

PROCESSOS OXIDATIVOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES GERADOS NA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Camylla Barbosa Silva¹
Karyna Steffane da Silva²
Kenia Kelly Freitas Sarmiento³
Keila Machado de Medeiros⁴
Carlos Antônio Pereira de Lima⁵

INTRODUÇÃO

Questões ambientais relacionadas aos recursos hídricos estão se tornando cada vez mais um problema frequente devido à falta de água em todo o planeta. Temos que o uso da água tem aumentado em todo o mundo em cerca de 1% por ano, essa demanda mundial por água deverá continuar aumentando a uma taxa similar até 2050. Esse aumento constante foi liderado principalmente pela demanda crescente em países em desenvolvimento e economias emergentes. Porém, o uso de água per capita na maioria dos países em desenvolvimento permanece muito abaixo do que se vê nos países desenvolvidos – aqueles países, portanto, estão apenas tentando alcançar os mesmos níveis de uso (WWAP, 2019).

Diante desse impasse ambiental, novas tecnologias de tratamento da água vêm se destacando, dentre elas, o processo de separação por meio de membranas tem sido intensivamente usado, por ter uma enorme potencialidade, sendo denominados de processos de separação por membranas (PSM) que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (MEDEIROS et al., 2014). Para esses processos podem ser utilizadas as membranas poliméricas, pois são capazes de reter substâncias que os filtros convencionais não conseguem.

No processo de produção das membranas poliméricas, a solução polimérica homogênea é separada em duas fases: uma fase sólida rica em polímero, a qual forma a matriz da membrana e uma fase líquida pobre em polímero a qual forma a estrutura porosa. Após a imersão do filme polimérico no banho de coagulação contendo o não-solvente, este irá difundir para a solução polimérica, enquanto o solvente se difundirá no banho. As membranas obtidas por inversão de fases são usadas atualmente em muitas aplicações como a microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e como suporte para membranas compósitas (BELLINCANTA et al., 2011).

Nesse processo de obtenção das membranas em questão é utilizado um solvente orgânico, nesse caso foi empregado o ácido fórmico, com fórmula molecular CH_2O_2 , sendo

¹ Graduanda do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB - PB, camyllabsilva@hotmail.com;

² Graduanda pelo Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB - PB, karynasteffane@hotmail.com;

³ Graduada do Curso de Ciências Biológicas da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB - PB, keniakellys41@gmail.com ;

⁴ Doutora em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB - BA, keilamedeiros@ufrb.edu.br

⁵ Professor orientador: Doutor em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual da Paraíba – UEPB - PB, caplima@uepb.edu.br.

gerado um volume considerável de efluente contaminado. O ácido fórmico é um composto orgânico considerado tóxico mesmo em baixas concentrações, dessa forma efluentes que contém essa substância são considerados inadequados para serem lançados diretamente nos corpos receptores de água, com isso surge a necessidade de estudos de tratamento destes, tanto para o descarte, como para possibilidade de reuso da água no próprio processo de tratamento.

Com o intuito de aperfeiçoar os processos de tratamento de efluentes contaminados, novas tecnologias têm sido amplamente estudadas, dentre as quais se destaca os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Sendo considerada uma técnica pioneira e bastante utilizada, pois baseiam-se na geração de radicais livres (radical hidroxila – OH•) que possuem elevado potencial de oxidação e rápida cinética de reação que acarretam grande capacidade de mineralizar completamente os poluentes presentes (FARIA, 2011).

A fotólise é um processo de degradação de moléculas orgânicas devido às radiações luminosas, a presença da radiação envolve a ação dos radicais livres, que dão início ao rompimento das ligações químicas presentes nos compostos orgânicos. A fotólise direta é a transformação de um composto como consequência de sua própria absorção de luz (ARDILA et al., 2019).

Já quando a produção de radicais hidroxilas é proporcionada pela incidência de luz e posterior absorção de fótons pelos catalisadores o processo é chamado de fotocatalise. A importância da fotocatalise está relacionada à transformação de substâncias orgânicas poluentes em substâncias inofensivas. Destacando-se assim, a fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV).

A degradação que ocorre no processo fotocatalítico heterogêneo é alcançado com o auxílio de um fotocatalisador e uma fonte de radiação. Esse processo consiste em induzir reações redox na superfície de um semicondutor, chamados de catalisadores, como por exemplo o dióxido de titânio (TiO₂). O TiO₂ tem a capacidade de atuar como oxidante ou redutor. Este fato confere a este semicondutor a capacidade de oxidar moléculas orgânicas ou reduzir metais dissolvidos na água (FRANCO, 2016).

O presente trabalho teve por objetivo a avaliação da aplicação do processo de fotólise direta e fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV), para a degradação de um efluente gerado a partir da produção de membranas poliméricas, avaliando a porcentagem de degradação da concentração de ácido fórmico presente para as duas técnicas sendo analisada qual a melhor técnica a ser empregada.

METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). O sistema experimental consiste de um reator tipo tanque, irradiado por lâmpadas que emitem radiação no comprimento de onda ultravioleta (UV). Sendo utilizadas três lâmpadas germicidas de 15W que emitiram radiações no comprimento de onda de 254 nm.

Efluentes sintéticos de ácido fórmico foram preparados para simular o efluente real nas concentrações de 10 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L. O sistema é operado em batelada, em cada experimento é utilizado 1000 mL do efluente.

Os experimentos foram realizados em duas etapas: primeiro, com radiação UV e ausência de catalisadores (fotólise), no segundo, com radiação UV e a presença do fotocatalisador (fotocatálise heterogênea). Na fotocatalise o fotocatalisador utilizado foi o dióxido de titânio (TiO_2) com quantidades variáveis, que foram de 0,1%, 0,3% e 0,5%, o mesmo foi mantido em suspensão com o uso de um agitador eletromagnético.

Todos os experimentos tiveram a duração de 4 horas sendo que a cada 30 minutos uma amostra com volume de 50 mL era retirada. Na fotocatalise também foi retirada uma amostra bruta (sem a presença do fotocatalisador). Os experimentos em questão foram realizados em temperatura ambiente ($\sim 23^\circ\text{C}$).

Ao final de cada experimento de fotólise foi analisado a influência da radiação sobre a cinética de degradação do ácido fórmico, de acordo com concentração inicial do efluente. Já nos experimentos de fotocatalise, as amostras que continham a presença do fotocatalisador foram centrifugadas com uma velocidade de rotação de 4000 rpm, em centrífuga, por 30 minutos para que houvesse a sedimentação dos sólidos em suspensão. Com o material sobrenadante foi realizada a caracterização físico-química para o acompanhamento da cinética de degradação do ácido fórmico, de acordo com os parâmetros operacionais estudados como a concentração inicial do efluente e a carga do fotocatalisador.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com a preparação do efluente para realização dos experimentos, tanto para fotólise como para fotocatalise heterogênea, foi possível observar que o efluente de concentração inicial menor, 10 mg/L, apresentava pH inicial um pouco mais elevado, $\text{pH} = 3,9$, no entanto, com o aumento da concentração o pH diminuía, 50 mg/L apresentou um $\text{pH} = 3,4$, já a concentração de 100 mg/L apresentou um pH inicial mais baixo, $\text{pH} = 3,2$, isso ocorreu em todos os experimentos. Foi observado que o pH inicial dos experimentos realizados não é um parâmetro a ser alterado, já que quanto maior o pH menor a concentração de ácido fórmico, pois com o aumento do pH o ácido presente é neutralizado.

Na fotólise foram realizados experimentos com as 3 concentrações iniciais de ácido fórmico, afim de analisar se só a presença da radiação UV era capaz de degradar o efluente em questão, dessa forma com o término dos experimentos foi constatado que o processo de fotólise não apresentou boa influência de degradação, obtendo resultados baixos para remoção do ácido. Para a concentração de 10 mg/L a fotólise apresentou remoção de 2,19% do ácido presente, a concentração de 50 mg/L apresentou remoção de 6,10% e a concentração de 100 mg/L obteve remoção de 13,92%.

Já na fotocatalise heterogênea o efeito da concentração inicial do efluente foi estudado, a partir de experimentos realizados com as mesmas concentrações de ácido fórmico utilizada na fotólise, juntamente a esse parâmetro foi analisado a influência da carga do fotocatalisador (TiO_2), sendo realizados experimentos com cargas variáveis de 0,1%, 0,3% e 0,5%. Levando em consideração a carga do fotocatalisador, temos que o mesmo não apresentou influência considerável, de forma que experimentos com 0,1% de TiO_2 obteve praticamente o mesmo resultado que experimentos com 0,3% e 0,5% de TiO_2 .

Diante disso, temos que experimentos com concentração inicial do efluente de 10 mg/L, apresentou uma remoção de 60,87% de ácido fórmico considerando as 3 cargas do fotocatalisador estudadas. Já experimentos com concentração inicial de 50 mg/L, apresentou remoção do ácido fórmico de 72,61% para a carga de 0,1% de TiO_2 , 76,52% para carga de 0,3% e 80,44% para carga de 0,5%. Por último foi analisado a concentração inicial do

efluente de 100 mg/L, que obteve os seguintes resultados, para a carga de 0,1% de TiO_2 foi degradado 80,44%, para a carga de 0,3% foi degradado 84,35% e para a carga de 0,5% foi degradado 88,26%.

Observa-se que no processo de fotocatalise, a remoção é maior para qualquer concentração inicial do efluente, pois na presença dos fotocatalisadores ocorre a formação de radicais hidroxila, o que leva à degradação do ácido. Diferentemente da fotólise que não apresentou resultados satisfatórios.

No entanto, foi observado na fotocatalise heterogênea que a diferença de degradação foi pequena entre as diferentes cargas do fotocatalisador e diferentes concentrações iniciais do efluente. Contudo, foi observado que para a melhor remoção acontecer o mais viável seria trabalhar com a concentração inicial do efluente a 100 mg/L com a carga de 0,1% de TiO_2 .

Por fim, é importante destacar que em todos os experimentos realizados no decorrer do processo fotocatalítico o pH inicial das amostras aumentavam, mas de forma consideravelmente lenta. Já na fotólise esse aumento de pH durante o processo é quase imperceptível já que essa não foi uma técnica que apresentou bons resultados para a degradação do ácido.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados obtidos foram observadas diferenças significativas na degradação utilizando o processo de fotólise e fotocatalise heterogênea (UV/TiO_2). A fotólise não apresentou resultados satisfatórios quando comparada com a fotocatalise, dessa forma, não é um processo degradativo a ser utilizado para esse tipo de poluente orgânico presente nos efluentes gerados pela produção de membranas poliméricas.

Já o processo fotocatalítico apresenta influência considerável para a degradação do ácido fórmico, no entanto recomenda-se a utilização da concentração inicial do efluente a 100 mg/L, juntamente com carga de fotocatalisador a 0,1%, pois a degradação ocorre mais satisfatoriamente, considerando esses dois parâmetros foi possível obter 80,44% de degradação.

Portanto, entre essas duas técnicas a fotocatalise heterogênea (UV/TiO_2) se destaca, podendo ser usada como um processo promissor para fotodegradação de ácido fórmico, sendo o melhor método a ser empregado para esse tipo de efluente. Diante do exposto, é importante destacar que o tratamento fotocatalítico pode funcionar como método alternativo e/ou complementar em relação aos tratamentos tradicionais.

Palavras-chave: Ácido Fórmico, Fotocatalise Heterogênea, Dióxido de Titânio, Fotólise, UV.

REFERÊNCIAS

ARDILA, P. L. K.; SILVA, B. F. da; SPADOTO, M.; RISPOLI, B. C. M.; AZEVEDO, E. B.; **Which route to take for diclofenac removal from water: Hydroxylation or direct photolysis?**; Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry 382, 111879, 2019.

BELLINCANTA, T.; POLLETO, P.; THURMER, M. B.; DUARTE, J.; TOSCAN, A. ZENI, M. **Preparação e Caracterização de Membranas Poliméricas a partir da Blenda Polissulfona/Poliuretano**. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, UCS. Polímeros, vol. 21, nº 3, p. 229-232, 2011.

FRANCO, V. A. S.; **Preparação de Catalisadores à Base de SBA-15-Ce/Ti – Aplicação na Fotodegradação de Compostos Orgânicos Poluentes**. Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei, Ouro Branco – MG, 2016.

FARIA, E. DE; **Avaliação do Uso da Fotólise Direta (UVC) e Fotocatálise Heterogênea (UVC/TiO₂) para a Remoção de Diclofenaco, Bezafibrato e Etinilestradiol de Água e Efluente Biológico**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto – MG, 2011.

MEDEIROS, P. S. S.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. **Avaliação da Permeabilidade de Membranas Microporosas de Poliamida6/Argila Bentonítica para Separação Água-Óleo**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 9, n. 1, p. 28–37, 2014.

WWAP (Programa Mundial de Avaliação da Água da UNESCO). **Relatório Mundial Sobre o Desenvolvimento da Água das Nações Unidas: Não Deixando Ninguém para Trás**. Paris, UNESCO, 2019.