

APLICAÇÃO DE FOTÓLISE DIRETA A EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO NONILFENOL ETOXILADO

Salatiel Wohlmuth da Silva^{1}; Gustavo Lanferdini Bordignon¹; Andréa Moura Bernardes¹*

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – PPGE3M

*salatielws@gmail.com**

Resumo: Os processos galvânicos utilizam o tensoativo nonilfenol etoxilado (NP_nEO) para o desengraxe alcalino. O NP_nEO é classificado como composto recalcitrante. Quando encaminhado a processos de tratamento de efluentes convencionais, esses não são capazes de degradá-lo, mas sim, de produzir seus metabólitos mais tóxicos tais como o nonilfenol com 4, 2 ou sem graus de etoxilação (NP₄EO, NP₂EO, NP), os quais são classificados como disruptores endócrinos. Tais compostos são semelhantes ao hormônio natural 17β-estradiol, podendo perturbando o sistema hormonal de animais, inibindo ou estimulando o sistema endócrino. Neste trabalho, será apresentado a avaliação do uso da fotólise direta como forma de tratamento de um efluente sintético que simula o desengraxe alcalino com a utilização do tensoativo NP_nEO. O ensaio fotoquímico com lâmpada de 250 W mostrou-se eficaz na degradação do tensoativo. O ensaio realizado com a lâmpada de 125 W não demonstrou eficácia na degradação do tensoativo, provavelmente pela baixa intensidade de radiação ultravioleta gerada pela lâmpada de 125 W, podendo inferir que o NP₄EO mostra estabilidade à baixa intensidade de radiação ultravioleta.

Palavras-Chave: Fotólise; Nonilfenol Etoxilado

APPLICATION OF DIRECT PHOTOLYSIS IN SYNTHETIC WASTEWATER CONTAINING NONYLPHENOL ETHOXYLATE

Abstract: The galvanic processes using the surfactant nonylphenol ethoxylate (NP_nEO) for alkaline degreasing. The NP_nEO is classified as recalcitrant compound. When directed to processes of conventional wastewater treatment, these are unable to degrade him, but, to produce more toxic metabolites such as nonylphenol with 4, 2, or no degrees of ethoxylation (NP₄EO, NP₂EO, NP), the which are classified as endocrine disruptors. Such compounds are similar to the natural hormone 17β-estradiol, which can disturb the hormonal system of animals, inhibiting or stimulating the endocrine system. This work is presented to evaluate the use of direct photolysis as a method of treating a synthetic effluent which simulates the alkaline degreasing using the surfactant NP_nEO. The assay photochemical lamp with 250 W was effective in the degradation of surfactant. The assay with the lamp of 125 W showed no efficacy in surfactant degradation, probably due to low-intensity ultraviolet radiation generated by the lamp of 125 W and can infer that the NP₄EO shows stability to low-intensity ultraviolet radiation.

Keywords: Photolysis. Ethoxylated Nonylphenol

A indústria de galvanoplastia utiliza técnicas de deposição de finas camadas metálicas por meios químicos ou eletroquímicos, a partir de soluções aquosas que contêm metais. As reações eletroquímicas envolvidas não são espontâneas, por isso é necessário fornecer energia elétrica ao sistema para que ocorra a deposição. Por este método se dá maior durabilidade, condutividade, soldabilidade e/ou efeito decorativo, Bernardes *et al* (2000).

O processo contém diversas etapas desde a preparação das peças até o acabamento. A eficiência da eletrodeposição de metais está diretamente relacionada com a limpeza adequada da superfície das peças, que passam por uma sequência de banhos químicos alcalinos e ácidos, seguidos de lavagens com água, por tanto a limpeza afeta a adesão, aparência, composição e resistência à corrosão do depósito final, Massambani (2009).

No desengraxe alcalino a indústria de galvanoplastia utiliza o Nonilfenol etoxilado (NP_nEO), um tensoativo não-iônico que faz parte do grupo dos Alquilfenóis polietoxilados (APEOS). Em função do grau de etoxilação, obtém-se produtos que exibem diferentes valores de balanço hidrófilo-lipófilo (HLB), permitindo assim uma vasta gama de aplicação, a custos relativamente baixos. É produzido em grande volume, cerca de 500 milhões de toneladas anuais, com usos que levam à liberação generalizada para o ambiente aquático e sistemas de esgoto sem tratamento prévio. A toxicidade dos produtos de degradação dos APEOs aumenta à medida que o peso molecular dos produtos de degradação diminui. O NP_nEO, embora menos tóxico e persistente que seus metabólitos, também é tóxico, e, no meio ambiente, é biodegradado em NP₄EO, NP₂EO e NP, mais tóxicos, persistindo em ambientes aquáticos, entrando no ciclo das águas, sedimentos, lodo de esgoto, lixiviados de aterros, solo, ar e poeira, Soares *et al* (2008).

O NP é um disruptor endócrino que imita o hormônio natural 17β-estradiol por competição do sítio de ligação do receptor natural de estrogênio devido a sua semelhança estrutural, Figura 1, perturbando o sistema hormonal de animais, inibindo ou estimulando o sistema endócrino podendo bloquear sua produção. O 17β-estradiol influencia o desenvolvimento e manutenção das características sexuais femininas, maturação e função de órgãos sexuais, Lee (1996).

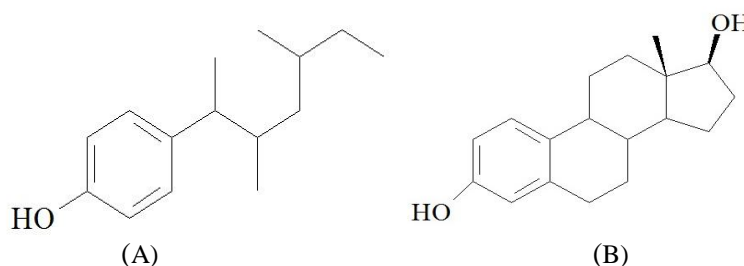


Figura 1. (A) Estrutura química do NP; (B) Estrutura química do 17β-estradiol.

Tratamentos convencionais, tais como físico-químico, seguido por processo biológico, não são eficientes para degradação completa desses compostos recalcitrantes. Tornam-se necessários assim, processos mais eficientes para a remoção ou melhoria da biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes e seus metabólitos.

O objetivo desse trabalho foi investigar a degradação do NP_nEO através da fotólise direta.

MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente sintético contendo o tensoativo NP₄EO foi preparado a fim de simular o efluente de desengraxe alcalino da indústria de galvanoplastia. A solução de trabalho possui um volume final de 5 L e concentração de 51 mg L⁻¹ de NP₄EO.

O sistema experimental está representado na Figura 2. O reator é de vidro borossilicato, anelar, com capacidade de 3 L, acoplado a um ultratermostato, operado em sistema de batelada com recirculação. Como fonte luminosa artificial foi utilizada lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 125 W e 250 W, sem o bulbo original, acoplada a um tubo de quartzo, formando uma geometria de irradiação negativa. Um volume de 5 L de solução de trabalho é colocado no reservatório que alimenta o reator a uma vazão média de 1 L min⁻¹ com o uso de uma bomba peristáltica.

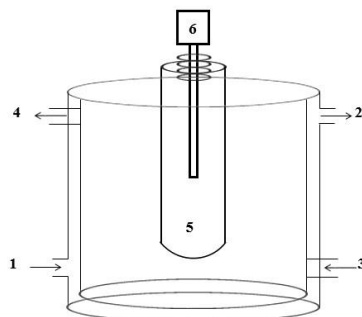


Figura 2 –Fotoreator operado em batelada com recirculação e geometria de irradiação negativa, onde 1 - entrada de efluente, 2- saída de efluente, 3- entrada do líquido de arrefecimento, 4- saída do líquido de arrefecimento, 5- bulbo de quartzo, 6- lâmpada de vapor de mercúrio.

Os ensaios fotoquímicos foram realizados em triplicata, variando-se a potência da lâmpada. As amostras foram coletadas nos tempos 0 e 240 minutos (min), conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Ensaios fotoquímicos

Experimentos	Potência de lâmpada (W)	Tempo de coleta (min)
Fotólise 1 (F1)	250	0 (inicial), 240
Fotólise 2 (F2)	125	0 (inicial),240

Como o volume do reator é de 3 L e 5 L de efluente foram tratados com recirculação, o tempo de irradiação (t) é calculado considerando-se o tempo total (t_t) do experimento desde o início até o final da irradiação, o volume útil do reator (V_u) e o volume total (V_t) de efluente a ser tratado, conforme a equação 1.

$$t = \frac{t_t \times V_v^t}{V} \quad (1)$$

Considerando-se o tempo total do experimento de 240 min, deduz-se que o tempo de irradiação do efluente é de 144 min.

ANÁLISES

As soluções provenientes dos ensaios fotoquímicos dos experimentos F1 e F2 foram caracterizadas por espectroscopia de UV/visível utilizando aparelho *T80+ UV/VIS SPECTROMETER* da *PG Instruments Ltd.*

A intensidade de radiação emitida pelas lâmpadas de vapor de mercúrio foram medidas usando um actinômetro *Instrutherm MRUR-203*.

As medidas do pH foram realizadas com um pHmetro *DM-22 Digimed*, previamente calibrado com valores referenciados nas soluções de calibração (tampões de pH 7,0 e 4,0).

A demanda química de oxigênio (DQO) foi realizada pelo método colorimétrico segundo *Standart Methods*.

O carbono orgânico total (COT) utilizando o método NPOC (*Non-Purgeable Organic Carbon*) em aparelho *TOC-L CPH Shimadzu*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 apresenta as varreduras de absorbância na faixa do UV/Vis dos experimentos de fotólise direta.

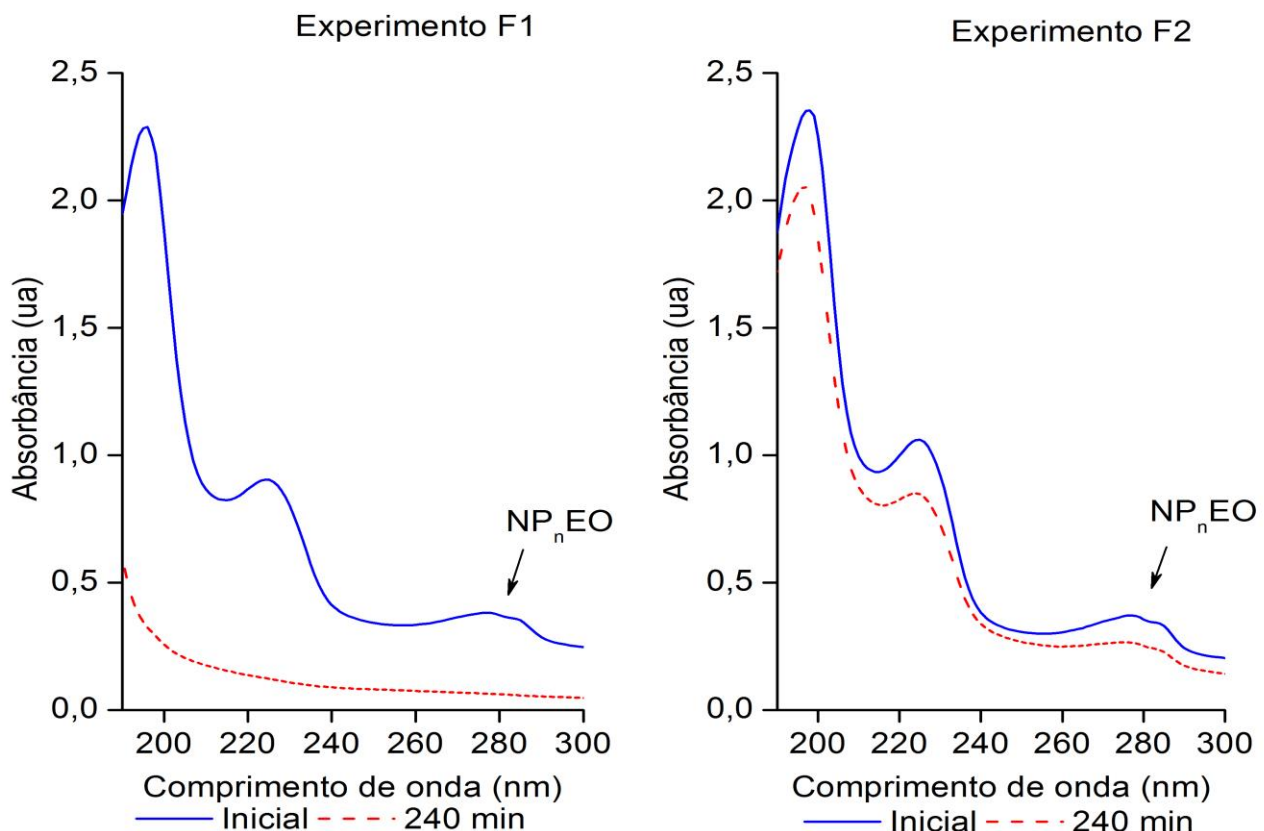


Figura 3 – Espectro de absorbância das soluções de efluente contendo o NP₄EO antes e após aplicação do tratamento por fotólise direta.

No espectro das soluções iniciais de F1 e F2 observa-se picos nas zonas entre 270-290 nm referentes ao tensoativo NP₄EO. Kim *et al* (2005) utilizando espectroscopia de UV/Vis também

observaram a presença do pico do tensoativo NP₄EO na faixa de 240-290 nm, comprovando assim seu resultado.

Em F1, após 240 min de tratamento, o referido pico desaparece, demonstrando a degradação do tensoativo. Não podemos afirmar que o NP₄EO foi completamente degradado, pois a análise por UV/Vis possui limitação em sua detecção conforme lei de *Beer-Lambert*.

Os resultados das medidas da intensidade de radiação UV, encontram-se na tabela 2.

Tabela 2 – Resultados das medidas de intensidade de radiação UV.

	Lâmpada de 250 W	Lâmpada de 125 W
Com água	0,585 mW cm ⁻²	0,103 mW cm ⁻²
Com solução inicial	0,365 mW cm ⁻²	0,095 mW cm ⁻²

Pode-se verificar que a solução contendo NP₄EO diminui consideravelmente a incidência de radiação UV. Observando os espectrogramas de absorção verifica-se que o NP₄EO absorve entre 260 e 290 nm, essa banda se encontra na zona do ultravioleta.

Verificando-se os espectros em F2, após 240 min de tratamento pode-se observar que há uma mínima redução dos valores de absorbância, indicando baixa degradação de NP₄EO da solução, podendo inferir que o NP₄EO mostra estabilidade à baixa intensidade de radiação ultravioleta, enquanto que na presença de uma maior intensidade de radiação ultravioleta houve uma maior redução na absorbância (F1), este resultado é corroborado com as análises de DQO e COT, figura 4.

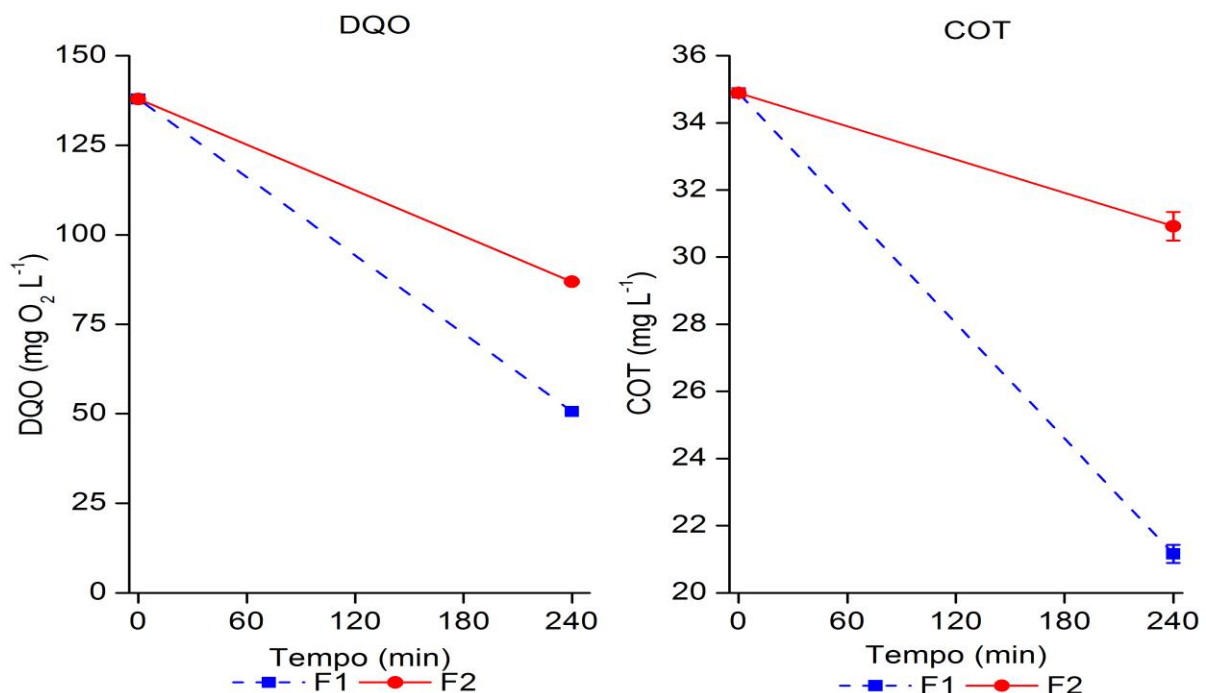


Figura 3 – Redução da DQO e do COT em ambos os ensaios fotoquímicos.

Observa-se uma maior redução de DQO e COT no experimento de fotólise direta F1, onde foi aplicada uma maior incidência de radiação ultravioleta (lâmpada de 250 W).

O cálculo de eficiência da fotólise direta foi realizado conforme *Boltron et al* (2001), por meio da avaliação do consumo de energia elétrica por ordem de magnitude por m³ (E_{EO}), de acordo com a equação 2, onde a potência de lâmpada em kW (P), tempo em horas (t), volume em litros (V), (C_i) é a concentração inicial e a concentração final é (C_f).

$$E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times \log\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} \quad (2)$$

Na tabela 2 tem-se os valores calculados das eficiências energéticas do sistema de tratamento estudado, em m³ (EE/O). As eficiências foram calculadas em termos do decréscimo do COT após a realização dos tratamentos por fotólise direta.

Tabela 2 – Valores de eficiência energética por m³ (EE/O) para os processos de fotólise em reator de batelada com recirculação.

Experimentos	E _{EO} (kWh m ⁻³)
F1	199.96
F2	827.83

Analisando os resultados obtidos, em termos de eficiência energética, verifica-se que o sistema F1 é um tratamento eficiente em termos de degradação de NP₄EO, enquanto que para o sistema F2 a energia gerada não foi suficiente para quebrar as ligações do NP₄EO. Provavelmente não foi produzido o radical hidroxila através da interação dessa radiação com as moléculas de água para prover a oxidação o que teria acelerado a degradação, *Cooper et al* (1998).

Podemos otimizar parâmetros de célula para que seja aumentada a eficiência de degradação de matéria orgânica deste sistema. Isto pode ser obtido, por exemplo, utilizando-se lâmpadas de maiores potências ou adicionado catalizadores sólidos.

Nas análise de pH, nota-se uma pequena diminuição destes na solução, como mostrado na figura 5.

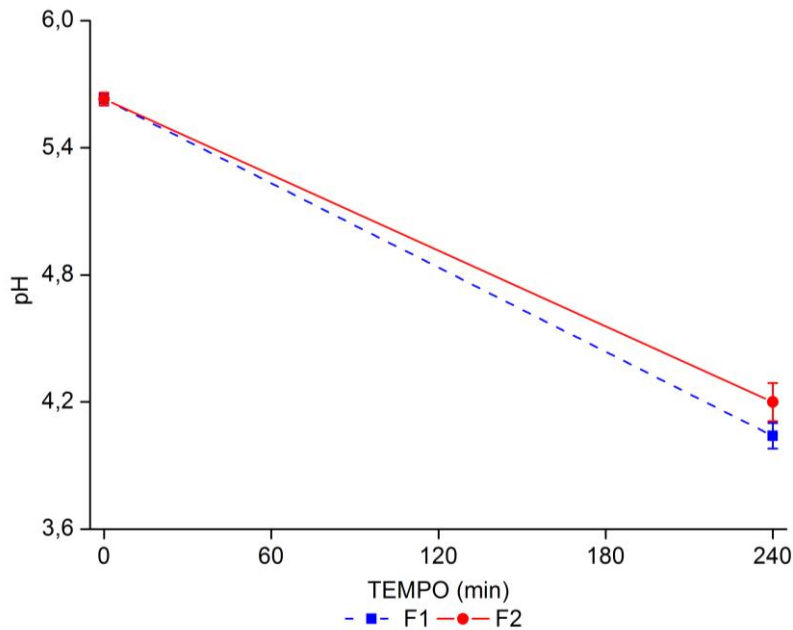


Figura 5 – A figura mostra pH inicial da solução de trabalho e o pH após o ensaio fotoquímicos dos experimentos F1 e F2.

A diminuição do pH pode ser atribuída à formação de hidrocarbonetos alifáticos intermediários de oxidação tais como ácido maleico, fumárico e oxálico. A diminuição do pH foi independente da lâmpada utilizada

CONCLUSÕES

A eficiência do tratamento do NP₄EO por fotólise direta depende da radiação ultravioleta emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio.

A redução de DQO e COT demonstra a capacidade de degradação do NP₄EO pela fotólise direta (F1).

Não há maior redução de DQO e COT porque não houve mineralização completa do NP₄EO. De acordo com Jonkers *et al* (2001) alguns de seus produtos de degradação são ácidos orgânicos.

Não é possível afirmar que todo o NP₄EO foi mineralizado e/ou degradado em ácidos orgânicos menos tóxicos pois para isso é necessário realizar análises por espectroscopia de massa e/ou cromatografia líquida de alta eficiência.

REFERÊNCIAS

A) Manual técnico

BERNARDES, A. M., NÍQUEL, C. L. V., SCHIANETZ, K., SOARES, M. R. K., SANTOS, M. K., SCHNEIDER, V. E. “Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica”. Rio Grande do Sul, Brasil, 2000. 80p.

B) Artigos em revista

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A.; **Pure Appl. Chem.** 2001, 73, 627.

COOPER, W. J.; ZIKA, R. O.; PETASNE, R. G.; PLANE, J. M. C. Photochemical formation of H₂O₂ in natural waters exposed to sunlight. **Environmental Science and Technology, Washington**, v. 22, n. 10, p. 1156-1160, 1988.

JONKERS, N.; KNEPPER, T.P.; VOOGT, P. de.; Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography – electrospray tandem mass spectrometry. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 335-340, 2001.

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

LEE, P.-C. L., W. In Vivo Estrogenic Action of Nonylphenol in Immature Female Rats. **Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology**, v. 57, n. 3, p. 341, 1996.

MASSAMBANI, O. (coord). “Coletânea de respostas técnicas – SBRT”. Publier- Agência USP de Inovação. 2009. Disponível em: http://www.publier.com.br/respostas_tecnicas/22servicos_industriais.pdf.

SOARES, A.; GUIEYSSE, B.; JEFFERSON, B.; CARTMELL, E.; LESTER, J. N. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. **Environmental International**, v. 34, n., p. 1033-1049, 2008.