água necessária para o funcionamento de qualquer tipo de indústria. Como a quantidade de água era abundante, não havia preocupação em racionar ou tratar a mesma, conseqüência esta que a humanidade sente atualmente com a poluição e a escassez da água. Com o aumento da poluição e da degradação do meio ambiente, ocorre em 1972, em Estocolmo, a Conferência Para o Meio Ambiente, difundindo o conceito de desenvolvimento sustentável, atualmente freqüente nos meios de comunicação de massa (Luna, 2005). Com isso, observa-se uma preocupação dentro das indústrias com o impacto que as mesmas vão causar ao meio ambiente.

Com o surgimento do desenvolvimento sustentável, houve um aumento e um avanço nas pesquisas científicas e tecnológicas com o intuito de preservar o meio ambiente, através da remoção de compostos orgânicos tóxicos ou de difícil degradação, o que é freqüentemente encontrado em efluentes industriais.

3.1. Processos Oxidativos Avançados

Efluentes líquidos contendo substâncias orgânicas de difícil degradação biológica ou mesmo tóxicas são gerados por uma grande variedade de processos industriais, tanto químicos quanto de outros setores (por exemplo, indústrias farmacêuticas, gráficas, ou metalúrgicas). A oxidação dessas substâncias por processos fotoquímicos e fotocatalíticos consiste em uma alternativa de interesse industrial crescente, pois geram-se substâncias menos tóxicas, ou mais facilmente degradáveis, podendo ocorrer a degradação completa (formando-se CO_2 e H_2O). A aplicação de tais processos no tratamento de efluentes tem sido estudada desde o final do século XX, podendo ser viável em locais de grande concentração industrial. Os processos conhecidos

por "Processos Oxidativos Avançados" (POA's) incluem diversas alternativas quanto às transformações fotoquímicas, podendo basear-se no uso UV/H_2O_2, O_3/UV, fotocatálise com TiO_2, entre outros (Buxton et al., 1988, Legrini, Oliveiros, Braun, 1993). A reação fotoquímica de Fenton é considerada como a alternativa mais promissora quanto à aplicação industrial no tratamento de efluentes, havendo na literatura algumas citações, como é descrito a seguir.

Pignatello (1992) observou a degradação dos herbicidas: ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D) e ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5 T) em solução ácida de H_2O_2 e Fe^{+2} ou Fe^{+3}. O autor observou que a degradação é acelerada pela irradiação com luz visível contendo um pouco de luz UV e concluiu que houve uma conversão de 40 a 70% do herbicida em CO_2 em menos de 2 h de reação.

Sun e Pignatello (1993) utilizaram o sistema $Fe^{+3}/H_2O_2/h\nu$ para degradar o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D). Eles observaram que entre 20 e 25 % dos radicais hidroxila atacavam a parte da cadeia carbônica, levando a uma descarboxilação, e o restante dos radicais (≈ 75%) provavelmente atacavam o anel aromático.

Giroto, Guardani, Nascimento (2006) estudaram a degradação de álcool polivinílico (PVA) por processo foto-Fenton em um reator fotoquímico anular. Através de um planejamento experimental para as variáveis Fe (II) e H_2O_2, acompanhou-se a velocidade de degradação para concentrações de polímero simulando efluentes de desengomagem. A degradação foi acompanhada por análises de COD (Carbono Orgânico Dissolvido) e espectrofotometria. Segundo os autores, os resultados mostraram a diminuição de mais de 90% no teor de COD, indicando a viabilidade do processo de degradação do PVA.

Teixeira, Guardani, Nascimento (2002) estudaram a remediação de efluentes contendo aminosilicone por processos oxidativos avançados, através da comparação de irradiação artificial e solar na reação foto-Fenton. Neste trabalho, foram utilizados dois tipos de fonte de luz: (i) irradiação artificial UV-Visível através de uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão colocada em um reator fotoquímico anular, (ii) irradiação solar em um coletor parabólico e um reator de tubo de vidro. Foram investigados os efeitos da concentração de H_2O_2 e Fe^{+2}. A degradação foi monitorada pela demanda química de oxigênio (COD), pela espectrofotometria de absorção da luz e por análises químicas. Os resultados indicaram que o processo foto-Fenton permite obter, a temperatura ambiente, taxas de degradação e conversão similares àquelas obtidas a altas temperaturas em sistemas não irradiados. Os autores concluíram que a oxidação utilizando

radiação solar é um tratamento efetivo para as emulsões aminosilicone em água. A radiação solar pode assim ser usada como uma alternativa barata de fonte de luz.

Will et al. (2004) estudaram a aplicabilidade do sistema foto-Fenton usando reatores solar e anular. Neste trabalho, o processo foto-Fenton foi investigado através de uma solução aquosa de fenol utilizando experimentos com fontes de irradiação solar e artificial, e no escuro (Fenton). Experimentos em escala de laboratório utilizando reatores solares foram realizados simultaneamente com duas configurações diferentes: (i) reator de calha parabólico com sistema de concentração da luz (PTR, Parabolic Trough Reactor) e (ii) reator de filme fino que não concentra luz. Foram investigados os efeitos da concentração inicial de fenol e a irradiação solar. A reação foi monitorada através da medição do carbono orgânico total (TOC) e do espectro de absorção da luz. A radiação global e a UV foram monitoradas ao longo dos experimentos. Experimentos de laboratório adicionais foram realizados em um reator fotoquímico anular utilizando luz artificial e no escuro, nas mesmas condições experimentais.

De acordo com os autores, os resultados indicaram que o processo foto-Fenton utilizando irradiação solar é um tratamento efetivo para efluentes industriais contendo fenol. Os resultados obtidos foram semelhantes utilizando irradiação artificial ou solar (menos em dias nublados). Para baixas concentrações de contaminação (TOC = 100 ppm), mais de 90% de conversão foram obtidas em 3 h de irradiação. Em concentrações moderadas de contaminantes (TOC = 550–1000 ppmC), a remoção foi de 45-55%. Portanto, a irradiação solar funciona como uma fonte de luz complementar ou alternativa, representando uma vantagem significativa em termos de aplicação industrial.

No entanto, a aplicação foto-Fenton em escala industrial é citada apenas em duas publicações:

Oliveros et al. (1997a) trataram 500 L de um efluente contendo 3,4-xilidina, a uma concentração de 2700 ppm C, utilizando o sistema foto-Fenton (sulfato ferroso, peróxido de hidrogênio e radiação UV e visível) em meio ácido (pH = 3). O experimento foi realizado em um reator de 10 L, irradiado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão de 10 kW. Os autores concluíram que os melhores resultados foram obtidos utilizando a fonte de luz visível (policromática), pois uma conversão de 100% de 3,4-xilidina e 90% de remoção de TOC foram obtidas entre 20 e 60 minutos de reação.

Oliveros et al. (1997b) utilizaram o sistema foto-Fenton em um reator de 500 L, equipado com uma lâmpada de mercúrio de média pressão, com potência de 10 kW, para a decomposição de solução aquosa com 2,7 kg de 2,4-dimetilanilina por m^3. Os autores observaram que foram obtidas conversões da ordem de 90% em menos de 2h de reação.

Além da citação do foto-Fenton, tem-se ainda citações envolvendo UV/H_2O_2, tais como:

Andreozzi et al. (2000) estudaram o processo UV/H_2O_2, variando a concentração de H_2O_2 entre 0,5 e 10 mM, para a degradação de 0,5 mM de metol em um fotoreator anular com uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 17 W. Segundo os autores, foi observado que houve uma diminuição da concentração de metol utilizando somente luz UV, além disso há um aumento na taxa de degradação ao se adicionar peróxido de hidrogênio e se o pH do meio estiver baixo.

Benitez et al. (2001) degradaram o ácido p-hidroxifenilacético utilizando duas concentrações de peróxido de hidrogênio (1,25 e 2,5 mM) e uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão. Os autores concluíram que a taxa de degradação utilizando o sistema UV/H_2O_2 é maior quando comparado com a fotólise UV individual e a concentração do peróxido de hidrogênio tem uma influência positiva nessa taxa.

3.2. Polímeros

Para citar alguns tipos de tratamento de efluentes contendo polímeros, serão apresentadas a seguir algumas publicações e sua síntese.

Teixeira et al. (2005) estudaram a degradação de polímero de silicone em efluentes industriais pelos processos Fenton e foto-Fenton, em um reator fotoquímico anular, através dos efeitos da concentração da emulsão e de condições reacionais. Os autores estudaram a degradação de emulsões aquosas contendo aminosilicone hidroxi-terminado pelos processos Fenton e foto-Fenton. Foram avaliados os efeitos da concentração inicial de silicone, da concentração de H_2O_2 e da temperatura, quantificando-se a degradação por medidas de DQO. Eles concluíram que ambos os processos eram viáveis para o tratamento de emulsões concentradas e diluídas, pois houve redução apreciável da DQO e geração de sólidos, que podem ser separados por métodos mecânicos convencionais. De acordo com os autores, em particular,

para baixas concentrações de poluente, o processo foto-Fenton mostra-se mais vantajoso para aplicação industrial.

Guimarães et al. (2007) trabalhou com o intuito de reduzir a demanda química de oxigênio (DQO) de efluentes originados da fabricação de resinas alquídicas e poliésteres. O resíduo foi caraterizado como um efluente com alta taxa de concentração de poluentes (recalcitrantes), pois apresentou uma DQO acima de 240.000 mg O_2/L. Foi utilizado nos experimentos um reator de vidro pyrex, com sistema de agitação, difusor de ozônio e capacidade útil de 1000 mL. A fonte de radiação UV constituiu-se de 2 lâmpadas de vapor de mercúrio de 125 W de potência cada. Reagente Fenton (H_2O_2 a 30% v/v e solução de $FeSO_4.7H_2O$ a 0,18 mol L^{-1}) foi adicionado ao sistema através de buretas. Os autores observaram uma redução da DQO da ordem de 55% em relação ao valor inicial, caracterizando-se como um método potencial no tratamento de efluentes com alta taxa de DQO.

3.3. Fármacos

Para tratar fármacos, foram encontrados na literatura os seguintes trabalhos utilizando processos oxidativos avançados:

Longhin e Souza (2007) avaliaram a degradação do antibiótico amoxicilina (AMX) pelo reagente de Fenton ativado por radiação solar. Foi observada a influência da concentração de H_2O_2 na degradação de soluções sintéticas de AMX ($2{,}86x10^{-2}$ mol L^{-1}) pelo processo foto-Fenton. As concentrações de H_2O_2 variaram de 0,1 a 1,2 mmol L^{-1} e como fonte de Fe^{+2} utilizou-se uma solução de sulfato de ferro (II) 6 mmol L^{-1}. O tempo de exposição para os experimentos foi de 60 min, sob condições de céu claro, com amostragem a cada 10 min. Segundo os autores, foram obtidas reduções de DQO de até 64,6% para os ensaios. Foi realizada, também, a avaliação da redução da absorbância do resíduo da degradação no intervalo de 400 a 650 nm (padrão espectrofotométrico de coloração em rios) para o ensaio com melhor rendimento, sendo obtida uma redução de absorbância de 70% em 400 nm e 90% em 650 nm.

Melo e Nogueira (2007) avaliaram a influência da matriz na degradação do fármaco bezafibrato (BZF) empregando o processo foto-Fenton sob irradiação solar e lâmpada de luz negra. A degradação do fármaco foi estudada em água deionizada, água superficial e efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE), empregando 20 mg L^{-1} de BZF, 0,2 mmol L^{-1} de ferrioxalato de potássio (FeOx), 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 e pH 2,6. Os resultados foram analisados

por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e pela concentração de carbono orgânico dissolvido (COD). De acordo com os autores, foi observado que após 3,5 minutos de irradiação solar a concentração do fármaco atingiu valores inferiores ao limite de detecção (LD = 0,29 mg L^{-1}) em todas as matrizes avaliadas. Para lâmpada de luz negra, foi necessário um intervalo de tempo quase 3 vezes maior para alcançar o mesmo resultado. A mineralização foi favorecida pela irradiação solar nas matrizes de água superficial e efluente de ETE, alcançando 91 e 64%, respectivamente, enquanto que utilizando lâmpada de luz negra os resultados foram 81 e 50%.

Capítulo 4

Metodologia experimental

4. Metodologia experimental

4.1. Ensaios Experimentais

O desenvolvimento experimental foi realizado tanto na USP como na UFRN. Os experimentos de degradação de efluentes com carga orgânica de procedência industrial, contendo polímeros, empregando a reação de UV/H_2O_2 (utilizando reatores com lâmpadas UV), foi feita na USP e os ensaios de tratamento de efluentes da indústria farmacêutica, com reator fotoquímico de bancada, utilizando as reações UV/H_2O_2 e foto-Fenton, na UFRN.

4.2. Preparação das amostras contendo polímeros

Os efluentes que iriam receber o tratamento, ou seja, passar pelo processo de degradação, foram fornecidos pela empresa Suzano Petroquímica, localizada em Mauá/SP. A empresa trabalha com polímeros, mais especificamente com o polipropileno.

Os efluentes em questão eram provenientes de quatro correntes denominadas T501, T502, D806 e D505, das quais as três primeiras apresentam carga orgânica baixa e a última contém uma carga orgânica elevada (Tabela 4.1).

Os efluentes chegavam em bombonas de 50 L com pequenas partículas de polímeros em suspensão. Para retirar estas partículas, foi realizada uma etapa de filtração para obter um efluente líquido e livre de partículas sólidas, que poderiam interferir na reação de degradação reduzindo assim a eficiência do processo, além de possivelmente causar um posterior dano ao equipamento de análise de Carbono Orgânico Total (TOC), pois para este tipo de análise o líquido a ser analisado deve estar livre de partículas sólidas que possam acarretar algum tipo de entupimento.

A filtração para os efluentes T501, T502 e D806 é feita em uma única etapa. Esta filtração é feita através de uma bomba de vácuo, utilizando papel de filtragem lenta do tipo CAAL 1542 (porosidade 2 mm). Estes efluentes, após a filtração, vão direto ao reator para dar início à reação de degradação ou são estocados em frascos escuros, para que não haja interferência da luz antes do processo de fotodegradação.

Para o efluente D505, que é o efluente que apresenta a maior carga orgânica, a filtração é feita em duas etapas. Primeiramente este efluente passa pela bomba de vácuo da mesma maneira que os efluentes comentados anteriormente, depois este é filtrado pela mesma bomba de vácuo agora com três papeis de filtragem lenta; necessitou-se fazer esta operação devido à alta turbidez apresentada por este efluente.

A Tabela 4.1 a seguir apresenta os valores de concentração de carbono orgânico total nas correntes dos efluentes (T501, T502, D806 e D505), após a filtração. As flutuações dos valores de TOC são devido a variações na unidade de produção.

Tabela 4.1. Variação de carbono orgânico total nas correntes dos efluentes.

Efluente	TOC (mgC/L)
T501	8-23
T502	3-18
D806	1-24
D505	190-330

4.3. Degradação dos efluentes contendo polímeros utilizando reator em batelada (bancada)

4.3.1. Descrição do reator de batelada (bancada)

O sistema experimental empregado é mostrado esquematicamente na Figura 4.1 composto por dois tanques: o tanque de circulação (1), agitado, é encamisado, construído em vidro borossilicato, com volume de 3 litros e temperatura controlada por um banho termostático; o reator fotoquímico (2), é construído em vidro borossilicato, com volume total de cerca de 1 litro e volume útil de cerca de 0,5 litro. Os dois recipientes são conectados por uma bomba centrífuga de circulação (3), sendo a vazão de circulação monitorada por rotâmetro e controlada manualmente. Dessa forma, pode-se regular o tempo de retenção do fluido em cada reator. O reator fotoquímico é provido de um poço central, dentro do qual é inserida a lâmpada (4) de vapor de mercúrio. A parede do poço central é comutável, podendo ser em vidro de borossilicato ou de quartzo. O borossilicato é utilizado nos casos em que seja necessário filtrar radiação com comprimento de

onda menor, isto aumenta a flexibilidade do sistema, podendo ser utilizado para reações de fotólise, que necessitam de radiação com comprimento de onda menor, ou baseada na reação de Fenton. A alimentação e retirada de fluido do tanque (1) podem ser feitas de forma contínua ou não, utilizando-se bombas dosadoras peristálticas. Ambos os tanques contêm pontos para adaptação de diferentes medidores (termômetros, eletrodos de pH, entre outros). Devido ao perigo da exposição à radiação UV, o reator deve permanecer em local fechado durante o seu funcionamento.

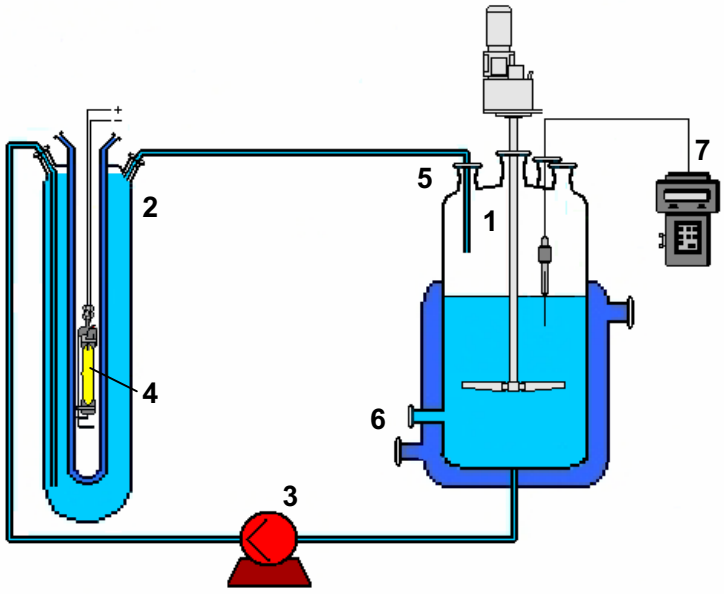

Figura 4.1. Esquema do reator fotoquímico de batelada (bancada).
1. Tanque de circulação; 2. Reator fotoquímico; 3. Bomba de circulação; 4. Lâmpada; 5. Entrada/circulação do efluente; 6. Retirada de material; 7. Termômetro.

Figura 4.2. Foto do reator fotoquímico de batelada (bancada).

4.3.2. Procedimento experimental

A degradação dos efluentes (T501, T502, D806 e D505) foi realizada em um reator de bancada, que está descrito no item 4.3.1. No reator foi adicionado 2 L de um efluente real contendo polímero, previamente filtrado. Em seguida era acionada a luz UV e adicionava-se o H_2O_2 (origem Nuclear, pureza 32-36,5%), considerando-se a média como um valor fixo de pureza de 34%, para então dar início ao processo de fotodegradação do tipo UV/H_2O_2. O reator estava conectado a um banho termostático (TECNAL, TE-184) para garantir uma temperatura constante. Para comprovar esta estabilidade, foi colocado um termômetro, através de um termopar cromel-alumel de haste flexível, conectado a um indicador digital de temperatura (Oakton, 90080-00). Além da temperatura, o pH também era acompanhado através da introdução do respectivo sensor (QUIMIS, Q-400BC). Para a proteção da exposição de radiação UV, o reator fotoquímico permanecia em uma caixa metálica lacrada durante o tempo de funcionamento da lâmpada UV.

4.3.3. Parâmetros investigados

A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros investigados, na fotodegradação dos efluentes contendo polímeros utilizando fonte de radiação artificial, e seus respectivos valores.

Tabela 4.2. Parâmetros investigados e a variação dos valores.

Parâmetros	Valores
Radiação artificial (W)	80, 125, 250, 400
Temperatura (ºC)	30 e 50
Concentração de peróxido (mM)	0,3 a 180
Tempo de reação (min)	60, 90, 120
Modo de adição do peróxido de hidrogênio	Início, tempos pré-determinados ou contínuo

O modo de adição do peróxido de hidrogênio (início, em tempos pré-determinados ou contínuo) foi estudado em um simples teste preliminar para observar a maneira mais eficiente de utilizá-lo, com a finalidade de se obter o melhor rendimento possível na reação de degradação.

Para estudar a radiação artificial foram utilizadas quatro lâmpadas com intensidades variando entre baixa (80 W), intermediárias (125 e 250 W) e alta (400 W), para investigar quantitativamente a interferência da potência da lâmpada no desempenho do processo de degradação.

As temperaturas (30 e 50 ºC) escolhidas neste trabalho foram tomadas com base nos valores reais do processo industrial de produção dos polímeros.

A escolha do tempo de reação (60, 90, 120 min) foi baseada nos trabalhos da literatura (Göb et al., 1999; Will et al., 2004), para que se possa definir o tempo ótimo do sistema reacional em estudo.

A concentração de peróxido de hidrogênio foi baseada na estequiometria da reação de formação dos radicais hidroxila, para a degradação dos polímeros. Na maior parte dos experimentos utilizava-se excesso de peróxido para garantir a formação desses radicais. Em alguns experimentos adicionou-se a quantidade estequiométrica ou uma quantidade inferior para se avaliar a influência da quantidade de peróxido nas reações de fotodegradação. Para saber qual a quantidade de peróxido utilizada em cada experimento, foram feitos alguns cálculos e estes estão mostrados no item a seguir.

4.3.3.1. Cálculo da quantidade de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

A quantidade de peróxido de hidrogênio foi calculada baseando-se na quantidade de carbono orgânico total (TOC) contido em cada efluente. Como tratava-se de um efluente real, há flutuações na concentração de polímero, dificultando assim o cálculo. A medida foi feita sempre antes de cada experimento e de acordo com o valor obtido, calculava-se a quantidade de peróxido que iria ser adicionado.

A reação hipotética de oxidação do carbono é dada por:

$$C + 4\,^{\bullet}OH \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (13)$$

Os radicais hidroxila são provenientes da reação UV/ H_2O_2, e a reação foi mostrada na Equação 4:

Assim, a reação mostrada na Equação 13 pode ser representada utilizando-se o peróxido na sua forma molecular para que sejam feitos os cálculos levando-se em conta a estequiometria do peróxido de hidrogênio em relação à quantidade de Carbono. Essa reação está mostrada na Equação 14.

$$C + 2H_2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (14)$$

1 mol de C + 2 mols de H_2O_2

1 * 12 g + 2* 34 g

De acordo com a Equação de oxidação acima, a quantidade estequiométrica molar de peróxido de hidrogênio necessária para oxidar a quantidade de carbono orgânico total é de 2:1. Se a quantidade estequiométrica for mássica é de 5,6:1.

A Equação (15) utilizada para saber o volume estequiométrico de peróxido de hidrogênio necessário para oxidar todo o carbono orgânico total é dada a seguir:

$$V_{H_2O_2}\left(cm^3\right) = \frac{TOC_0\left(g/L\right).\, m_{H_2O_2}\left(g\right)}{m_C\left(g\right).\, \rho_{H_2O_2}\left(g/cm^3\right).\, pureza_{H_2O_2}} * volume\ de\ efluente\left(L\right) \quad (15)$$

Onde:

$TOC_0 = massa\ de\ carbono\ orgânico\ total\ em\ gramas\ (g)/\ volume\ de\ efluente\ (L)$

$m_{H_2O_2} = massa\ de\ H_2O_2\ necessária\ para\ oxidar\ 12g\ de\ carbono\ (68g)$

m_c = *massa estequiometrica de carbono de acordo com Equação* $13\,(12g)$

$\rho_{H_2O_2}$ = *densidade do peróxido de hidrogênio utilizado* $(1{,}1286\,g/cm^3)$

$pureza_{H_2O_2}$ = *pureza do peróxido de hidrogênio utilizado* $(0{,}34)$

volume de efluente utilizado = $2 Litros$

Resumindo:

$$V_{H_2O_2}\,(cm^3) = TOC(g) * 29{,}56 \tag{16}$$

4.3.4. Análise das amostras

As amostras provenientes da degradação eram coletadas do tanque do reator em tempos pré-determinados ao longo de cada experimento e eram imediatamente inseridos em um equipamento de análise baseado na medição de teor de carbono orgânico total (TOC); quando não era possível a análise imediata, as amostras eram guardadas em frascos escuros e armazenadas sob refrigeração. O equipamento de TOC utilizado é da marca Shimadzu, modelo 5000-A, com auto-amostrador.

4.3.5. Estudo de avaliação econômica

Um estudo de avaliação econômica foi realizado no decorrer desse trabalho e baseou-se em uma comparação nos custos de operação que a fábrica utiliza atualmente para tratar os seus efluentes e nos custos utilizando a proposta desenvolvida nesta tese.

4.4. Actinometria

A actinometria química medida neste trabalho foi realizada no LSCP-USP. Este processo baseia-se na fotólise do complexo ferrioxalato de potássio, apropriado para UV-visível de 250 a 436 nm, com rendimento quântico aproximadamente igual a 1,24, conforme mostra a Figura 4.3 (Braun, Maurette, Oliveros, 1991).

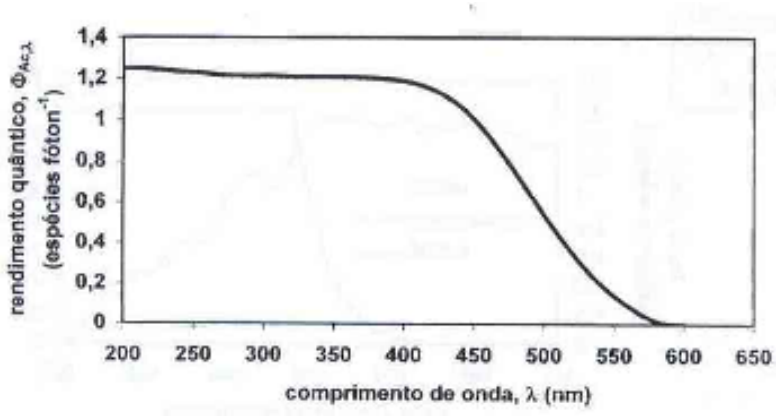

Figura 4.3. Rendimento quântico para formação de íons Fe (II) a partir de ferrioxalato.
Fonte: Braun, Maurette, Oliveros (1991).

4.4.1. Actinometria realizada no reator de bancada

Para a realização da actinometria, emprega-se solução aquosa contendo ácido oxálico ($H_2C_2O_4.2H_2O$) 0,75 mol L^{-1} e Fe^{+3} 0,15 mol L^{-1} [proveniente do $Fe_2(SO_4)_3.5H_2O$], preparada em sala escura.

A quantidade de Fe^{+2} formada no intervalo de tempo de irradiação ($\Delta n_{Ac}/\Delta t$) é determinada espectrofotometricamente medindo-se a absorbância do complexo formado pelo íon Fe^{+2} e 1,10-fenantrolina {complexo tri (1-10-fenantrolina)-Fe^{+2}, $[Fe(fen)_3]^{+2}$} em 510 nm. Este método analítico é muito sensível, já que o coeficiente de absorção molar ε do complexo Fe^{+2}-Fenantrolina é 11100 L mol^{-1} cm^{-1}.

A solução do actinômetro é transferida para o reator e recirculada durante 10 minutos antes de ser irradiada. Durante esta etapa, e em todo o experimento, a solução é borbulhada continuamente com N_2 para evitar a oxidação do Fe^{+2}. O experimento tem início quando a lâmpada é ligada. Coletam-se amostras de 0,25 mL em intervalos apropriados, que são

transferidas para frascos âmbar encapados com papel alumínio, contendo 24,75 mL de solução complexante (ácido acético 0,5 mol L^{-1}, acetato de sódio 0,5 mol L^{-1} e 1,10-fenantrolina 0,01 mol L^{-1}) preparada em sala escura. O tempo total de irradiação da solução do actinômetro é de 10 minutos. Para garantir complexação completa, as soluções contidas nos frascos são agitadas vigorosamente e então deixadas em repouso por 60 minutos, após o que se mede a absorbância de cada amostra a 510 nm usando o espectrofotômetro UV-visível. Para o cálculo dos valores de Fe^{+2} de cada amostra, emprega-se uma curva de calibração obtida previamente a partir de soluções de $FeSO_4.7H_2O$ de concentrações conhecidas.

4.5. Degradação dos efluentes contendo polímeros utilizando radiação solar

4.5.1. Procedimento experimental

Outra forma de degradar os efluentes (T501, T502, D806 e D505) foi realizada expondo a solução diretamente a luz solar, recebendo assim radiação direta e difusa, ou posicionando o Becker em uma bancada de laboratório em frente a uma janela recebendo, portanto, somente a luz ambiente, ou seja, somente a radiação difusa. Os efluentes foram adicionados em um Becker de 250 mL utilizando um volume de 200 mL de efluente contendo polímero previamente filtrado. Adicionava-se o H_2O_2, para então dar início ao processo de fotodegradação.

4.5.2. Parâmetros investigados

Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e esta não foi controlada, sendo considerada como um valor fixo de 30ºC, entretanto em alguns casos a temperatura foi acompanhada ao longo da reação com um termômetro de mercúrio, com uma escala variando de – 10 a 110 ºC com intervalos de 1º C.

Em outros parâmetros investigados na fotodegradação dos efluentes contendo polímeros utilizando fonte de radiação solar, houve variação dos valores, os quais estão mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Parâmetros investigados e a variação dos valores na fotodegradação dos efluentes contendo polímeros utilizando fonte de radiação solar.

Parâmetros	Valores
Modo de adição do peróxido de hidrogênio	Início, em tempos pré-determinados
Concentração do peróxido de hidrogênio (mM)	1-100
Tempo (min)	240-1900

O modo de adição do peróxido de hidrogênio foi estudado em testes experimentais adicionando todo no início ou em tempos pré-determinados.

A concentração do peróxido de hidrogênio foi baseada na estequiometria da reação (item 4.3.3.1, página 50) de formação dos radicais hidroxila para a degradação dos polímeros. Em alguns experimentos foi adicionada a quantidade estequiométrica ou um pouco acima, porém, na maioria dos experimentos foi adicionado peróxido de hidrogênio em grande quantidade, muito acima do valor estequiométrico (até 234 vezes).

Foram utilizados dois tipos de procedimentos experimentais utilizando-se a radiação solar:

(1) Alguns experimentos foram realizados de um dia para outro e nesse caso o efluente ficava exposto por aproximadamente 360 minutos, depois o Becker ficava armazenado em local seguro e sem coleta de amostras por aproximadamente 1000 minutos e após esse período ficava exposto por mais 360 minutos em média. Esse procedimento foi feito para verificar se ainda havia reação mesmo após um longo tempo de adição do peróxido de hidrogênio.

(2) O outro procedimento experimental utilizado foi expor o Becker contendo o efluente, sem interrupção de radiação solar por períodos diretos de 240 ou 720 minutos.

4.5.3. Análise das amostras

As amostras provenientes da degradação solar eram coletadas em tempos pré-determinados ao longo de cada experimento e eram analisadas da mesma forma que as amostras provenientes da degradação no reator de bancada, ou seja, no equipamento de medição de teor de carbono orgânico total (TOC).

4.6. Preparação das amostras contendo fármacos

Os fármacos utilizados neste estudo (rifampicina e isoniazida) foram fornecidos pelo NUPLAN (Núcleo de Pesquisa em Alimentos e Medicamentos). Estes chegaram em estado sólido, armazenados em sacos plásticos vedados. A rifampicina apresentou-se como um pó com coloração alaranjada e a isoniazida como um pó branco.

Foram preparadas soluções sintéticas dos dois fármacos utilizados neste trabalho com concentrações variando entre 250 a 500 mg/L de rifampicina e 83 a 500 mg/L de isoniazida.

4.6.1. Parâmetros investigados

Foram investigados nos fármacos: umidade e solubilidade; além da degradação através de dois tipos de processos oxidativos avançados: UV/H_2O_2 e o foto-Fenton.

4.6.1.1. Determinação da umidade

O cálculo da umidade dos fármacos foi medido da seguinte maneira: inicialmente foi medida a massa de um vidro de relógio limpo e seco em uma balança analítica da marca Gehaka (modelo AG200), depois colocou-se uma pequena quantidade do fármaco no vidro de relógio e levou-se até a balança para uma nova pesagem. Após passar quatro horas em uma estufa com circulação e renovação de ar, da marca TECNAL (modelo TE – 394/1), a 105ºC, retirou-se o vidro de relógio com o fármaco e foi feita uma nova pesagem na mesma balança e, finalmente, o vidro de relógio foi pesado limpo e seco após passar um período de mais quatro horas na mesma estufa a 105ºC. O procedimento para a determinação da umidade foi realizado duas vezes com cada fármaco, observando peso constante.

4.6.1.2. Determinação da solubilidade

O método para a determinação da solubilidade de ambos os fármacos foi feita seguindo-se as seguintes etapas analíticas:

1. adicionou-se água destilada em uma célula de equilíbrio suficiente para se obter uma solução com alta concentração de fármaco de 500 mg/L;
2. adicionou-se solução até atingir o volume máximo da célula do equipamento (aproximadamente 60 mL);
3. colocou-se a célula em um agitador magnético a uma rotação média de 50 RPM e conectou-se a água de recirculação de um banho termostático (TECNAL, TE-184);
4. deixou-se a solução a uma temperatura de 35 ºC, sob agitação por 1 hora, com excesso de fármaco sólido;
5. baixou-se a temperatura para 25ºC, permitindo a maturação dos microcristais, sob agitação por mais 2 horas;
6. deixou-se em repouso por no mínimo 6 horas;
7. retirou-se uma pequena alíquota para análise no espectrofotômetro;
8. repete-se os itens 5 a 7 na mesma temperatura para alcançar a constância;
9. calculou-se o erro entre as duas últimas alíquotas através da equação 17:

$$Erro = \left(\frac{x^{I} - x^{II}}{x^{I}} \right) * 100 \tag{17}$$

Onde x^{I} e x^{II} são as últimas alíquotas da amostra para calcular a solubilidade.

Para a solubilidade atingir um valor aceitável, o erro foi estabelecido como menor que 1%.

4.6.1.3. Degradação dos efluentes contendo fármacos utilizando reator em batelada (bancada)

O sistema de efluente sintético contendo os poluentes orgânicos provenientes da indústria farmacêutica foi degradado em um reator fotoquímico de bancada na UFRN. O método utilizado para degradar os fármacos é o mesmo descrito no item 4.3.2 (página 48) e o reator em questão é idêntico ao utilizado na USP, mostrado na Figura 4.2. O que os diferencia é que para a proteção da radiação UV, na USP o reator fotoquímico permanece em uma caixa metálica fechada e na UFRN o reator fotoquímico permanece em uma caixa de madeira fechada enquanto a lâmpada UV está em funcionamento.

Os fármacos utilizados foram a rifampicina e a isoniazida. Foram utilizados dois POA´s para a realização dos experimentos de fotodegradação: UV/H_2O_2 e o foto-Fenton.

Em todos os experimentos de fotodegradação utilizando fármacos, foram utilizados 3 L de efluente sintético.

4.6.1.3.1. Parâmetros investigados na fotodegradação dos efluentes contendo fármacos

Os parâmetros investigados, na fotodegradação dos efluentes contendo fármacos utilizando fonte de radiação artificial, e seus respectivos valores estão descritos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Parâmetros investigados na fotodegradação de efluentes contendo fármacos utilizando fonte de radiação artificial e seus respectivos valores.

Parâmetros	Valores
Rifampicina ($C_{43}H_{58}N_4O_{12}$)	250-500 mg/L
Isoniazida ($C_6H_7N_3O$)	83-500 mg/L
Sulfato Ferroso ($FeSO_4.7H_2O$)* (CRQ, 99%)	1 e 2 mM
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) (Nuclear, 34%, $\rho = 1{,}13 g/cm^3$)	1,5 e 3 mM
Tempo	80-135

*utilizado somente na reação de foto-Fenton

4.6.1.3.2. Teste preliminar - Modo de adição do peróxido de hidrogênio

Para saber qual a melhor maneira de se adicionar o peróxido de hidrogênio no sistema, se no início ou de forma contínua utilizando bomba peristáltica, foram feitos dois experimentos de fotodegradação do fármaco isoniazida.

Os testes foram realizados de acordo com o seguinte procedimento experimental: pesou-se em uma balança analítica (Gehaka - AG200) 0,75 g de isoniazida, para um volume de 3 L de solução, resultando em uma concentração 250 mg/L. Para a obtenção da fonte de íons Fe^{+2}, foram utilizados 0,83 g de $FeSO_4.7H_2O$, produzindo uma solução com concentração 1 mM, o que corresponde a mesma concentração de íons Fe^{+2}, e 0,8 mL de peróxido de hidrogênio (Nuclear,

34%), volume este necessário para obter uma solução correspondente a uma concentração de 3 mM.

4.6.1.3.3. Teste preliminar – Interferência do ferro na reação foto-Fenton

Para verificar se havia interferência do ferro nas análises, por espectrofotometria, das amostras obtidas dos experimentos empregando o processo foto-Fenton, foi feito um teste (branco) utilizando somente o foto-Fenton sem a presença de nenhum poluente.

O teste foi realizado nas seguintes condições: foi pesada, em uma balança analítica (Gehaka - AG200), 1,66 g de $FeSO_4.7H_2O$, para um volume de 3 L de solução, o que resulta em uma concentração de 2 mM, pois foi esta a maior concentração de Ferro utilizada nos experimentos empregando o processo foto-Fenton. O volume de peróxido de hidrogênio foi de 0,8 mL (Nuclear, 34%) para se obter uma solução de concentração de 3 mM, pois foi o valor utilizado na grande maioria dos experimentos.

4.6.1.3.4. Coleta das amostras

A coleta das amostras para análise dependia do sistema de fotodegradação a ser utilizado. O tratamento para análise das amostras de cada tipo de fotodegradação está descrito nos itens a seguir.

4.6.1.3.4.1. Preparação das amostras de degradação através do sistema UV/H_2O_2

As amostras que eram coletadas do reator, após a fotodegradação através do sistema UV/H_2O_2, não recebiam nenhum tratamento prévio para análise, pois uma das vantagens deste sistema é que não há necessidade de separar nenhum resíduo sólido após a reação.

4.6.1.3.4.2. Preparação das amostras de degradação através do sistema foto-Fenton

No caso dos experimentos utilizando o sistema foto-Fenton, as amostras recebiam um tratamento prévio antes de cada análise. As amostras eram misturadas a um inibidor específico (descrito a seguir) para garantir que a reação de oxidação não iria continuar (pois é uma reação

muito sensível, que funciona mesmo com radiação solar) e para que não houvesse interferência nas análises químicas a serem realizadas.

Retirava-se 1 mL de amostra, que era misturada a 2 mL de uma solução inibidora e 7 mL de água destilada para diluir a solução e garantir a análise através da leitura no espectrofotômetro de absorção molecular (Biochrom, modelo S12) pois, de forma geral, as amostras coletadas e analisadas sem uma prévia diluição apresentavam uma concentração com valor acima do limite de absorbância. A solução inibidora é preparada a partir das substâncias: Na_2SO_3, KI e NaOH, cada uma com concentração de 0,1 M. O NaOH tem a função de precipitar o Fe (II) e o Fe (III) na forma de hidróxido e as substâncias restantes (Na_2SO_3, KI) eliminam todo o H_2O_2 residual. As reações, de precipitação do Ferro e de eliminação do H_2O_2 residual, são mostradas a seguir:

$$Fe^{+2} + 2NaOH \rightarrow 2Na^{+} + Fe(OH)_2 \quad (18)$$

$$Fe^{+3} + 3NaOH \rightarrow 3Na^{+} + Fe(OH)_3 \quad (19)$$

$$H_2O_2 + 2I^{-} + 2H^{+} \rightarrow I_2 + 2H_2O \quad (20)$$

$$H_2O_2 + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O \quad (21)$$

Após a adição da solução inibidora e da água destilada, a amostra foi colocada em uma seringa hipodérmica de polipropileno semitransparente de 10 mL. Na ponta da seringa foi acoplado um filtro (MILLIPORE, GV MILLEX com membrana DURAPORE de porosidade 0,22 μm) para retenção dos precipitados de ferro (Luna, 2005).

4.6.1.3.5. Análise das amostras

As análises dos experimentos foram acompanhadas de acordo com as amostras que eram coletadas em intervalos apropriados e que eram inseridas em um espectrofotômetro de absorção e transmissão (Biochrom, modelo S12). Os valores das concentrações dos fármacos residuais foram obtidos e comparados com as curvas de calibração, construídas de acordo com o item apresentado a seguir. Uma outra maneira de analisar a amostra foi baseada na medição de teor de carbono orgânico total (TOC), com amostras coletadas do tanque do reator ao longo de cada experimento.

4.6.1.3.5.1. Curvas de calibração

Para quantificar os fármacos (rifampicina e a isoniazida) estudados nas corridas de fotodegradação, foram coletadas amostras e analisadas por intermédio de espectrofotômetro de absorção e transmissão (Biochrom, modelo S12). Para tanto foram construídas curvas de calibração com padrões analíticos em duplicata. Entretanto, para a isoniazida, foi necessária a obtenção de mais uma curva e uma duplicata, para que fosse possível fazer análises em uma outra faixa de comprimento de onda.

Para se construir as curvas da rifampicina foram feitas seis soluções padrão de concentrações conhecidas (10, 20, 30, 50, 70 e 80 mg/L). No caso da isoniazida, foram feitas sete soluções padrão (10, 20, 40, 50, 80, 100, 120 mg/L). Para a construção das novas curvas de calibração da isoniazida utilizando diferentes comprimentos de onda (254 e 269 nm) foram feitas curvas com maior número de pontos, totalizando treze pontos com as seguintes concentrações: 5,85; 11,7; 17,5; 23,4; 29,3; 35,1; 41; 46,8; 52,7; 58,5; 64,4; 70,2 e 76 mg/L.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos através da aplicação das técnicas descritas no capítulo 4, e também uma discussão dos mesmos, utilizando como foco principal a degradação dos poluentes contidos nos efluentes, ou seja: os polímeros e os fármacos.

Durante este trabalho não foi realizado o processo de fotólise (presença de luz e ausência de Fe^{+2} e H_2O_2) para nenhum dos poluentes citados neste trabalho (polímeros e fármacos), pois de acordo com a literatura, o processo de fotólise em produtos orgânicos, como, por exemplo, o fenol, mostrou valores de remoções muito baixos, ou seja, <4% (Machulek Jr, et al., 2007).

Neste trabalho, primeiramente foram feitos experimentos com polímeros, sendo que antes de cada experimento de fotodegradação, houve a etapa de filtração para eliminar resíduos sólidos e para verificar se havia diminuição da carga orgânica, conforme descrito no item 4.2 (páginas 45 e 46).

Após a filtração os efluentes contendo polímeros eram armazenados em frascos escuros ou colocados diretamente no reator para dar início ao processo de fotodegradação, e por se tratar de efluentes reais, os valores oscilavam a cada experimento, portanto, não foi possível fazer um planejamento experimental. Assim, foram realizados estudos comparativos, observando em um teste preliminar qual a melhor maneira de se adicionar o peróxido de hidrogênio no sistema. Posteriormente foram realizados experimentos para comprovar qual a influência de alguns parâmetros, tais como: temperatura, tempo, concentração de peróxido de hidrogênio e potência da lâmpada, para um ajuste ótimo do processo de degradação.

Com o término da fotodegradação dos efluentes contendo polímeros, teve-se início a fotodegradação dos efluentes contendo fármacos. Apesar de se tratarem de efluentes sintéticos, não foi feito planejamento experimental para que fosse seguida a mesma linha de estudo realizada com os polímeros, ou seja, foi feito um estudo comparativo.

5.1. Filtração de efluentes contendo polímeros

Para obter uma comprovação de que o procedimento da filtração diminui a carga orgânica, foi feito um teste de várias filtrações seguidas utilizando efluentes contendo polímeros. Os resultados podem ser observados nas Figuras 5.1 e 5.2.

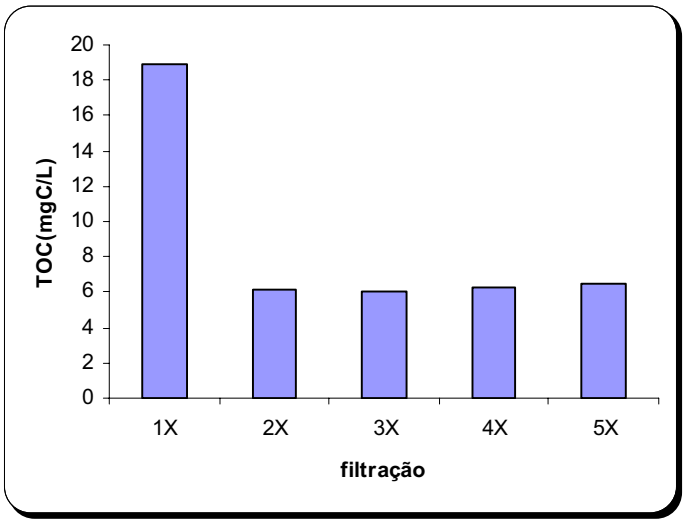

Figura 5.1. Cinco filtrações seguidas do efluente contendo o polímero T502 (TOC_0 = 18,87 mgC/L).

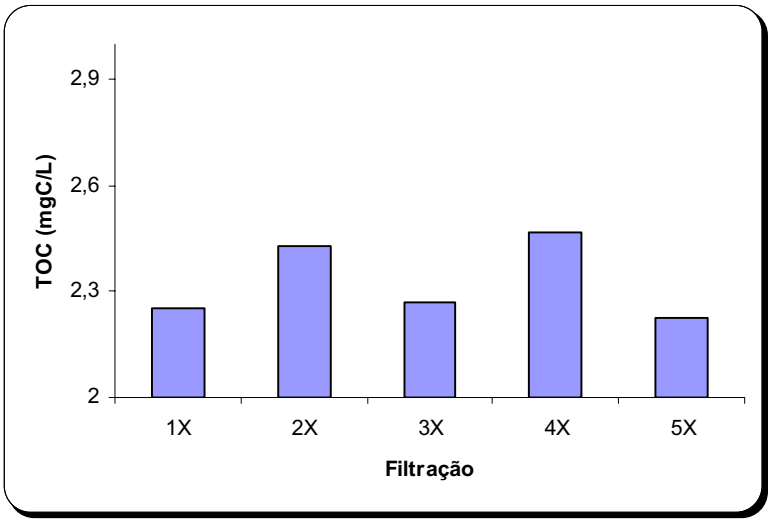

Figura 5.2. Cinco filtrações seguidas do efluente contendo o polímero D806 (TOC_0 = 2,25 mgC/L).

Ambas as filtrações foram realizadas com efluentes contendo baixa carga orgânica. Observando a Figura 5.1, verifica-se que há de fato uma diminuição da carga orgânica após a filtração, pois verificou-se que o efluente contendo o polímero T502 (TOC_0 = 18,87 mgC/L)

apresentou uma queda no valor de TOC após a segunda filtração, permanecendo estável após as demais filtrações (~6 mgC/L). Entretanto, no caso da filtração com o efluente contendo o polímero D806 (TOC_0 = 2,25 mgC/L) (Figura 5.2), não se observou diminuição, mas sim uma constância, pois apesar dos valores de TOC variarem mesmo após a terceira filtração atingindo um valor máximo de 2,47 mgC/L, esses valores estão muito próximos e são considerados constantes pois estão dentro da faixa de erro do equipamento de análise.

5.2. Degradação dos efluentes contendo polímeros utilizando reator em batelada (bancada)

A degradação dos efluentes contendo polímeros foi realizada utilizando o processo UV/ H_2O_2 com fonte de luz artificial (reator em batelada ou de bancada) e utilizando fonte de luz solar. As condições dos experimentos realizados estão mostradas nas Tabelas 5.1 a 5.4, assim como os respectivos valores de remoção de carga orgânica.

O valor estequiométrico, representado pela letra ξ e citado nas Tabelas 5.1 a 5.4 é a razão entre a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionado no experimento e a quantidade necessária (Equação 15 e 16) para oxidar todo o carbono orgânico total presente no sistema. Se o valor estequiométrico for igual a 1 significa que foi utilizada uma quantidade de peróxido de hidrogênio equivalente ao valor teórico necessário para oxidar todo carbono orgânico no efluente; se o valor for superior a 1, a quantidade utilizada está acima do valor teórico e, portanto, há um excesso de peróxido de hidrogênio, assim como se o valor for inferior a 1, há quantidade insuficiente do mesmo.

Como foram degradados polímeros reais e havia muitas vezes oscilação no valor do TOC_0 (olhar Tabelas 5.1 a 5.4), o valor da quantidade estequiométrica depende do valor de TOC_0. Desse modo, para manter constante o valor da molaridade de peróxido de hidrogênio em alguns experimentos, havia inevitavelmente oscilação no valor estequiométrico desse peróxido.

Tabela 5.1. Condições experimentais das degradações dos efluentes contendo o polímero T501.

Nº do Exp	TOC_0 (mgC/L)	$[H_2O_2]_0$ (mM)	ξ.	P (W)	T (º C)	t (min)	Adição do $[H_2O_2]$	% Rem
Exp1 T501	23,76	5	1,3	400	30	60	0, 15, 30 e 45 min	94
Exp2 T501	17,56	2,5	0,9	400	30	60	Início	94
Exp3 T501	14,11	5	2,1	250	30	60	Início	93
Exp4 T501	12,94	10	4,7	250	30	60	Início	92
Exp5 T501	11,69	2,5	1,3	250	30	60	Início	90
Exp6 T501	12,05	5	2,5	250	50	60	Início	84
Exp7 T501	12,73	2,5	1,2	250	50	60	Início	87
Exp8 T501	13,59	10	4,5	250	50	60	Início	90
Exp9 T501	12,53	5	2,4	80	30	120	Início	89
Exp10T501	13,19	10	4,6	80	30	120	Início	88
Exp11T501	13,03	2,5	1,2	80	30	120	Início	84
Exp12T501	12,04	5	2,5	80	50	120	Início	87
Exp13T501	13,63	10	4,5	80	50	120	Início	89
Exp14T501	11,69	2,5	1,3	80	50	120	Início	83
Exp15T501	8,76	1,25	0,9	125	30	120	Início	69
Exp16T501	8,81	2,5	1,7	125	30	120	Início	80
Exp17T501	8,14	5	3,7	125	30	120	Início	83
Exp18T501	13,2	5,5	2,5	solar	25 a 30	240	Início	17
Exp19T501	13,18	11	5	solar	25 a 30	240	Início	22
Exp20T501	12,93	2,8	1,3	solar	25 a 30	240	Início	21

Tabela 5.2. Condições experimentais das degradações dos efluentes contendo o polímero T502.

Nº do Exp	TOC_0 (mgC/L)	$[H_2O_2]_0$ (mM)	ξ	P (W)	T (º C)	t (min)	Adição do $[H_2O_2]$	% Rem
Exp1 T502*	18,87							
Exp2 T502	5,59	8	8,7	400	30	60	Bomba peristáltica	79
Exp3 T502	4,47	5,5	7,5	400	30	60	0, 15, 30 e 45 min	81
Exp4 T502	5,30	1,5	1,7	400	30	60	Início	80
Exp5 T502	3,56	0,7	1,1	400	30	60	Início	72
Exp6 T502	3,7	1,5	2,4	250	30	60	Início	76
Exp7 T502	8,78	3	2	80	30	120	Início	82
Exp8 T502	9,39	1,5	1	80	30	120	Início	83
Exp9 T502	9,13	6	3,7	80	30	120	Início	83
Exp10T502	9,5	3	2	80	50	120	Início	79
Exp11T502	8,63	1,5	1	80	50	120	Início	68
Exp12T502	8,85	6	3,7	80	50	120	Início	79
Exp13T502	7,34	0,7	0,5	125	30	120	Início	60
Exp14T502	7,79	1,5	1,2	125	30	120	Início	88
Exp15T502	8,46	3	1,9	125	30	120	Início	95
Exp16T502	4,33	40	54	solar	~30	1630	Início	14
Exp17T502	3,34	50	95	Ambiente	~30	1900	0, 120, 240 e 1680 min	-6
Exp18T502	3,34	50	95	solar	~30	1900	0, 120, 240 e 1680 min	13
Exp19T502	3,18	100	210	solar	20 - 43	1650	0, 120, 240 e 1250 min	-13
Exp20T502	2,86	100	234	Ambiente	~30	1730	0, 120, 240 e 1330 min	-56

*Experimento da filtração (Figura 5.1)

Tabela 5.3. Condições experimentais das degradações dos efluentes contendo o polímero D806.

Nº do Exp	TOC_0 (mgC/L)	$[H_2O_2]_0$ (mM)	ξ	P (W)	T (º C)	t (min)	Adição do $[H_2O_2]$	% Rem
Exp1 D806*	2,25							
Exp2 D806	24,50	12	3	400	50	90	0 e 30 min	100 (90 min) 96 (60 min)
Exp3 D806	17,83	12	4,2	400	50	60	0, 15, 30 e 45 min	95
Exp4 D806	3,75	1	1,3	400	30	60	Início	71
Exp5 D806	1,03	0,3	1,9	400	30	60	Início	106
Exp6 D806	2,65	1	1,9	250	30	60	Início	75
Exp7 D806	6,5	1	0,7	80	30	120	Início	35
Exp8 D806	7	2	1,4	80	30	120	Início	60
Exp9 D806	7,81	4	2,5	80	30	120	Início	67
Exp10 D806	6,24	1	0,8	80	50	120	Início	38
Exp11 D806	5,37	2	1,9	80	50	120	Início	50
Exp12 D806	6,35	4	3,1	80	50	120	Início	57
Exp13 D806	7	0,5	0,4	125	30	120	Início	43
Exp14 D806	4,32	1	1,2	125	30	120	Início	6
Exp15 D806	6,98	2	1,4	125	30	120	Início	78
Exp16 D806	5,8	1	1	Ambiente	~30	893	Início	100(893min) 47 (60 min)
Exp17 D806	2,8	1,5	3	Ambiente	~30	893	Início	100(893min) 18 (60 min)
Exp18 D806	2,3	1,25	3	Ambiente	~30	893	Início	100(893min) -9 (60 min)
Exp19 D806	1,34	1	4	ambiente	~30	720	Início	-36
Exp20 D806	1,32	1	4	Ambiente**	~30	720	Início	-21
Exp21 D806	1,88	1	3	Ambiente***	~30	720	Início	100(720min) 0,6 (660min)

* Experimento da filtração (Figura 5.2)

**Becker coberto com papel alumínio nas laterais

***Becker totalmente coberto com papel alumínio

Tabela 5.4. Condições experimentais das degradações dos efluentes contendo o polímero D505.

Nº do Exp	TOC_0 (mgC/L)	$[H_2O_2]_0$ (mM)	ξ	P (W)	T (º C)	t (min)	Adição do $[H_2O_2]$	% Rem
Exp1 D505	286,7	90	2	400	30	120	início	100
Exp2 D505	277,6	67	1,4	400	50	120	0, 30, 60, 90 min	84
Exp3 D505	336,4	50	1	400	30	90	início	57
Exp4 D505	331,9	100	1,8	400	30	90	início	86
Exp5 D505	280,2	90	2	250	30	120	início	96
Exp6 D505	274,1	180	4	250	30	120	início	98
Exp7 D505	308,1	90	1,8	250	50	120	início	96
Exp8 D505	270,8	180	4	250	50	120	início	99
Exp9 D505	241,2	22,5	0,5	125	30	120	início	21
Exp10 D505	191,6	45	1,4	125	30	120	início	48
Exp11D505	255,7	90	2	125	30	120	início	83
Exp12 D505	232,2	22,5	0,5	80	30	120	início	11
Exp13 D505	241,2	45	1	80	30	120	início	37
Exp14 D505	223,9	90	2,4	80	30	120	início	62

5.2.1. Testes preliminares – Modo de adição do peróxido de hidrogênio

Os experimentos realizados nestes testes preliminares têm como objetivo estudar o comportamento dos efluentes de acordo com o modo de adição do peróxido de hidrogênio, para que se possa verificar sua eficiência quanto à degradabilidade dos efluentes contendo polímeros frente ao processo UV/H_2O_2.

Tendo como meta a diminuição de custos de uma provável montagem de unidade de fotodegradação dos polímeros estudados, foram feitos experimentos com o intuito de descobrir se havia alguma real necessidade de adicionar o peróxido de hidrogênio de forma gradual, ou se a alimentação em batelada deste insumo no início da reação poderia ser uma alternativa viável.

As condições experimentais (Tabela 5.1) utilizadas nos experimentos mostrada na Figura 5.3 foram: a potência da lâmpada de 400 W, a temperatura a 30ºC, e o tempo de reação de 60 minutos. O que diferenciou os dois experimentos foi a quantidade e o modo de adição de peróxido. No experimento 1 da Figura 5.3 a concentração de peróxido foi 5 mM e o modo de adição foi em tempos pré-determinados (0, 15, 30 e 45 minutos). A quantidade de peróxido adicionada no experimento 2 da Figura 5.3 foi a metade, ou seja, 2,5 mM e o modo de adição utilizado foi todo no início do experimento.

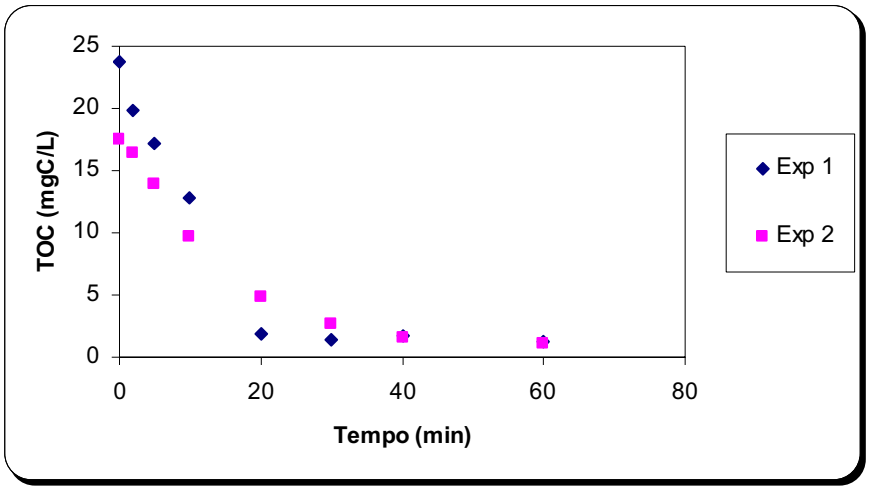

Figura 5.3. Teste do modo de adição do peróxido com o efluente T 501 (Exp 1; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 5 mM; ξ =1,3; adição = 0, 15, 30 e 45 min. Exp 2; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 2,5 mM; ξ = 0,9; adição = início).

Com respeito aos experimentos 1 e 2, observa-se o mesmo percentual de remoção final, ou seja, 94%. Como a remoção é a mesma para os dois experimentos e a concentração de peróxido do segundo é a metade em relação ao primeiro, chegamos à conclusão que o melhor modo de adição do peróxido de hidrogênio no sistema de fotodegradação deste trabalho é todo no início do experimento.

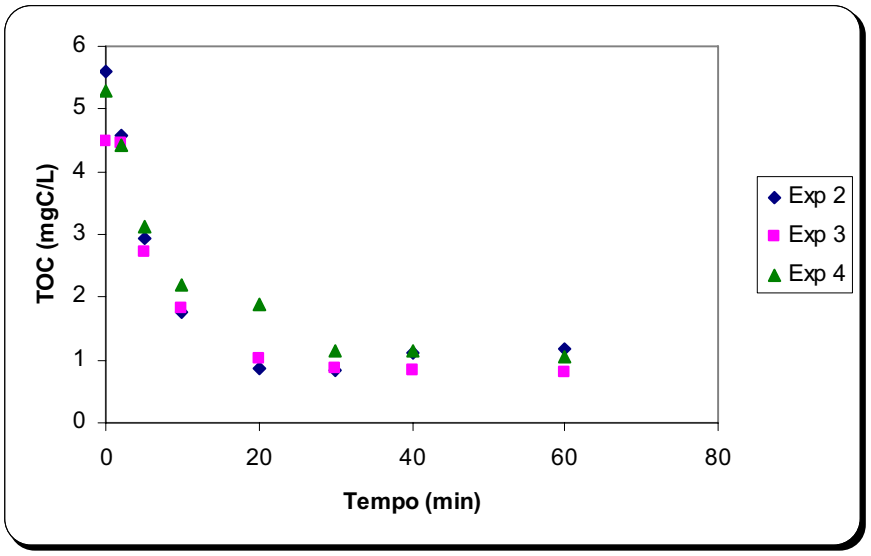

Figura 5.4. Teste do modo de adição do peróxido com o efluente T 502 (Exp 2; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; $[H_2O_2]$ = 8 mM; ξ = 8,7; adição = contínua com bomba peristáltica. Exp 3; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; $[H_2O_2]$ = 5,5 mM; ξ = 7,5; adição = 0, 15, 30 e 45 min. Exp 4; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; $[H_2O_2]$ = 1,5 mM; ξ = 1,7; adição = início).

Observando ainda a Tabela 5.2 e a Figura 5.4, os experimentos 2, 3 e 4, com o efluente T502, ocorrem com as mesmas condições de potência da lâmpada (400 W), de temperatura (30ºC) e de tempo (60 min), alcançando a mesma remoção (~80%) sendo a diferença entre eles o modo de adição e a concentração de peróxido. Comparando esses experimentos, pode-se constatar novamente que o melhor modo de adição de peróxido é no início do experimento, pois não houve diferença significativa entre a corrida que utilizou o menor valor estequiométrico de peróxido (ξ = 1,7), e adicionado de uma única vez e as que foram adicionadas com bomba peristáltica (ξ = 8,7) e em tempos pré-determinados (ξ = 7,5) para atingir a mesma remoção final.

A análise dos dados experimentais apresentados nas Figuras 5.3 e 5.4 levam a outra conclusão evidente. Como pode ser observado nas curvas apresentadas, mesmo quando a concentração de peróxido ultrapassa substancialmente o valor teórico necessário, a carga

orgânica não é completamente removida. Isso mostra que há provavelmente a formação de compostos orgânicos recalcitrantes que resistem fortemente à degradação pelo processo UV/H_2O_2. Vê-se, portanto que em relação aos dois polímeros apresentados, a concentração a ser adotada de peróxido de hidrogênio pode ser pouco superior ao valor estequiométrico teórico sem prejuízo significativo da remoção de carbono em efluentes contendo os polímeros estudados.

Os testes preliminares para estudar o modo de adição de peróxido de hidrogênio mostraram que a melhor maneira de adicioná-lo ao sistema é no início do experimento, pois além das explicações mencionadas, não há custos relacionados à aquisição e manutenção de uma bomba peristáltica ou mesmo a preocupação de alimentar o sistema com H_2O_2 em tempos pré-determinados.

5.2.2. Influência da temperatura

Os experimentos realizados com a finalidade de observar a influência da temperatura foram feitos com os quatro efluentes contendo polímeros, e os resultados podem ser vistos nas Figuras 5.5 a 5.18. As temperaturas utilizadas foram 30ºC e 50ºC, e esses valores foram escolhidos com base nas temperaturas reais praticadas no processo industrial de produção dos polímeros. Os experimentos realizados com o efluente contendo o polímero T501 estão mostrados a seguir nas Figuras 5.5 a 5.10. A maior parte destes experimentos foram realizados utilizando quantidades de peróxido de hidrogênio superiores ou iguais ao valor estequiométrico.

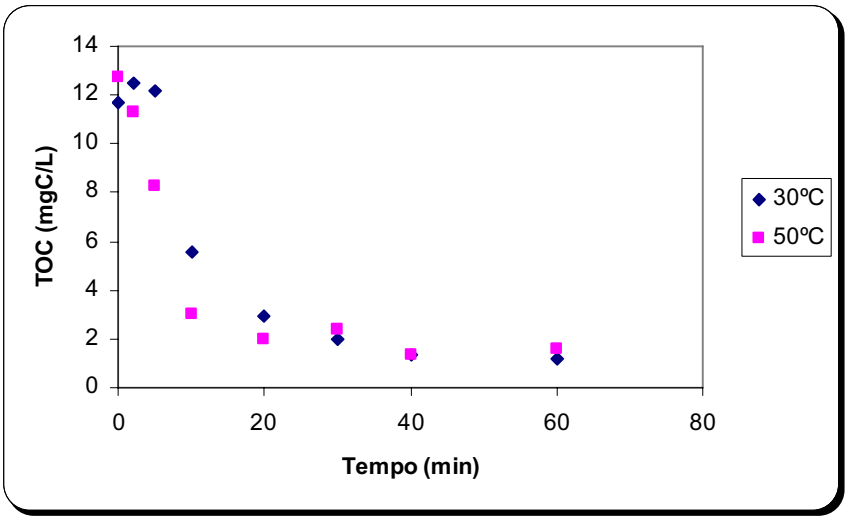

Figura 5.5. Degradação do efluente contendo o polímero T 501. (P = 250W; t = 60 min; [H_2O_2] = 2,5 mM; Exp 5: T = 30ºC e ξ = 1,3; Exp 7: T = 50ºC e ξ = 1,2).

A partir da Figura 5.5 vê-se que o TOC residual final quantificado aos 60 minutos de reação, foi de 1,212 mgC/L no experimento realizado à 30ºC e 1,608 mgC/L à 50ºC. Diante dos respectivos valores iniciais de TOC (11,69 e 12,73 mgC/L) verifica-se que os percentuais de remoção obtidos ao final da reação foram 90% (30ºC) e 87% (50ºC).

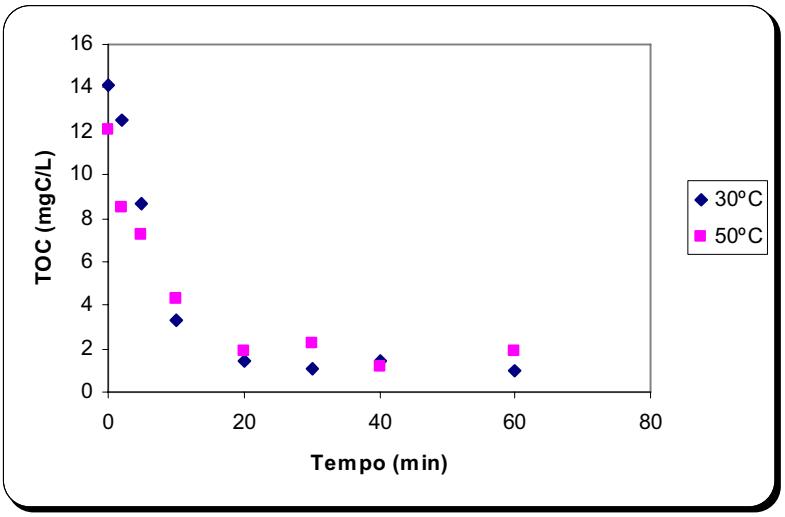

Figura 5.6. Degradação do efluente contendo o polímero T 501 (P = 250 W; t = 60 min; $[H_2O_2]$ = 5 mM; Exp 3: T = 30ºC e ξ = 2,1; Exp 6: T = 50ºC e ξ = 2,5).

Na Figura 5.6, pode-se observar que o experimento realizado a 30ºC tem uma remoção final de 93%, mais acentuada do que quando se realiza o experimento a 50ºC (84%), o que pode-se considerar uma diferença não tão significativa.

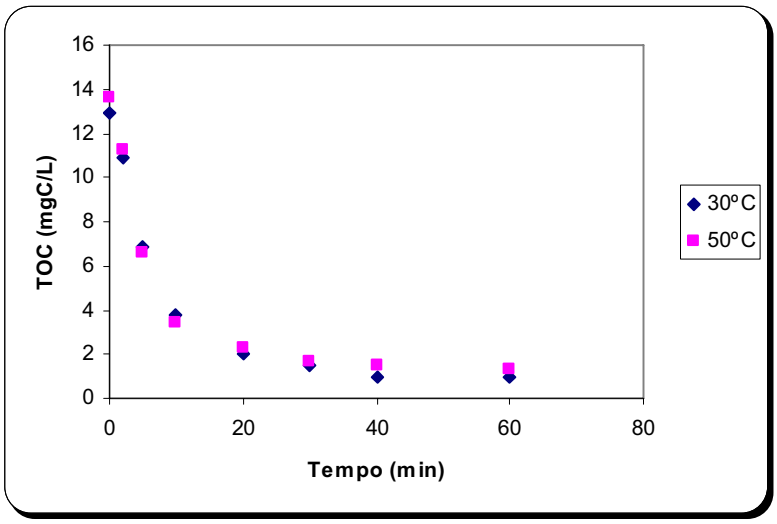

Figura 5.7. Degradação do efluente contendo o polímero T 501 (P = 250W; t = 60 min; [H_2O_2] = 10 mM; Exp 4: T = 30ºC e ξ = 4,7; Exp 8: T = 50ºC e ξ = 4,5).

Na Figura 5.7, pode-se observar um comportamento semelhante aos das Figuras 5.5 e 5.6, ou seja, os percentuais de remoção final são muito próximos, pois a degradação foi de 92% quando o experimento foi realizado a 30ºC e 90% a uma temperatura de 50ºC.

As curvas apresentadas nas Figuras 5.5 a 5.7 evidenciam uma leve acentuação dos perfis de fotodegradação com respeito a temperatura de operação inferior (30ºC). Isso provavelmente decorre de um acréscimo na velocidade de fotodecomposição do H_2O_2, que torna-se mais acentuada com o aumento da temperatura. Portanto, em competição com a reação de interesse, ou seja, a reação de fotodegradação do polímero, o peróxido tem sua concentração diminuída no meio, o que leva a um perfil de degradação um pouco menos acentuado. (Luna, Nascimento, Chiavone-Filho, 2006).

Nas Figuras 5.8 a 5.10, pode-se observar a degradação do mesmo efluente (T501), com uma menor potência da lâmpada (80 W) e um maior tempo de reação (120 min). Apesar de haver essa alteração nas variáveis, o comportamento continua o mesmo visto nas Figuras 5.5 a 5.7, ou seja, valores de remoção muito próximos um do outro. Os percentuais de remoção final observados na Figura 5.8 são 84% a 30ºC e 83% a 50ºC, sendo o percentual ligeiramente maior a 30ºC. O mesmo pode ser visto a seguir na Figura 5.9, onde os valores de remoção são 89% a 30ºC e 87% a 50ºC. Finalmente na Figura 5.10, a remoção obtida na corrida realizada a 30ºC foi de 88%, levemente inferior à remoção de 89% obtida à 50ºC.

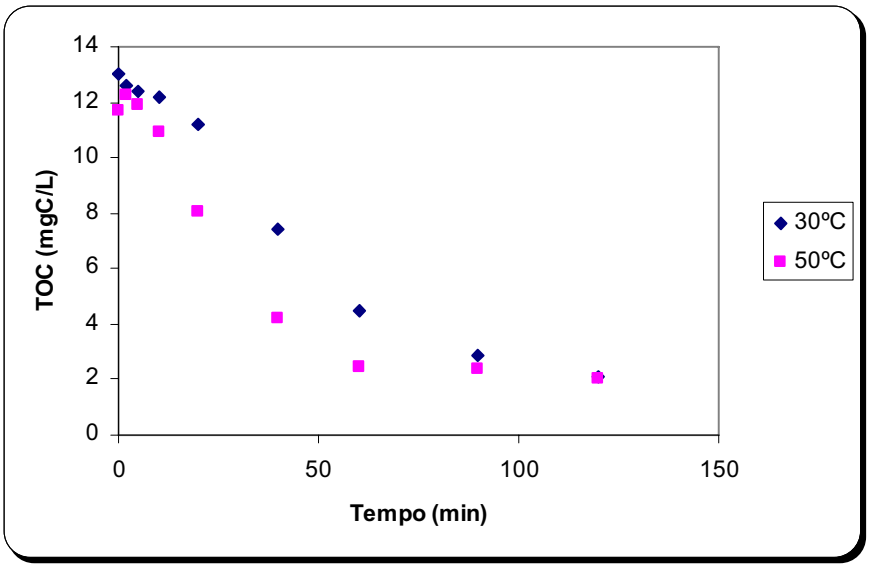

Figura 5.8. Degradação do efluente contendo o polímero T 501. (P = 80W; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 2,5 mM; Exp 11: T = 30ºC e ξ = 1,2; Exp 14: T = 50ºC e ξ = 1,3).

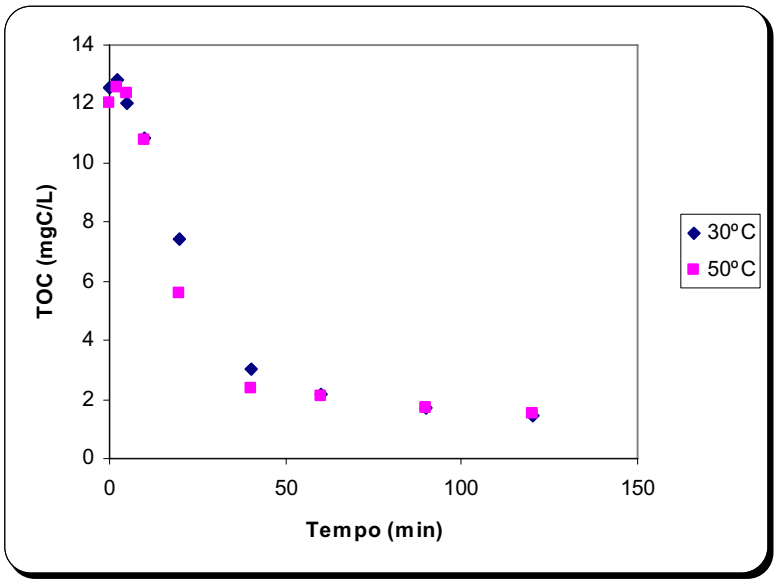

Figura 5.9. Degradação do efluente contendo o polímero T 501. (P = 80W; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 5 mM; Exp 9: T = 30ºC e ξ = 2,4; Exp 12: T = 50ºC e ξ = 2,5).

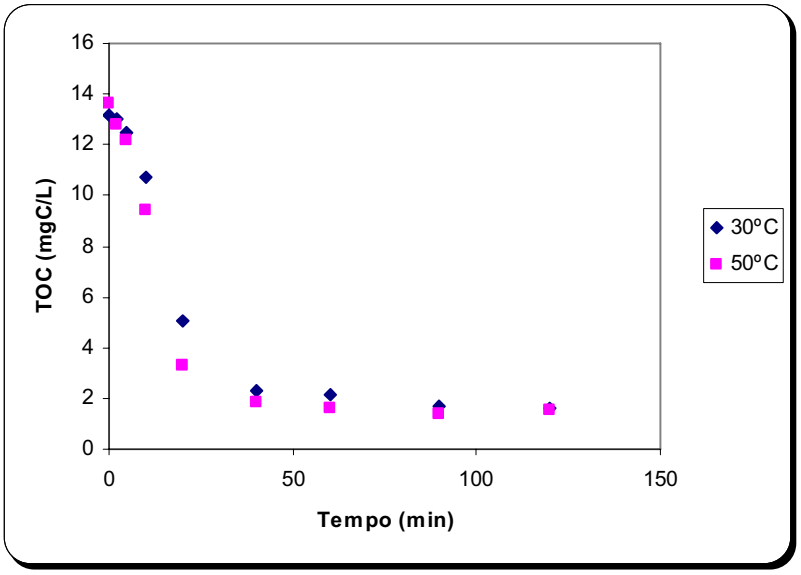

Figura 5.10. Degradação do efluente contendo o polímero T 501. (P = 80W; t = 120 min; [H_2O_2] = 10 mM; Exp 10: T = 30ºC e ξ = 4,6; Exp 13: T = 50ºC e ξ = 4,5).

A análise em paralelo das curvas apresentadas nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 evidencia que a distinção nas temperaturas de reação só mostra algum efeito dentro da primeira hora de reação. Além disso, considerando-se que a inclinação dos perfis de degradação representa a velocidade de remoção de carbono de uma determinada reação de fotodegradação, depreende-se que o incremento da temperatura tem uma repercussão positiva sobre a velocidade de fotodegradação dentro da primeira hora de reação. É evidente que este efeito é percebido com mais clareza nos experimentos 11 e 14 (Figura 5.8) por iniciarem com uma concentração de peróxido menor em relação aos demais mostrados nas Figuras 5.9 e 5.10.

Com a concentração de peróxido de hidrogênio mais baixa (2,5 mM) o efeito da concentração inicial do H_2O_2 sobre a velocidade da reação de fotodegradação torna-se menor e, consequentemente, as etapas térmicas envolvidas na remoção da carga orgânica passam a ser mais relevante, fazendo com que o efeito da temperatura se observe mais facilmente.

A influência da temperatura, utilizando o efluente contendo o polímero T502, pode ser vista nas Figuras 5.11 a 5.13. A potência da lâmpada utilizada nesses experimentos foi a menor (80 W) empregada neste trabalho e o tempo de reação foi o maior (120 min). Os experimentos realizados com esse polímero demonstram um comportamento semelhante ao observado com o polímero T501, ou seja, valores semelhantes de remoção final, medidos à 120 minutos de reação, para as duas temperaturas empregadas (30 e 50ºC).

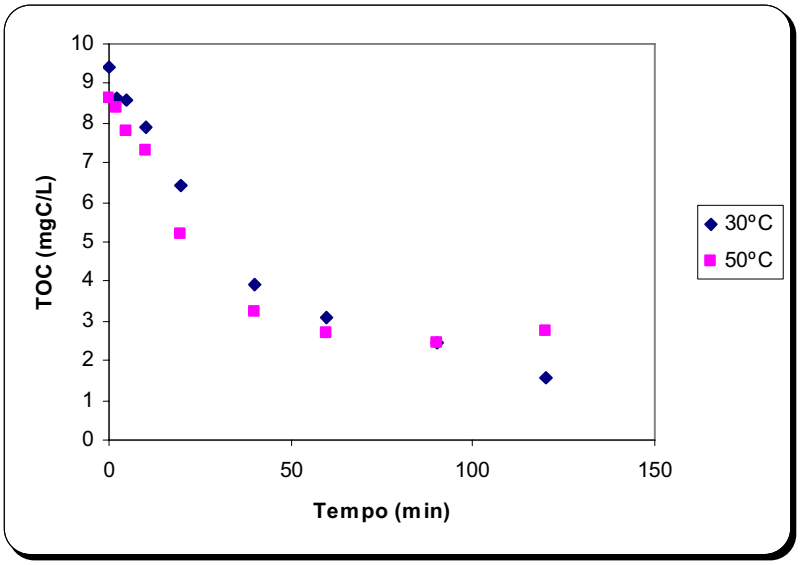

Figura 5.11 Degradação do efluente contendo o polímero T 502. (P = 80W; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 1,5 mM; Exp 8: T = 30ºC e ξ = 1; Exp 11: T = 50ºC e ξ = 1).

A diferença no percentual de remoção mais significativa de todos os experimentos no que diz respeito à influência da temperatura é observada na Figura 5.11, pois a 30ºC foram removidos 83% de TOC e a 50ºC o resultado foi de 68%. Entretanto, o aumento no valor de TOC do último ponto observado a 50ºC (Figura 5.11), pode ser devido a polímeros que ficaram retidos nas tubulações no reator ou corpo da bomba, e que se redissolvem gradativamente no final da reação.

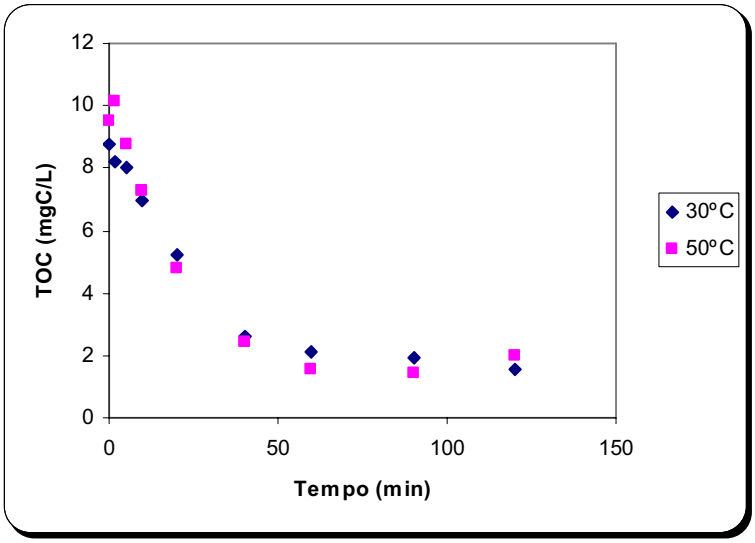

Figura 5.12. Degradação do efluente contendo o polímero T 502. (P = 80 W; t = 120 min; [H_2O_2] = 3 mM; Exp 7: T = 30ºC e ξ = 2; Exp 10: T = 50ºC e ξ = 2).

As curvas mostradas na Figura 5.12 evidenciam uma remoção final de 82%, quando o experimento é realizado a 30ºC,e uma remoção de 79% quando a reação foi realizada a 50ºC.

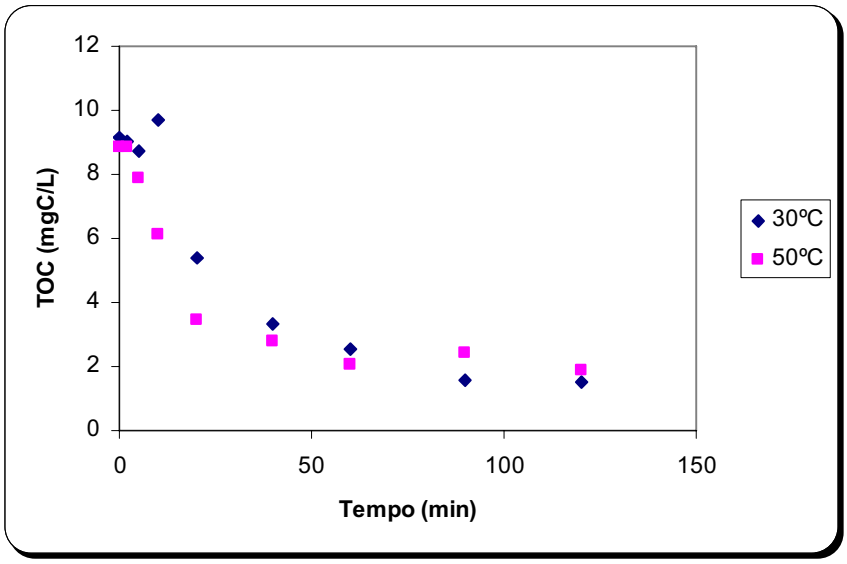

Figura 5.13. Degradação do efluente contendo o polímero T 502. (P = 80W; t = 120 min; [H_2O_2] = 6 mM; Exp 9: T = 30ºC e ξ = 3,7; Exp 12: T = 50ºC e ξ = 3,7).

Nos últimos experimentos realizados com o efluente T502 para observar a influência da temperatura (Figura 5.13), foram encontradas remoções de 83% a 30ºC e de 79% a 50ºC.

Analisando as Figuras 5.11 a 5.13, observa-se o mesmo efeito observado nas Figuras 5.8 a 5.10, ou seja, há um maior percentual de remoção durante a primeira hora de reação, além disso, a velocidade de reação de fotodegradação ocorre mais lentamente quando adiciona-se o peróxido com a menor concentração, que é de 1,5 mM (correspondente à uma razão estequiométrica de 1). Devido à concentração de peróxido ser muito baixa, com certeza parte do peróxido inicial adicionado foi perdido por reações de fotodecomposição (Luna, Nascimento, Chiavone-Filho, 2006) e, consequentemente a reação de fotodegradação do polímero em questão não foi realizada completamente; o que justificaria o TOC mais elevado no final da reação de degradação.

Os experimentos envolvendo o efluente contendo o polímero D806 podem ser vistos nas Figuras 5.14 a 5.16. As condições observadas nos experimentos executados com o polímero D806 foram: a potência da lâmpada utilizada foi a menor dentre as quatro utilizadas neste trabalho (80 W), o tempo de reação foi de 120 minutos.

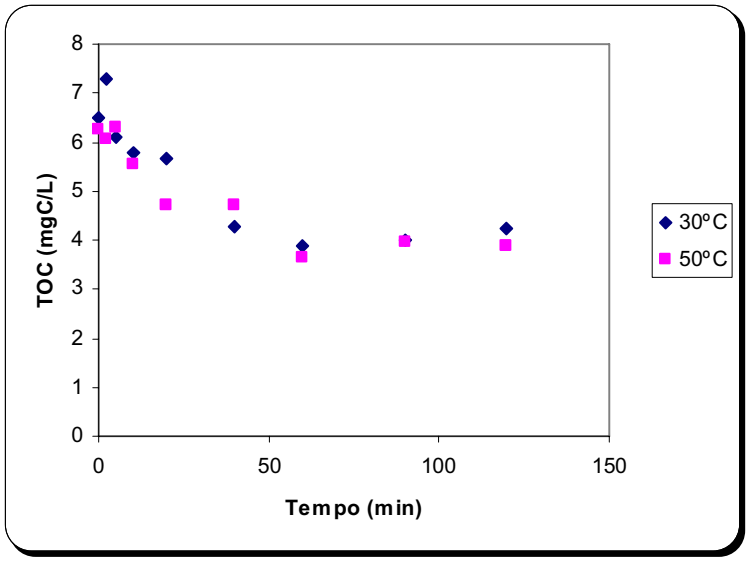

Figura 5.14. Degradação do efluente contendo o polímero D 806. (P = 80W; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 1 mM; Exp 7: T = 30ºC e ξ = 0,7; Exp 10: T = 50ºC e ξ = 0,8).

Os menores percentuais de remoção final, medidos com 120 minutos de reação, no que se refere à influência da temperatura, estão mostrados na Figura 5.14, a qual revela uma remoção de 35% a 30ºC e de 38% a 50ºC. Para entender o motivo de remoções orgânicas tão baixas em relação às vistas até o momento, verificou-se que a potência da lâmpada utilizada foi a menor (80W) e a concentração de peróxido de hidrogênio foi a mais baixa (1 mM) comparativamente às Figuras 5.14 a 5.16. Além da concentração de peróxido de hidrogênio ter um valor baixo, está abaixo do valor considerado estequiométrico, ou seja, está abaixo da quantidade necessária para oxidar o poluente (ver valor estequiométrico na Tabela 5.3). O objetivo de se realizar experimentos utilizando o valor da quantidade estequiométrica abaixo de 1 foi comprovar que, apesar de resultar em experimentos com baixa eficiência em remoção, verificar quais os percentuais dessa remoção e compará-los aos experimentos utilizando a quantidade de peróxido equivalente ao valor estequiométrico ou superior.

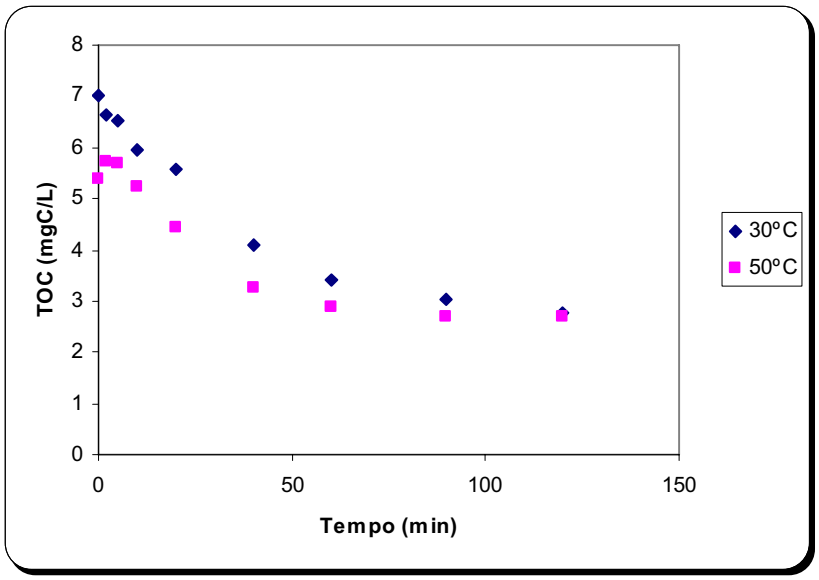

Figura 5.15. Degradação do efluente contendo o polímero D 806. (P = 80W; t = 120 min; [H_2O_2] = 2 mM; Exp 8: T = 30ºC e ξ = 1,4; Exp 11: T = 50ºC e ξ = 1,9).

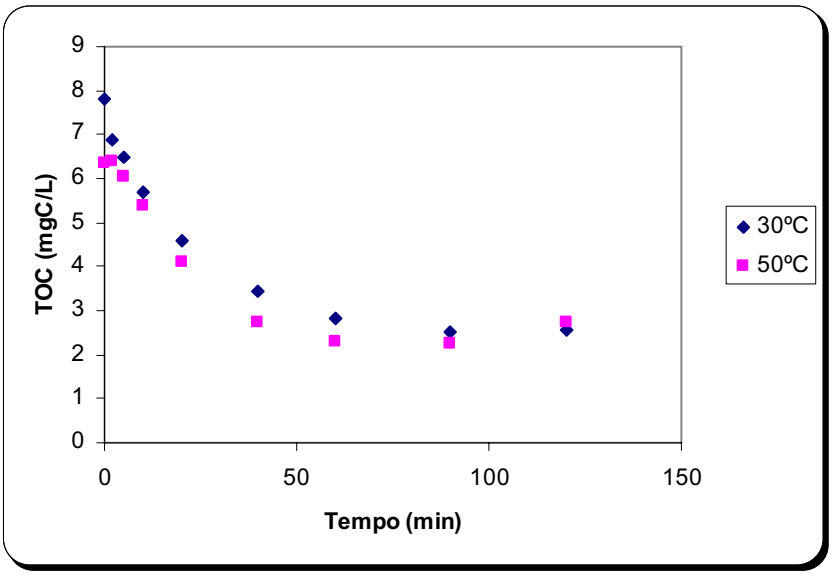

Figura 5.16. Degradação do efluente contendo o polímero D 806. (P = 80W; t = 120 min; [H_2O_2] = 4 mM; Exp 9: T = 30ºC e ξ = 2,5; Exp 12: T = 50ºC e ξ = 3,1).

Na Figura 5.15 as conversões foram de 60% a 30ºC e de 50% a 50ºC. Em seguida temos a Figura 5.16 mostrando uma degradação de 67% a 30ºC e de 57% a 50ºC. Nestas Figuras podemos observar uma maior degradação a 30ºC em ambos os casos.

Observando as Figuras 5.14 à 5.16, verifica-se um maior percentual de remoção na primeira hora de reação e há a evidência de um menor percentual de remoção quando há adição da menor concentração de peróxido (1mM), havendo um aumento nesse percentual a medida que aumenta-se também a concentração de peróxido.

As Figuras 5.17 e 5.18 mostradas a seguir mostram experimentos utilizando efluente contendo polímero de alta carga orgânica, o D505. Para se realizar os experimentos foi utilizada uma potência intermediária (250 W), o tempo de reação foi de 120 min, e foi adicionado excesso de peróxido de hidrogênio, para que a reação atingisse o máximo de remoção.

Os resultados foram bastante satisfatórios, pois foram obtidos os maiores valores de remoção final em relação à influência da temperatura.

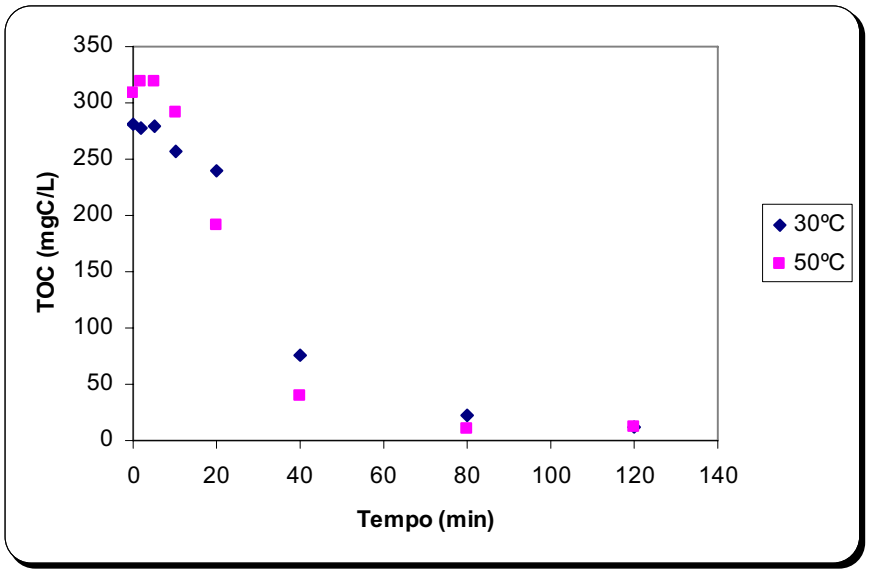

Figura 5.17. Degradação do efluente contendo o polímero D 505. (P = 250W; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 90 mM; Exp 5: T = 30ºC e ξ = 2; Exp 7: T = 50ºC e ξ = 1,8).

Nos experimentos da Figura 5.17, foram obtidas remoções de 95% a 30ºC e 96% a 50ºC. Os valores obtidos nos experimentos da Figura 5.18 foram praticamente repetidos, pois foram degradados 98% de TOC a 30ºC e 99% a 50ºC.

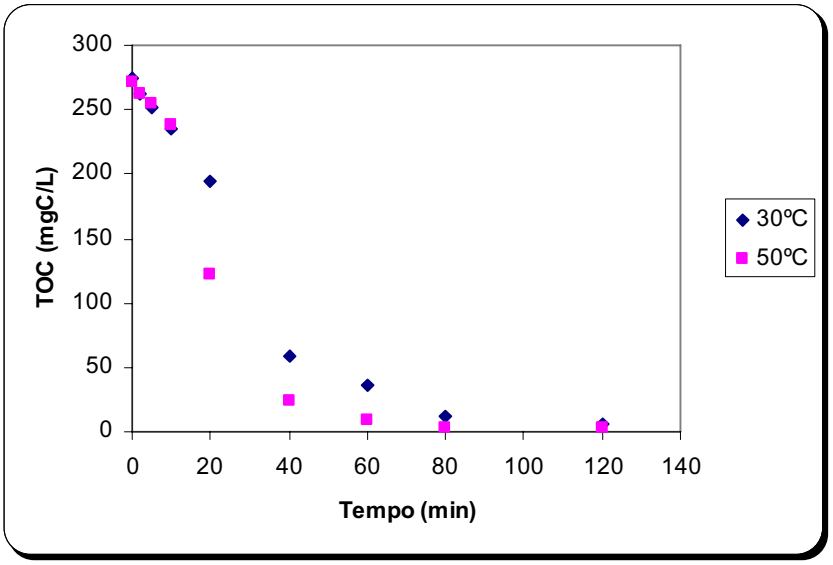

Figura 5.18. Degradação do efluente contendo o polímero D 505. (P = 250W; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 180 mM; Exp 6: T = 30ºC e ξ = 4; Exp 8: T = 50ºC e ξ = 4).

Os experimentos realizados para observar a influência da temperatura foram mostrados nas Figuras 5.5 a 5.18 e discutidos. O que podemos concluir é que a temperatura pouco interfere nos resultados do processo de degradação quando medidos a tempos superiores a 60 minutos. De modo geral, mesmo que a temperatura utilizada para tratar os efluentes seja de 50ºC, o POA ainda apresentará resultados satisfatórios. Entretanto, a temperatura de tratamento sendo de 30ºC, apresentaria os melhores resultados. Isso pode ser explicado pela alta sensibilidade do peróxido de hidrogênio, pois este se decompõe em água e oxigênio com muita facilidade e quanto maior a temperatura, mais fácil a sua decomposição. Além disso, a temperatura sendo 30ºC está mais próxima à temperatura ambiente (dependendo da localização) do que a 50ºC, facilitando assim o processo e não havendo a necessidade de custos maiores para o gasto energético devido à utilização de um equipamento para manter a temperatura a 50ºC.

5.2.3. Influência do tempo

Para observar a influência do tempo foram realizados experimentos com os quatro efluentes contendo polímeros. As condições do experimento utilizando o efluente T 501 foram: a temperatura constante a 50ºC, potência da lâmpada de 80W, sendo adicionada quantidade de peróxido em excesso em relação à estequiométrica.

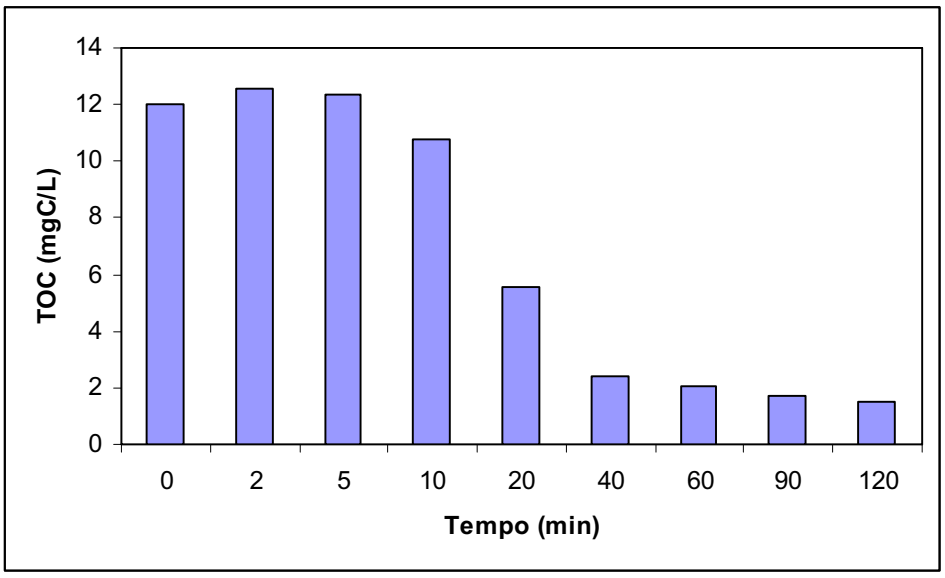

Figura 5.19. Degradação do efluente contendo o polímero T 501 (Exp 12; P = 80W; T = 50º C; $[H_2O_2]$ = 5 mM; ξ = 2,5).

Ao final da reação, as remoções de TOC (Figura 5.19) alcançadas são semelhantes: aproximadamente 83% em 60 minutos de reação e 87% em 120 minutos.

No caso do experimento utilizando o efluente T 502 as condições para verificar a influência do tempo foram as seguintes: temperatura a 30ºC, potência da lâmpada de 80W e quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada acima da estequiométrica. O resultado deste experimento pode ser visto na Figura 5.20.

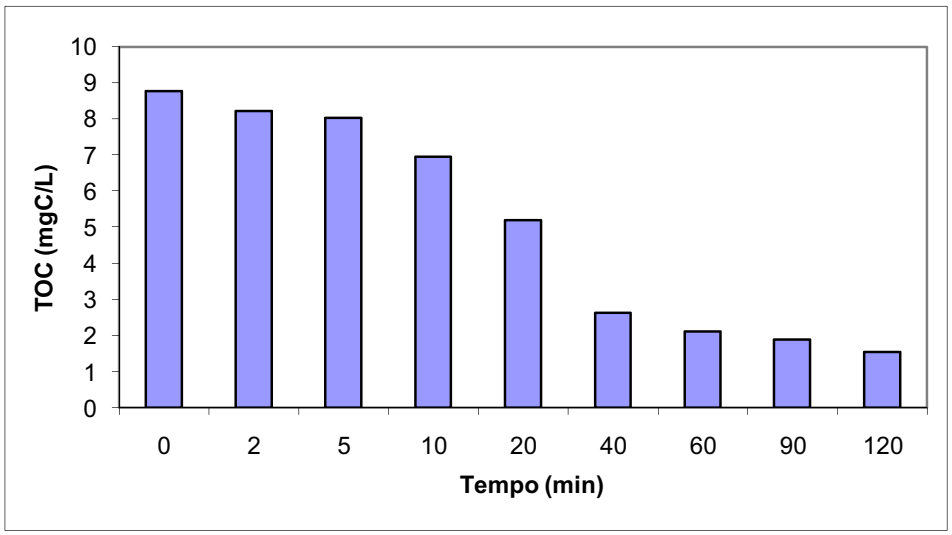

Figura 5.20. Degradação do efluente contendo o polímero T 502 (Exp 7; P = 80W; T = 30º C; $[H_2O_2]$ = 3 mM; ξ = 2).

Podemos observar na Figura 5.20 que a partir de 60 minutos de reação há uma certa estabilidade em relação a degradação, pois foram obtidos 76% de remoção em 60 minutos de reação e 82% em 120 minutos.

Para a degradação do efluente contendo o efluente D 806, as condições experimentais foram mantidas (P = 80W; T = 30ºC e excesso de peróxido de hidrogênio) e os resultados podem ser vistos na Figura 5.21.

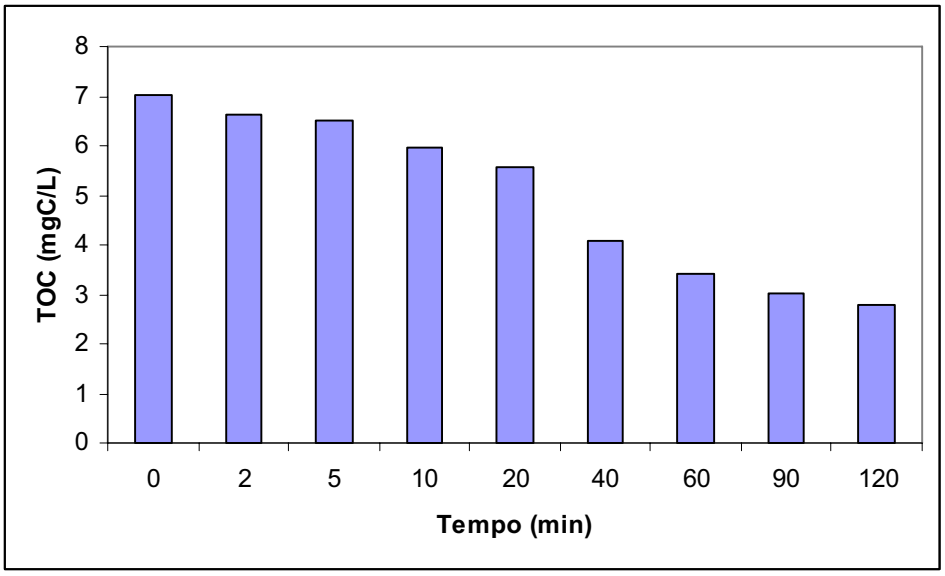

Figura 5.21. Degradação do efluente contendo o polímero D 806 (Exp 8; P = 80W; T = 30ºC; $[H_2O_2]$ = 2 mM; ξ = 1,4).

Neste experimento o que se pode observar é um comportamento semelhante aos outros efluentes contendo baixa carga orgânica (Figuras 5.19 e 5.20), ou seja, uma estabilidade a partir de 60 minutos de reação (51% de degradação) quando comparada à remoção final alcançada em 120 minutos (60%).

No caso do efluente contendo o polímero D505, por ter uma carga orgânica bem mais alta do que os outros efluentes, é esperado que um experimento utilizando uma potência baixa (80W) demore mais tempo para haver uma remoção satisfatória. Isto pode ser comprovado observando a Figura 5.22, pois em 60 minutos de reação, não havia nenhuma remoção de TOC, somente a partir de 90 minutos houve um percentual de remoção de 24%, atingindo após 120 minutos 62% de degradação.

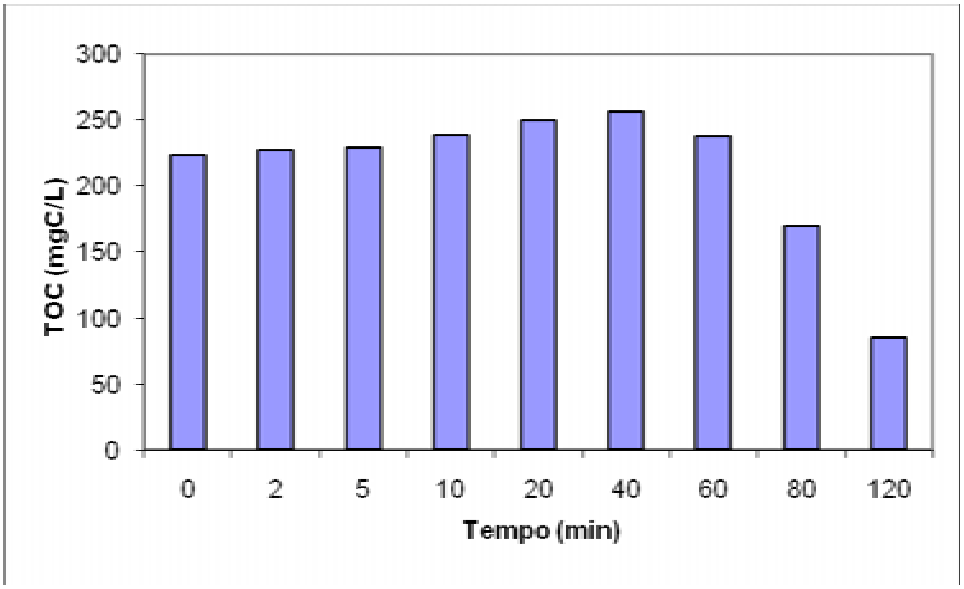

Figura 5.22. Degradação do efluente contendo o polímero D505 (Exp 14; P = 80W, T = 30ºC; $[H_2O_2]$ = 90 mM; ξ = 2,4).

Na Figura 5.22, a influência do tempo não foi observada de modo satisfatório e uma causa provável é a baixa potência da lâmpada (80 W), como já foi mencionado. Assim, foram mantidas as mesmas condições experimentais, aumentando apenas a potência da lâmpada para 250W. Os resultados podem ser observados na Figura 5.23. Uma significativa diminuição do TOC pode ser vista já a partir de 40 minutos de reação (72%), em 60 minutos a reação atinge 78% de remoção, chegando a 96% de degradação em 120 minutos.

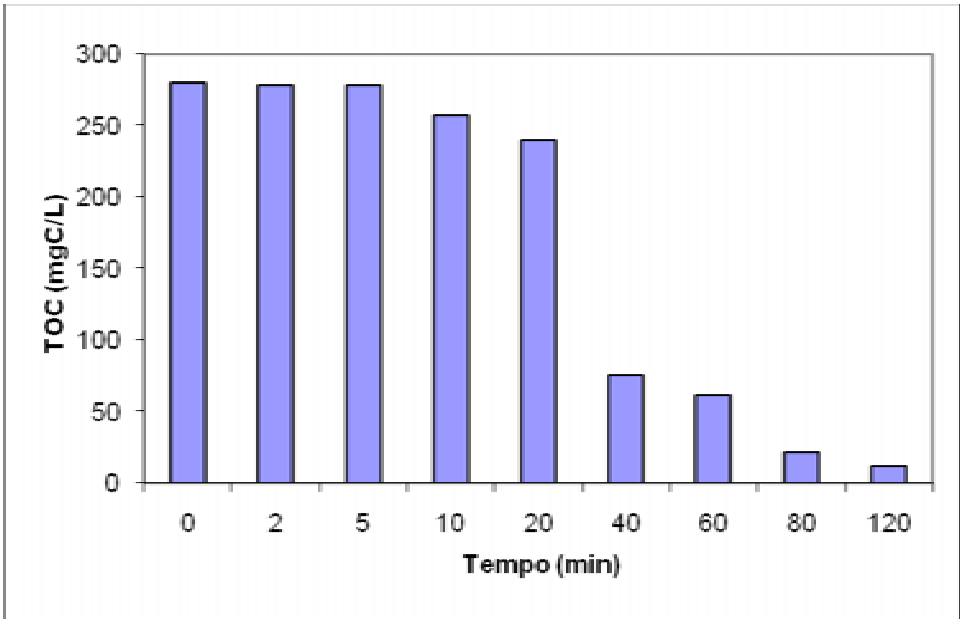

Figura 5.23. Degradação do efluente contendo o polímero D505 (Exp 5; P = 250W, T = 30º C; $[H_2O_2]$ = 90 mM; ξ = 2).

Para saber qual o tempo necessário para se obter remoções satisfatórias de TOC, observou-se que efluentes contendo baixa carga orgânica (T501, T502 e D806) atingem níveis consideráveis de remoção em 60 minutos, mesmo utilizando lâmpadas de baixa potência (80W). Entretanto, quando se trata de efluentes contendo uma carga orgânica mais alta, recomenda-se um tempo de reação um pouco maior, em torno de 120 minutos, dependendo das condições das outras variáveis no processo.

5.2.4. Influência da concentração de Peróxido de Hidrogênio

Para verificar o comportamento da degradação em relação a diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio adicionado ao sistema e comprovar a quantidade ótima necessária para se obter percentuais de remoções de TOC satisfatórias, foram adicionadas ao sistema quantidades de peróxido de hidrogênio equivalente ao valor estequiométrico (ver Equações 15 e 16), assim como foram também utilizados valores acima e abaixo do estequiométrico.

Os resultados dos experimentos realizados com a finalidade de observar a influência da concentração de peróxido de hidrogênio estão apresentados nas Figuras 5.24 a 5.28. Foram utilizados os quatro efluentes contendo polímeros. Os valores obtidos são apresentados na unidade de concentração mais utilizada, no caso a molar (M), mais especificamente milimolar (mM), por se tratarem de quantidades muito pequenas. Para saber qual o volume, em mililitros (mL), aproximado de peróxido de hidrogênio utilizado em cada experimento, utiliza-se a Equação 15 e multiplica-se pelo valor estequiométrico (Tabelas 5.1 a 5.4).

Na Figura 5.24 tem-se a degradação do efluente contendo o polímero T 501. Foram realizados três experimentos mantendo-se as mesmas condições (P = 250W; T = 30ºC, t = 60 min), variando apenas a concentração de peróxido de hidrogênio. A concentração mais baixa (2,5 mM) equivale a quantidade estequiométrica e foram obtidos 90% de remoção final de TOC, nas demais concentrações (5 e 10 mM) há um excesso de peróxido e as remoções alcançadas (93% e 92% respectivamente) são muito próximas àquela utilizando a concentração mais baixa. Portanto, para este efluente, que contém uma baixa carga orgânica, a adição de quantidades estequiométricas é suficiente para gerar um percentual de remoção satisfatório, e o excesso de peróxido de hidrogênio não acelera a reação, havendo sim desperdício de reagente.

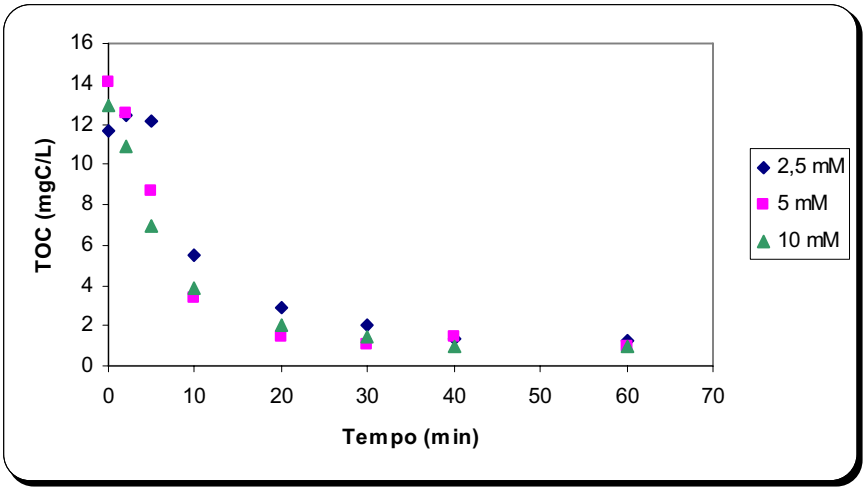

Figura 5.24. Degradação do efluente contendo o polímero T501 (P = 250W; T = 30ºC, t = 60 min; Exp 5: $[H_2O_2]$ = 2,5mM e ξ = 1,3; Exp 3: $[H_2O_2]$ = 5mM e ξ = 2,1; Exp 4: $[H_2O_2]$ = 10 mM;e ξ = 4,7).

Na degradação do efluente T502, que também contém baixa carga orgânica, houve uma mudança nas condições experimentais em relação ao efluente contendo o polímero T501, pois a potência da lâmpada utilizada é a mais baixa (80 W), o tempo reacional escolhido é o maior (120 min), e a temperatura permaneceu a mesma (30ºC), entretanto as reações foram realizadas mantendo-se as condições do efluente T501 em relação aos valores estequiométricos, pois a concentração mais baixa (1,5 mM) corresponde ao valor estequiométrico e as demais (3 e 6 mM) contém excesso de peróxido de hidrogênio. Os resultados estão representados na Figura 5.25.

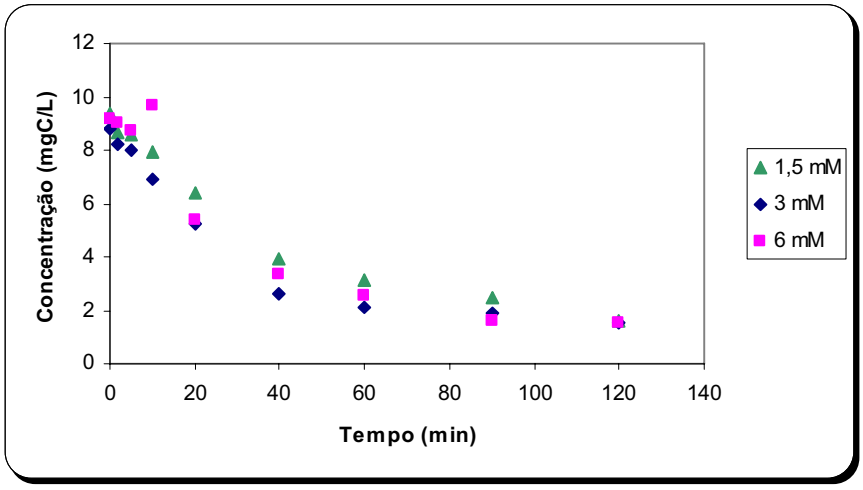

Figura 5.25. Degradação do efluente contendo o polímero T502 (P = 80W; T = 30ºC, t = 120 min; Exp 8: $[H_2O_2]$ = 1,5mM e ξ = 1; Exp 7: $[H_2O_2]$ = 3mM e ξ = 2; Exp 9: $[H_2O_2]$ = 6 mM;e ξ = 3,7).

O comportamento observado na Figura 5.25 é semelhante ao da Figura 5.24, pois a remoção com respeito à corrida com concentração estequiométrica (1,5 mM) é 83%; as demais remoções são de 82% e 83%, para os experimentos com excesso de peróxido de hidrogênio de 3 mM e 6 mM, respectivamente. Assim sendo, pode-se verificar que o excesso de peróxido de hidrogênio não aumenta significativamente a velocidade da reação nessa remoção final.

Até o momento, foram utilizados nos experimentos envolvendo a influência da concentração do peróxido de hidrogênio, quantidades acima e iguais às estequiométricas e os resultados apresentaram-se satisfatórios. Na Figura 5.26 temos a degradação do efluente contendo o polímero D806, apresentando também carga orgânica baixa. A potência da lâmpada foi 80W, o tempo reacional foi de 120 minutos, a temperatura permaneceu a 30ºC. As concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas foram: a ligeiramente maior que a estequiométrica (2 mM), a menor que a estequiométrica (1 mM) e a maior que a estequiométrica (4 mM).

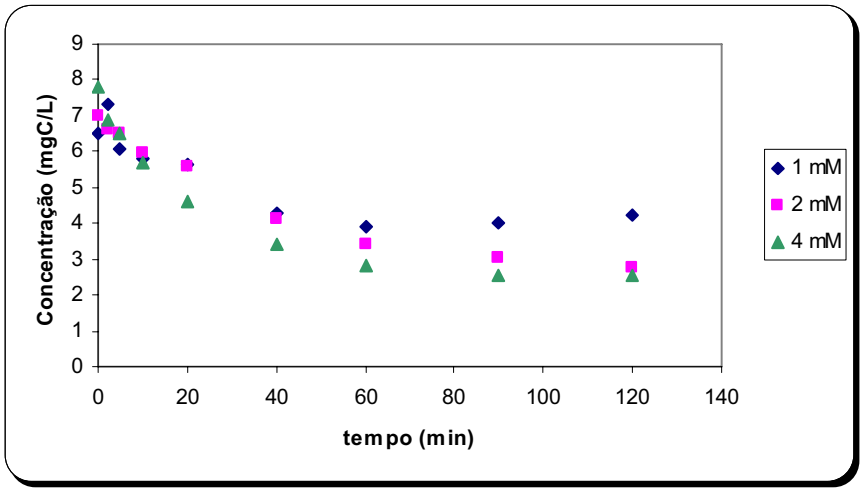

Figura 5.26. Degradação do efluente contendo o polímero D806 (P = 80W, T = 30ºC, t = 120 min; Exp 7: $[H_2O_2]$ = 1mM e ξ = 0,7; Exp 8: $[H_2O_2]$ = 2mM e ξ = 1,4; Exp 9: $[H_2O_2]$ = 4mM;e ξ = 2,5).

Os resultados obtidos na degradação do efluente contendo o polímero D806 estão mostrados na Figura 5.26 e indicaram uma remoção de 35% utilizando a concentração de 1mM, com 2 mM a degradação foi bem mais satisfatória (60%) e para a concentração de 4 mM foi obtido um valor de remoção (67%) ligeiramente maior que aquele obtido no experimento utilizando o valor próximo ao estequiométrico (2 mM).

Como esperado, a remoção de TOC utilizando uma concentração abaixo do valor estequiométrico não ocorre de forma satisfatória quando comparada com concentrações estequiométricas para a degradação de efluentes contendo polímeros de baixa carga orgânica. Acima do valor (ou razão) estequiométrico, altos excedentes de peróxido não surtem efeito

significativo devido a já discutida formação de compostos resistentes à degradação fotoquímica pelo processo UV/H_2O_2.

Para estudar o comportamento da concentração de peróxido de hidrogênio utilizando o efluente com alta carga orgânica (D505) foram feitos experimentos utilizando uma lâmpada de potência intermediária (125 W), a temperatura foi mantida a 30ºC e o tempo reacional estipulado foi de 120 minutos. As concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas foram: um pouco acima da estequiométrica (45 mM), abaixo da estequiométrica (22,5 mM) e acima (90 mM). Na Figura 5.27 estão mostrados os resultados dos experimentos utilizando o efluente contendo o polímero D505.

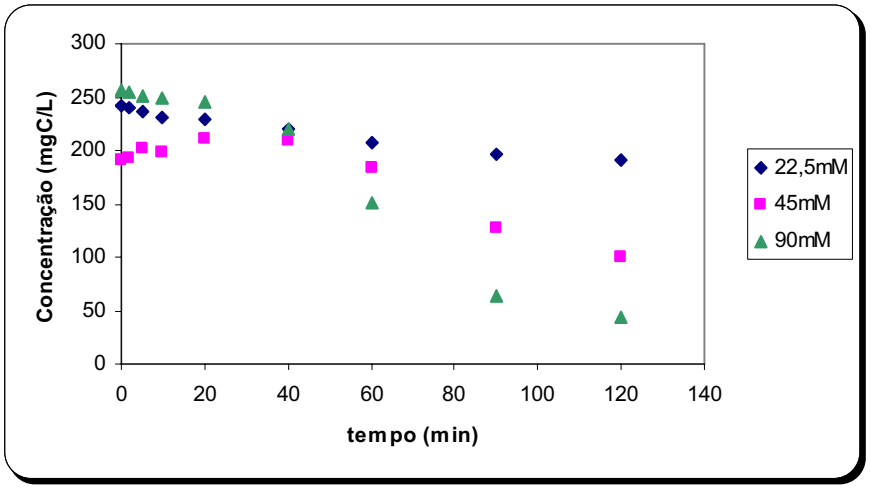

Figura 5.27. Degradação do efluente contendo o polímero D505 (P = 125W; T = 30ºC; t = 120 min; Exp 9: [H_2O_2] = 22,5mM e ξ = 0,5; Exp 10: [H_2O_2] = 45mM e ξ = 1,4; Exp 11: [H_2O_2] = 90 mM;e ξ = 2).

A remoção de TOC utilizando a concentração de peróxido de hidrogênio de 22,5 mM foi de 21%, seguida de 48% quando se utiliza a concentração de 45 mM e, finalmente, utilizando excesso de peróxido de hidrogênio a degradação atingiu um valor mais satisfatório, de 83%.

Pode-se observar que para degradar efluentes contendo alta carga orgânica a quantidade estequiométrica de peróxido de hidrogênio não é suficiente, sendo necessária uma quantidade em excesso. Porém, é necessário saber qual a proporção aproximada para uma otimização do processo, com o intuito de se alcançar percentuais de remoção satisfatórios sem haver desperdício de reagentes.

Outros experimentos foram realizados - os experimentos 5 e 6 (Tabela 5.4), utilizando excesso de peróxido de hidrogênio porém com uma lâmpada de maior potência (250 W) e observou-se que as remoções atingiram valores muito próximos (95% e 98%). Desse modo, verifica-se que há desperdício de peróxido de hidrogênio quando se utiliza uma concentração muito acima da estequiométrica (180 mM), mesmo para uma lâmpada de maior potência.

De acordo com os resultados obtidos para observar a influência da concentração de peróxido de hidrogênio e com a finalidade de adquirir as melhores condições para degradações de efluentes contendo polímeros, pode-se constatar que se a degradação for realizada utilizando polímeros de baixa carga orgânica, a quantidade recomendada de peróxido de hidrogênio é a estequiométrica, entretanto se o efluente tiver uma carga orgânica mais elevada é mais aconselhável utilizar uma quantidade um pouco acima da estequiométrica (2 vezes).

5.2.5. Influência da Potência da lâmpada

Para verificar a influência da potência da lâmpada, foram utilizadas quatro diferentes potências (80, 125, 250 e 400 W) em experimentos realizados com cada um dos quatro efluentes contendo polímeros.

Alguns experimentos foram realizados em 60 e outros em 120 minutos, como não se pode comparar experimentos em tempos diferentes, alguns foram comparados utilizando os pontos analisados até 60 minutos, mesmo que neste tempo o experimento ainda não tenha sido finalizado.

Devido haver uma diferença significativa no TOC_0 de alguns experimentos envolvendo a influência da Potência da lâmpada, os resultados foram mostrados em gráficos com as concentrações reais de TOC residual dos polímeros e em gráficos com os mesmos resultados normalizados, para uma melhor observação dos percentuais de remoção final.

O primeiro efluente a ser degradado para observar a influencia da potência da lâmpada é o que contém o polímero T501. Os quatro experimentos realizados tiveram as condições mantidas (T = 30ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 2,5 mM), variando-se somente a potência das lâmpadas e os resultados podem ser vistos nas Figuras 5.28 a e b.

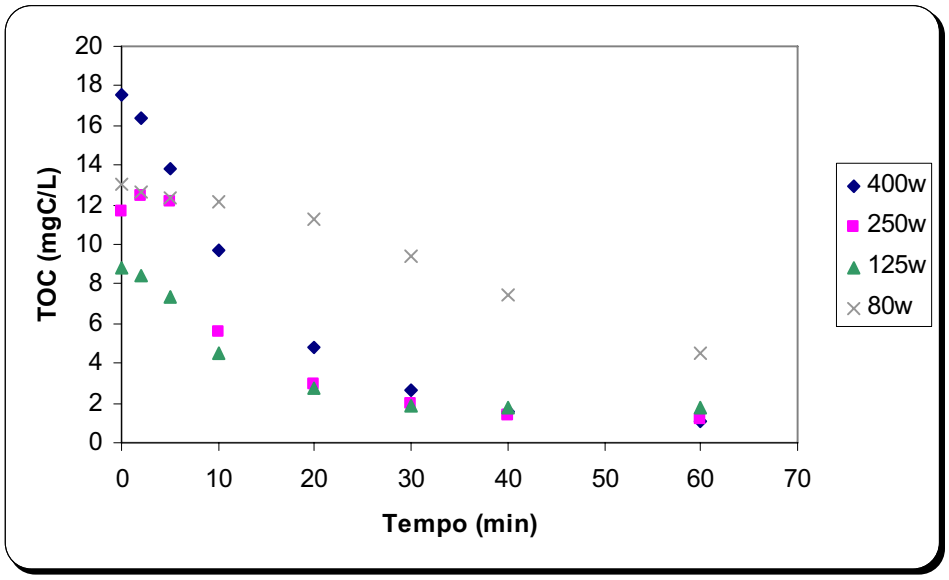

Figura 5.28 a. Degradação do efluente contendo o polímero T501 (T = 30ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 2,5 mM; Exp 2: P = 400W e ξ = 0,9; Exp 5: P = 250W e ξ = 1,3; Exp 11: P = 80W e ξ = 1,2; Exp 16: P = 125W e ξ = 1,7).

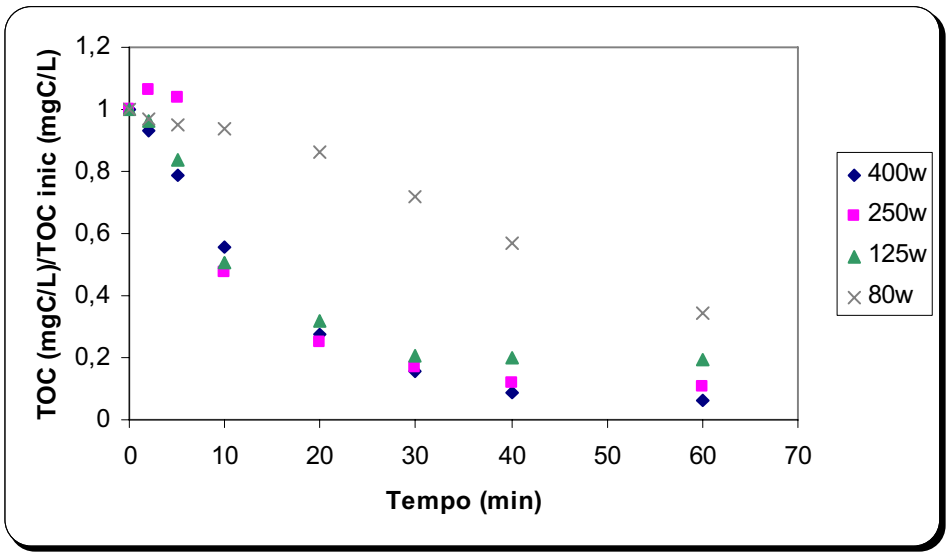

Figura 5.28 b. Normalização dos dados apresentados na Figura 5.28a.

Foi observado nas Figuras 5.28 a e b, que o maior percentual de remoção de TOC ocorre quando se utiliza uma lâmpada com a maior potência, mesmo utilizando a menor estequiometria, dentre os quatro experimentos. Os resultados mostraram que as porcentagens removidas envolvendo as lâmpadas de 80, 125, 250 e 400 W foram respectivamente 65%, 80%, 90% e 94%. Entretanto, o custo energético com uma lâmpada de 400 W é maior que o custo de uma lâmpada com potências menores e o percentual de remoção utilizando uma potência intermediária (250 W – 90%) está muito próximo ao percentual de conversão de uma lâmpada com uma potência maior (400 W – 94%). Outros experimentos, utilizando efluentes contendo polímeros com baixa e alta carga orgânica, foram realizados com o intuito de verificar a melhor relação custo e benefício para se alcançar condições experimentais satisfatórias do processo de degradação.

Um outro efluente contendo polímeros com baixa carga orgânica (T502) foi submetido a um processo de degradação utilizando fontes de luz de diferentes potências mantendo-se as outras condições experimentais (T = 30ºC; t = 60 min; $[H_2O_2]$ = 1,5 mM) e os resultados podem ser vistos nas Figuras 5.29a e b.

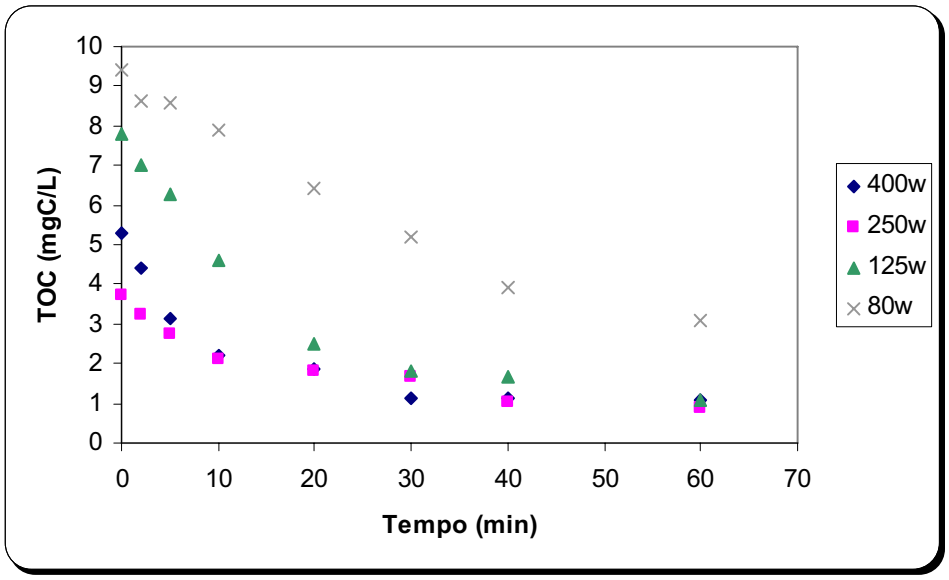

Figura 5.29 a. Degradação do efluente contendo o polímero T502 (T = 30ºC; t = 60 min; $[H_2O_2]$ = 1,5 mM; Exp 4: P = 400We ξ = 1,7; Exp 6: P = 250W e ξ = 2,4; Exp 8: P = 80W e ξ = 1; Exp 14: P = 125W e ξ = 1,2).

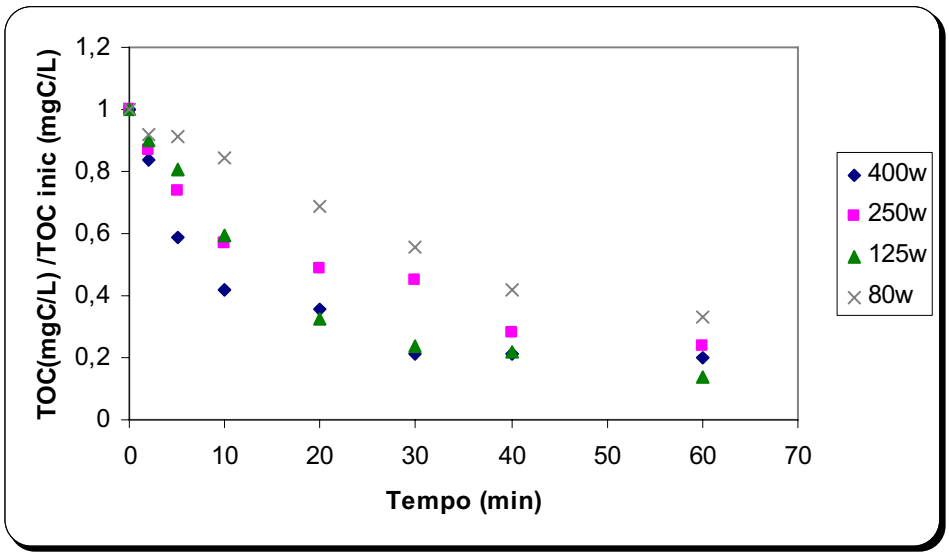

Figura 5.29 b Normalização dos dados apresentados na Figura 5.29a.

Verifica-se nas Figuras 5.29 a e b, que o maior percentual de remoção (86%) foi atingido ao se utilizar a lâmpada de 125 W de potência. As demais conversões foram: 80% utilizando a lâmpada de maior potência (400 W), 76% com uma lâmpada de 250 W e 67% com a potência sendo de 80W. É esperado que utilizando maiores valores de potências, se obtenham maiores percentuais de remoção. A potência que está fora da tendência de remoção é a de 125 W, que resultou em uma remoção de 86%, onde deveria resultar em um valor entre 67% e 76%, pois são os percentuais de remoção utilizando lâmpadas de 80 e 250 W. Isto pode ser explicado pelo baixo valor da carga orgânica, resultando em valores de TOC tão pequenos que podem estar dentro da faixa de erro de leitura do equipamento.

Nas Figuras 5.30 a e b, estão os resultados da degradação do efluente contendo o polímero D806, na qual foram realizados experimentos mantendo-se as condições (T = 30ºC; t = 60 min; $[H_2O_2]$ = 1 ou 2 mM), variando-se as potências, sendo as mesmas vistas neste trabalho.

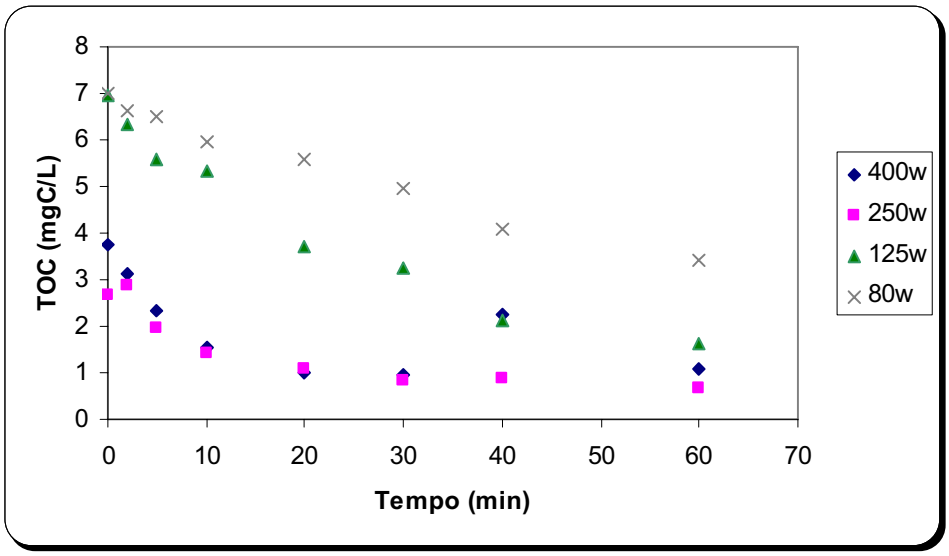

Figura 5.30 a. Degradação do efluente contendo o polímero D 806 (T = 30ºC; t = 60 min; Exp 4: P = 400W; ξ = 1,3 e $[H_2O_2]$ = 1 mM; Exp 6: P = 250W; ξ = 1,9 e $[H_2O_2]$ = 1mM; Exp 8: P = 80W; ξ = 1,4 e $[H_2O_2]$ = 2mM; Exp 15: P = 125W; ξ = 1,4 e $[H_2O_2]$ = 2mM).

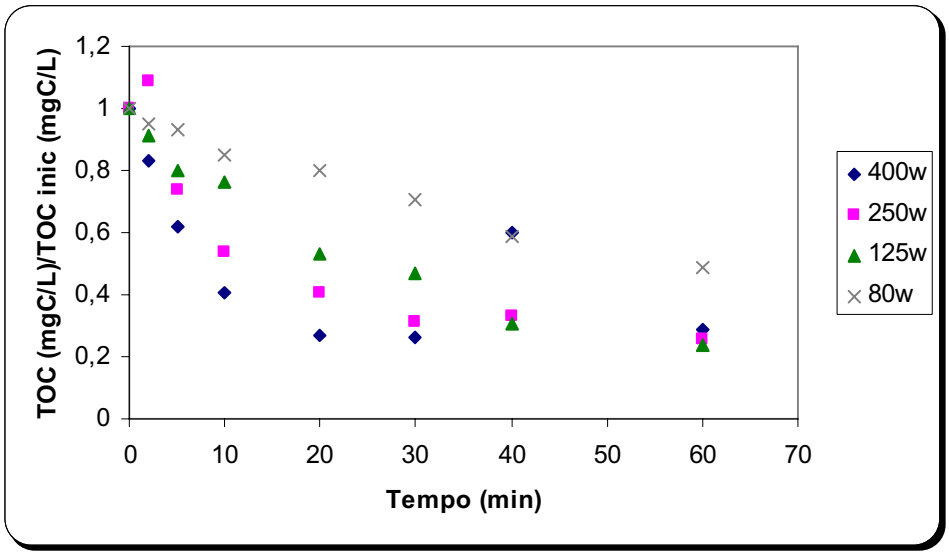

Figura 5.30 b. Normalização dos dados apresentados na Figura 5.30a.

Nas Figuras 5.30 a e b, observa-se que os experimentos resultaram nos seguintes percentuais de remoções finais: 71% (400 W), 75% (250 W), 76% (125 W) e 51% (80 W). Pode-se verificar que as remoções utilizando as maiores potências resultarem em valores muito próximos, e isto pode ser explicado porque os valores estequiométricos de peróxido foram os mais altos (1,9x e 1,4x) utilizando as lâmpadas com potências intermediárias (250 e 125W) havendo, portanto um excesso desse reagente presente nesses experimentos, resultando em remoções pouco maiores do que o esperado.

Na degradação do efluente contendo o polímero D505 os experimentos foram realizados mantendo-se as mesmas condições (T = 30ºC; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 90 mM) e os resultados estão mostrados nas Figuras 5.31 a e b. Foi utilizado excesso de peróxido de hidrogênio para a degradação deste efluente (~2 vezes o valor estequiométrico), reunindo assim as condições que resultaram nas remoções mais satisfatórias, variando somente as fontes de radiação.

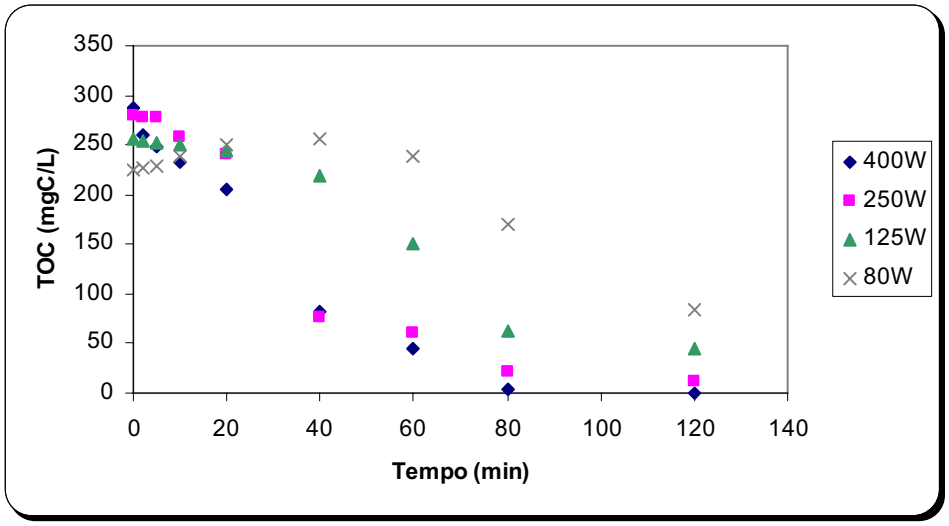

Figura 5.31 a. Degradação do efluente contendo o polímero D 505 (T = 30ºC; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 90 mM; Exp 1: P = 400W e ξ = 2; Exp 5: P = 250W e ξ = 2; Exp 11: P = 125W e ξ = 2; Exp 14: P = 80W e ξ = 2,4).

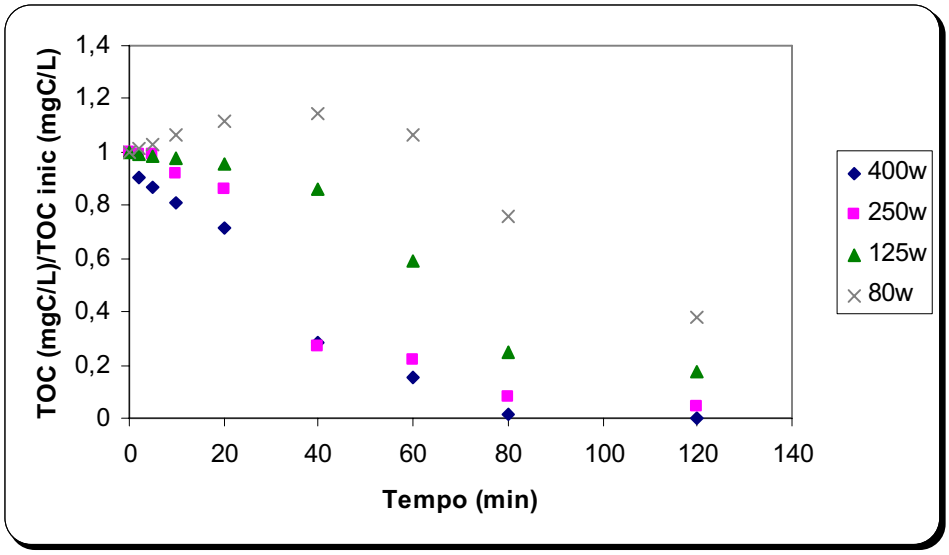

Figura 5.31 b. Normalização dos dados apresentados na Figura 5.31a.

Como previsto, observando as Figuras 5.31 a e b, o melhor percentual de remoção ocorreu quando foi utilizada a potência de 400 W (100%), seguidas de 95% (250 W), 83% (125 W) e 62% (80 W). Desse modo, os experimentos seguiram a linha de remoção final esperada, ou seja, quanto maior a potência maior a remoção. Uma possível explicação para isso é que como o efluente contendo o polímero D505 tem a maior carga orgânica, espera-se que os problemas de erro de leitura de equipamento tenham sido minimizados e os resultados tornem-se mais representativos. Outro aspecto é que as concentrações iniciais foram mais homogêneas entre cada experimento, facilitando a comparação e análises dos resultados.

Nos resultados mostrados nas Figuras 5.28 (a e b) a 5.31 (a e b), foram observados que em alguns processos de degradação utilizando a lâmpada de 400W, houveram resultados de remoção final muito próximos àqueles utilizando a lâmpada de 250W. Desse modo, observa-se que utilizando a lâmpada de 400W tem-se um excesso de fótons havendo, portanto, desperdício de fótons e custo energético extra. Utilizando as lâmpadas de 125 W e 80 W, verificou-se que na maior parte dos experimentos, os percentuais de remoção foram os menores. Assim sendo, buscando as melhores condições e observando a relação custo e benefício, foi constatado que a lâmpada de 250W de potência mostrou resultados bastante satisfatórios, no processo de degradação com efluentes contendo polímeros de baixa ou alta carga orgânica.

5.2.6. Estudo da avaliação econômica

A indústria petroquímica investigada possui uma unidade de polimerização na qual quatro diferentes correntes de efluentes são geradas (T501, T502, D806 e D505), de acordo com a Figura 5.32 (a). A demanda de água para esta unidade é fornecida pela rede de abastecimento por um custo de R$ 6,0/m^3. Antes de seguir para a unidade de polimerização, a água da rede de abastecimento é desmineralizada a um custo de R$ 1,4/m^3. Atualmente (2004), todo o efluente gerado na unidade de polimerização, cerca de 5,0 m^3/h, é conduzido à unidade de tratamento biológico, tal como apresentado na Figura 5.32 (a). É mostrada na figura 5.32 (b) uma proposta de aplicação do sistema UV/H_2O_2 nas quatro correntes efluentes e o reuso destas correntes na unidade de polimerização. A idéia é reduzir os custos de captação e tratamento da água da rede de abastecimento.

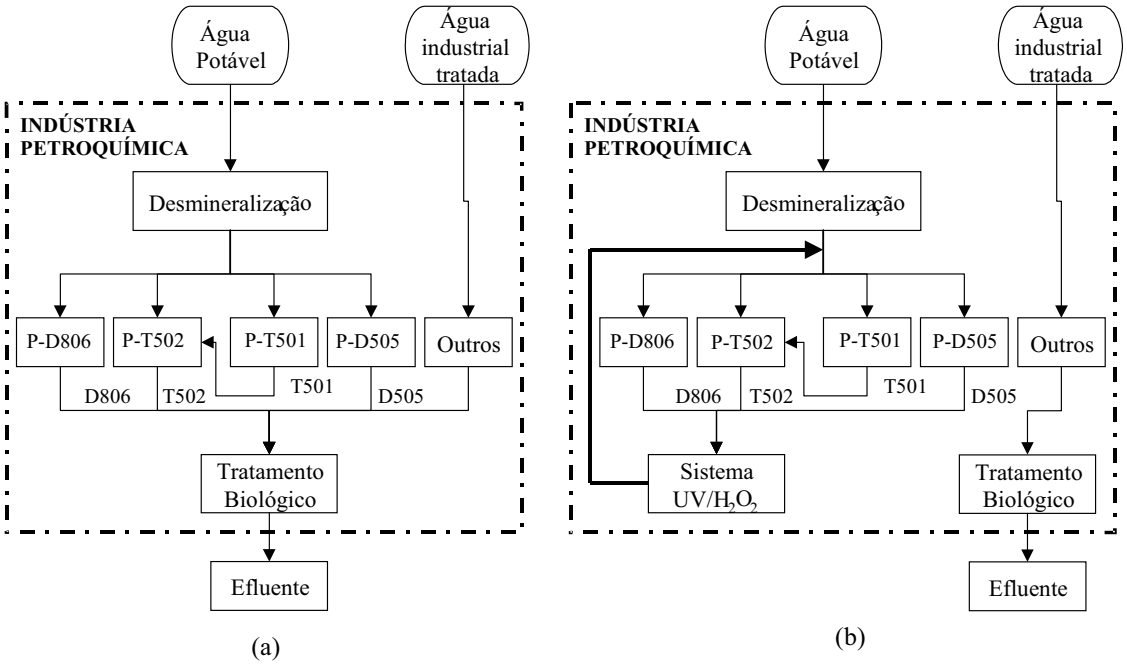

Figura 5.32.(a) Circuito atual da água de processo e (b) circuito da água de processo com o reuso.

Deste modo, foi feito um estudo de avaliação econômica para comprovar a viabilidade de aplicação do reuso de água. Esta viabilidade foi avaliada por meio de uma análise econômica preliminar com base na comparação entre os custos do tratamento fotoquímico e a soma do custo

de captação e de desmineralização da água da rede de abastecimento, aproximadamente R$ 7,40/m^3.

Para o cálculo econômico, considerou-se apenas o custo industrial da energia elétrica (R$ 0,30/kWh), visto que esta é a parcela mais significativa do custo total do processo. O cálculo para o custo de energia é dado pela Equação 22

Custo = (Potência da lâmpada).(Custo de energia).(Δt/V) (R$/$m^3$) (22)

Onde: Δt = tempo (h)

V = Volume de efluente (m^3)

A Figura 5.33 mostra o custo em função da porcentagem de remoção de Carbono Orgânico Total (ΔTOC) para os efluentes investigados (T501, T502, D806, D505), considerando as lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão de 80, 125, 250 e 400 W. Estes custos foram comparados com o custo de captação e tratamento da água da rede de abastecimento, isto é, o custo de produção de água desmineralizada (CAD).

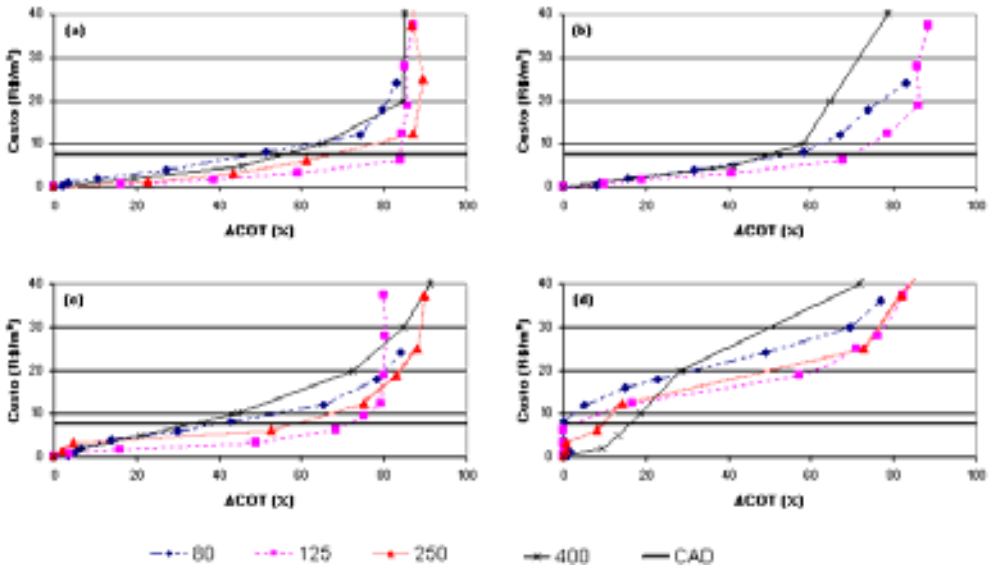

Figura 5.33. Custo de tratamento por sistema UV/H_2O_2 versus ΔTOC.

(a) efluente D806: TOCo= 8 mgC/L, $[H_2O_2]_o$ = 2,0 mM, T =30ºC; (b) efluente T502: TOC_o= 7 mgC/L, $[H_2O_2]_o$ = 1,0 mM, T =30ºC; (c) efluente T501: TOC_o= 13 mgC/L, $[H_2O_2]_o$ = 3,0 mM, T =30ºC; (d) efluente D505: TOC_o= 242 mgC/L, $[H_2O_2]_o$ = 65 mM, T =30ºC.

Com base nos resultados, remoções satisfatórias de carga orgânica dos efluentes T501, T502, D806 e D505 podem ser alcançadas com custo menor do que o custo de captação de água

potável da rede de abastecimento. No caso do efluente D505, com alta carga orgânica, apesar de ser tecnicamente viável, a aplicação do sistema UV/H_2O_2 não é economicamente viável devido à presença de alta concentração de carbono orgânico total.

Conseqüentemente, pode-se propor o circuito de água mostrado na Figura 5.34. Observa-se que os efluentes T501, T502 e D806 podem ser tratados via o sistema UV/H_2O_2, alcançando níveis satisfatórios de remoção de TOC para o reuso, a custos menores do que os custos de captação de água potável da rede de abastecimento. A aplicação do sistema UV/H_2O_2 nas correntes efluentes pode reduzir a captação de água da rede de abastecimento em cerca de 50%. Como a vazão de consumo de água desmineralizada no processo corresponde aproximadamente 11 m^3/h, estima-se que a aplicação do sistema UV/H_2O_2 pode representar uma economia de 50% nos custos da água de processo, ou cerca de R$ 30/h.

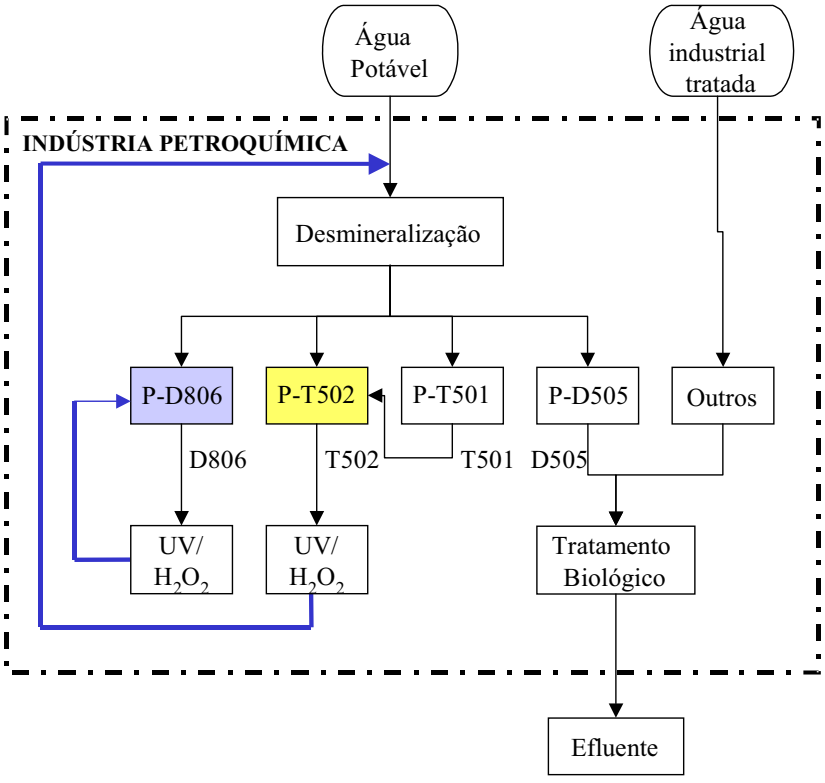

Figura 5.34. Configuração final para o reuso de água.

5.3. Actinometria

Para todas as lâmpadas utilizadas neste trabalho foram realizadas actinometria, obtendo-se os resultados mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Resultado da actinometria realizada nas lâmpadas (Philips) de 80, 125, 250 e 400 W.

Lâmpada (W)	Potência efetiva (W)	Fluxo de fótons (fótons s^{-1})
80	14	$2{,}49194 \times 10^{+19}$
125	20,7	$3{,}69124 \times 10^{+19}$
250	23,1	$4{,}12674 \times 10^{+19}$
400	25,2	$4{,}49883 \times 10^{+19}$

Como a quantidade de radiação ultravioleta está relacionada com a quantidade de energia recebida por unidade de área, o número de fótons obtido nesse trabalho representa a quantidade de energia que está chegando ao efluente. No resultado obtido para a actinometria, admitiu-se que a área irradiada seria a área das paredes do reator em contato com o líquido.

Com isso verifica-se que a potência efetiva da lâmpada é muito menor que a potência elétrica. Isso é justificado por algumas perdas que ocorrem, como por exemplo, o calor dissipado. Verifica-se que quanto maior a potência da lâmpada maior será o número de fótons e maior a eficiência no processo de degradação.

5.4. Degradação dos efluentes contendo polímeros utilizando radiação solar

Foram realizados experimentos com efluentes contendo polímeros utilizando radiação solar. Estes experimentos não foram realizados em reatores solares, e sim em Beckers de 250 mL, utilizando 200 mL de efluentes contendo polímeros com o intuito de observar inicialmente se haveria ou não processo de degradação. Foram constatadas nos experimentos realizados com radiação solar perdas de aproximadamente 10 mL (5%) por evaporação, e os valores das variáveis não foram baseadas nos experimentos realizados nos reatores em batelada. Os resultados estão mostrados nas Figuras 5.35 a 5.43.

Os experimentos recebendo radiação solar foram realizados nos meses de fevereiro, março e abril de 2004, e uma das condições climáticas para a realização dos experimentos era que o dia estivesse ensolarado (sem nuvens).

Os resultados dos experimentos utilizando radiação solar com o efluente contendo o polímero T502 estão mostrados nas Figuras 5.35 a 5.39. Nestes experimentos a temperatura utilizada é a ambiente, sendo considerado um valor de 30ºC, e somente foi controlada no experimento 19 (Figura 5.38). Todos os experimentos envolvendo este polímero (T502) foram iniciados em um dia e finalizados no outro. Os experimentos começaram recebendo radiação solar, tiveram uma interrupção no fornecimento da luz (noite) e retornaram no dia seguinte com a exposição da radiação solar.

Os resultados do experimento 16 estão mostrados na Figura 5.35. A reação foi realizada com o Becker contendo o efluente sendo exposto diretamente a luz solar recebendo, portanto, a radiação direta e difusa. Foi utilizada uma concentração de peróxido de hidrogênio de 40 mM, o que equivale a um excesso extrapolado ($\xi = 54$) sendo adicionado todo no início do experimento. O tempo reacional foi igualmente extrapolado sendo de 1630 minutos.

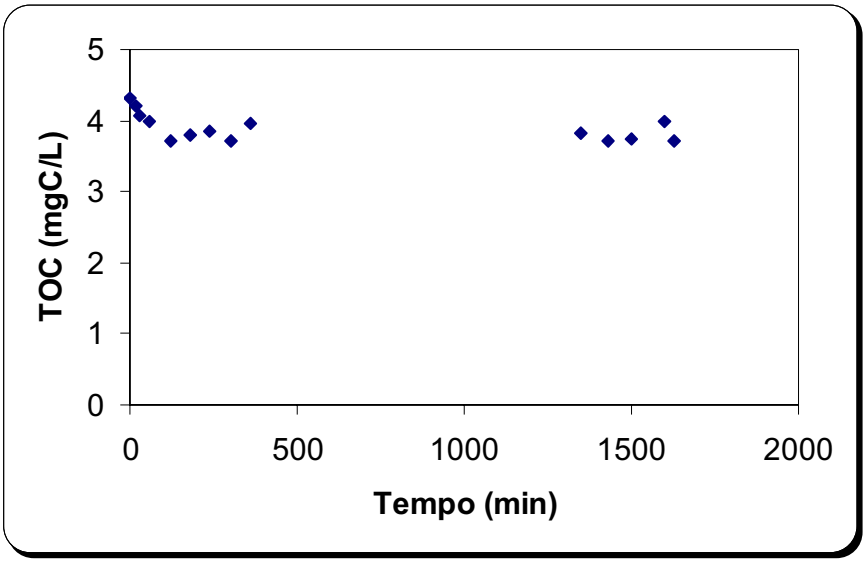

Figura 5.35. Degradação do efluente contendo o polímero T 502 (Exp 16; luz solar; T ~ 30ºC; t = 1630 min; $[H_2O_2]$ = 40 mM; $\xi = 54$; modo de adição do H_2O_2 = início).

Na Figura 5.35 podemos observar resultados confusos de degradação e, no final de 1630 minutos de reação, das quais aproximadamente 640 minutos tiveram a ação da luz solar, foram obtidos apenas 14% de remoção final de TOC.

Na Figura 5.36 estão mostrados os resultados do experimento realizado nas seguintes condições: o Becker contendo o efluente ficou em cima de uma bancada exposto a luz ambiente, recebendo somente a radiação difusa; a concentração de peróxido de hidrogênio foi novamente extrapolada de forma excessiva para um valor de 50 mM, o que equivale a 95 vezes o valor estequiométrico necessário para degradar o TOC presente neste experimento, e foi adicionado em tempos pré-determinados (0, 120, 240 e 1680 min) na presença da radiação solar. O tempo de reação foi de 1900 minutos, dentre os quais o efluente recebeu radiação solar durante 980 minutos.

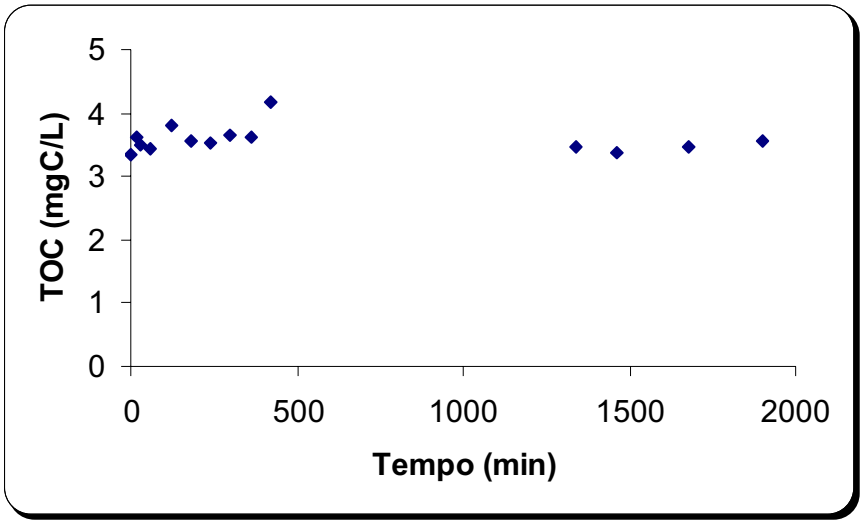

Figura 5.36. Degradação do efluente contendo o polímero T502 (Exp 17; luz ambiente; T ~ 30ºC; t = 1900 min; $[H_2O_2]$ = 50 mM; ξ =95; modo de adição do H_2O_2 = tempos pré-determinados: 0, 120, 240, 1680 min).

O resultado mostrado na Figura 5.36 revelou-se insatisfatório, com um valor de remoção final negativo (-6%), após ficar exposto 980 minutos à ação da luz solar, havendo assim, aumento no TOC, indicando que não ocorreu processo de degradação e o aumento TOC pode ser explicado pela concentração dos poluentes orgânicos provenientes da evaporação da água, por contaminantes que porventura possam vir a cair dentro do Becker contendo o efluente ou ainda por erro de leitura no equipamento.

O experimento 18 (Figura 5.37) foi realizado exatamente nas mesmas condições que o experimento 17 (Figura 5.36), a única diferença foi que no experimento 18 o Becker contendo o efluente ficou exposto diretamente à radiação solar e os resultados indicaram um percentual de 13% de degradação, sendo esse valor considerado baixo. Entretanto o resultado foi maior que no experimento utilizando somente radiação difusa, podendo este valor ter sido melhor devido a pequena quantidade de UV presente na radiação solar.

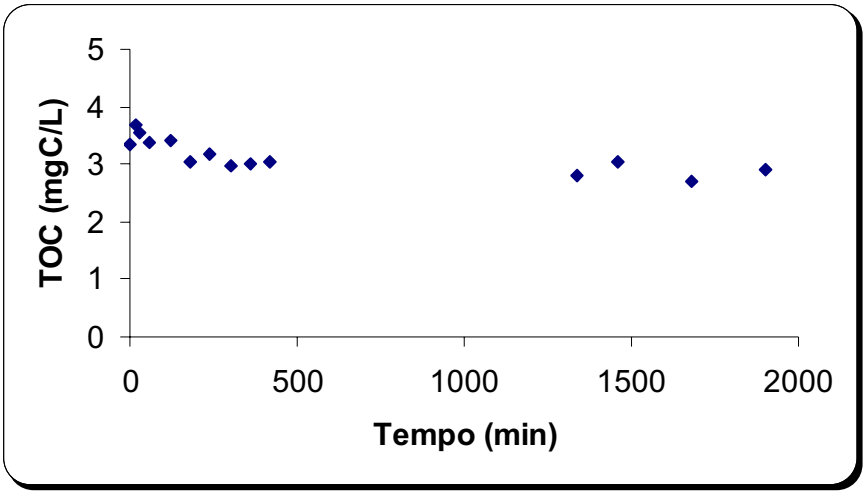

Figura 5.37. Degradação do efluente contendo o polímero T502 (Exp 18; luz solar; T ~ 30ºC; t = 1900 min, $[H_2O_2]$ = 50 mM; ξ = 95; modo de adição do H_2O_2 = tempos pré-determinados: 0, 120, 240 e 1680 min).

O experimento 19 (Figura 5.38) foi o único utilizando o efluente contendo o polímero T502, que teve a temperatura acompanhada em tempos pré-determinados enquanto havia a atuação da radiação solar e houve variação entre 20 e 43ºC. O Becker contendo o efluente foi exposto diretamente à radiação solar. A concentração de peróxido de hidrogênio adicionada foi 100 mM, o que corresponde a 210 vezes o valor estequiométrico, e foi adicionada de tempos em tempos (0, 120, 240 e 1250 min) para observar se havia uma melhora nos resultados de remoção, pois parte do peróxido perde a ação devido a sua fácil decomposição em água e oxigênio. O tempo estudado foi de 1650 minutos, recebendo radiação solar em 700 minutos.

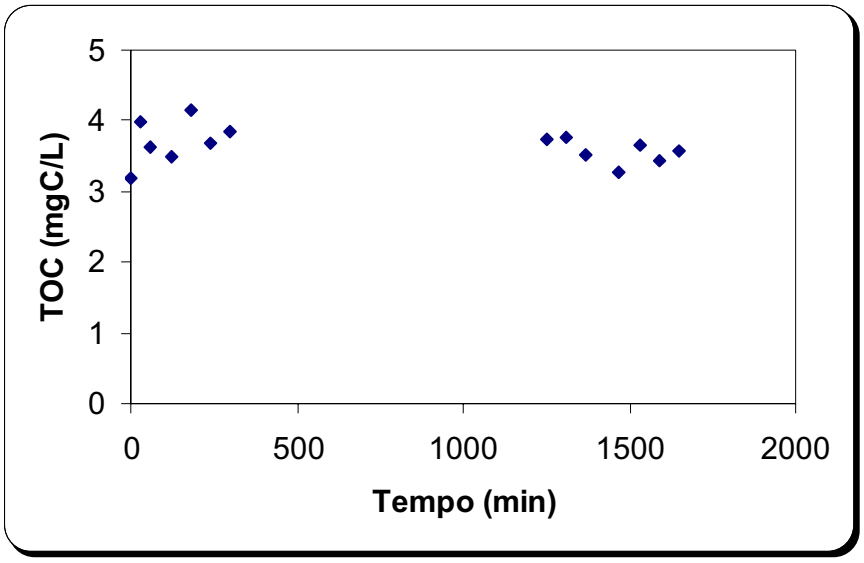

Figura 5.38. Degradação do efluente contendo o polímero T502 (Exp 19; luz solar; T = 20 a 43ºC; t = 1650 min, $[H_2O_2]$ = 100 mM; ξ = 210; modo de adição do H_2O_2 = tempos pré-determinados: 0, 120, 240 e 1250 min).

Os resultados mostrados na Figura 5.38 revelaram valores de remoção final negativa (-13%), indicando o mesmo que foi visto na Figura 5.36.

O experimento 20 (Figura 5.39) foi realizado nas mesmas condições que o experimento 19, com uma diferença no modo de recebimento de radiação solar, pois no experimento 20 o Becker contendo o efluente ficou em cima da bancada do laboratório e recebeu luz ambiente, além disso, a temperatura não foi controlada e o valor ficou estipulado em aproximadamente 30ºC e o tempo de reação foi de 1730 minutos, dos quais, recebeu radiação solar somente 760 minutos. Os resultados mostraram valores de remoção final de -56%, indicando um processo inviável.

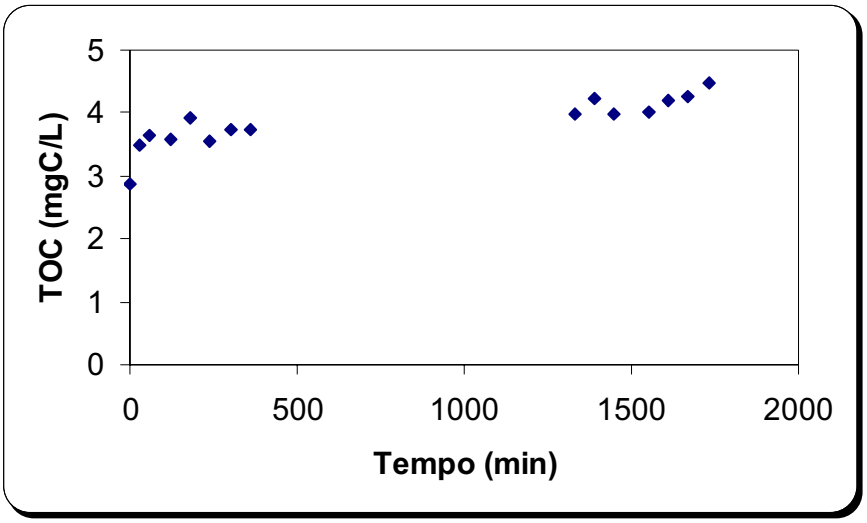

Figura 5.39. Degradação do efluente contendo o polímero T502 (Exp 20; luz ambiente; T ~ 30ºC; t = 1730 min, $[H_2O_2]$ = 100 mM; ξ = 234; modo de adição do H_2O_2 = tempos pré-determinados: 0, 120, 240 e 1330 min).

Nas Figuras 5.40 a 5.42 estão os resultados obtidos com os três experimentos envolvendo o efluente D806 e radiação solar. A temperatura nestes experimentos foi considerada como sendo 30ºC. Estes experimentos foram realizados com intuito de observar se a reação de fotodegradação se processa quando o efluente está exposto a luz ambiente, solar, ou mesmo protegido em papel alumínio para verificar se há interferência nas amostras depois que estas são coletadas, pois muitas vezes as amostras são retiradas do experimento e não podem ser analisadas de imediato, permanecendo muitas vezes expostas às condições agora citadas.

Os experimentos foram realizados ao mesmo tempo sem interrupção, ou seja, os três Beckers contendo efluentes permaneceram direto em cima de uma bancada de laboratório expostos a luz ambiente por um período de 720 minutos todos com adição de 1 mM (valor em excesso) no início dos experimentos. O primeiro Becker estava livre de qualquer envoltório, o segundo Becker estava coberto com papel alumínio nas laterais e o terceiro estava totalmente coberto com alumínio. Os resultados se mostraram insatisfatórios, sem nenhum percentual de remoção, apresentando valores negativos. Na Figura 5.42 podemos observar uma remoção final de 100% no último ponto, entretanto os valores de TOC não podem ser confiáveis devido o efluente apresentar um TOC_0 muito baixo (1,88 mgC/L) e com o decorrer do tempo apresentam valores oscilantes, diferentemente das degradações que ocorrem de forma crescente, como as observadas nos reatores em batelada, por exemplo.

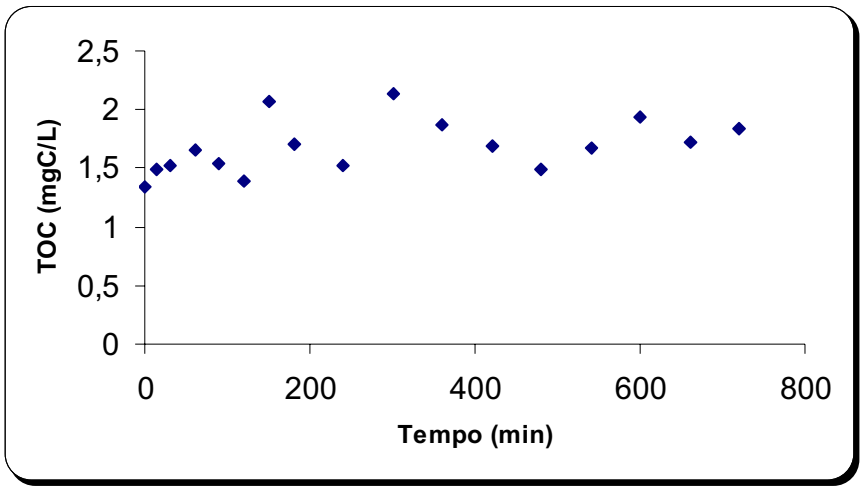

Figura 5.40. Degradação do efluente contendo o polímero D806 (Exp 19; luz ambiente; T ~ 30ºC; t = 720 min; $[H_2O_2]$ = 1mM; ξ = 4; modo de adição do H_2O_2 = início).

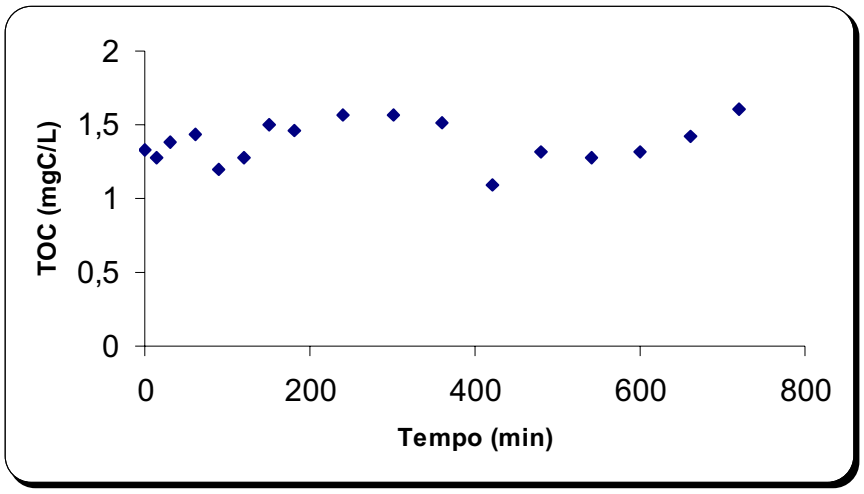

Figura 5.41. Degradação do efluente contendo o polímero D806 (Exp 20; luz ambiente, becker envolto em papel alumínio nas laterais; T ~ 30ºC; t = 720 min; $[H_2O_2]$ = 1 mM; ξ = 4; modo de adição do H_2O_2 = início).

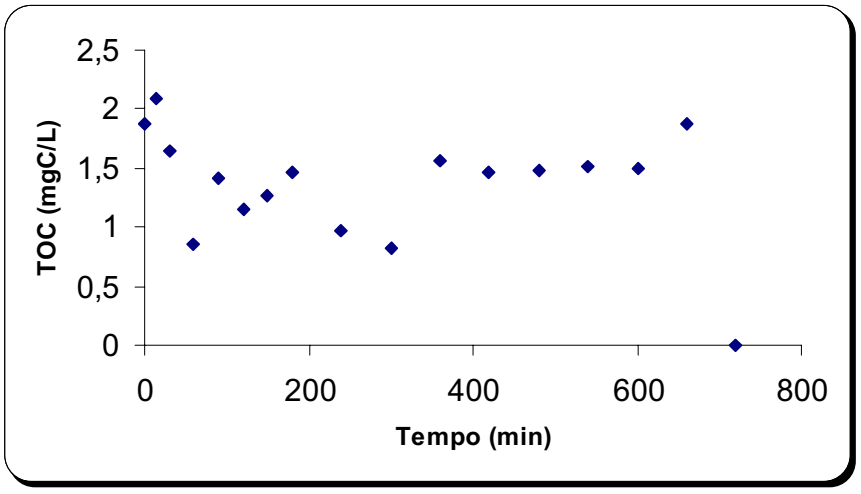

Figura 5.42. Degradação do efluente contendo o polímero D806 (Exp 21; luz ambiente, Becker totalmente envolto em papel alumínio; T ~ 30ºC; t = 720 min; $[H_2O_2]$ = 1 mM; ξ = 3; modo de adição do H_2O_2 = início).

Para finalizar o estudo utilizando efluentes com baixa carga orgânica e radiação solar, foram realizados três experimentos com o polímero T501 e seus resultados podem ser vistos na Figura 5.43. Os experimentos foram realizados ao mesmo tempo utilizando três Beckers contendo os efluentes. Estes foram expostos diretamente a radiação solar sem interrupção por um período de reação de 240 minutos. O peróxido de hidrogênio foi adicionado todo no início dos experimentos e suas concentrações foram 2,8 mM (valor estequiométrico); 5,5 e 11 mM. Houve um acompanhamento da temperatura que variou entre 25 e 30ºC.

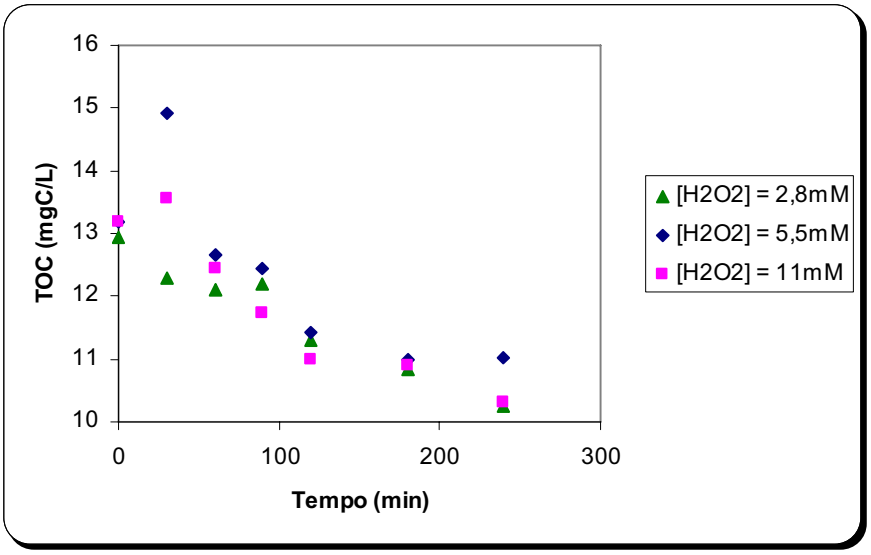

Figura 5.43. Degradação do efluente contendo o polímero T501 (luz solar; T = 25 a 30ºC; t = 240 min; modo de adição do H_2O_2 = início; Exp 18: $[H_2O_2]$ = 5,5mM e ξ = 2,5; Exp 19: $[H_2O_2]$ = 11mM e ξ = 5; Exp 20: $[H_2O_2]$ = 2,8mM e ξ = 1,3).

Observando a Figura 5.43, os resultados indicaram um leve percentual de degradação, sendo de 21%, 17% e 22% quando utilizam-se as seguintes concentrações de peróxido de hidrogênio: 2,8 mM; 5,5 mM e 11mM de peróxido de hidrogênio respectivamente, sendo estes os valores mais próximos, coerentes e de maior percentual de remoção final utilizando radiação solar.

Não foram realizados experimentos envolvendo efluentes com carga orgânica mais elevada (D505) e radiação solar devido ao alto grau de insatisfação obtido quando se observam os experimentos realizados com baixa carga orgânica.

Nos experimentos expondo o efluente com o peróxido de hidrogênio à luz solar, não foi observada uma boa eficiência no processo de fotodegradação, e isto se dá devido ao espectro da luz solar, que não contém uma grande quantia de luz UV, cerca de 5% de emissão com $\lambda < 390$ nm (Moraes et al., 2002), portanto não há um bom rendimento da reação utilizando luz solar e peróxido de hidrogênio.

5.5. Parâmetros investigados nos efluentes contendo fármacos

5.5.1. Determinação da umidade

De acordo com a metodologia mostrada no item 4.6.1.1 (página 55), os valores encontrados para 2 testes de umidade da rifampicina foram 0,67 e 0% respectivamente. No caso dos testes realizados com a isoniazida, os valores obtidos respectivamente foram 1,46 e 1,53%. Estes valores são considerados muito bons, pois indicam que estes fármacos não são considerados substâncias higroscópicas.

5.5.2. Determinação da solubilidade

5.5.2.1. Rifampicina

De acordo com a metodologia descrita no item 4.6.1.2 (página 55), foram feitos 2 testes de medida de solubilidade para a rifampicina e foram encontrados os valores 0,5122 e 0,5149, de solução a uma temperatura de 25,3ºC e com um erro de $\pm$0,52%. Assim, o valor da solubilidade pode ser considerado como a média dos valores encontrados, ou seja, 0,5135 g/L. Pelo fato da solubilidade deste fármaco ser muito baixa, foi necessário muito tempo para a preparação de uma solução.

5.5.2.2. Isoniazida

No caso deste fármaco, os valores de solubilidade encontrados para os testes realizados foram 111,028 e 110,215 g/L de solução a uma temperatura de 25,1ºC, com um erro de $\pm$ 0,73%. O valor da solubilidade foi então considerado como sendo 110,621 g/L.

5.5.3. Degradação dos efluentes contendo fármacos utilizando reator em batelada (bancada)

5.5.3.1. Curvas de Calibração

Antes de dar início ao processo de degradação, é necessário preparar as curvas de calibração utilizando soluções de concentrações conhecidas de ambos os fármacos, para que se possam comparar os valores obtidos na degradação com valores obtidos na curva de calibração.

O comprimento de onda para absorção máxima proposto para os pontos de análise da isoniazida foi determinado com o auxílio da ficha técnica fornecida pelo NUPLAN, e o valor estipulado foi de 254 nm. No caso da rifampicina, este apresenta 4 máximos de absorção em 237 nm, 254 nm, 334 nm e 475 nm, dados estes igualmente fornecidos pelo NUPLAN. Assim para facilitar o processo de análise, a leitura no espectrofotômetro para este fármaco foi realizada a 254 nm

Foram obtidas 2 curvas de calibração de ambos os fármacos, ou seja, a isoniazida e a rifampicina.

5.5.3.1.1. Rifampicina

As Figuras 5.44 e 5.45 apresentam as curvas de calibração da rifampicina. A curva que será utilizada neste trabalho será a primeira, pois apresentou um R^2 de valor 1. Deste modo, espera-se que os dados das concentrações que serão encontrados nos experimentos de degradação da rifampicina apresentem valores confiáveis.

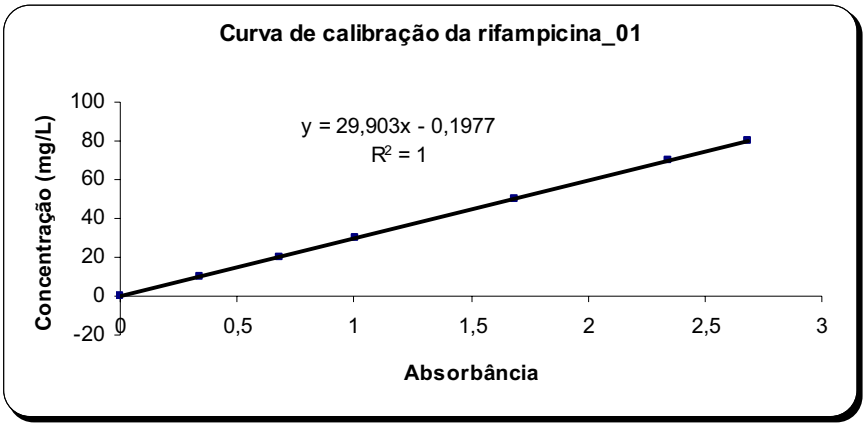

Figura 5.44. Curva de calibração da rifampicina.

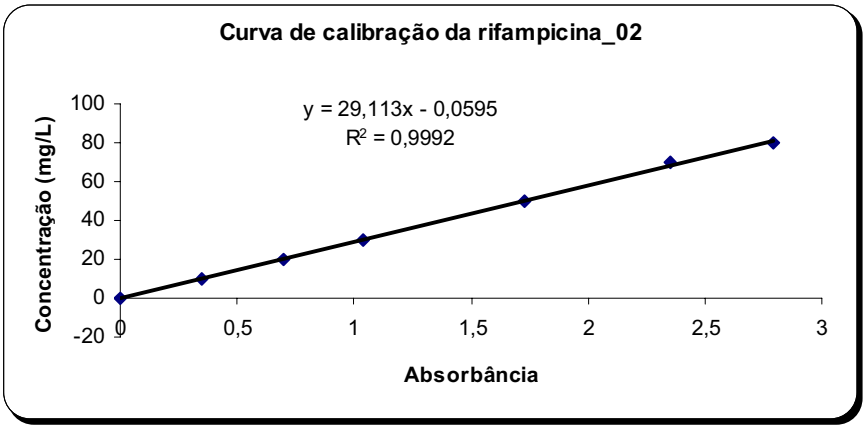

Figura 5.45. Repetição da curva de calibração da rifampicina.

5.5.3.1.2. Isoniazida

As curvas de calibração da isoniazida estão mostradas nas Figuras 5.46 e 5.47. Pode-se observar que o R^2 de ambas as curvas atingiram um valor muito próximo de 1, assim sendo, espera-se que os dados das concentrações que foram obtidos nos experimentos de degradação da isoniazida sejam valores confiáveis. A curva utilizada neste caso foi a primeira, pois apresentou um R^2 mais próximo de 1.

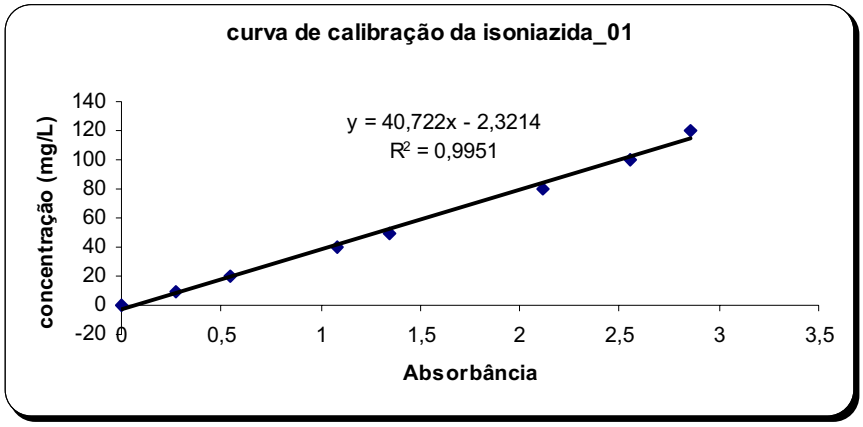

Figura 5.46. Curva de calibração da isoniazida.

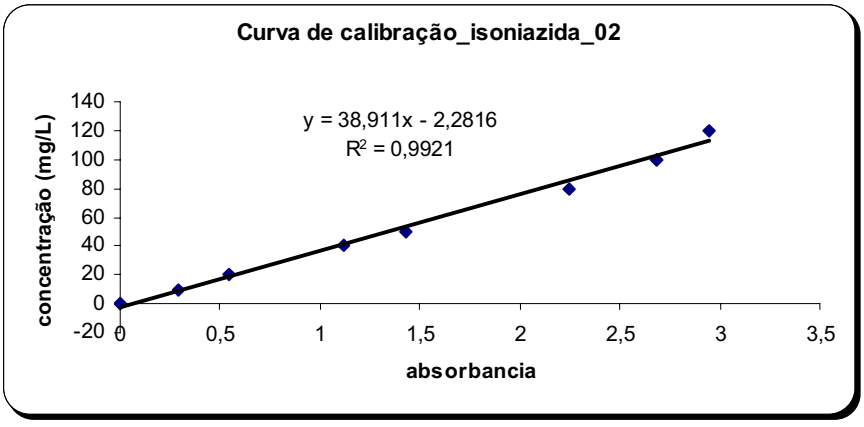

Figura 5.47. Repetição da curva de calibração da isoniazida.

5.5.3.2. Teste preliminar – modo de adição do peróxido de hidrogênio

Foram realizados experimentos adicionando peróxido de hidrogênio com o auxílio de uma bomba peristáltica e os resultados foram mais satisfatórios (cerca de 13%) do que quando adicionado todo no início da reação. Portanto, no caso da fotodegradação dos fármacos investigados, a escolha da forma de adição do peróxido de hidrogênio, tanto no processo UV/H_2O_2 quanto no foto-Fenton foi utilizando a bomba peristáltica com uma vazão de 2 mL/min em todos os experimentos.

5.5.3.3. Teste preliminar – interferência do ferro na reação utilizando foto-Fenton

Antes de realizar a degradação dos contaminantes, foi feito um teste para verificar se havia influência do ferro na análise das amostras por espectrofotometria. O experimento foi realizado sem a presença dos fármacos e foram utilizados 2 mM de Fe^{+2} e 3 mM de peróxido de hidrogênio. Os reagentes permaneceram no reator durante 120 minutos e amostras foram coletadas em tempos pré-determinados. O resultado do experimento sem o fármaco (em branco) é mostrado na Figura 5.48.

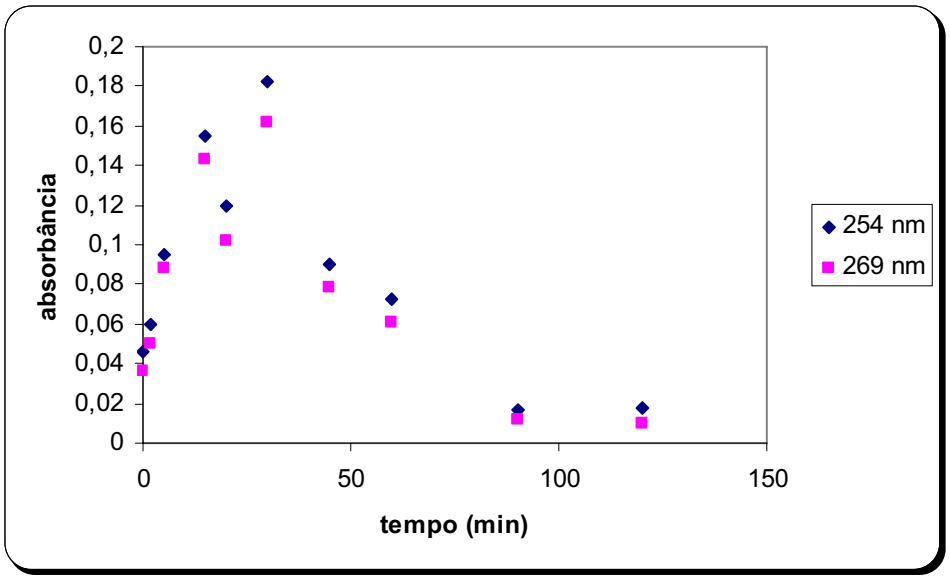

Figura 5.48. Teste para observar se há interferência do Ferro nas análises das amostras ([H_2O_2] = 3 mM; [Fe] = 2 mM; t = 120 min; P = 80W; T = 30ºC).

Na Figura 5.48 o maior ponto de absorbância apresenta um valor máximo de absorbância de 0,182. Entretanto, nas curvas de calibração obtidas nas Figuras 5.44 a 5.47, esse valor de absorbância corresponde a uma concentração de aproximadamente 5 mg/L para ambos os fármacos. Portanto, pode-se constatar que não há uma interferência significativa do Ferro nas análises das amostras de degradação dos fármacos utilizando o processo foto-Fenton.

5.5.3.4. Valores obtidos nas degradações dos fármacos

Para observar se os fármacos são degradados por processos oxidativos avançados, foram realizados experimentos com rifampicina e isoniazida, utilizando os processos UV/H_2O_2 e foto-Fenton. Todos os experimentos envolvendo fármacos foram realizados com uma lâmpada de 80 W de potência e a temperatura foi monitorada através de um banho termostático e permaneceu com um valor constante em torno de 30ºC.

Os experimentos apresentaram valores de concentrações de fármacos um pouco diferentes daqueles propostos inicialmente (Tabela 5.6). Isto é devido à variações na preparação da solução alimentada no reator. Vale destacar que o percentual de remoção é calculado através da diferença da primeira amostra (concentração inicial real) em relação á última.

A seguir estão mostradas na Tabela 5.6 as condições dos experimentos realizados com os efluentes sintéticos contendo fármacos.

Tabela 5.6. Condições experimentais das degradações dos efluentes sintéticos contendo fármacos.

Nº do exp	Fármaco	Concentração Fármaco (mg/L)	$[H_2O_2]_0$ (mM)	$[Fe^{+2}]_0$ * (mM)	Tempo (min)	% Rem
Exp 1 Rif	Rifampicina	500	3	-	80	17,9
Exp 2 Rif	Rifampicina	250	1,5	1	105	8,1
Exp 1 Iso	Isoniazida	500	3	-	80	7,1
Exp 2 Iso	Isoniazida	500	3	2	80	39,4
Exp 3 Iso	Isoniazida	250	3	2	135	20
Exp 4 Iso	Isoniazida	83	3	1	120	39,5
Exp 5 Iso	Isoniazida	250	3	1	120	45,5
Exp 6 Iso	Isoniazida	250	3	1	90	32

* utilizado somente na reação foto-Fenton

5.5.3.4.1. Rifampicina

O primeiro experimento foi realizado utilizando 500 mg/L de rifampicina e uma concentração de 3 mM de peróxido de hidrogênio com o intuito de observar o sistema UV/H_2O_2. O tempo reacional foi de 80 minutos e os resultados estão mostrados na Figura 5.49.

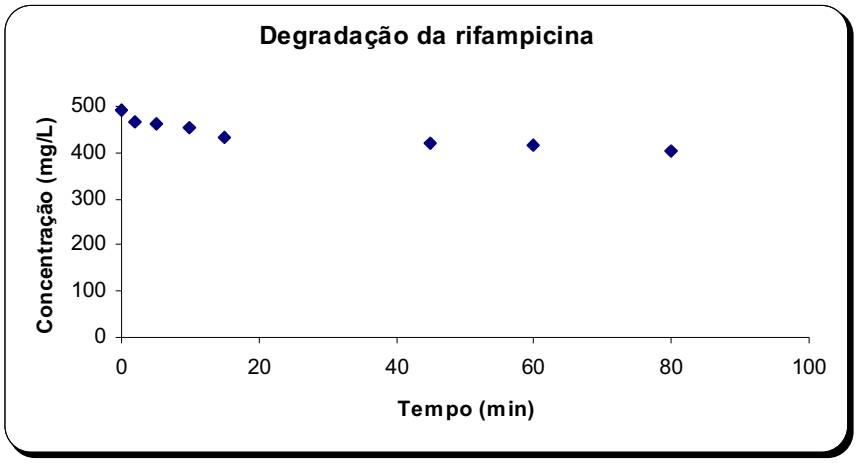

Figura 5.49. Degradação da rifampicina utilizando UV/H_2O_2 (Exp 1 Rif; $C_{0\,,\,Rifa}$ = 500 mg/L; [H_2O_2] = 3 mM; t = 80 min; P = 80W; T = 30ºC).

Para analisar o processo foto-Fenton, foi realizado um experimento nas seguintes condições: foram utilizados 250 mg/L de rifampicina, as concentrações de peróxido de hidrogênio e íons Ferro (II) foram 1,5 e 1 mM respectivamente, e o tempo de reação foi de 105 minutos, onde os valores da degradação podem ser vistos na Figura 5.50.

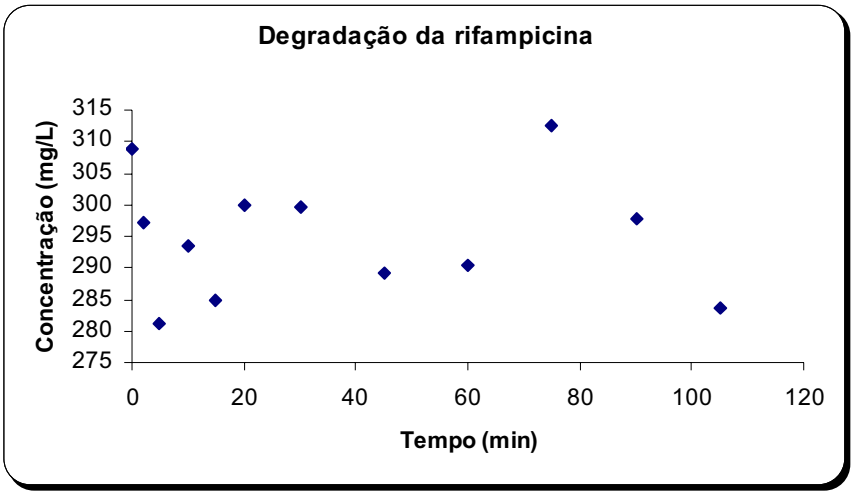

Figura 5.50. Degradação da rifampicina utilizando foto-Fenton (Exp 2 Rif; $C_{0\,,\,Rifa}$ = 250 mg/L; $[H_2O_2]$ = 1,5 mM; $[Fe^{+2}]$ = 1 mM; t = 105 min P = 80W; T = 30ºC).

As amostras foram coletadas em tempos pré-determinados e analisadas no espectrofotômetro com comprimento de onda (λ) de 254 nm. Nas Figuras 5.49 e 5.50 pode-se observar que os valores de remoção final na degradação da rifampicina foram muito baixos, sendo 17,9% quando foi utilizado o UV/H_2O_2 como processo oxidativo avançado, e mesmo com um tempo maior de reação, foram convertidos apenas 8,1% utilizando o foto-Fenton. Além disso, foi observada a formação de muita espuma ao término da fotodegradação.

5.5.3.4.2. Isoniazida

No processo de degradação da isoniazida, foram utilizados os mesmos POA's, o UV/H_2O_2 e o foto-Fenton e os resultados obtidos podem ser vistos nas Figuras 5.51 e 5.52. No sistema UV/H_2O_2 foram utilizados 500 mg/L de isoniazida e 3 mM de peróxido de hidrogênio e o tempo de reação foi de 80 minutos.

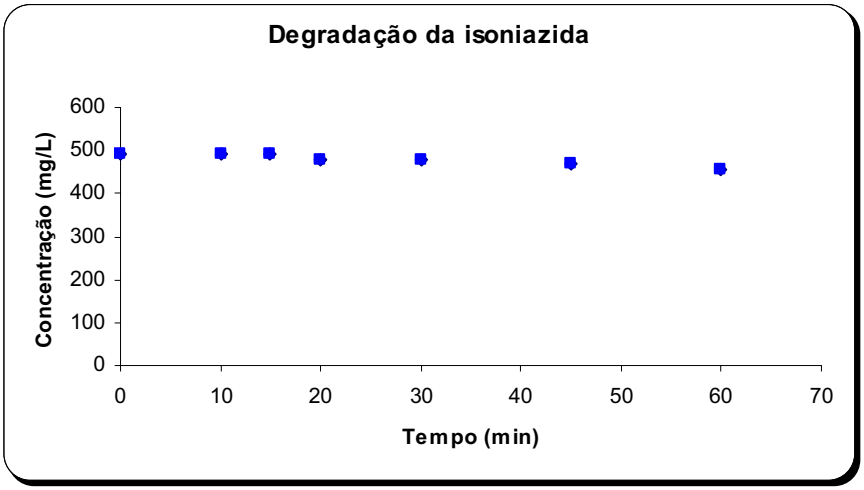

Figura 5.51. Degradação da isoniazida utilizando UV/H_2O_2 (Exp 1 Iso; $C_{0\,,\,Iso}$ = 500 mg/L; [H_2O_2] = 3 mM; t = 80 min; P = 80W; T = 30ºC).

No experimento utilizando isoniazida/UV/H_2O_2, as amostras foram coletadas e analisadas no espectrofotômetro em um comprimento de onde (λ) de 254 nm. Apesar do tempo de reação ter sido de 80 minutos, não foi possível saber o valor do último ponto de análise, pois extrapolou o limite de análise. Os resultados obtidos não foram satisfatórios, como pode-se observar na Figura 5.51 e o valor da remoção final foi de 7,1%, um valor considerado baixo, ou seja, este processo oxidativo avançado é insatisfatório para degradar este fármaco.

Para verificar o percentual de remoção utilizando o processo foto-Fenton, a quantidade de isoniazida foi 500 mg/L e as concentrações de peróxido de hidrogênio e íons Ferro (II) foram 3 e 2 mM, respectivamente, o tempo reacional foi 80 minutos e os resultados podem ser vistos na Figura 5.52.

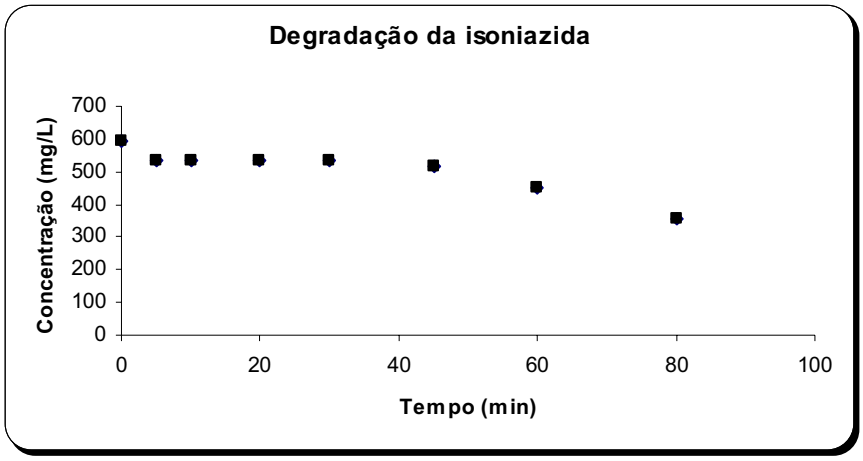

Figura 5.52. Degradação da isoniazida utilizando foto-Fenton (Exp 2 Iso; $C_{0\,,\,Iso}$ = 500 mg/L; $[H_2O_2]$ = 3 mM; $[Fe^{+2}]$ = 2 mM; t = 80 min; P = 80W; T = 30ºC).

Pode-se observar na Figura 5.52 que a taxa de remoção final foi de 39,4%, uma taxa considerada satisfatória em termos de degradação de compostos orgânicos.

Para se ter uma melhor visualização da fotodegradação dos fármacos e dos POA´s utilizados e poder ter um grau comparativo entre os experimentos já realizados, foram reunidos todos os resultados obtidos em um único gráfico e estes podem ser observados nas Figuras 5.53a e b.

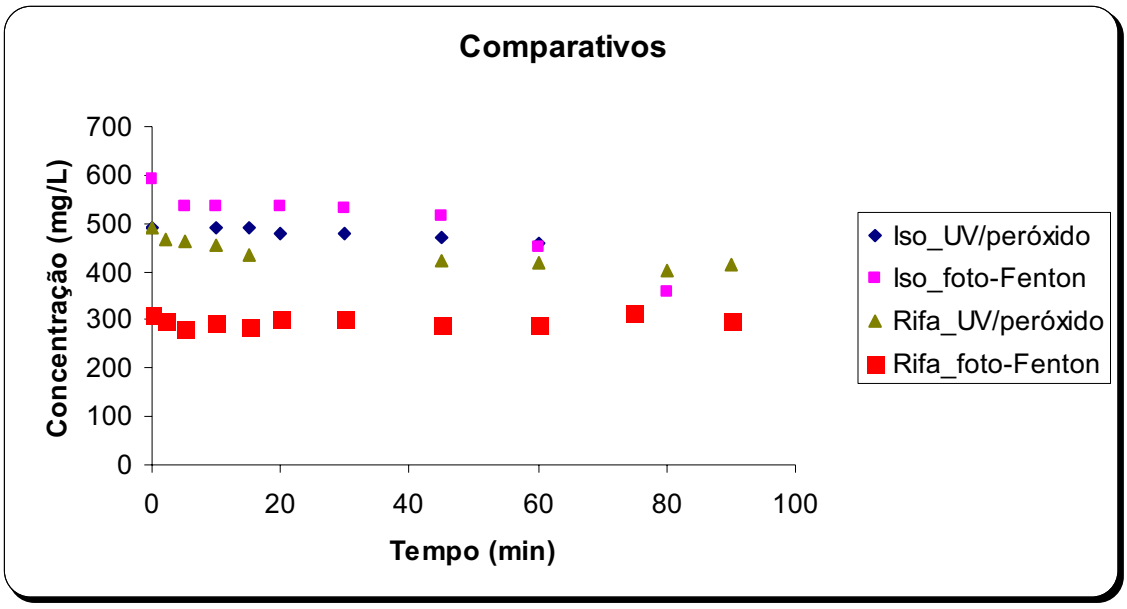

Figura 5.53 a. Comparação dos 4 experimentos realizados com os fármacos.

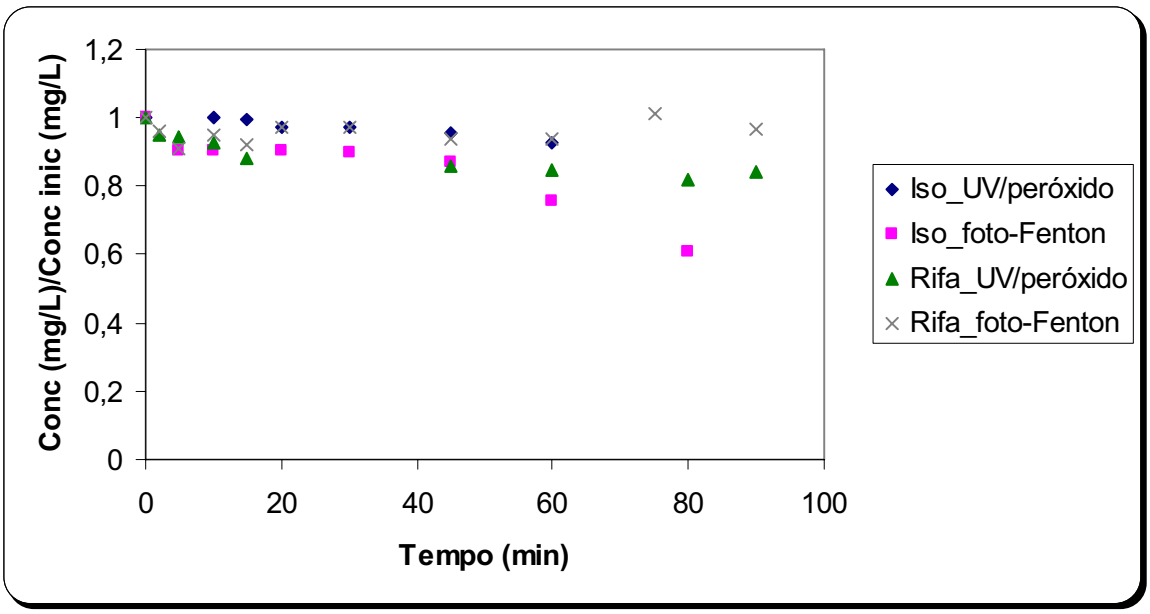

Figura 5.53 b. Normalização dos dados apresentados na Figura 5.53a.

Nas Figuras 5.53 a e b, os melhores resultados de remoção final podem ser observados quando se utilizam a isoniazida como fármaco e o foto-Fenton como POA. Para comprovar que estes resultados foram os mais satisfatórios, foram realizados mais experimentos de fotodegradação utilizando a isoniazida e o processo foto-Fenton.

5.5.3.4.3. Novas curvas de calibração para a isoniazida

Foi observado na varredura da isoniazida, utilizando o espectrofotômetro, que este fármaco apresenta picos bem definidos em dois comprimentos de onda, sendo um em 254 nm e outro em 269 nm. Devido à absorção do peróxido de hidrogênio ter um pico máximo no comprimento de onda de 220 nm, esta substância pode causar interferência na análise, pois está muito próxima a 254 nm. Por esse motivo, foram feitas novas curvas de calibração, mostradas nas Figuras 5.54 e 5.55, cada uma em um dos comprimentos de onda mencionados e, a partir de então, todas as amostras foram analisadas nos dois comprimentos de onda mencionados.

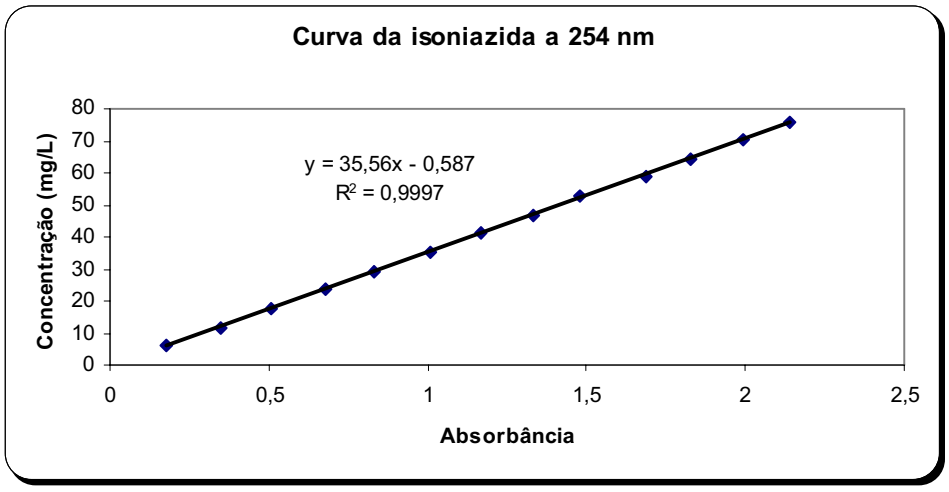

Figura 5.54. Curva de calibração da isoniazida a um λ de 254 nm.

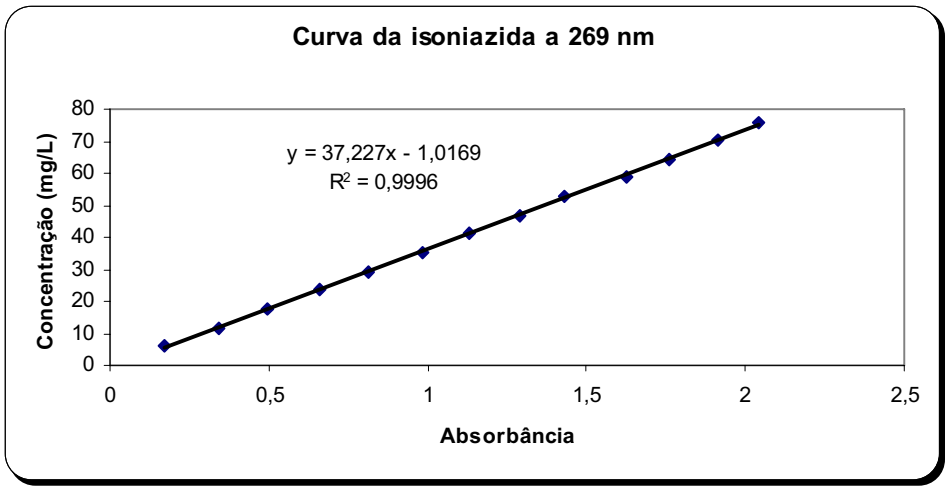

Figura 5.55. Curva de calibração da isoniazida a um λ de 269 nm.

Os resultados da degradação da isoniazida utilizando como processo oxidativo avançado o foto-Fenton estão mostrados na Figura 5.52 e este foi o experimento que demonstrou o melhor resultado. Assim sendo, foi realizado um experimento levando-se em conta as mesmas condições experimentais ($[H_2O_2]$ = 3 mM; $[Fe^{+2}]$ = 2 mM; P = 80W; T = 30ºC), com exceção do tempo de reação que foi um pouco maior (135 min) e da isoniazida que teve sua quantidade diminuída pela metade (250 mg/L) e os resultados podem ser vistos na Figura 5.56.

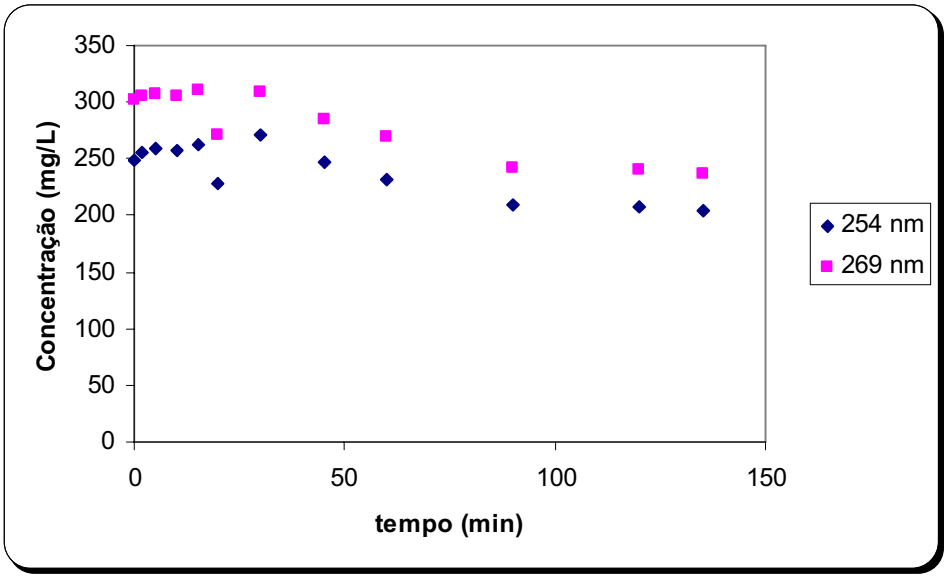

Figura 5.56. Degradação da isoniazida utilizando foto-Fenton (Exp 3 Iso; $C_{0\,,\,Iso}$ = 250 mg/L; $[H_2O_2]$ = 3 mM; $[Fe^{+2}]$ = 2 mM; t = 135 min; P = 80W; T = 30ºC).

Os resultados observados na Figura 5.56 demonstram que somente cerca de 20% de isoniazida foi degradada, pois de acordo com as análises realizadas em comprimentos de onda diferentes, houve 18% de degradação quando a análise foi realizada a 254 nm e 22% na análise a 269 nm.

No experimento seguinte (exp. 4, Figura 5.57) foi estabelecida uma diminuição ainda maior da quantidade de isoniazida (83 ppm) e uma queda também na concentração de íons Ferro (II) para um valor de 1 mM, o peróxido de hidrogênio permaneceu como antes (3 mM) e o tempo de reação foi de 120 minutos.

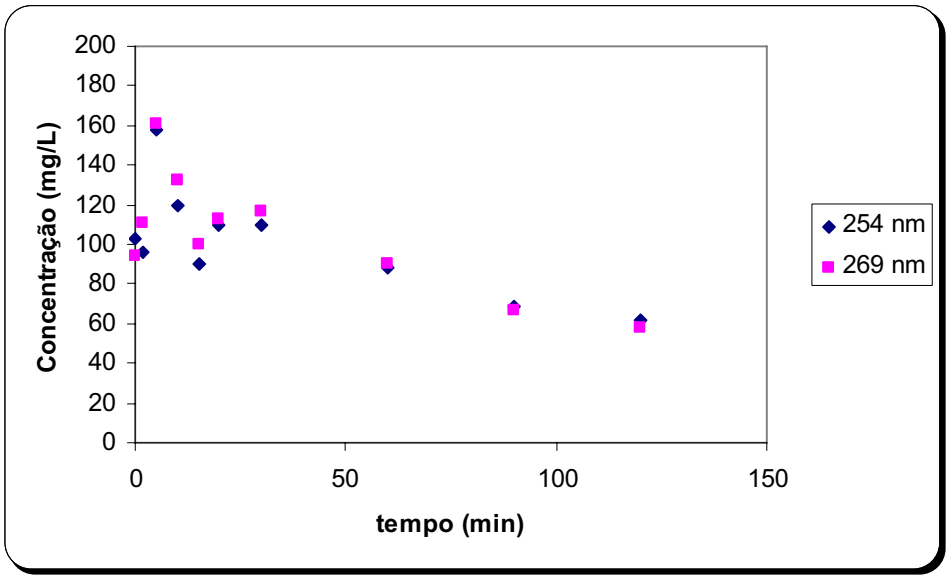

Figura 5.57. Degradação da isoniazida utilizando foto-Fenton (Exp 4 Iso; $C_{0\,,\,Iso}$ = 83 mg/L; $[H_2O_2]$ = 3 mM; $[Fe^{+2}]$ = 1 mM; t = 120 min; P = 80W; T = 30ºC).

Os resultados estão mostrados na Figura 5.57 e houve uma melhora considerável no percentual de remoção final (39,5% em média) em relação ao experimento anterior. Ao se analisar no λ de 254 nm verificou-se uma remoção final de 40% e com o λ a 269 nm a remoção final foi de 39%.

O melhor resultado obtido, dentre os 6 experimentos utilizando isoniazida, pode ser visto na Figura 5.58, na qual o experimento se realiza com 250 mg/L de isoniazida, 3 mM de peróxido de hidrogênio, 1 mM de íons Ferro (II), sendo esta reação processada em 120 minutos.

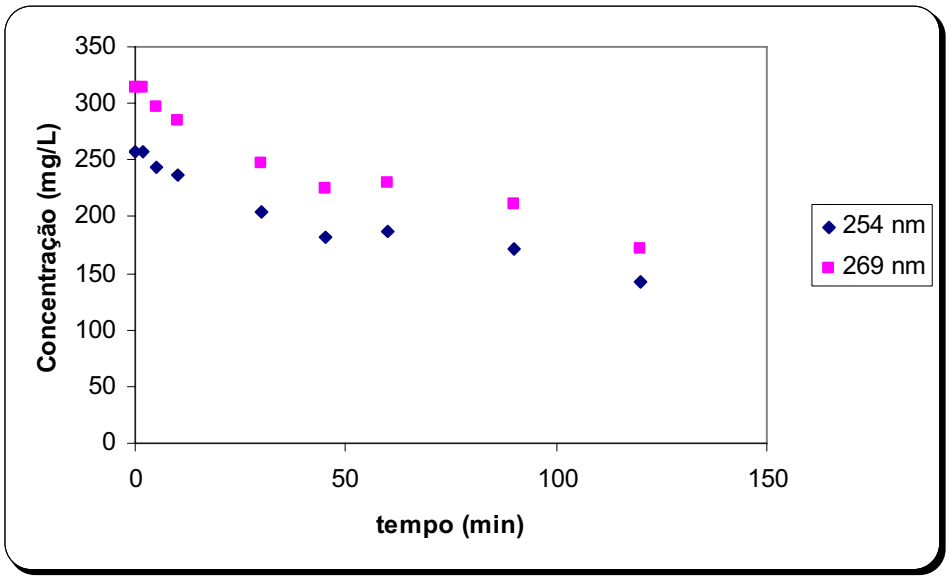

Figura 5.58. Degradação da isoniazida utilizando foto-Fenton (Exp5 Iso; $C_{0\,,\,Iso}$ = 250 mg/L; $[H_2O_2]$ = 3 mM; $[Fe^{+2}]$ = 1 mM; t = 120 min; P = 80W; T = 30ºC).

Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 5.58 e comprovam que os valores de remoção final, para a análise em ambos os λ, apresentaram-se próximos e em torno de 45,5%. A análise feita no λ de 254 nm indicou uma degradação de 45% de isoniazida e com o λ de 269 nm o valor da remoção final foi de 46%.

Para finalizar o estudo da degradação com a isoniazida, foi realizado um experimento com um tempo reacional de 90 minutos, mantendo-se as demais condições ($C_{0\,,\,Iso}$ = 250 mg/L; [H_2O_2] = 3 mM; [Fe^{+2}] = 1 mM; P = 80 W e T = 30ºC) com o intuito de observar o percentual de remoção utilizando um outro método de análise das amostras, que foram coletadas em tempos pré-determinados, com equipamento baseado no carbono orgânico total (TOC). Os resultados estão mostrados na Figura 5.59.

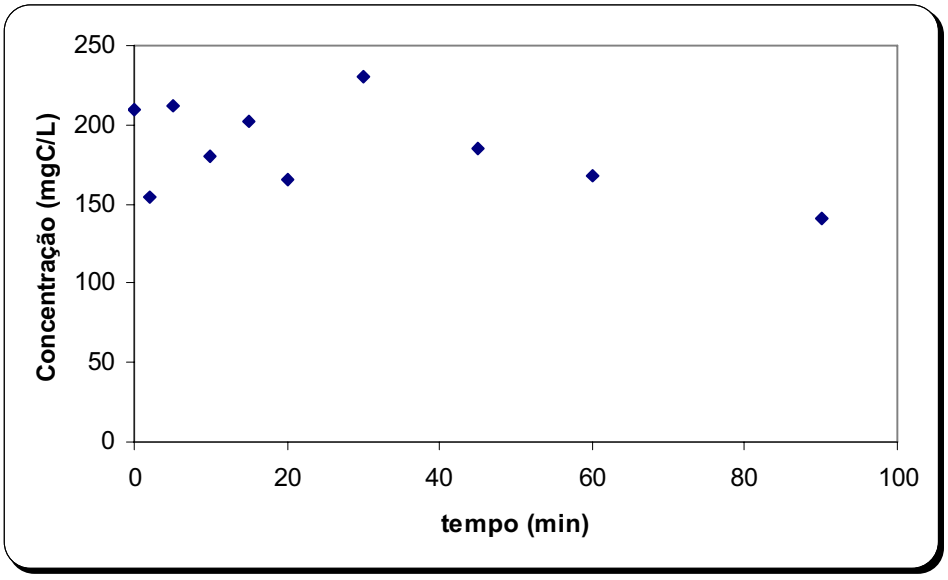

Figura 5.59. Degradação da isoniazida utilizando foto-Fenton (Exp 6 Iso; $C_{0\,,\,Iso}$ = 250 mg/L; [H_2O_2] = 3 mM; [Fe^{+2}] = 1 mM; t = 90 min; P = 80W; T = 30ºC).

A análise pode ser vista na Figura 5.59 e mostra uma remoção final de 32 % utilizando o equipamento de TOC. Entretanto há muita variação na carga orgânica, o que pode indicar a formação de intermediários no decorrer do processo fotodegradação utilizando o foto-Fenton.

Não foram realizados experimentos com fármacos utilizando radiação solar, pois devido aos resultados obtidos utilizando radiação artificial se mostrarem inviáveis, é de se esperar que a radiação solar interfira de forma mais amena que a radiação artificial, resultando em valores de remoção final ainda mais baixos.

Os experimentos realizados com fármacos e POA's (UV/H_2O_2 e foto-Fenton) não mostraram resultados satisfatórios até o momento. Fatores como dissolução e análise carecem de desenvolvimento e assim sendo, uma definição de viabilidade é necessária com base em novos experimentos.

Capítulo 6

Conclusão

6. Conclusão

A construção deste trabalho de tese passou por quatro etapas fundamentais. Primeiramente a etapa de elaboração da idéia, que repercutiu em tomadas de decisão quanto aos efluentes-problemas, aos processos utilizados para degradar seus principais componentes e o estabelecimento de condições experimentais a serem investigadas.

A segunda etapa se seguiu com a leitura do trabalho experimental, que envolveu negociações com as empresas envolvidas para a liberação das amostras e outros pormenores técnicos, e toda a complexidade comum aos trabalhos em laboratório.

A terceira etapa envolveu determinação e análise dos dados experimentais sobre os quais, agora, podem ser tecidas as seguintes conclusões:

- As amostras contendo os polímeros estudados devem ser filtradas mesmo quando o efluente apresenta baixa carga orgânica. Os resultados experimentais mostraram que esse procedimento se faz necessário para que não ocorram problemas futuros, tais como entupimentos nos equipamentos de análise por deposição dos polímeros.
- Segundo os resultados obtidos, a melhor maneira de se adicionar o peróxido de hidrogênio em processos de degradação de efluentes contendo os polímeros estudados é no início do experimento, pois foram realizados testes nas mesmas condições, com exceção do modo e da concentração do peróxido de hidrogênio. Adicionando-se concentrações de peróxido de hidrogênio bem menores no início do experimento, foram alcançados percentuais de remoção final muito próximos aos experimentos que utilizaram quantidades bem maiores de peróxido de hidrogênio utilizando bomba peristáltica ou adicionando em tempos pré-determinados.
- As temperaturas escolhidas neste trabalho (30 e 50ºC), exerceram pouca influência sobre os perfis de degradação. De modo geral, a temperatura que obteve resultados um pouco mais satisfatórios foi a de 30ºC. Isso pode ser explicado pela alta sensibilidade do peróxido de hidrogênio, pois este se decompõe em água e oxigênio com muita facilidade e quanto maior a temperatura, mais fácil a sua decomposição.
- Para estabelecer qual o tempo necessário para se obter remoções satisfatórias de TOC, foram realizados experimentos com efluentes contendo baixa e alta carga orgânica. Para os efluentes de baixa carga orgânica, em 60 minutos de reação é possível se chegar a níveis consideráveis de remoção (>50%), mesmo utilizando lâmpadas de baixa potência (80W),

entretanto quando se trata de efluentes contendo carga orgânica mais alta, dependendo das condições das outras variáveis no processo, é necessário um tempo de reação um pouco maior, em torno de 120 minutos para alcançar níveis satisfatórios de remoção.

- Com o intuito de observar a influência da concentração de peróxido de hidrogênio no processo de degradação e utilizar uma quantidade que se consiga conciliar baixo custo com resultados satisfatórios, foram realizados experimentos com efluentes contendo baixa e alta carga orgânica. Os resultados constataram que se a degradação for realizada utilizando polímeros de baixa carga orgânica, a quantidade recomendada de peróxido de hidrogênio é a estequiométrica, entretanto se o efluente tiver uma carga orgânica mais elevada é mais aconselhável utilizar uma quantidade um pouco acima da estequiométrica (2 vezes).
- Foram realizados experimentos para se estudar a influência da potência da lâmpada nos efluentes contendo polímeros de baixa e alta carga orgânica e observou-se que para alguns processos de degradação utilizando a lâmpada de 400 W houve excesso de fótons havendo, portanto, desperdício de fótons e custo energético extra. Utilizando as lâmpadas de 125 e 80 W, foram verificados alguns resultados com menores percentuais de remoção em relação às demais potências utilizadas. Assim, foi constatado que a lâmpada de 250 W de potência mostrou resultados bastante satisfatórios, no processo de degradação com os efluentes estudados contendo polímeros de baixa ou alta carga orgânica, estabelecendo assim uma relação de projeto (condições experimentais) para a potência da lâmpada em função da carga orgânica do efluente.
- De acordo com os cálculos realizados no estudo de avaliação econômica, remoções satisfatórias de carga orgânica de efluentes contendo polímeros podem ser alcançadas com custo menor do que o custo de captação de água potável da rede de abastecimento. No caso do efluente com alta carga orgânica, apesar de ser tecnicamente viável, a aplicação do sistema UV/H_2O_2 não é economicamente viável devido à presença relativa de alta concentração de carbono orgânico total.
- Nos experimentos expondo o efluente contendo polímeros, com o peróxido de hidrogênio à radiação solar, os resultados se mostraram insatisfatórios, e isto se dá devido ao espectro da luz solar, que contém uma pequena quantia de luz UV, cerca de 5% de emissão com $\lambda < 390$ nm, portanto não há um bom rendimento da reação utilizando luz solar para o processo UV/H_2O_2.
- Para o estudo da fotodegradação dos fármacos, foram realizados experimentos adicionando peróxido de hidrogênio com o auxílio de uma bomba peristáltica e os resultados foram mais satisfatórios do que adicionando o peróxido todo no início da reação. Portanto, a

escolha da adição do peróxido de hidrogênio, tanto no processo UV/H_2O_2 quanto no foto-Fenton, foi utilizando a bomba peristáltica com uma vazão de 2 mL/min em todos os experimentos utilizando fármacos.

- Foi realizado um teste para observar se o Ferro interferia nas análises das amostras contendo fármacos e os resultados constataram que não há uma interferência significativa do Ferro nas análises, por espectrofotometria das amostras de degradação dos fármacos utilizando o processo foto-Fenton.
- No processo de degradação dos fármacos utilizando os processos UV/H_2O_2 e foto-Fenton, podemos observar que estes processos oxidativos avançados não resultaram em valores de remoção esperada, portanto há necessidade de dar continuidade a estes experimentos de forma a melhor definir a viabilidade técnica-econômica dos mesmos.

Referências bibliográficas

Referências bibliográficas

ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, *Catalysis Today*, v. 58, n. 2-3 p. 199-230, may 2000.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, n. 1, october 1999.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. The oxidation of Metol (*N*-Methyl-p-Aminophenol) in aqueous solution by UV/H_2O_2 photolysis. *Water Research*, v. 34, n. 2, p. 463-472, february 2000.

BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J.; RUBIO, F. J.; LEAL, A. I. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*, v. 35, n. 5, p. 1338-1343, april 2001.

BES-PIÁ, A.; MENDOZA-ROCA, J. A.; ROIG-ALCOVER, L.; IBORRA-CLAR, A.; IBORRA-CLAR, M. I.; ALCAINA-MIRANDA, M. I. Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry. *Desalination*, v. 157, n. 1-3, p. 81-86, august 2003.

BIGDA, R. Consider Fenton´s chemistry for waste water treatment. *Chemical Engineering Progress*, v. 91, p. 62-66, december 1995.

BOSSMAN, S. H.; OLIVEIROS, E.; GÖB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E. P.; PAYAWAN, L.; STRAUB, M.; MICHAEL, W.; BRAUN, A. M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, n. 28, p. 5542-5550, february 1998.

BRAUN, A. M.; MAURETTE, M. T.; OLIVEIROS, E. ***Photochemical Technology***. England: Other Wiley Editorial Offices, 1991, cap. 4, p. 152-163.

BRAUN, A. M.; OLIVEROS, E. How to evaluate photochemical methods for water treatment, *Water Science and Technology* , v. 35, n. 4, p. 17-23, 1997.

BRITISH PHARMACOPEIA – 1993. USP 23, EUROPEAN PHARMACOPEIA – 4ª Edição.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/•O^-) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988.

CHANG, P. B. L.; YOUNG, T. M. Kinetics of methyl tert-butyl ether degradation and by-product formation during UV/hydrogen peroxide water treatment. *Water Research*, v.34, n. 8, p. 2233-2240, Juny 2000.

CLARKE, N.; KNOWLES, G. High purity water using H_2O_2 and UV radiation. *Effluent and Water Treatment Journal,* v. 22, p. 335-341, 1982.

CRITTENDEN, J. C.; HU, S.; HAND, D. W.; GREEN, S. A. A kinetic model for H_2O_2/UV process in a completely mixed bath reactor. *Water Research*, v. 33, n. 10, p. 2315-2328, july 1999.

DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W. A. ***Solar Engineering of Thermal Processes***, 2nd. Ed., Wiley, New York, 1991.

DURHAM, B.; BOURBIGOT, M.; PANKRATZ, T. Membranes as pretreatment to desalination in wastewater reuse: operating experience in the municipal and industrial sectors. *Desalination*, v. 138, n. 1-3, p. 83-90, september 2001.

FARMACOPÉIA EUROPÉIA – 4 ed. – pág. 1404, 2002. USP 23, pág. 845 e 2060, 1995.

GIROTO, J. A.; GUARDANI, R.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; NASCIMENTO, C. A. O. Study on the photo-Fenton degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solution. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 45, n. 7, p. 523-532, july 2006**.**

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. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* v. 34, n. 7, p. 2314-2323, 1995.

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. *Chemical Engineering and Processing*, v. 38, n. 4-6, p. 373-382, september 1999.

GUIMARÃES, O. L. C.; ALMEIDA, C. R. O.; AQUINO, H. O. Q.; IZÁRIO-FILHO, H. J.; SILVA, M. B.; HOLANDA, M. R.; VILLELA-FILHO, D. N. Processo $Fe^{+2}/UV/O_3$ aplicado na redução da demanda química de oxigênio de efluentes provenientes da fabricação de resinas alquídicas e poliésteres. In: IV ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (EPOA), 2007, Cubatão, **Resumo**...Cubatão, 2007.

INCE, N. H. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. *Water Research*, v. 33, n 4, p. 1080-1084, march 1999.

INTO, M.; JONSSON, A. S.; LENGDEN, G. Reuse of industrial wastewater following treatment with reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, v. 242, n. 1-2, p. 21-25, october 2004.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, n. 2, p. 671-689, march 1993.

LONGHIN, S. R.; SOUZA, J. R. Utilização do processo foto-Fenton ativado por irradiação solar na degradação do antibiótico amoxicilina. In: IV ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (EPOA), 2007, Cubatão, **Resumo**...Cubatão, 2007.

LUNA, A. J. *Degradação fotoquímica do fenol, 2,4-diclorofenol e ácido 2,4-diclorofenoxiacético em meio de alta salinidade*. 2005. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo.

LUNA, A. J.; NASCIMENTO, C. A. O.; CHIAVONE-FILHO, O. Photodecomposition of hydrogen peroxide in highly saline aqueous medium. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n 3, p. 341-349, july - september 2006.

MACHULEK, A.; MORAES, J. E. F.; VALTIER-GIONCO, C.; SILVERIO, C. A.; FRIEDRICH, L. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GONZALEZ, M. C.; QUINA, F. H. Abatement of the inhibitor effect of chloride anions on the photo-Fenton process. *Environmental Science and Technology*, v. 41, p. 8459-8463, 2007.

MADWAR, K.; TARAZI, H. Desalination techniques for industrial wastewater reuse. *Desalination*, v. 152, n. 1-3, p. 325-332, february 2003.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTERM, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 37, n. 1, p. 1-15, april 2002.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. ***Reuso de água***. São Paulo: Ed. Barueri, SP: Manole, 2003.

MARCUCCI, M.; TOGNOTTI, L. Reuse of wastewater for industrial needs: the Pontedera case. *Resources Conservation and Recycling*, v. 34, n. 4, p. 249-259, march 2002.

MELO S. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Influência da matriz e fonte de irradiação na degradação do fármaco bezafibrato por processo foto-Fenton. In: IV ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (EPOA), 2007, Cubatão, **Resumo**...Cubatão, 2007.

MORAES, J. E. F.; WILL, I. B. S.; CHIAVONE-FILHO, O.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Degradação de fenol em meio aquoso utilizando o processo foto-Fenton em reatores solares. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, n. 14, 2002, Natal. **Anais**.

NASCIMENTO C. A. O.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; QUINA, F. H.; CHIAVONE-FILHO, O.; BRAUN, A. M. Industrial wastewater treatment by photochemical processes based on solar energy. *Journal of Solar Energy Engineering*, v. 129, p. 45-52, february 2007.

NOGUEIRA, L. ***Tecnologia Farmacêutica***. 6ª ed., 2003, Fundação Calouste Gulbenkian. v. 1.

OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MÜLLER, T.; BRAUN, A. M. Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Chemical Engineering and Processing*, v. 36, n. 5, p. 397-405, september 1997 a.

OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MÜLLER, T.; BRAUN, A. M. Large scale development of a light-enhanced fenton reaction by optimal experimental design. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 223-230, 1997 b.

PIGNATELLO, J.J. Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, v. 26, n. 5, p. 944-951, may 1992.

ROSSETTI, G. H.; ALBIZZATI, E. D.; ALFANO, O. M. Decomposition of formic acid in a water solution employing the photo-Fenton reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 6, p. 1436-1444, march 2002.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. ***Fundamentos de química analítica***. São Paulo: Thomson, 2006.

SONUNE, A.; GHATE, R. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*, v. 167, p. 55-63, august 2004.

SOUILAH, O.; AKRETCHE, D. E.; AMARA, M. Water reuse of an industrial effluent by means of electrodeionisation. *Desalination*, v. 167, p. 49-54, august 2004.

SOUZA, M. V. N.; VASCONCELOS, T. R. A. Fármacos no combate à tuberculose: passado, presente e futuro. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 678-682, 2005.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J.J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron(3+)/hydrogen peroxide/UV. *Environmental Science and Technology,* v. 27, n. 2, p. 304-310, february 1993.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Remediation of aminosilicone-containing wastewaters by advanced oxidation processes: comparison of artificial and solar irradiation in the photo-Fenton reaction. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF CHEMICAL AND PROCESS ENGINEERING, n. 15, 2002, Praha. **Anais**.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Solar photochemical degradation of aminosilicones contained in liquid effluents. Process studies and neural network modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42 n.23, p. 5751-5761, 2003.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; BRAUN, A. M.; OLIVEIROS, E.; NASCIMENTO, C. A. O. Degradation of an aminosilicone polymer in a water emulsion by the Fenton and the photochemically enhanced Fenton reactions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 44, n. 8, p. 923-931, august 2005.

WILL, B. S.; MORAES, J. E. F.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Separation and Purification Technology*, v. 34, n.1-3, p. 51-57, january 2004.

<www.crfsp.org.br/farmaceutico/cartilha/Industria.pdf>. Acesso em 05 de novembro de 2007.

<www.suzanopetroquimica.com.br/website/home/Produtos/sobreopp.cfm#a1.> Acesso em: 05 de novembro de 2007.

<www.suzanopetroquimica.com.br/website/home/SobreaEmpresa/osetorpetroquimico.cfm.> Acesso em: 05 de novembro de 2007.

APÊNDICE 1

Resultados Obtidos na Degradação dos Polímeros

APÊNDICE 1

T501: Exp 1; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 5 mM; ξ =1,3; adição H_2O_2 = tempos pré-determinados: 0, 15, 30 e 45 min.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	23,76
2	19,9
5	17,2
10	12,77
20	1,937
30	1,364
40	1,778
60	1,309
Remoção (%)	94

T501: Exp 2; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 2,5 mM; ξ = 0,9; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	17,56
2	16,39
5	13,84
10	9,742
20	4,837
30	2,694
40	1,525
60	1,063
Remoção (%)	94

T501: Exp 3; P = 250 W; T = 30ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 5 mM; ξ = 2,1; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	14,11
2	12,49
5	8,699
10	3,34
20	1,434
30	1,075
40	1,429
60	0,9647
Remoção (%)	93

T501: Exp 4; P = 250W; T = 30ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 10 mM; ξ = 4,7; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	12,94
2	10,88
5	6,901
10	3,821
20	2,051
30	1,456
40	0,9906
60	0,9916
Remoção (%)	92

T501: Exp 5; P = 250W; T = 30ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 2,5 mM; ξ = 1,3; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	11,69
2	12,45
5	12,14
10	5,542
20	2,907
30	2
40	1,386
60	1,212
Remoção (%)	90

T501: Exp 6; P = 250 W; T = 50ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 5 mM; ξ = 2,5; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	12,05
2	8,456
5	7,196
10	4,335
20	1,887
30	2,2
40	1,124
60	1,901
Remoção (%)	84

T501: Exp 7; P = 250W; T = 50ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 2,5 mM; ξ = 1,2; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	12,73
2	11,29
5	8,281
10	3,002
20	1,95
30	2,404
40	1,383
60	1,608
Remoção (%)	87

T501: Exp 8; P = 250W; T = 50ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 10 mM; ξ = 4,5; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	13,59
2	11,24
5	6,623
10	3,427
20	2,244
30	1,645
40	1,528
60	1,316
Remoção (%)	90

T501: Exp 9; P = 80W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 5 mM; ξ = 2,4; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	12,53
2	12,8
5	12,02
10	10,87
20	7,401
40	3,045
60	2,146
90	1,733
120	1,416
Remoção (%)	89

T501: Exp 10; P = 80W; T = 30ºC; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 10 mM; ξ = 4,6; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	13,19
2	13,01
5	12,47
10	10,74
20	5,039
40	2,304
60	2,177
90	1,684
120	1,588
Remoção (%)	88

T501: Exp 11; P = 80W; T = 30ºC; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 2,5 mM; ξ = 1,2; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	13,03
2	12,6
5	12,37
10	12,18
20	11,23
30	9,37
40	7,434
60	4,5
90	2,841
120	2,072
Remoção (%)	84

T501: Exp 12; P = 80W; T = 50ºC; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 5 mM; ξ = 2,5; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	12,04
2	12,55
5	12,36
10	10,76
20	5,561
40	2,389
60	2,081
90	1,736
120	1,54
Remoção (%)	87

T501: Exp 13; P = 80W; T = 50ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 10 mM; ξ = 4,5; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	13,63
2	12,78
5	12,16
10	9,399
20	3,29
40	1,867
60	1,627
90	1,395
120	1,565
Remoção (%)	89

T501: Exp 14; P = 80W; T = 50ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 2,5 mM; ξ = 1,3; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	11,69
2	12,22
5	11,92
10	10,93
20	8,075
40	4,167
60	2,433
90	2,354
120	2,035
Remoção (%)	83

T501: Exp 15; P = 125W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 1,25 mM; ξ = 0,9; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	8,765
2	8,571
5	7,936
10	6,248
20	4,473
40	2,879
60	2,669
90	2,581
120	2,702
Remoção (%)	69

T501: Exp 16; P = 125W; T = 30ºC; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 2,5mM; ξ = 1,7; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	8,813
2	8,473
5	7,398
10	4,487
20	2,786
30	1,836
40	1,767
60	1,732
90	1,735
120	1,767
Remoção (%)	80

T501: Exp 17; P = 125W; T = 30ºC; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 5 mM; ξ = 3,7; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	8,145
2	7,358
5	5,757
10	3,369
20	2,019
40	1,502
60	1,297
90	1,301
120	1,351
Remoção (%)	83

T501: Exp 18; luz solar; T = 25 a 30ºC; t = 240 min; $[H_2O_2]$ = 5,5 mM; ξ = 2,5; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)	T (ºC)
0	13,2	25
30	14,91	28
60	12,66	30
90	12,43	30
120	11,42	29
180	11	28
240	11,02	27
Remoção (%)	17	
perda por evaporação: 10 mL		

T501: Exp 19; luz solar; T = 25 a 30ºC; t = 240 min; [H_2O_2] = 11 mM; ξ = 5; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)	T (ºC)
0	13,18	25
30	13,55	28
60	12,45	30
90	11,73	30
120	10,98	29
180	10,91	28
240	10,31	27
Remoção (%)	22	
perda por evaporação: 10 mL		

T501: Exp 20; luz solar; T = 25 a 30ºC; t = 240 min; [H_2O_2] = 2,8mM; ξ = 1,3; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)	T (ºC)
0	12,93	25
30	12,3	28
60	12,11	30
90	12,19	30
120	11,29	29
180	10,82	28
240	10,25	27
Remoção (%)	21	
perda por evaporação: 10 mL		

T502: Exp 1 = Filtração.

nºde filtrações	TOC(mgC/L)
1X	18,87
2X	6,144
3X	6,074
4X	6,264
5X	6,532

T502: Exp 2; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 8 mM; ξ = 8,7; adição H_2O_2 = contínua com bomba peristáltica.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	5,59
2	4,59
5	2,93
10	1,77
20	0,86
30	0,82
40	1,11
60	1,17
Remoção (%)	79

T502: Exp 3; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 5,5 mM; ξ = 7,5; adição H_2O_2 = tempos pré-determinados: 0, 15, 30 e 45 min.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	4,47
2	4,44
5	2,73
10	1,82
20	1,03
30	0,86
40	0,83
60	0,83
Remoção (%)	81

T502: Exp 4; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; $[H_2O_2]$ = 1,5 mM; ξ = 1,7; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	5,298
2	4,434
5	3,12
10	2,208
20	1,88
30	1,134
40	1,131
60	1,063
Remoção (%)	80

T502: Exp 5; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; $[H_2O_2]$ = 0,7 mM; ξ = 1,1; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	3,557
2	3,073
5	2,342
10	1,427
20	1,311
30	0,9912
40	1,099
60	0,9861
Remoção (%)	72

T502: Exp 6; P = 250W; T = 30ºC; t = 60 min; $[H_2O_2]$ = 1,5 mM; ξ = 2,4; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	3,706
2	3,213
5	2,728
10	2,097
20	1,802
30	1,659
40	1,039
60	0,8895
Remoção (%)	76

T502: Exp 7; P = 80 W; T = 30ºC; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 3 mM; ξ = 2; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	8,783
2	8,23
5	8,03
10	6,945
20	5,204
40	2,628
60	2,109
90	1,901
120	1,557
Remoção (%)	82

T502: Exp 8; P = 80W; T = 30ºC; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 1,5 mM; ξ = 1; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	9,394
2	8,637
5	8,56
10	7,914
20	6,434
30	5,215
40	3,921
60	3,1
90	2,45
120	1,589
Remoção (%)	83

T502: Exp 9; P = 80W; T = 30ºC; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 6 mM; ξ = 3,7; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	9,13
2	9,023
5	8,715
10	9,708
20	5,418
40	3,326
60	2,529
90	1,581
120	1,519
Remoção (%)	83

T502: Exp 10; P = 80 W; T = 50ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 3 mM; ξ = 2; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	9,5
2	10,12
5	8,756
10	7,279
20	4,791
40	2,396
60	1,568
90	1,457
120	1,963
Remoção (%)	79

T502: Exp 11; P = 80W; T = 50ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 1,5 mM; ξ = 1; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	8,633
2	8,402
5	7,774
10	7,284
20	5,21
40	3,257
60	2,672
90	2,466
120	2,731
Remoção (%)	68

T502: Exp 12; P = 80W; T = 50ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 6 mM; ξ = 3,7; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	8,851
2	8,825
5	7,873
10	6,115
20	3,438
40	2,814
60	2,034
90	2,4
120	1,89
Remoção (%)	79

T502: Exp 13; P = 125W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 0,7mM; ξ = 0,5; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	7,344
2	7,271
5	7,468
10	6,638
20	5,375
40	3,714
60	3,043
90	3,029
120	2,962
Remoção (%)	60

T502: Exp 14; P = 125W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 1,5mM; ξ = 1,2; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	7,791
2	7,026
5	6,294
10	4,612
20	2,508
30	1,831
40	1,682
60	1,074
90	1,1
120	0,9002
Remoção (%)	88

T502: Exp 15; P = 125W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 3 mM; ξ = 1,9; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	8,456
2	7,287
5	6,302
10	3,243
20	1,557
40	1,055
60	0,9649
90	0,1017
120	0,4283
Remoção (%)	95

T502: Exp 16; luz solar; T ~ 30ºC; t = 1630 min; [H_2O_2] = 40 mM; ξ = 54; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	4,329
15	4,220
30	4,074
60	3,983
120	3,727
180	3,809
240	3,859
300	3,729
360	3,954
1350	3,818
1430	3,715
1500	3,747
1600	3,981
1630	3,727
Remoção (%)	14

T502: Exp 17; luz ambiente; T ~ 30ºC; t = 1900 min; [H_2O_2] = 50 mM; ξ =95; adição H_2O_2 = tempos pré-determinados: 0, 120, 240, 1680 min.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	3,336
15	3,620
30	3,488
60	3,450
120	3,806
180	3,572
240	3,538
300	3,659
360	3,616
420	4,186
1340	3,479
1460	3,361
1680	3,468
1900	3,543
Remoção (%)	-6

T502: Exp 18; luz solar; T ~ 30ºC; t = 1900 min, $[H_2O_2]$ = 50 mM; ξ = 95; adição H_2O_2 = tempos pré-determinados: 0, 120, 240 e 1680 min.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	3,336
15	3,679
30	3,552
60	3,368
120	3,407
180	3,048
240	3,159
300	2,966
360	3,002
420	3,048
1340	2,796
1460	3,027
1680	2,694
1900	2,912
Remoção (%)	13

T502: Exp 19; luz solar; T = 20 a 43ºC; t = 1650 min, $[H_2O_2]$ = 100 mM; ξ = 210; adição H_2O_2 = tempos pré-determinados: 0, 120, 240 e 1250 min.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)	temp (ºC)
0	3,177	25
30	3,988	32
60	3,616	33
120	3,486	31
180	4,140	28
240	3,675	25
300	3,838	24
1250	3,743	25
1310	3,756	37
1370	3,518	41
1470	3,282	43
1530	3,654	34
1590	3,445	21
1650	3,575	20
Remoção (%)	-13	

T502: Exp 20; luz ambiente; T ~ 30ºC; t = 1730 min, [H_2O_2] = 100 mM; ξ = 234; adição H_2O_2 = tempos pré-determinados: 0, 120, 240 e 1330 min.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)	temp (ºC)
0	2,862	25
30	3,491	25
60	3,631	25
120	3,593	25
180	3,922	25
240	3,563	25
300	3,747	25
360	3,750	25
1330	3,993	25
1390	4,229	25
1450	3,988	25
1550	4,018	25
1610	4,199	25
1670	4,272	25
1730	4,460	25
Remoção (%)	-56	

D806: Exp 1 = Filtração.

nºde filtrações	TOC(mgC/L)
1X	2,255
2X	2,428
3X	2,267
4X	2,469
5X	2,228

D806: Exp 2; P = 400W; T = 50ºC; t = 90 min; $[H_2O_2]$ = 12 mM; ξ = 3; adição H_2O_2 = tempos pré-determinados: 0 e 30 min.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	24,49
2	23,59
5	16,09
10	8,334
20	2,592
40	1,233
60	0,8699
90	0
Remoção (%) 90 min	100
Remoção (%) 60 min	96

D806: Exp 3; P = 400W; T = 50ºC; t = 60 min; $[H_2O_2]$ = 12 mM; ξ = 4,2 adição H_2O_2 = tempos pré-determinados: 0, 15, 30 e 45 min.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	17,83
2	14,45
5	11,10
10	6,17
20	2,95
30	1,75
40	1,30
60	0,92
Remoção (%)	95

D806: Exp 4: P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 1 mM; ξ = 1,3; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	3,755
2	3,132
5	2,323
10	1,53
20	1,018
30	0,9772
40	2,242
60	1,079
Remoção (%)	71

D806: Exp 5; P = 400W; T = 30ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 0,3 mM; ξ = 1,9; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	1,032
2	0,7676
5	0,2294
10	-0,02146
20	-0,3932
30	0,1661
40	-0,402
60	-0,0656
Remoção (%)	106

D806: Exp 6; P = 250W; T = 30ºC; t = 60 min; [H_2O_2] = 1mM; ξ = 1,9; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	2,651
2	2,885
5	1,961
10	1,419
20	1,078
30	0,8356
40	0,8705
60	0,6714
Remoção (%)	75

D806: Exp 7; P = 80W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 1 mM; ξ = 0,7; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	6,501
2	7,293
5	6,094
10	5,79
20	5,65
40	4,292
60	3,878
90	4,017
120	4,239
Remoção (%)	35

D806: Exp 8; P = 80W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 2 mM; ξ = 1,4; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	7,002
2	6,638
5	6,52
10	5,944
20	5,587
30	4,965
40	4,098
60	3,403
90	3,016
120	2,774
Remoção (%)	60

D806: Exp 9; P = 80W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 4 mM; ξ = 2,5; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	7,819
2	6,898
5	6,483
10	5,693
20	4,609
40	3,422
60	2,822
90	2,526
120	2,57
Remoção (%)	67

D806: Exp 10; P = 80W; T = 50ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 1 mM; ξ = 0,8; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	6,243
2	6,073
5	6,3
10	5,537
20	4,72
40	4,709
60	3,628
90	3,954
120	3,886
Remoção (%)	38

D806: Exp 11; P = 80W; T = 50ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 2 mM; ξ = 1,9; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	5,371
2	5,736
5	5,675
10	5,215
20	4,429
40	3,264
60	2,887
90	2,689
120	2,683
Remoção (%)	50

D806: Exp 12; P = 80W; T = 50ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 4 mM; ξ = 3,1; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	6,352
2	6,399
5	6,03
10	5,363
20	4,105
40	2,746
60	2,316
90	2,243
120	2,747
Remoção (%)	57

D806: Exp 13; P = 125W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 0,5 mM; ξ = 0,4; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	7,023
2	6,804
5	6,344
10	5,325
20	4,523
40	5,073
60	5,637
90	4,337
120	4
Remoção (%)	43

D806: Exp 14; P = 125W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 1 mM; ξ = 1,2; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	4,323
2	4,734
5	4,725
10	4,816
20	4,59
40	4,879
60	4,274
90	3,865
120	4,068
Remoção (%)	6

D806: Exp 15; P = 125W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 2mM; ξ = 1,4; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	6,979
2	6,347
5	5,576
10	5,335
20	3,711
30	3,253
40	2,143
60	1,639
90	1,472
120	1,536
Remoção (%)	78

D806: Exp 16; luz ambiente; T ~ 30ºC; t = 893 min; [H_2O_2] = 1mM; ξ = 1; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	5,8
2	4,9
5	4,4
10	4,1
20	3,7
30	3,6
40	3,4
60	3,0
833	0,00
863	0,11
893	0,00
Remoção (%) 893 min	100
Remoção (%) 60 min	47

D806: Exp 17; luz ambiente; T ~ 30ºC; t = 893 min; [H_2O_2] = 1,5mM; ξ = 3; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	2,8
2	2,6
5	2,6
10	2,6
20	2,9
30	2,8
40	2,4
60	2,3
833	0,0
863	0,0
893	0,0
Remoção (%) 893 min	100
Remoção (%) 60 min	18

D806: Exp 18; luz ambiente; T ~ 30ºC; t = 893 min; [H_2O_2] = 1,25mM; ξ = 3; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	2,3
2	2,4
5	2,9
10	2,8
20	2,6
30	2,4
40	2,4
60	2,5
833	0,0
863	0,0
893	0,0
Remoção (%) 893 min	100
Remoção (%) 60 min	-9

D806: Exp 19; luz ambiente; T ~ 30ºC; t = 720 min; [H_2O_2] = 1mM; ξ = 4; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	1,345
15	1,488
30	1,522
60	1,653
90	1,547
120	1,397
150	2,072
180	1,708
240	1,52
300	2,13
360	1,867
420	1,69
480	1,494
540	1,669
600	1,937
660	1,728
720	1,834
Remoção (%)	-36

D806: Exp 20; luz ambiente, becker envolto em papel alumínio nas laterais; T ~ 30ºC; t = 720 min; $[H_2O_2]$ = 1 mM; ξ = 4; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	1,323
15	1,282
30	1,378
60	1,429
90	1,202
120	1,273
150	1,506
180	1,458
240	1,563
300	1,563
360	1,516
420	1,094
480	1,31
540	1,279
600	1,313
660	1,425
720	1,607
Remoção (%)	-21

D806: Exp 21; luz ambiente, Becker totalmente envolto em papel alumínio; T ~ 30ºC; t = 720 min; $[H_2O_2]$ = 1 mM; ξ = 3; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	1,883
15	2,085
30	1,651
60	0,8494
90	1,408
120	1,154
150	1,272
180	1,46
240	0,9675
300	0,8143
360	1,561
420	1,458
480	1,483
540	1,515
600	1,494
660	1,871
720	0
Remoção (%) (720 min)	100
Remoção (%) (660 min)	0,6

D505: Exp 1; P = 400W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 90 mM; ξ = 2; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	286,7
2	259,1
5	248,7
10	232,7
20	205,7
40	81,22
60	44,592
80	4,592
120	0
Remoção (%)	100

D505: Exp 2; P = 400W; T = 50ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 67 mM; ξ = 1,4; adição H_2O_2 = tempos pré-determinados: 0, 30, 60 e 90 min.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	277,60
2	267,70
5	260,40
10	248,70
20	231,70
40	154,00
80	43,14
120	43,52
Remoção (%)	84

D505: Exp 3; P = 400W; T = 30ºC; t = 90 min; [H_2O_2] = 50 mM; ξ = 1; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L))
0	336,4
2	331
5	324,4
10	308,6
20	268,6
40	193,4
60	155,9
90	145,2
Remoção (%)	57

D505: Exp 4; P = 400W; T = 30ºC; t = 90 min; [H_2O_2] = 100 mM; ξ = 1,8; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L))
0	331,9
2	356,2
5	340,8
10	344,7
20	309,7
40	236,6
60	112,8
90	47,79
Remoção (%)	86

D505: Exp 5; P = 250W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 90 mM; ξ = 2; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	280,2
2	278,1
5	278,6
10	257,2
20	240,3
40	76,02
60	61,59
80	21,59
120	12,45
Remoção (%)	96

D505: Exp 6; P = 250W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 180 mM; ξ = 4; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	274,1
2	262
5	251,6
10	235
20	194,1
40	59,01
60	36,72
80	11,97
120	5,68
Remoção (%)	98

D505: Exp 7; P = 250W; T = 50ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 90 mM; ξ = 1,8; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	308,1
2	318,4
5	319,8
10	291,7
20	191,6
40	40,28
80	10,37
120	12
Remoção (%)	96

D505: Exp 8; P = 250W; T = 50ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 180 mM; ξ = 4; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	270,8
2	263
5	255,1
10	237,9
20	122,1
40	23,75
60	8,366
80	3,27
120	2,967
Remoção (%)	99

D505: Exp 9; P = 125W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 22,5mM; ξ = 0,5; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	241,2
2	240,4
5	236,4
10	230,7
20	229,6
40	219,4
60	207,1
90	197
120	191,2
Remoção (%)	21

D505: Exp 10; P = 125W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 45mM; ξ = 1,4; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	191,6
2	193,6
5	202,2
10	197,9
20	210,2
40	208,7
60	183,9
90	127,1
120	100,1
Remoção (%)	48

D505: Exp 11; P = 125W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 90 mM; ξ = 2; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC(mgC/L)
0	255,7
2	254,4
5	251,5
10	249,7
20	244,7
40	219,3
60	150,9
80	63,32
120	44,1
Remoção (%)	83

D505: Exp 12; P = 80W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 22,5 mM; ξ = 0,5; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	232,2
2	228,6
5	240,5
10	241,1
20	237,1
40	235,1
60	232,6
90	218,4
120	206,3
Remoção (%)	11

D505: Exp 13; P = 80W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 45 mM; ξ = 1; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	241,2
2	256,5
5	255,5
10	250,8
20	250,6
40	245,4
60	239,7
90	196,2
120	152,8
Remoção (%)	37

D505: Exp 14; P = 80W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 90 mM; ξ = 2,4; adição H_2O_2 = início.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	223,9
2	226,9
5	229,7
10	239,1
20	250,4
40	256,6
60	238
80	169,4
120	84,79
Remoção (%)	62

APÊNDICE 2

Resultados Obtidos na Degradação dos Fármacos

APÊNDICE 2

Teste preliminar: interferência do ferro na reação utilizando foto-Fenton; P = 80W; T = 30ºC; t = 120 min; [H_2O_2] = 3 mM; [Fe] = 2 Mm; adição H_2O_2 = contínua com bomba peristáltica.

Tempo (min)	Absorbância a 254 nm	Absorbância a 269 nm
0	0,046	0,036
2	0,06	0,05
5	0,095	0,088
15	0,155	0,143
20	0,12	0,102
30	0,182	0,162
45	0,09	0,078
60	0,073	0,061
90	0,017	0,012
120	0,018	0,01

Rif: Exp 1; $C_{0\ ,\ Rifa}$ = 500 mg/L; P = 80W; T = 30ºC; t = 80 min; $[H_2O_2]$ = 3 mM; adição H_2O_2 = contínua com bomba peristáltica.

Tempo (min)	Absorbância	Concentração (mg/L)
0	2,74	490,42
2	2,6	465,30
5	2,58	461,71
10	2,54	454,54
15	2,42	433,01
45	2,35	420,45
60	2,33	416,86
80	2,25	402,50
Remoção (%)		17,9

Rif: Exp 2; $C_{0\ ,\ Rifa}$ = 250 mg/L; P = 80W; T = 30ºC; t = 105 min; $[H_2O_2]$ = 1,5 mM; $[Fe^{+2}]$ = 1 mM; adição H_2O_2 = contínua com bomba peristáltica.

Tempo (min)	Absorbância	Concentração (mg/L)
0	1,039	308,72
2	1	297,05
5	0,947	281,20
10	0,988	293,46
15	0,959	284,79
20	1,01	300,04
30	1,009	299,74
45	0,974	289,28
60	0,978	290,47
75	1,052	312,60
90	1,002	297,65
105	0,955	283,60
Remoção (%)		8,1

Iso: Exp 1; $C_{0\,,\,Iso}$ = 500 mg/L; P = 80W; T = 30ºC; t = 80 min; $[H_2O_2]$ = 3 mM; adição H_2O_2 = contínua com bomba peristáltica.

Tempo (min)	Absorbância	Concentração (mg/L)
0	2,472	492,52424
10	2,469	491,914355
15	2,457	489,474815
20	2,408	479,51336
30	2,399	477,683705
45	2,358	469,34861
60	2,3	457,5575
Remoção (%)		7,1

Iso: Exp 2; $C_{0\,,\,Iso}$ = 500 mg/L; P = 80W; T = 30ºC; t = 80 min; $[H_2O_2]$ = 3 mM; $[Fe^{+2}]$ = 2 mM; adição H_2O_2 = contínua com bomba peristáltica.

Tempo (min)	Absorbância	Concentração (mg/L)
0	1,505	591,88
5	1,369	536,58
10	1,368	536,17
20	1,364	534,55
30	1,359	532,51
45	1,32	516,66
60	1,153	448,76
80	0,931	358,49
Remoção (%)		39,4

Iso: Exp 3; $C_{0\,,\,Iso}$ = 250 mg/L; P = 80W; T = 30ºC; t = 135 min; $[H_2O_2]$ = 3 mM; $[Fe^{+2}]$ = 2 mM; adição H_2O_2 = contínua com bomba peristáltica.

Tempo (min)	Absorbância a 254 nm	Concentração (mg/L) a 254 nm
0	0,718	24,94508
2	0,735	25,5496
5	0,743	25,83408
10	0,739	25,69184
15	0,754	26,22524
20	0,658	22,81148
30	0,779	27,11424
45	0,71	24,6606
60	0,67	23,2382
90	0,603	20,85568
120	0,598	20,67788
135	0,593	20,50008
Remoção (%)		18

Tempo (min)	Absorbância a 269 nm	Concentração (mg/L) a 269 nm
0	0,84	30,24958
2	0,848	30,547356
5	0,85	30,6218
10	0,846	30,472912
15	0,863	31,105686
20	0,755	27,08571
30	0,855	30,80791
45	0,793	28,500146
60	0,75	26,8996
90	0,677	24,182394
120	0,673	24,033506
135	0,664	23,698508
Remoção(%)		22

Iso: Exp 4; $C_{0\,,\,Iso}$ = 83 mg/L; P = 80W; T = 30ºC; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 3 mM; $[Fe^{+2}]$ = 1 mM; adição H_2O_2 = contínua com bomba peristáltica.

Tempo (min)	Absorbância a 254 nm	Concentração (mg/L) a 254 nm
0	0,305	102,588
2	0,286	95,8316
5	0,461	158,0616
10	0,353	119,6568
15	0,269	89,7864
20	0,326	110,0556
30	0,325	109,7
60	0,266	88,7196
90	0,21	68,806
120	0,19	61,694
Remoção (%)		40

Tempo (min)	Absorbância a 269 nm	Concentração (mg/L) a 269 nm
0	0,281	94,43887
2	0,324	110,44648
5	0,46	161,0752
10	0,383	132,41041
15	0,295	99,65065
20	0,331	113,05237
30	0,342	117,14734
60	0,269	89,97163
90	0,206	66,51862
120	0,182	57,58414
Remoção (%)		39

Iso: Exp5; $C_{0\,,\,Iso}$ = 250 mg/L; P = 80W; T = 30ºC; t = 120 min; $[H_2O_2]$ = 3 mM; $[Fe^{+2}]$ = 1 mM; adição H_2O_2 = contínua com bomba peristáltica.

Tempo (min)	Absorbância 254 nm	Concentração (mg/L) 254 nm
0	0,739	256,9184
2	0,742	257,9852
5	0,701	243,4056
10	0,68	235,938
30	0,59	203,934
45	0,527	181,5312
60	0,542	186,8652
90	0,498	171,2188
120	0,415	141,704
Remoção (%)		45

Tempo (min)	Absorbância 269 nm	Concentração (mg/L) 269 nm
0	0,873	314,82271
2	0,873	314,82271
5	0,823	296,20921
10	0,793	285,04111
30	0,69	246,6973
45	0,633	225,47791
60	0,645	229,94515
90	0,594	210,95938
120	0,488	171,49876
Remoção (%)		46

Exp 6 Iso; $C_{0\,,\,Iso}$ = 250 mg/L; P = 80W; T = 30ºC; t = 90 min; $[H_2O_2]$ = 3 mM; $[Fe^{+2}]$ = 1 mM; adição H_2O_2 = contínua com bomba peristáltica.

Tempo (min)	TOC (mgC/L)
0	20,9
2	15,48
5	21,18
10	18,03
15	20,19
20	16,55
30	23,02
45	18,54
60	16,76
90	14,12
Remoção (%)	32

APÊNDICE 3

Congresso Rio Oil & Gas 2004

(Apenas a primeira página)

IBP762-04

DEGRADAÇÃO DE ÁGUA DE PROCESSO CONTENDO POLÍMEROS VIA SISTEMA UV/H_2O_2

Isabela B.S.Will[1], Emmanuelle P.Telemaco [2],Osvaldo Chiavone-Filho[3], Roberto Guardani [4]. Claudio A.O.do Nascimento[5]

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2004*, realizada no período de 4 a 7 de outubro de 2004, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pela Comissão Técnica do Evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, 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 Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2004*.

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/H_2O_2, 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 na medição dos teores de carbono orgânico dissolvido (DOC), total (TOC) e inorgânico (IC). Experimentos adicionais utilizando radiação solar foram avaliados.

Os resultados experimentais indicaram a viabilidade de aplicação do sistema UV/H_2O_2 utilizando fonte de luz artificial e solar. A qualidade da água obtida no tratamento mostrou-se adequada ao reuso.

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 productive processes how much for new techniques of treatment and reuse of water in the production chain. The high industrial water costs in Brazil, particularly in the regions metropolitans, have stimulated the national industries to evaluate the possibilities of reuse.

The objective of this work is the application of the process water treatment containing polypropylene using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide, that is system UV/H_2O_2, aiming at to adjust them for reuses in the proper process, reducing the water capitation daily pay-treated and improving the water exploitation. 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 (DOC), total carbon (TOC) and inorganic carbon (IC). Additionally, experiments using solar radiation had been evaluated.

The experimental results had indicated the viability of application of system UV/H_2O_2 having used artificial and solar light sources. The quality of the water obtained in the treatment was adequate to reuse it.

1. Introdução

[1] Pesquisadora PHD, Departamento de Engenharia Química – USP
[2]Doutoranda em Engenharia Química – UFRN
[3]Professor PHD, Departamento de Engenharia Química – UFRN
[4]Professor PHD, Departamento de Engenharia Química – USP
[5]Professor PHD, Departamento de Engenharia Química – USP

APÊNDICE 4

3º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás

(Apenas a primeira página)

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP
Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no **3° 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 **3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**

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

Emmanuelle de P. Telêmaco[1], Osvaldo Chiavone-Filho[1], Isabela B. S. Will[2], Cláudio A. O. do Nascimento[2], Roberto Guardani[2]

[1] Universidade Federal do Rio do Norte (UFRN), Departamento de Engenharia Química- Centro de Tecnologia; Av. Senador Salgado Filo, 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@lscp.pqi.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/H_2O_2, 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/H_2O_2 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/H_2O_2 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/H_2O_2 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

APÊNDICE 5

Artigo Publicado na Revista Petro & Química

(Apenas a primeira página)

Artigo Técnico

Fotodegradação através do Processo Oxidativo avançado de um efluente industrial contendo polímeros

Emmanuelle de P. Telêmaco, Osvaldo Chiavone-Filho
Universidade Federal do Rio do Norte (UFRN), Departamento de Engenharia Química – Centro de Tecnologia;

Daniella C. B. de Lira, Isabela B. S. Will, Roberto Guardani, Cláudio A. O. do Nascimento
USP, Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica;

Laerte do Nascimento
Polibrasil Resinas S.A.

Resumo

Os custos elevados de água industrial no Brasil, particularmente nas regiões metropolitanas, têm estimulado as indústrias nacionais a avaliar as possibilidades de reuso. Diferentes tecnologias para o reuso de água têm sido investigadas. Os processos oxidativos avançados podem ser uma alternativa interessante. Os processos oxidativos avançados (POA), em geral, envolvem a geração de radicais hidroxila, os quais iniciam uma série de reações de oxidação com os substratos orgânicos disponíveis.

O objetivo deste trabalho é investigar a viabilidade de aplicação em larga escala do sistema UV/H_2O_2 em correntes efluentes de uma indústria petroquímica, visando adequá-las para reuso no próprio processo, reduzindo a captação de água pré-tratada e favorecendo o uso racional de água. As correntes efluentes investigadas, contendo oligômeros de polipropileno, foram classificadas em duas categorias em relação ao teor de carbono orgânico total (TOC): baixo (entre 3 e 16 ppmC) e alto (entre 200 e 300 ppmC). Experimentos em escala de bancada foram realizados utilizando um reator fotoquímico anular com fonte de luz artificial (lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão de 400, 250, 125 ou 80 W). Os seguintes parâmetros foram investigados: potência da lâmpada, temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio. Uma análise econômica preliminar também foi realizada comparando os custos do processo do sistema fotoquímico e da captação e tratamento da água da rede de abastecimento.

Os resultados experimentais indicaram que o sistema UV/H_2O_2 é eficiente para o tratamento de efluentes industriais contendo oligômeros de polipropileno, alcançando níveis de remoção de TOC acima de 80%, mesmo para as correntes com alto teor de carga orgânica. No entanto, sob o ponto de vista econômico, apenas as correntes com baixo teor de carga orgânica mostraram-se adequadas ao reuso após o tratamento, resultando em uma economia de cerca de 50% nos custos de captação e tratamento de água.

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 conseqüência, 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 tecnologias foi desenvolvida para o reuso da água industrial, como: troca iônica, membrana (micro-, ultra-, e nanoFiltração e osmose reversa), combinada com processos físico-químicos, (filtração em carvão ativado, ozonização), processos elétricos (eletrodiálise, eletrodeionização) e processos oxidativos avançados (POAs) (Durham et al., 2001; Souilah et al., 2004; Bes-Piá et al., 2003; Marcucci