

II-278 - AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE H_2O_2 /UV NA DEGRADAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS RECALCITRANTES CONTIDAS NO EFLUENTE SANITÁRIO BIOTRATADO

Larisse Maria de Oliveira Machado⁽¹⁾

Engenheira Ambiental – UFT. Especialista em Gestão e Planejamento Ambiental – ITOP. Mestranda em Engenharia Ambiental – Escola Politécnica/UFRJ.

Juliana Meneguete

Técnica em Meio Ambiente – CEFET Química. Aluna do curso de graduação em Química – Instituto de Química/UFRJ.

André Rodrigues Pereira

Engenheiro Químico – UFRJ. Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química/UFRJ. Doutorando em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química/UFRJ.

Lídia Yokoyama

Engenheira Química – UFPA. Mestre em Engenharia Metalúrgica – PUC/RJ. Doutora em Química – PUC/RJ. Professor Adjunto do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química/UFRJ.

Fabiana Valéria da Fonseca Araújo

Engenheira Química – UFRJ. Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química/UFRJ. Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química/UFRJ. Professor Adjunto do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química/UFRJ.

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal do Rio de Janeiro - Av. Athos da Silveira Ramos, nº 149, Centro de Tecnologia - Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes, Bloco I, sala I-124 - Cidade Universitária - Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21941-909 - Brasil - e-mail: englarisse@poli.ufrj.br.

RESUMO

O lançamento de efluentes sanitários em corpos hídricos contribui para o aumento da presença de substâncias recalcitrantes com potencial para alterar o funcionamento do sistema endócrino dos organismos vivos. Esses compostos orgânicos são conhecidos como desreguladores ou disruptores endócrinos. Para a degradação dos poluentes orgânicos tóxicos e refratários, processos de oxidação avançada têm sido empregados. Para tanto, a remoção da fração orgânica da amostra de efluente biotratado foi monitorada durante o tratamento por fotólise UV, oxidação apenas com H_2O_2 e foto-oxidação H_2O_2 /UV. Alíquotas do efluente foram coletadas a cada 30 minutos para a realização de análises de carbono orgânico total (COT), absorvância a 254 nm e concentração de peróxido de hidrogênio residual. Os resultados deste estudo mostram que o tratamento oxidativo avançado por H_2O_2 /UV em pH 4,0 como efetivo na redução de (COT), absorvância a 254 nm e peróxido de hidrogênio residual presente no efluente biotratado.

PALAVRAS-CHAVE: Disruptores endócrinos, Efluente biotratado, Peróxido de hidrogênio

INTRODUÇÃO

Efluentes sanitários urbanos são geralmente descartados em corpos hídricos naturais sem tratamento ou com simples tratamento para a remoção de sólidos suspensos e remoção de substâncias orgânicas biodegradáveis.

Uma grande quantidade de produtos químicos, naturais ou artificiais, presentes no meio ambiente possuem potencial para alterar o funcionamento do sistema endócrino dos organismos vivos, inclusive dos seres humanos, seja substituindo os hormônios naturais pelos artificiais ou bloqueando a ação hormonal natural, provocando aumento ou diminuição dos níveis dos hormônios naturais dos seres vivos. A presença desses produtos nas águas dos rios e nos estuários é preocupante, na medida em que há consumo de peixes e crustáceos pela população, além do uso da água destes rios para abastecimento público. Esses compostos orgânicos que geralmente provocam este tipo de disfunção são conhecidos como desreguladores ou disruptores endócrinos e na literatura internacional corresponde aos *endocrine disrupting chemicals* (EDC).

O avanço das metodologias analíticas tem permitido a identificação de poluentes orgânicos residuais, tais como, pesticidas organoclorados, bifenilas policloradas (PCBs), dioxinas, furanos, ésteres ftálicos e hormônios

naturais (estradiol) e sintéticos (etinilestradiol) (PÁDUA, 2009). Estas substâncias são de difícil degradação biológica e como tais são comumente chamadas de substâncias recalcitrantes. Com isso, mesmo no efluente sanitário biotratado, estas substâncias persistem sendo descartadas nos corpos hídricos naturais permanecem por muito tempo em decorrência da difícil biodegradabilidade.

Para a remoção dos poluentes orgânicos tóxicos e refratários, processos de oxidação têm sido empregados. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido destacados e empregados no tratamento de águas subterrâneas poluídas, águas de abastecimento, chorume e águas residuárias industriais para remover alguns poluentes orgânicos específicos ou aumentar a biodegradabilidade (GONG, 2008).

Os POAs consistem em uma série de metodologias, que têm em comum, a geração do radical hidroxila livre ($\text{HO}\bullet$) capaz de degradar compostos químicos caracterizados por alta estabilidade química ou pela dificuldade da completa mineralização (ROSALA, 2008). Para exemplificar esses processos oxidativos podemos citar o reativo de Fenton, foto Fenton, ozonização catalítica, fotocatalise, dióxido de titânio (TiO_2) e algumas combinações que têm aumentado as chances de tratamento de poluentes recalcitrantes como, por exemplo, ozônio com radiação ultra violeta (O_3/UV), peróxido de hidrogênio com ozônio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ozônio com peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) e ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultra violeta ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

Além das vantagens da geração do radical hidroxila que possui um elevado potencial de oxidação (2,8V), os POAs detêm a grande vantagem de serem destrutivos, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim degradado através de uma sequência de reações químicas de oxidação que pode ou não adicionar toxicidade ao efluente (ARAÚJO, 2008).

Diante do exposto, objetivou-se avaliar a degradação dos constituintes orgânicos recalcitrantes do efluente sanitário biotratado, por oxidação do peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), na tentativa de melhorar a qualidade da água tanto do efluente sanitário quanto dos recursos hídricos que recebem este esgoto biotratado.

METODOLOGIA

A amostra do efluente biotratado foi obtida na estação de tratamento de esgoto sanitário de um Centro Comercial na cidade do Rio de Janeiro que possui lojas comerciais, laboratórios e clínicas médicas.

O efluente foi coletado após o tratamento secundário pelo processo de Biorreator a Membrana (BRM), empregando membranas com porosidade entre 0,4 a 0,8 μm . Após a coleta de 20L da amostra esta foi caracterizada e estocada a uma temperatura de 4 °C.

A amostra foi caracterizada quanto aos valores de pH, turbidez, UV a 254 nm, DQO (Demanda Química de Oxigênio) e COT (Carbono Orgânico Total), conforme Tabela 1. A partir dos dados de caracterização da amostra, utilizou-se o valor de COT do efluente biotratado para calcular a dosagem estequiométrica de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) desejada.

Tabela 1- Caracterização da amostra de efluente biotratado coletada.

Parâmetros	Resultados
pH	7,0
DQO	130 mg/L
Turbidez	0,12 NTU
Absorvância (254 nm)	0,262

Para a realização dos experimentos utilizou-se um béquer de 1000 mL contendo 600 mL da amostra de efluente biotratado e peróxido de hidrogênio em condições estequiométricas pré-estabelecidas. A temperatura foi mantida a 25°C com banho termostatzado. Utilizou-se como fonte de radiação ultravioleta, lâmpadas de UV de 250W posicionada a 15cm da superfície da amostra (Figura 1). O sistema foi mantido em câmara fechada com ausência de luz externa.

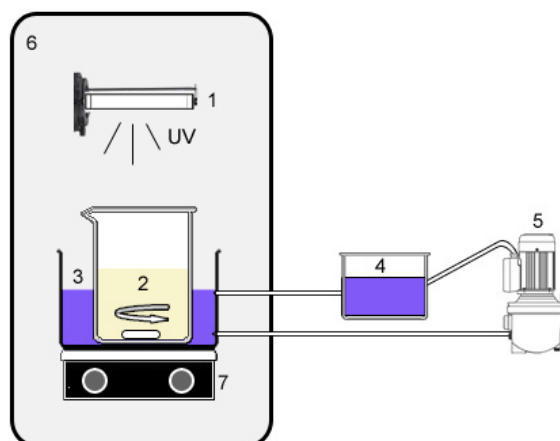


Figura 1: Esquema do funcionamento do Reator de UV. (1)Lâmpada de UV, (2)Amostra sob agitação, (3)Banho isotérmico, (4)Água de resfriamento, (5)Bomba de recirculação, (6)Câmara escura e (7)Agitador magnético.

A cada 30 minutos foram coletadas alíquotas para análises de COT, absorvância a 254 nm e concentração de peróxido de hidrogênio residual. O tempo final da reação foi fixado em 180min. Os ensaios de degradação do efluente foram realizados em diferentes condições de pH (4,0, 7,0 e 10,5) e em diferentes processos de tratamento como ensaios apenas com peróxido de hidrogênio, apenas com radiação UV e combinando os dois processos H_2O_2/UV .

A remoção da fração orgânica da amostra de efluente biotratado foi monitorada durante o tratamento por fotólise UV, oxidação apenas com H_2O_2 e foto-oxidação H_2O_2/UV . Existem diversos estudos relacionados à comparação entre esses métodos, porém com poucas informações para efluente biotratado.

RESULTADOS

A análise dos resultados obtidos nas reações apenas com peróxido de hidrogênio mostra que em pH 7,0 ocorre um leve decaimento de peróxido de hidrogênio a partir de 150 minutos de reação (Figura 2). Para os demais valores de pH não foi observada nenhuma variação significativa na degradação do peróxido de hidrogênio, porém na degradação do COT observou-se uma redução de 60% em pH 4,0 e 18% em pH 7,0. Não houve uma declínio significativo da absorvância a 254 nm em todos os valores de pH avaliados.

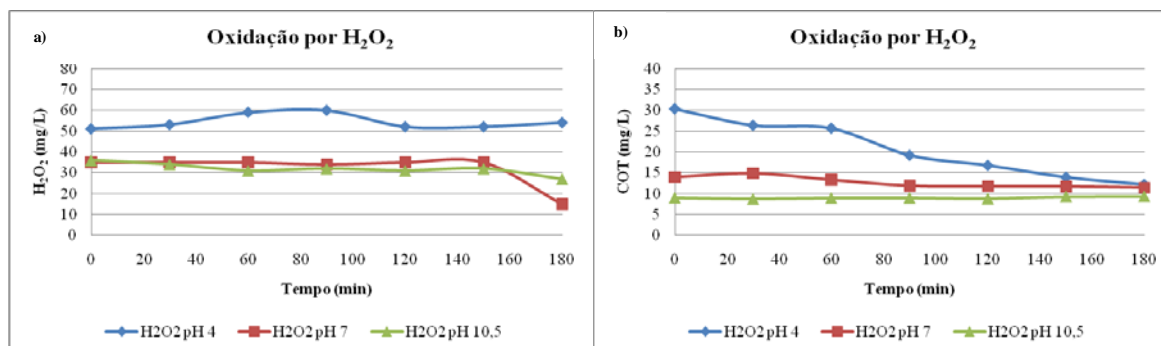


Figura 2: Degradação do carbono orgânico total (a) e peróxido de hidrogênio (b), apenas por oxidação com H_2O_2 .

Portanto, a utilização apenas de peróxido de hidrogênio como tratamento não foi eficiente para obter uma degradação do H_2O_2 e do COT satisfatória nos diferentes níveis de pH.

A Figura 3 apresenta os resultados dos ensaios realizados apenas com incidência de radiação ultravioleta. Verificou-se uma significativa redução da absorvância em 254nm do efluente após tratamento com radiação UV, indicando uma possível degradação dos compostos aromáticos, principalmente em valores de pH 4,0 e

7,0. Tal afirmativa é semelhante para redução do COT em ambos os valores de pH. Desse modo, pode-se observar uma leve degradação do efluente por fotólise com ultravioleta nos ensaios realizados, com redução de aproximadamente 72% em pH 4,0, de 50% para pH 7,0 e apenas 13% em pH 10,5.

A intensidade da radiação e a concentração inicial do composto são fatores chave para a eficácia da fotólise direta (POULOPOULOS, 2006). Os resultados encontrados confirmam que a fotólise direta com a radiação ultravioleta tem em geral uma menor eficiência se comparada aos processos que envolvem a formação dos radicais hidroxila. Desta forma, a maioria dos estudos usados para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação trabalham em conjunto com outros agentes oxidantes utilizando o peróxido de hidrogênio, o ozônio, o TiO_2 e o Fe^{3+} como demonstrado por Teixeira e Jardim (2004), Rincón e Pulgarin (2007).

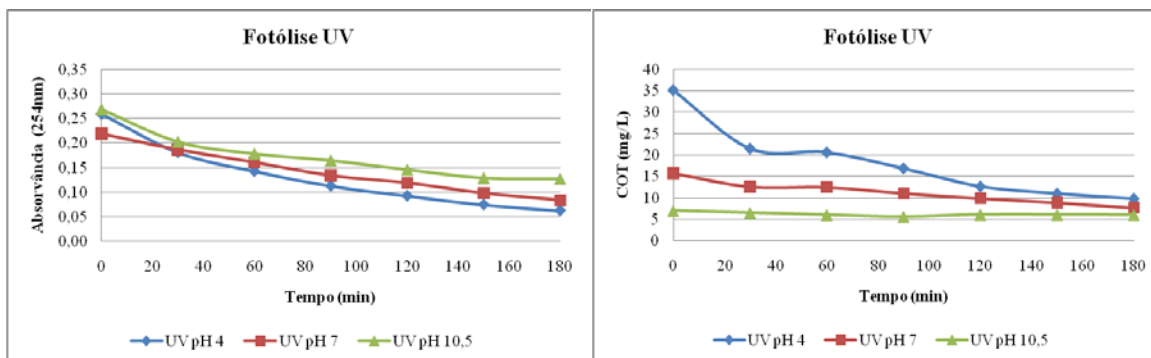


Figura 3: Variação da Absorvância(a) e degradação do COT (b), apenas por fotólise direta UV.

O sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ tem se mostrado eficiente na degradação de diversos poluentes presentes em água, tais como: benzeno, cloroetano, pesticidas e acetonas (CLARKE e KNOWLES, 1982, GLAZE *et al.*, 1987). A radiação ultravioleta em meio contendo peróxido de hidrogênio aumenta a cinética reacional significativamente, uma vez que favorece a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$).

Esses radicais podem ser sequestrados 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 1 a 4:



A Figura 4 apresenta a degradação do efluente em ensaios combinando peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta. Verificou-se uma significativa redução da absorvância do efluente, aproximadamente 90%, em ensaios realizados com pH 4,0.

Os resultados mostram que todos os valores de pH apresentaram redução de COT, porém o pH 4,0 apresentou-se como o mais eficiente com redução de 89%, em comparação aos pH 7,0 e 10,5 com 64 % e 32% de redução, respectivamente. Observou-se a degradação do peróxido de hidrogênio em todos os valores de pH, mas destacou-se a total degradação em pH 10,5 com 94% em 120 minutos de reação.

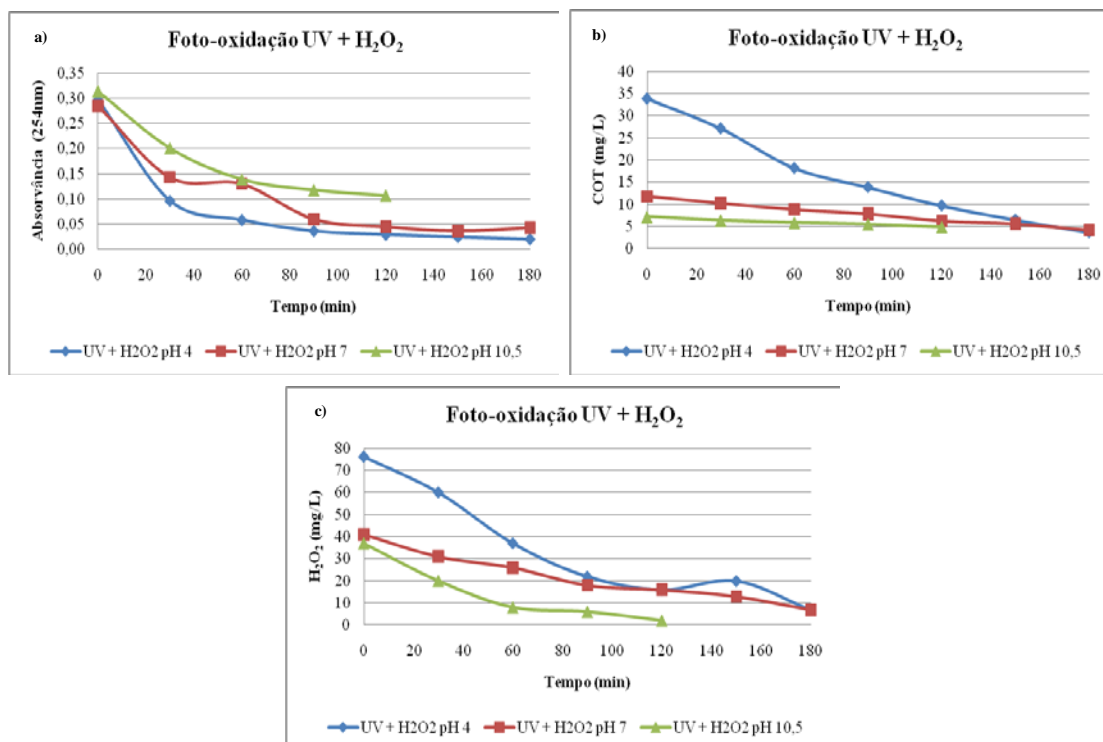


Figura 4: (a) Absorvância 254 nm, (b) degradação do carbono orgânico total e (c) peróxido de hidrogênio, por meio da foto-oxidação H₂O₂/UV.

Por meio das análises físico-químicas podemos apontar o tratamento por H₂O₂/UV em pH 4,0 como o mais eficiente para o tratamento do efluente biotratado. Esse resultado também foi encontrado por Vasconcelos e Gomes (2009) que obtiveram uma melhor redução da matéria orgânica em efluentes de postos de combustíveis para o reúso.

De maneira geral, valores de pH na faixa de 3 a 5 favorece a ativação da molécula de peróxido de hidrogênio por radiação ultravioleta para a formação de radicais hidroxila. Alaton, Balcioglu e Bahnemann (2002), testaram a influência do pH e da quantidade de oxidantes sobre diversos POA, concluindo que valores de pH próximos de 3 podem favorecer a remoção de carbono orgânico total (COT) em processos utilizando H₂O₂/UV.

CONCLUSÕES

Os resultados desta pesquisa mostraram o tratamento oxidativo avançado por H₂O₂/UV em pH 4,0 como o mais eficiente na redução de substâncias recalcitrantes presente no efluente biotratado obtendo uma eficiência de remoção de carbono orgânico total de 89% e absorvância de aproximadamente 93%, com um consumo de peróxido de hidrogênio de 90%, em 180 minutos de reação.

Percebeu-se ainda que as análises de carbono orgânico total (COT) e peróxido de hidrogênio do efluente bruto em pH ácido estavam sempre acima dos valores dos pH's alcalinos. Portanto, este fenômeno deve ser melhor investigado em trabalhos futuros.

A decomposição do peróxido de hidrogênio em meio alcalino é corroborado pelos ensaios em pH 10,5 em 120 minutos, fixado na reação de foto-oxidação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALATON, I.A.; BALCIOGLU, I.A.; BAHNEMANN, D.W. Advanced oxidation of reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, v. 36, p. 1143-1154, 2003.
2. ARAÚJO, Fabiana V. da F. Estudo do processo fenton heterogêneo utilizando hermatita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Pós-graduação em Engenharia Química. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008. 183 p.
3. CLARKE, N., KNOWLES, G. High purity water using H₂O₂ and UV radiation. *Effluent and Water Treatment Journal*, v. 22, p. 335-341, 1982.
4. GONG, Jianli. LIU, Yongdi. SUN, Xianbo. O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. *Water Research* 42, 2008. 1238 – 1244p.
5. GLAZE, W. H., KANG, J. -W., CHAPIN, D. H. The Chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Engin.*, v. 9, p. 335-352, 1987.
6. PÁDUA, Valter Lúcio de (coordenador). Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 392p.: il Projeto PROSAB 5.
7. POULOPOULOS, S.G. ARVANITAKIS, F. PHILIPPOPOULOS, C.J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials* B129, 2006. 64–68p.
8. RINCÓN, A. G.; PULGARIN, C., (2007). Absence of *E. coli* regrowth after Fe³⁺ and TiO₂ solar photoassisted disinfection of water in CPC solar photoreactor. *Catalysis Today*, v. 124. 204–214.
9. ROSALA, R. *et al.* Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater. *Water research* 42, 2008. 3719 – 3728p.
10. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos. Caderno Temático. Volume 3, UNICAMP, 2004.
11. VASCONCELOS, Daniela V. GOMES, Anderson. Tratamento de efluentes de postos de combustíveis para o reúso usando processos oxidativos avançados. Cadernos UniFOA, edição nº 11. Volta Redonda, 2009. 35-46p.