

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

INSTITUTO DE QUÍMICA – ARARAQUARA

ENGENHARIA QUÍMICA

**MAICON CASTELLO DOS ANJOS**

**APLICAÇÃO DE MÉTODO FOTOCATALÍTICO COM  $\text{TiO}_2$  PARA  
DEGRADAÇÃO DE TENSOATIVO PRESENTE EM ÁGUA  
RESIDUÁRIA SINTÉTICA**

Araraquara-SP

2022

**MAICON CASTELLO DOS ANJOS**

**APLICAÇÃO DE MÉTODO FOTOCATALÍTICO COM  $\text{TiO}_2$  PARA  
DEGRADAÇÃO DE TENSOATIVOS PRESENTES EM ÁGUAS  
RESIDUÁRIAS SINTÉTICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dra. Lorena Oliveira Pires

**Araraquara-SP**

**2022**

MAICON CASTELLO DOS ANJOS

Aplicação De Método Fotocatalítico Com  $\text{Tio}_2$  Para Degradação De Tensoativos  
Presentes Em Águas Residuárias Sintéticas

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como  
requisito parcial à obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química.

Araraquara, 04 de agosto de 2022

BANCA EXAMINADORA

*Lorena Oliveira Pires*

---

Profa. Dra. Lorena Oliveira Pires

Instituto de Química – UNESP, Araraquara

---

Elias de Souza Monteiro Filho

Instituto de Química – UNESP, Araraquara

*Ossamu Hojo*

---

Ossamu Hojo

Instituto de Química – UNESP, Araraquara

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, pelo apoio, incentivo, amor, carinho, e todo o tempo e recurso que investiram na minha formação técnica e pessoal.

À universidade, que proporcionou toda a estrutura e base para meu desenvolvimento.

Ao corpo docente que trabalhou duro para me transmitir conhecimento e proporcionou um ambiente de aprendizado.

Aos funcionários do Instituto de Química que sempre me atenderam bem, garantiram todo o funcionamento da estrutura, e até quando eu não esperava me ajudaram de formas surpreendentes.

À minha cara orientadora Prof. Dra. Lorena Oliveira Pires, por todo apoio, suporte a pesquisa, paciência, compreensão, e forma respeitosa e cordial que sempre me tratou.

E por último e não menos importantes a todos os meus amigos e pessoas que fizeram parte da minha jornada me dando apoio emocional, financeiro e que possibilitaram que eu completasse esse ciclo da minha vida.

## RESUMO

A poluição ambiental gerada pelo impacto humano sobre a natureza demanda o desenvolvimento e uso de novas tecnologias para a remediação dos danos causados ao longo dos últimos dois séculos. Águas residuárias com alta carga de matéria orgânica e de compostos tóxicos, incluindo surfactantes, são fonte causadora e contribuem para o agravamento do atual quadro ambiental. Diante disto a indústria de surfactantes tem se modernizado para o uso de tensoativos biodegradáveis, como o Linear Alquilbenzeno Sulfonado (LAS), o surfactante aniônico mais utilizado mundialmente na formulação de detergentes. Todavia estes compostos não deixam de ser tóxicos e de contaminar principalmente ambientes aquáticos, dessa forma tornando-se necessário a utilização de métodos sofisticados para auxiliar na remoção desses compostos presentes em corpos d'águas. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação do LAS por meio de processos oxidativos avançados (POA's), no caso fotólise e fotocátalise, aplicado como pós-tratamento ao efluente de um reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais (*Anaerobic Sequencing Batch Reactor* – ASBR). O reator ASBR recebia uma carga de LAS com concentração de 20 mg/L e foi reduzida até a concentração limite de 4 mg/L, este efluente então foi submetido ao reator fotocatalítico. Foi realizado o monitoramento da Matéria Orgânica, na forma de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e concentração de LAS ao longo do tempo de operação do reator com intuito de avaliar sua efetividade. Embora não tendo apresentado eficácia em remover a DQO, a remoção de LAS por sua vez foi de 41,52% para a fotólise, e 88,37% para a fotocátalise.

**Palavras-chave:** Surfactante; Linear Alquilbenzeno Sulfonado (LAS); Processos oxidativos avançados (POA's).

## ABSTRACT

Environmental pollution generated by human impact on nature demands the development and use of new technologies to remediate the damage caused over the last two centuries. Wastewater with a high load of organic matter and toxic compounds, including surfactants, is a causative source and contributes to the current environmental situation. In view of this, the surfactant industry has been modernized with the use of biodegradable surfactants, such as Linear Alkylbenzene Sulfonated (LAS), the anionic surfactant most used worldwide in the formulation of detergents. However, these compounds are still toxic and contaminate mainly aquatic environments, so it is necessary to use more sophisticated methods to assist in the processes that remove these compounds present in water bodies. The objective of this work was to evaluate the degradation of LAS through advanced oxidative technologies (AOT's), in this work was photolysis and photocatalysis, applied like a post-treatment to the effluent of an anaerobic reactor operated in sequential batches (ASBR). The ASBR reactor received a load of LAS in a concentration of 20 mg/L and was lowered until the limit concentration of 4mg/L, so this effluent was submitted to the photocatalytic reactor. Monitoring of COD and LAS concentration was carried out over the reactor operation time in order to evaluate its effectiveness. Although it was not effective in removing COD, but LAS removal was 41.52% for photolysis and 88.37% for photocatalysis.

**Keywords:** Surfactant; Linear Alkylbenzene Sulphonate (LAS); advanced oxidative technologies (AOT's).

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fontes de água cinza e seus principais constituintes.	10
Figura 2: Representação da molécula Anfifílica.	12
Figura 3: Descrição e caracterização resumida do mercado de tensoativos no Brasil.	13
Figura 4: Esquema simplificado das principais rotas de produção de tensoativos.	14
Figura 5: Participação no mercado global de surfactantes por macro região em bilhões de USD.	14
Figura 6: Mercado global de tensoativos por segmento.	16
Figura 7: Demanda brasileira de tensoativos por grupos de produto para cada segmento.	16
Figura 8: Principais surfactantes utilizados no desenvolvimento de produtos no Brasil por segmento.	17
Figura 9: Estrutura química do LAS.	18
Figura 10: Métodos de geração do radical hidroxila.	20
Figura 11: Mecanismos de degradação que ocorrem na superfície do catalisador TiO <sub>2</sub> .	23
Figura 12: Reação entre o surfactante e o azul de metileno.	25
Figura 13: Representação do reator fotocatalítico.	27
Figura 14: Reator utilizado, à esquerda desligado e à direita em operação.	28
Figura 15: Curva de Calibração DQO	32
Figura 16: Curva de Calibração LAS	33
Figura 17: Perfil temporal de degradação de LAS (média) para Ensaio 2.	34
Figura 18: Testes Azul de Metileno Ensaio 2.	34
Figura 19: Testes Azul de Metileno Ensaio 3.	36
Figura 20: Perfil temporal de degradação de LAS (média) para Ensaio 1.	36
Figura 21: Perfil temporal de degradação de LAS (média) para Ensaio 3.	37
Figura 22: Comparação entre os Perfis temporais de degradação de LAS (média) entre Ensaio 2 vs. Ensaio 3.	37

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Surfactantes mais utilizados e suas siglas.	13
Tabela 2: Agentes oxidantes e seus potenciais de oxidação.	20
Tabela 3: Cenários de operação do reator	28
Tabela 4: Composição da solução sintética de esgoto simulado	29
Tabela 5: Composição da solução de sais.	29
Tabela 6: Dados de Absorbância (Ensaio 2) e cálculo da concentração por amostra e média em relação ao tempo.	34
Tabela 7: Dados de Absorbância (Ensaio 1) e cálculo da concentração por amostra e média em relação ao tempo.	35
Tabela 8: Dados de Absorbância (Ensaio 3) e cálculo da concentração por amostra e média em relação ao tempo.	36
Tabela 9: Resultados obtidos para DQO.	38
Tabela 10: Comparação entre as taxas de reação com relação ao consumo do LAS ao longo do tempo de operação.	38

## SUMÁRIO

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
1.1. Surfactantes	12
1.2. Linear Alquilbenzeno Sulfonado (LAS)	18
1.3. Processos Oxidativos Avançados (POA's)	20
1.4. Fotocatálise utilizando TiO <sub>2</sub>	22
1.5. Método analítico de quantificação de surfactantes	26
2. OBJETIVOS	27
2.1. Objetivo Geral	27
2.2. Objetivos Específicos	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1. Reator fotocatalítico operado em batelada	28
3.2. Alimentação do reator (substrato sintético)	29
3.3. Determinação da DQO	30
3.4 Determinação de LAS	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Curvas de calibração	33
4.1.1. DQO	33
4.1.2. LAS	33
4.2. Perfil de Degradação	34
4.2.1 Fotólise	34
4.2.2. Fotocatálise	36
5. CONCLUSÃO	41
6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	42
7. BIBLIOGRAFIA	43



## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

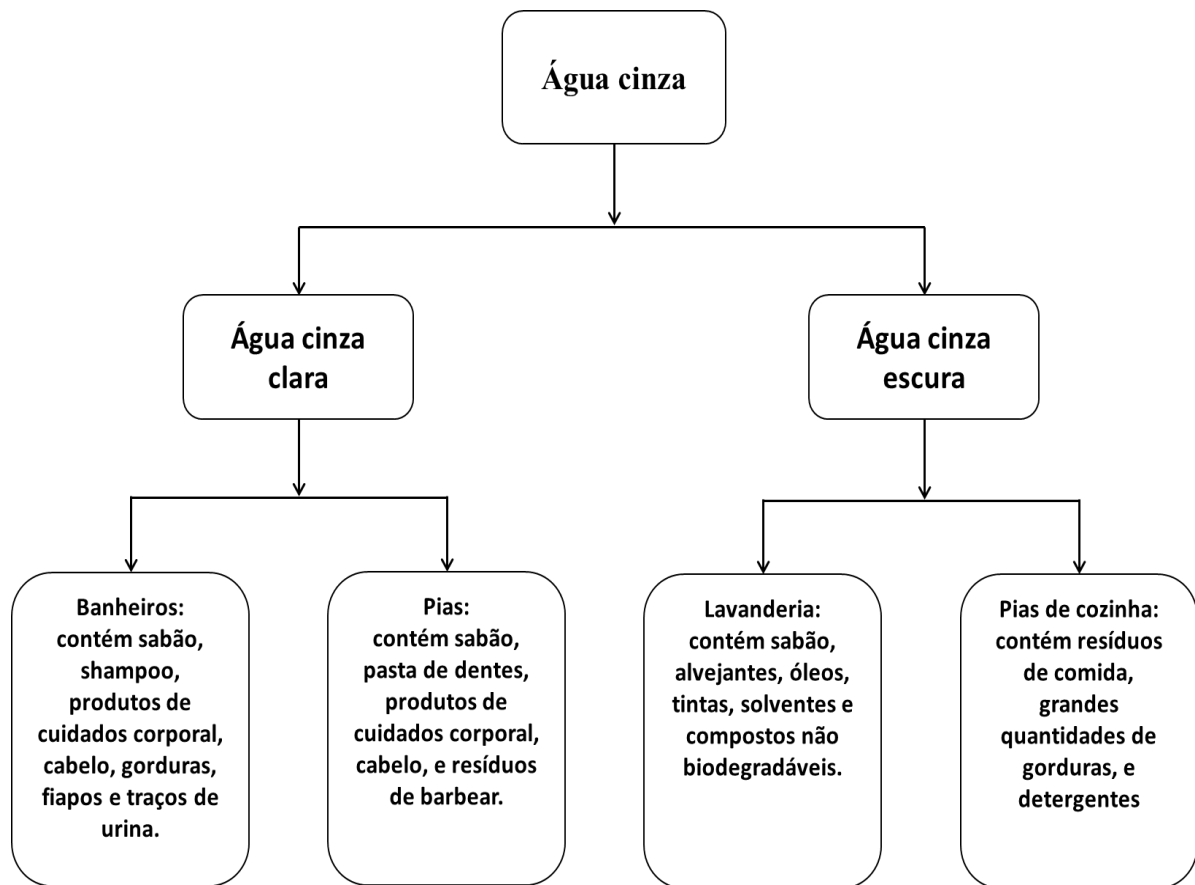
Águas residuárias provenientes do uso humano doméstico ou industrial podem conter elevada carga de matéria orgânica e compostos tóxicos que agravam o problema global de poluição. Atualmente a escassez de água é um problema mundial, impactado diretamente pelo aumento da população que gera uma maior demanda de consumo e diminuição da oferta de água potável decorrente do avanço da poluição. É necessário combater o desabastecimento utilizando de diversas ações para garantir água potável a todas as pessoas. Dessa forma a reciclagem de águas residuais passa a ser peça chave na gestão da demanda de água (Montserrat Sanchez, 2010).

Segundo Tsoumachidou (2017) a utilização de águas residuais recicladas é uma fonte alternativa para nações com escassez de água, tais como as águas residuais urbanas provenientes das atividades de lavagem das residências, conhecidas como “*Greywater*” (GW), ou “água cinza”. As águas cinzas são definidas como esgoto doméstico proveniente de cozinha, lavanderia e banheiros, excluindo os efluentes do vaso sanitário, comumente referido como “*Black Water*”. A GW pode ser ainda classificada em dois grupos como água cinza clara e água cinza escura. As águas residuais de banheiras, chuveiros e lavatórios constituem as águas cinzas claras e as águas cinzas escuras incluem águas residuais de bacias de cozinha e máquinas de lavar louça (Kumari Priyanka, 2019). A Figura 1 demonstra algumas fontes e seus principais constituintes.

A quantidade e a qualidade das águas cinza são determinadas por vários fatores como o comportamento social e cultural, estilo de vida, distribuição etária, disponibilidade de água e seu consumo, posição social e padrão de vida bem como o quadro técnico em que as pessoas estão envolvidas (Tsoumachidou, 2017). Greywater é responsável de 70 a 75% do volume de águas residuais domésticas (Kumari Priyanka, 2019, L. Hernandez-Leal, 2011).

Os constituintes químicos da GW são normalmente classificados como inorgânicos e orgânicos. Os constituintes inorgânicos incluem matéria dissolvida, nutrientes, elementos não metálicos, metais e gases, enquanto os constituintes orgânicos podem ser subclassificados como agregados e individuais, constituintes agregados são usados para caracterizar a maior parte da matéria orgânica em águas residuais e incluem parâmetros como demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total, sólidos dissolvidos totais e sólidos suspensos totais (Eriksson et al., 2002).

Figura 1: Fontes de água cinza e seus principais constituintes.



Fonte: Adaptado de Albalawneh e Chang, 2015.

Eriksson et al. (2002) identificou até 900 compostos orgânicos xenobióticos que são comumente usados em produtos de banheiro e lavanderia e, portanto, potencialmente presentes em águas cinzas. O estudo realizado em um bloco de apartamentos na Dinamarca confirmou a presença de aproximadamente 200 desses incluindo surfactantes, fragrâncias, conservantes, antioxidantes, plastificantes, filtros solares UV e solventes.

Vários métodos de tratamento físico-químico e biológico foram empregados no passado para o tratamento de água cinza. Métodos físico-químicos, como adsorção em carvão ativado, ultrafiltração ou nanofiltração, osmose reversa, coagulação por agentes químicos como o sal Ferrato (VI) (Kumari Priyanka, 2019, Albalawneh e Chang, 2015). Métodos físico-químicos como a adsorção resultam na transferência de um poluente da fase aquosa para a fase sólida (na superfície do adsorvente). Por outro lado, a ultrafiltração e osmose reversa geram uma solução aquosa altamente concentrada além do efluente tratado. Além disso, os métodos químicos podem causar a produção de poluentes secundários (Kumari Priyanka, 2019).

Por outro lado, os métodos biológicos adotados para o tratamento de água cinza incluem filtração, reator de leito móvel, sistema integrado de lodo ativado por filme fixo, biorreatores

de membrana (BRM) e biorreatores membrana submersa (MBRS) (Kumari Priyanka, 2019, Bani-Melhem et al., 2015).

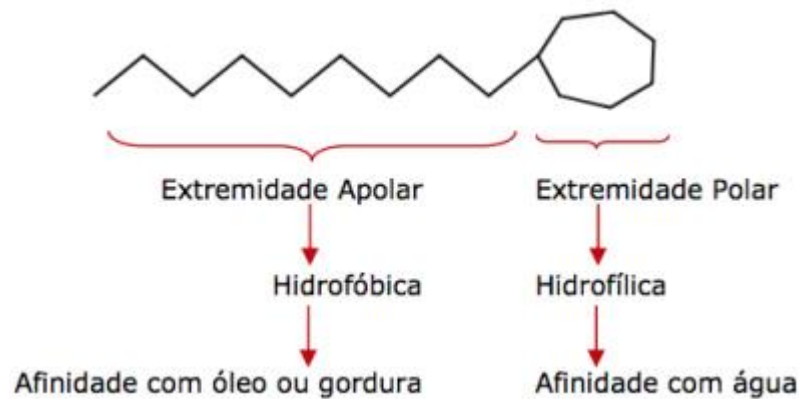
Bani-Melhem et al. (2015) mostraram que a tecnologia do biorreator de membrana (BRM) pode ser usada para tratar água cinza com baixa demanda química de oxigênio e baixo teor de nutrientes absolutos. Os resultados obtidos demonstraram que as áreas úmidas foram capazes de reduzir a DQO e DBO e surfactantes aniônicos em águas cinzas para o reuso de água, não potável para o consumo humano, em irrigação ou descarga de vasos sanitários. Gross et al. (2007) propuseram uma alternativa usando um *recycled vertical flow constructed wetland* (RVFCW) com resultados semelhantes. Todavia o tratamento biológico encontra sua limitação no momento que nem todos os surfactantes são biodegradados com facilidade, são mais demorados em relação a outros métodos e possuem maior sensibilidade às condições operacionais (Remya e Swain, 2019)

Métodos mais modernos baseados em processos oxidativos avançados (POA's) tem provocado o interesse de várias pesquisas sendo apontados com uma das soluções do futuro para o tratamento de efluentes (Tsoumachidou, 2017, Vallejo et al., 2015). Tais métodos serão explicitados em secção posterior uma vez que este trabalho utiliza de uma das técnicas de POA's para tratar o surfactante Linear Alquilbenzeno Sulfonado (*Linear Alkylbenzene Sulphonate* - LAS) presente no efluente de esgoto doméstico sintético previamente tratado em reator biológico operado em bateladas sequenciais – ASBR (*Anaerobic Sequencing Batch Reactor*).

### **1.1. Surfactantes**

Os surfactantes são um grupo diversificado de compostos químicos projetados para ter propriedades de limpeza ou solubilização. Conhecidos também por tensoativos são substâncias capazes de alterar a tensão superficial de uma solução (ANVISA, 2008). Eles geralmente consistem em um grupo de cabeça polar com carga ou não, que possui boa solvatação em solventes polares tais como a água, e uma cauda de hidrocarboneto não polar que não é facilmente dissolvida em água, porém se conecta facilmente com cadeias carbônicas de moléculas orgânicas como gorduras. Dessa forma, os surfactantes combinam propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas em uma só molécula, também chamado de caráter anfifílico (Ying, 2006, Souza, 2009). A Figura 2 representa a estrutura citada.

Figura 2: Representação da molécula Anfifílica.



Fonte: Souza, 2009.

Os surfactantes consistiam principalmente de três tipos: aniônicos, não iônicos e catiônicos como mostra a Tabela 1. Especialmente, LAS, APE e QAC são os surfactantes mais extensivamente estudados (Ying, 2006).

Os surfactantes sintéticos são produtos químicos economicamente importantes. Eles são amplamente utilizados em detergentes de limpeza doméstica e industrial, produtos de higiene pessoal, têxteis, tintas, polímeros, formulações de pesticidas, produtos farmacêuticos, mineração, recuperação de óleo e indústrias de papel e celulose (Ying, 2006). Sua aplicação em lavanderias e produtos de limpeza doméstica representa aproximadamente 80% de seu uso de mercado (HERA, 2013). Os principais surfactantes do mercado brasileiro e suas aplicações por grupo podem ser observados na Figura 3, assim como as principais matérias primas e rotas sintéticas podem ser vistas na Figura 4.

De acordo com o BNDES (2014), em 2012, o mercado mundial de surfactantes, também conhecidos como tensoativos, atingiu um valor de 26,9 bilhões de dólares. Já em 2020 segundo a MARKETS AND MARKET o valor chega a U\$42,1 Bilhões com previsão de alcançar U\$52,4 bilhões em 2025. A Figura 5 representa a participação em valores financeiros de cada macro região do planeta com relação ao mercado de surfactantes de 2018 até a previsão de 2025. Até 2025 a América do Norte deve liderar com a maior participação no mercado global, em termos monetários, porém a APAC (Ásia Pacífico) será a maior produtora em termos de volume, por disponibilizarem soluções mais baratas em razão da disponibilidade regional de matérias-primas (MARKETS AND MARKETS, 2020).

Tabela 1: Surfactantes mais utilizados e suas siglas.

Classe	Nome comum	Acrônimo
Tensoativos aniônicos	Linear alquilbenzeno sulfonados	LAS
	Sulfonatos de alcano secundários	SAS
	Álcool éter sulfatos	AES
	Sulfatos de álcool (sulfatos de alquila)	COMO
Tensoativos não iônicos	Etoxilatos de alquilfenol	APE (ou APEO)
	Etoxilatos de nonil fenol	NPE (ou NPEO)
	Octil fenol etoxyales	OPE (ou OPEO)
	Etoxialtos de álcool	AE (ou AEO)
Surfactantes catiônicos	Compostos à base de amônio quaternário	QAC
	Halogenetos de alquil trimetil amônio	TMAC
	Halogenetos de alquil dimetil amônio	DMAC
	Halogenetos de alquil benzil dimetil amônio	BDMAC
	Halogenetos de dialquil dimetil amônio	DADMAC
	Cloreto de dimetil amônio dihidrogenado	DHTDMAC ou DTDMAC
	Cloreto de trimetilamônio Ditalow	DTTMAC
Cloreto de dietil éster dimetil amônio	DEEDMAC	

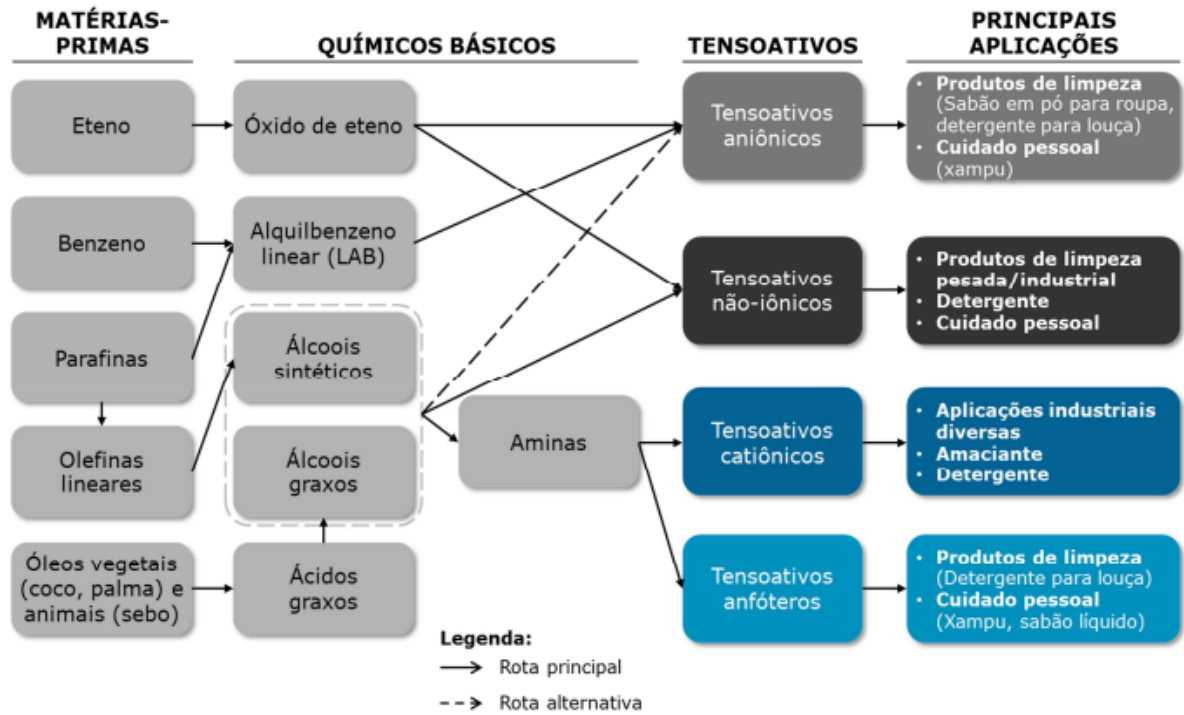
Fonte: Adaptado de Ying, 2006.

Figura 3: Descrição e caracterização resumida do mercado de tensoativos no Brasil.

	<b>1 TENSOATIVOS ANIÔNICOS</b>	<b>2 TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS</b>	<b>3 TENSOATIVOS CATIÔNICOS</b>	<b>4 TENSOATIVOS ANFÓTEROS</b>
<b>Características</b>	Região polar apresenta carga negativa	Não apresentam cargas verdadeiras	Região polar apresenta carga positiva	Dependendo do pH da solução, se comportam como aniônicos ou catiônicos
<b>Mercado brasileiro</b>	Subsegmento de tensoativos mais utilizado (volume e vendas)	Segundo subsegmento mais utilizado (volume e vendas) e com maior variedade em número de moléculas	Obteve o maior crescimento (volume e vendas) em 2012. Possui maior projeção de crescimento até 2018	Subsegmento menos representativo no mercado nacional e mundial
<b>Principais produtos</b>	<b>LAS</b> (Alquilbenzeno sulfonato linear) <b>LESS</b> (Lauril éter sulfato de sódio)	<b>Polietilenoglicóis</b> <b>Álcoois,</b> <b>alquilfenóis e</b> <b>aminas etoxiladas</b>	<b>Sais quaternários de amônio</b>	<b>Betaínas</b>
<b>Principais produtos consumidores</b>	Sabões em pó para roupas, detergentes para louça e xampus	Detergentes, produtos de limpeza industrial, outras aplicações industriais e emolientes e umectantes para cosméticos	Limpeza industrial e institucional, amaciantes e detergentes	Xampus, sabões líquidos e detergentes para louça

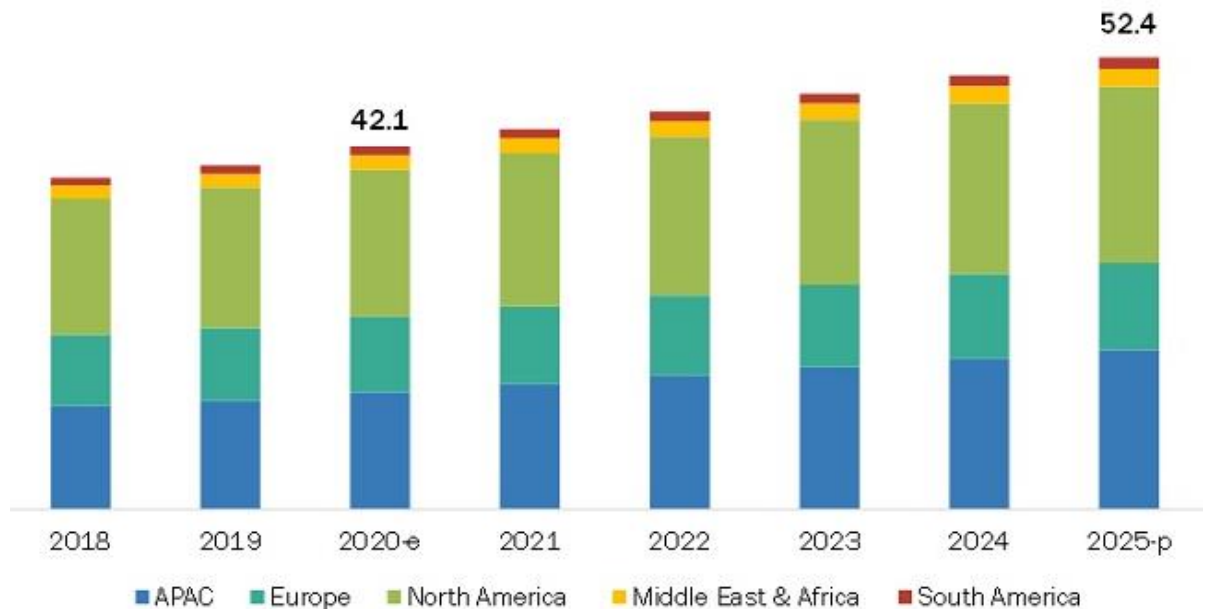
Fonte: BNDES, 2014.

Figura 4: Esquema simplificado das principais rotas de produção de tensoativos.



Fonte: BNDES, 2014.

Figura 5: Participação no mercado global de surfactantes por macro região em bilhões de USD.



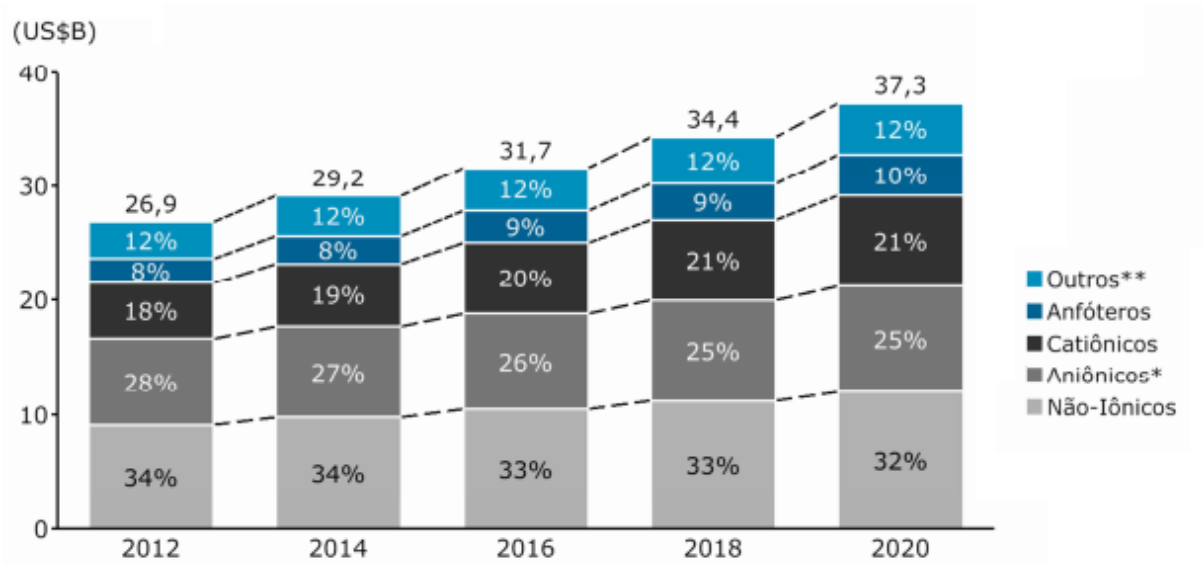
Fonte: MARKETS AND MARKETS, 2020.

No mundo em 2012 o grupo de tensoativos com maior participação de valor de mercado eram os não-iônicos representando 34% com expectativa de crescimento de 3,5% ao ano até 2020, seguidos pelos aniônicos com 28% com expectativa de crescimento de 2,5%. Os demais subsegmentos catiônicos (18%) e anfóteros (8%) possuíam uma menor participação, porém

apresentaram uma taxa de crescimento esperado de 7%. A Figura 6 resume os dados apresentados.

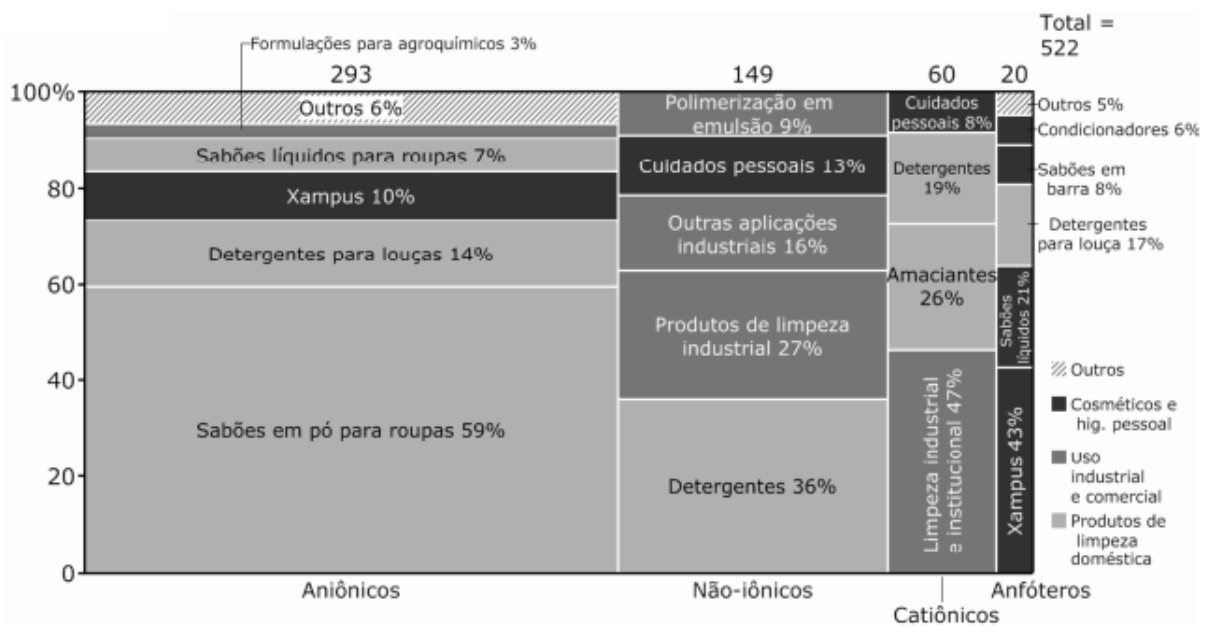
Já no Brasil o maior uso de surfactantes é com relação ao mercado de produtos de limpeza doméstica com foco para o segmento de aniônicos. O mercado de surfactantes no Brasil cresce anualmente em função da melhoria de vida, ascensão social e aumento do poder de paridade de compra, fato que cria um incentivo ao consumo destes produtos. Segundo BNDES (2014) a demanda brasileira de tensoativos encontra seus principais usos na formulação de sabões em pó para roupas, o que corresponde a 59% da demanda de aniônicos e 33% do volume total. Detergentes são responsáveis por 14% da demanda de aniônicos, 36% da demanda de não-iônicos, 19% da demanda de catiônicos e 17% da demanda de anfóteros. Com relação a demanda de catiônicos há destaque para o uso de limpeza industrial com 47%, e com relação aos anfóteros há destaque para formulação de xampus com 43%. A Figura 7 complementa e resume as informações. Com relação aos tipos químicos mais usados na formulação dos produtos citados anteriormente a Figura 8 explana os principais usados por cada segmento, destaque especial para o LAS que possuía 47% do volume de surfactantes utilizados no Brasil.

Figura 6: Mercado global de tensoativos por segmento.



Fonte: BNDES, 2014.

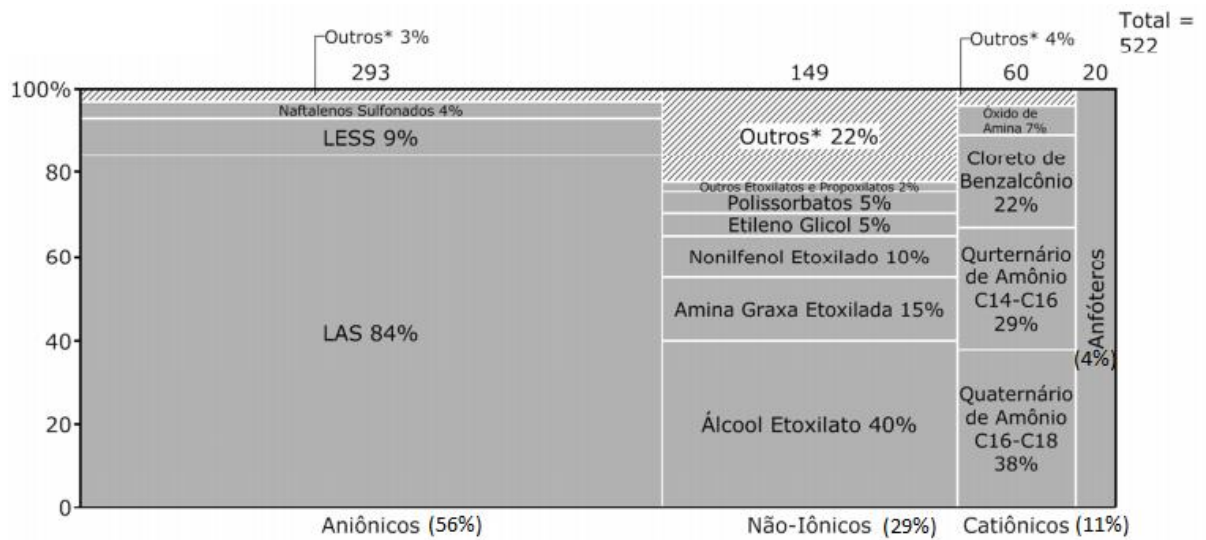
Figura 7: Demanda brasileira de tensoativos por grupos de produto para cada segmento.



Fonte: BNDES, 2014.

Após o uso, os surfactantes e seus produtos, são enviados principalmente para estações de tratamento de esgoto (ETE's) e, então, dispersados no ambiente por meio da descarga de efluente em águas superficiais e depósito do lodo proveniente das ETE's em terra (Ying, 2006, Lechuga et al., 2016). A presença dos surfactantes em estações de tratamento de esgoto pode gerar problemas como formação de espuma e inibição dos microrganismos responsáveis pelo processo de tratamento biológico (Lechuga et al., 2016).

Figura 8: Principais surfactantes utilizados no desenvolvimento de produtos no Brasil por segmento.



Fonte: Adaptado de BNDES, 2014.

O estudo realizado por Lechuga et al. (2016) aprofundou a busca por avaliar melhor o efeito tóxico de diferentes tipos de surfactantes sobre diferentes tipos de espécimes aquáticos para mensurar o risco ambiental para fauna e flora. Foi realizada a concentração efetiva e dose letal para cada par de surfactante-espécime, no caso do LAS, objeto deste estudo, sua toxicidade aquática aguda é considerável (superior a 1mg/L).

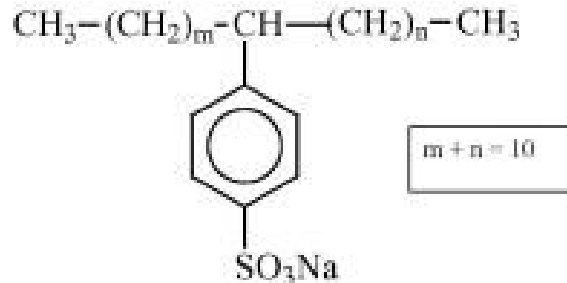
O risco ambiental dos surfactantes depende da concentração final alcançada, principalmente em ambientes aquáticos, onde possui seu maior impacto. A concentração do surfactante e, portanto, seu possível efeito tóxico é reduzido pela degradação dos surfactantes por meio da atividade microbiana. No entanto, os produtos tóxicos liberados no processo de biodegradação podem acumular e seus efeitos a longo prazo não são suficientemente conhecidos. Além disso, a absorção do solo é importante, pois pode causar a contaminação dos lençóis freáticos por altas concentrações de surfactantes (Lechuga et al. 2016).

## 1.2. Linear Alquilbenzeno Sulfonado (LAS)

O Linear Alquilbenzeno Sulfonado (LAS) é um surfactante aniônico, sua formulação comercial é composta por uma mistura de homólogos, ou seja, diferentes comprimentos da cadeia alquílica e diferentes isômeros, o que implica em diferentes posições do anel de benzeno em uma cadeia alquílica fixa, cada um dos homólogos contendo um anel aromático que é sulfonado na posição *para* e ligado a uma cadeia linear alquil em qualquer posição exceto aos

carbonos terminais, a Figura 9 é sua representação de estrutura química (Jensen et al., 2007, J. Jensen, 1999).

Figura 9: Estrutura química do LAS.



Fonte: Jensen et al., 2007.

Foi introduzido ao mercado em 1964 como um substituto biodegradável para o alquilbenzeno sulfonado (ABS) altamente ramificado, uma vez que o ABS não pode ser facilmente degradado biologicamente, seu acúmulo em estações de tratamento de esgoto provoca a formação de espuma densa, dificultando o processo de tratamento, encarecendo devido a necessidade de utilizar maiores quantidades de inibidores de espuma ou antiespumantes, e possibilitando a dispersão por transporte de poluentes e patógenos por longas distâncias (Mungray e Kumar, 2009, J. Jensen, 1999). O consumo anual mundial de LAS em 2007 estava na faixa de 1,5–2 milhões de toneladas (Jensen et al., 2007).

De acordo com o relatório de qualidade de águas superficiais obtido por meio da plataforma INFOAGUAS da CETESB, o Alto Tietê é monitorado no ponto Ponte dos Remédios, na Av. Marginal (Rodovia Presidente Castelo Branco) desde 1976 com relação a quantidade de substâncias tensoativas que reagem com azul de metileno. Segundo os dados obtidos a concentração dessas substâncias no período de 2000 a 2020 variou de 0,39 a 6,62 mg/L, ressaltando que a partir de 2014 as concentrações de pico começaram a ultrapassar 6 mg/L com frequência (CETESB, 2022).

Em um estudo realizado para aferir a qualidade das águas dos rios Sal, Sergipe e Poxim, foram coletadas amostras de água na superfície e no fundo em 20 estações de amostragem para a realização das análises, os resultados demonstraram que a quantidade do surfactante LAS estava elevada em determinadas estações, com concentrações variando de 0,01 a 7,92 mg/L (Passos, Barbieri, Garcia, & Alves, 2005).

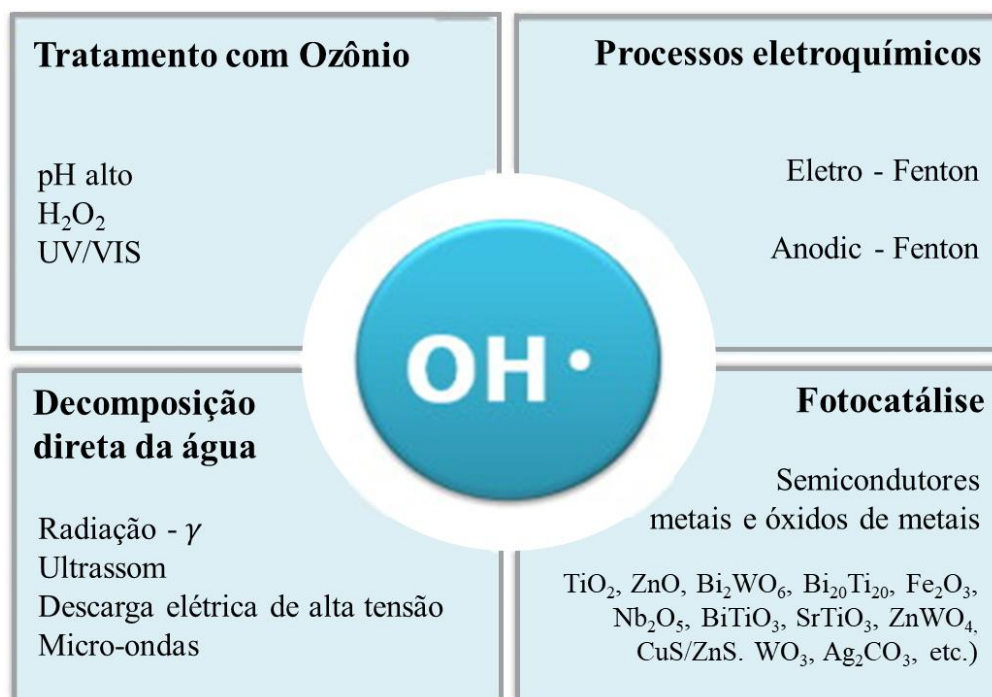
### 1.3. Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os Processos oxidativos avançados (POA's) ou também referidos como *Advanced Oxidation Technologies* (AOT's), são processos capazes de mineralizar substâncias orgânicas complexas, ou seja, são capazes de converter tais moléculas em espécies mais simples inorgânicas como CO<sub>2</sub> e água. Utilizando de métodos de geração de radicais livres (OH<sup>\*</sup>, SO<sub>4</sub><sup>\*</sup>, HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, e outros) (Horikoshi e Serpone, 2020). Alguns processos de POA's são fotólise, fotocátalise, ozonização, processo de Fenton entre outros (Araújo, 2016). A Figura 10 exemplifica alguns dos processos de geração do radical hidroxila (OH<sup>\*</sup>) que é o principal radical utilizado, possui maior potencial de oxidação e maior efetividade.

A Tabela 2 contém alguns reagentes e seus potenciais de oxidação, os quais podem ser utilizados para geração de radicais livres e mineralização de compostos orgânicos. Nesta secção serão abordados alguns POA's que são estudados e utilizados mundialmente.

A fotólise é um processo no qual os radicais OH<sup>\*</sup> são formados pela transferência de energia de uma radiação eletromagnética para a água. O processo de fotocátalise é semelhante, porém há um fotocatalisador envolvido para facilitar a conversão da energia proveniente da radiação eletromagnética em energia química (Johnson, 2019). O processo de fotocátalise foi a técnica utilizada neste trabalho, portando é abordado com maior complexidade em outra secção.

Figura 10: Métodos de geração do radical hidroxila.



Fonte: Adaptado de Park Soo-Jin et al., 2013.

Tabela 2: Agentes oxidantes e seus potenciais de oxidação.

Agente oxidante	Potencial de oxidação (eV)	Poder de oxidação relativo
Radical $\text{OH}\cdot$ *	2,8	1,00
Ozônio ( $\text{O}_3$ )	2,07	0,74
Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,77	0,63
Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ )	1,7	0,61
Dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ )	1,57	0,56
Iodo ( $\text{I}_2$ )	0,54	0,19

Fonte: Adaptado de Horikoshi e Serpone, 2020

O ozônio é um oxidante poderoso com potencial redox de 2,07 eV. A ozonização pode ser eficaz em remover DQO até um determinado ponto. O processo de ozonização também é conhecido por degradar compostos recalcitrantes e refratários (Johnson, 2019). Ozonização, quando combinada com UV e  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumenta a eficácia do pós-tratamento aeróbio. Por ser eletrofílico, o ozônio também é altamente eficiente na degradação de polifenóis, um dos principais compostos recalcitrantes encontrados na vinhaça da destilaria (Johnson, 2019).

Na reação de Fenton convencional, os radicais hidroxila são formados sob a interação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íon férrico no ambiente de solução aquosa ácida sendo eficiente na remoção de poluentes orgânicos em águas residuais (Fenton, 1894). A limitação do processo de Fenton é que a oxidação só funciona em uma pequena faixa de pH em ambiente ácido (2 a 4), caso contrário, pode ocorrer precipitação de hidróxido férrico (Jialing Shen, 2019) e ocorre formação

de lodo contendo ion  $\text{Fe}^{2+}$ , e perda de catalisador. Como resultado, mais modificações e melhorias são necessárias para superar essa limitação dos processos do tipo Fenton.

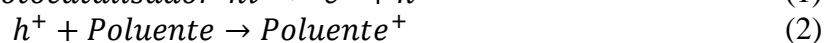
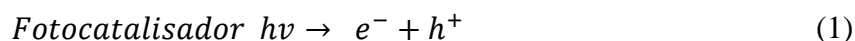
Na condição de melhoria do processo Fenton, o trabalho realizado por Tang e Wang (2018) utiliza um compósito de estruturas orgânicas covalentes magnéticas (COFs) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{COFs}$ ) que foi projetado como um catalisador do tipo Fenton, que melhora a degradação da Sulfametazina (SMT). O catalisador possuía boa cristalinidade, porosidade e morfologia em forma de nanoflor. A estrutura foi capaz de adsorver a SMT e realizar uma oxidação semelhante ao tipo Fenton, mesmo com 5 ciclos consecutivos, o catalisador apresentou boa estabilidade e reutilização, tendo uma alta taxa de remoção (superior a 96%), uma boa taxa de mineralização (cerca de 35%) e uma lixiviação de  $\text{Fe}^{2+}$  muito baixa (abaixo de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Tang e Wang, 2018).

#### **1.4. Fotocatálise utilizando $\text{TiO}_2$**

Fotocatálise ou fotomineralização é o processo no qual um radical hidroxila fotogerado participa de uma reação redox com os materiais orgânicos dispostos na solução, os quais produzem os compostos intermediários, que por fim passam pela oxidação completa dos átomos de carbono (Lee, 2013). A fotocatalise se utiliza de um fotocatalisador para facilitar a geração do radical hidroxila (Satoshi Horikoshi, 2020). Os primeiros estudos de efeito fotocatalítico que se associam ao uso atual se iniciaram em 1911, um estudo dirigido por Eibner observou o efeito da adição de óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) em soluções que continham corantes orgânicos ou inorgânicos que eram expostos à irradiação de luz; o estudo mostrou que a adição do  $\text{ZnO}$  a um corante aumentava a taxa de desbotamento da cor por irradiação de luz.

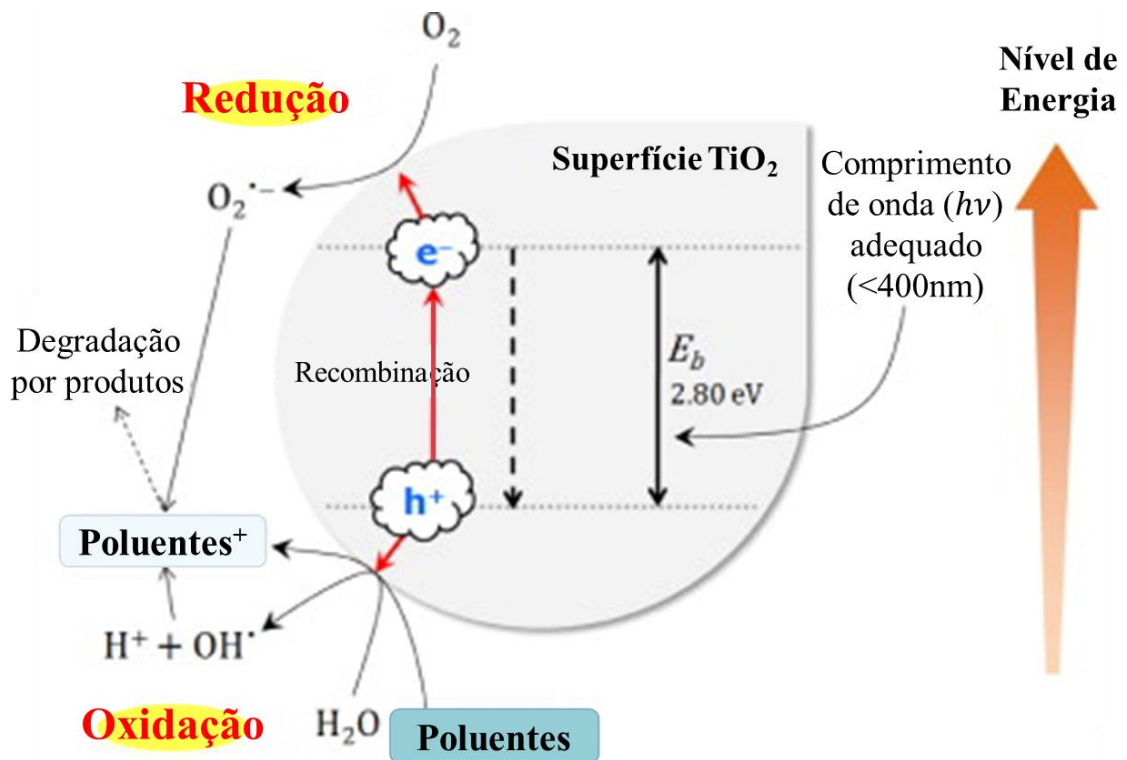
Após décadas de estudo o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um importante catalisador, seu uso é muito difundido devido sua efetividade. No entanto a capacidade do  $\text{TiO}_2$  é limitada por sua ativação ser dada apenas pelo ultravioleta (UV) com irradiação de comprimentos de onda menores que 400nm. Dessa forma algumas modificações propostas para o catalisador para melhorar sua absorção de radiação no visível potencializando sua atividade fotocatalítica, podem ser a dopagem por materiais metais e não metais, e a combinação com um outro semicondutor fotocatalisador, são métodos comuns para estender o comprimento de onda de absorção do  $\text{TiO}_2$  até o visível e reduzir a recombinação do par elétron-vacância (Malato, 2009).

O princípio do processo de fotocatalise consiste na geração “*in situ*” de radicais hidroxila que em certas condições de ambiente são capazes de converter uma variedade de compostos orgânicos tóxicos incluindo os não biodegradáveis em compostos relativamente menos agressivos aos seres humanos e meio ambiente, tais como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O). O mecanismo fotocatalítico do semiconductor óxido (TiO<sub>2</sub>) quando irradiado por luz consiste em ter uma energia mais alta que o “*gap*” da banda de valência ( $h\nu$ ), dessa forma um par de elétrons ( $e^-$ ) na banda de condução e um buraco eletrônico na banda de valência ( $h^+$ ) são simultaneamente gerados (Equação 1). Após este primeiro evento os carregadores de carga irão se recombinar com o material ou migrar para partículas da superfície. São sugeridos dois tipos de mecanismos, que agem independentemente e simultâneos, que pode ser a transferência direta para o poluente adsorvido causando a oxidação imediata (Equação 2), ou a transferência primordial para moléculas de água gerando os radicais hidroxila (OH<sup>\*</sup>) que juntamente com o poluente produzem os mesmos produtos oxidados (Equação 3) (Meng Nan Chong, 2010).



A Figura 11 ilustra os mecanismos citados com relação a geração do par elétron-vacância.

Figura 11: Mecanismos de degradação que ocorrem na superfície do catalisador  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Adaptado de Park Soo-Jin et al., 2013

O primeiro mecanismo representa a oxidação direta também chamada fotocatalise direta, enquanto o segundo representa a oxidação indireta também chamada de fotocatalise indireta. Na opinião dos autores o primeiro mecanismo é dominante quando o poluente possui uma alta adsorção possibilitando um contato eletrônico melhor da superfície, enquanto o segundo é dominante quando a adsorção do poluente ao catalisador é fraca. O par elétron-vacância também inicia a redução e oxidação do substrato adsorvido. Nas soluções aquosas os buracos são eliminados pela presença de grupamentos hidroxila provenientes da água, que por meio de uma oxidação acentuada geram radicais hidroxila, os quais promovem a oxidação e por consequência a mineralização dos compostos orgânicos. Estudos de fotocatalise demonstraram necessária a presença de oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ) e  $\text{H}_2\text{O}$ , que são responsáveis por capturar os transportadores de carga, suprimindo a combinação elétron-vacância dessa forma aumentando a competitividade dos processos redox induzidos pela luz (Meng Nan Chong, 2010, Park Soo-Jin et al., 2013).

Hinkova et al. (2015) relata que surfactantes presentes em águas residuárias proveniente da indústria de alimentos, como o dodecilsulfato de sódio aniônico ou SDS, sigla para a expressão em inglês *Anionic Sodium Dodecyl Sulphate*, e brometo de N-cetil-N, N, N-trimetil amônio catiônico ou CTAB, sigla para a expressão em inglês *Cationic N-cetyl-N,N,N-*

*Trimethylammonium Bromide*, ambos podem ser degradados por fotocatalise UV com óxido de titânio (TiO<sub>2</sub> - P25, Degussa), uma vez que estes compostos podem dificultar o processo de biodegradação. Ambos os surfactantes SDS e CTAB foram submetidos às condições de degradação com concentrações iniciais de detergente de 1,2 a 18,7 mg/L, fluxo de oxigênio de 0 ou 72,2 ml/min e quantidade de catalisador usada variável. A degradação na presença de catalisador, oxigênio e irradiação UV foi o processo mais rápido com constantes de velocidade máximas alcançadas de 0,0503 min<sup>-1</sup> na degradação do surfactante aniônico e 0,342 min<sup>-1</sup> na degradação do detergente catiônico. Foi possível observar uma remoção de até mais de 90% da concentração inicial, dependendo da quantidade de catalisador utilizado.

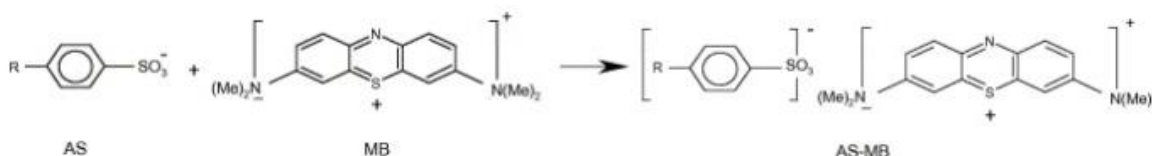
No estudo realizado por Tsoumachidou et al. (2017) foram coletadas amostras de água cinza bruta durante o período de verão de diferentes fontes de banheiros e domicílios. Devido à variabilidade extremamente alta nas amostras de GW, foi necessário preparar um efluente reprodutível que simularia as características da água residual real analisada anteriormente. Foram utilizados produtos comerciais de higiene pessoal representativos e, especificamente, um detergente para roupas, amaciante, xampu, condicionador de cabelo, gel de banho, sabonete líquido para as mãos e um gel de limpeza facial. Os produtos comerciais reais foram usados para que a SGW (*Simulated Greywater*) produzida fosse semelhante em complexidade em comparação com os efluentes reais. Além dos ingredientes ativos (por exemplo, detergentes), os efluentes reais também contêm uma grande variedade de produtos químicos auxiliares e constituintes (por exemplo, emulsificantes, agentes corantes, conservantes etc.) que afetam o comportamento do efluente durante seu tratamento. Como resultado, uma mistura de todos os produtos comerciais mencionados foi formulada de forma que sua carga orgânica fosse semelhante à carga orgânica da GW coletada durante a campanha de amostragem.

Após a padronização da água residuária, foi utilizado um reator fotocatalítico feito de vidro Pyrex e uma lâmpada UV-A Osram Dulux ® S (9W / 78, 350–400 nm). Após 210 minutos de experimento os resultados obtidos para uso único de catalisador e irradiação UV-A com relação a remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) foi baixo e inferior a 40%, porém utilizando da adição de oxidantes houve uma melhora expressiva, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com 64%, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> proveniente do sal de potássio ou sódio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ou Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) com 45% e o melhor resultado foi obtido com adição de Fe<sup>3+</sup> com 72% de capacidade de remoção de DQO, este processo é definido como fotocatalise com TiO<sub>2</sub> assistido por Fenton. A quantidade de catalisador utilizada também possuiu impacto direto no porcentual de remoção.

### 1.5. Método analítico de quantificação de surfactantes

Os agentes tensoativos aniônicos são geralmente determinados por espectrofotometria, utilizando-se o azul de metileno (Jurado, 2006). Esta metodologia está baseada no fato de que o azul de metileno, quando em solução, ioniza-se e, seu cátion, forma compostos estáveis com substâncias que possuem um grupo aniônico forte e outro hidrofóbico, podendo ser extraído em clorofórmio, conforme norma técnica NBR 10738, (ABNT, 1989). A formação de um par iônico entre os tensoativos aniônicos, AS, e o azul de metileno, MB, que pode ser melhor compreendida pela equação química expressa na Figura 12.

Figura 12: Reação entre o surfactante e o azul de metileno.



Fonte: Jurado, 2006

Tendo em vista que este método se baseia na interação iônica entre pares, durante sua realização e para uma correta análise, deve-se evitar interferentes que possam competir na interação entre o surfactante e o azul de metileno, como sulfonatos, sulfatos, fosfatos, cianeto, nitrato, tiocianato, aminas, proteínas, compostos quaternários de amônia, entre outros (ABNT, 1989).

Este método demanda uma grande quantidade de reagentes, Jurado (2006) propôs um método simplificado baseado nas substâncias ativas do azul de metileno no qual o procedimento de extração e o uso de reagentes são minimizados. O Capítulo Material e Métodos descreve o método simplificado proposto por Jurado (2006) o qual foi utilizado neste trabalho.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como principal objetivo determinar a capacidade de degradação do tensoativo LAS por meio do processo de fotocátalise, permitindo avaliar a utilização de tal procedimento como forma de tratamento ou pós tratamento de águas residuárias.

### 2.2. Objetivos Específicos

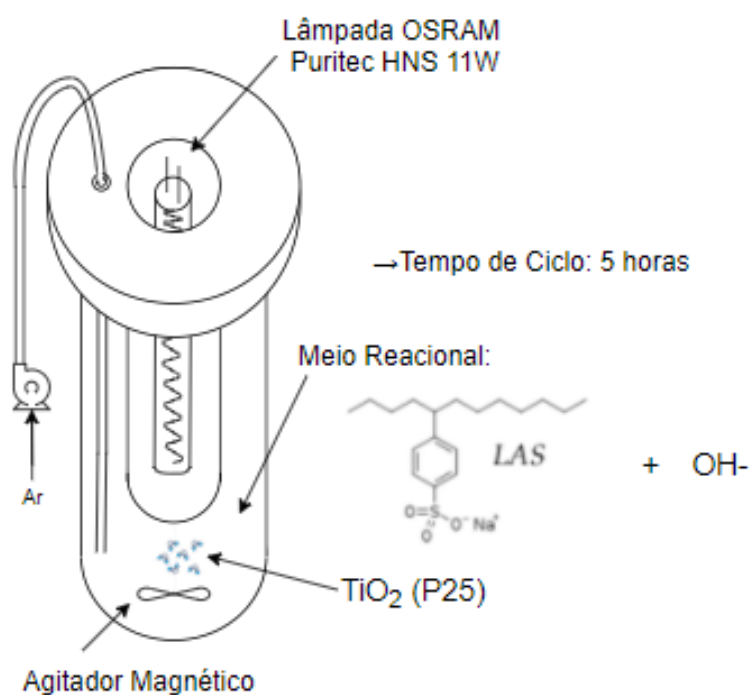
- Operar e monitorar a operação do reator em bateladas de duração de 5 horas.
- Recolher amostras do substrato do reator a cada hora para analisar a concentração de LAS antes, durante e após o ciclo de reação.
- Medir a eficiência de degradação tanto para os cenários de fotólise e fotocátalise.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Reator fotocatalítico operado em batelada

Neste trabalho foi utilizado um reator fotocatalítico (câmara de fotocátalise), cujo esquema de operação é representado pela Figura 13. O vaso utilizado como reator era composto por um béquer de vidro borossilicato com capacidade de 1 L, porém não se utilizava mais que 700 mL de volume de operação.

Figura 13: Representação do reator fotocatalítico.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Foram realizados um total de 10 ensaios ao decorrer deste trabalho, porém 6 deles foram realizados com uma lâmpada UV de baixa potência e não apresentou alteração ou resultados relevantes, assim neste trabalho serão apresentados os cenários nos quais houve resultados relevantes (3 ensaios).

O estudo foi baseado em dois cenários, um sem adição de catalisador P25 que é para mensurar o efeito da fotólise, e outro com adição do catalisador que é a própria fotocátalise, a Tabela 3 mostra com detalhes estes cenários.

Tabela 3: Cenários de operação do reator

Ensaio	Cenário	Tempo de Operação	Catalisador (%m/m)	Volume (mL)
1	Fotocatálise	2h25min	0,01%	700 mL
2	Fotólise	5h	0	700 mL
3	Fotocatálise	5h	0,01%	700 mL

Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Alguns dos elementos cruciais presentes no reator são a lâmpada ultravioleta OSRAM Puritec HNS 11W, uma bomba de aeração de aquário, um tubo de ensaio de 500ml, um impelidor magnético de agitação, uma seringa e mangueira de silicone para retirada de amostras periódicas do efluente do reator (isto é necessário pois deve-se evitar exposição direta dos olhos e pele à luz UV), a Figura 14 é a fotografia do reator utilizado.

Figura 14: Reator utilizado, à esquerda desligado e à direita em operação.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

### 3.2. Alimentação do reator (substrato sintético)

Para a alimentação do reator foi utilizado o efluente de um reator ASBR (Anaerobic Sequencing Batch Reactor), ou seja, de um reator anaeróbico operado em bateladas sequenciais. O ASBR por sua vez era alimentado com uma solução sintética de esgoto sanitário, cuja composição – conforme proposta por Duarte (2006) – está apresentada na Tabela 4.

Para alimentar o reator fotocatalítico era necessário previamente tratar o efluente do ASBR, submetendo 750mL de solução a uma centrifugação a 9000 rpm, por 15min a 10°C, e separar

o fundo do sobrenadante. A fase líquida então era submetida a uma análise de concentração de LAS (~3,9mg/L) e DQO (~100mg O<sub>2</sub>/L) e depois alimentada no reator fotocatalítico.

Tabela 4: Composição da solução sintética de esgoto simulado

<b>Nutrientes</b>	<b>Concentração</b>
Extrato de levedura	500 mg/L
Sacarose	80 mg/L
Bicarbonato de sódio	400 mg/L
Solução de sais	5,0 ml/L
LAS	20mg/L

Fonte: Duarte (2006) modificado de Torres (1992).

A solução salina está descrita na Tabela 5.

Portanto, eram diluídos em 3L:

- 1500 mg de extrato de levedura;
- 0,240 mg de sacarose;
- 1200 mg de bicarbonato de sódio;
- 15 mL da solução de sais;
- 120 mg Dodecilbenzenosulfonato de Sódio (LAS comercial 49 a 52%)

Tabela 5: Composição da solução de sais.

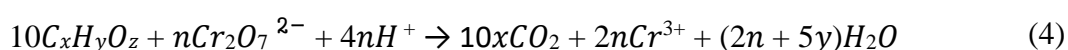
<b>Solução de sais</b>	<b>Concentração (g/L)</b>
NaCl	50
MgCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	1,4
CaCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	0,9

Fonte: Torres (1992)

### 3.3. Determinação da DQO

A DQO é um procedimento para quantificação de matéria orgânica dissolvida no meio. Foi utilizado um método espectroscópico, baseado na absorbância da solução em um espectrofotômetro.

A solução passa previamente por um tratamento com oxidantes (dicromato) em meio ácido (com ácido sulfúrico concentrado) à altas temperaturas, na presença de íons de prata que atuam como catalisador da reação, e mercúrio II que atua como complexante e eliminador de cloretos, conforme a reação descrita por Zuccari (2005) (equação4):



onde  $n = 4x + y - 2z$ .

O preparo das soluções se deu da seguinte forma:

- Solução de sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):

Foi triturado com bastão de vidro 10,42 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  e adicionado a 1000 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (96-97%, densidade  $\sim 1,84$  kg/L), no próprio frasco original do ácido. Após tapado o frasco deixou-se em repouso por 48 horas, em local escuro, para ocorrer a completa dissolução e equilíbrio da solução. Após este período a solução estava pronta para uso e deveria ser guardada no escuro.

- Solução para digestão de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) e sulfato de mercúrio II ( $\text{HgSO}_4$ ), acidificada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Foi seco em estufa a  $103^\circ\text{C}$  por 24h 10g de dicromato de potássio, após isso foi resfriado em dessecador. Logo após mediu-se 6,24 g de dicromato que foi adicionado a 16,65g de  $\text{HgSO}_4$ , ambos foram triturados com bastão de vidro e deixado reservado. Em seguida colocaram-se aproximadamente 100 mL de água destilada em um Erlenmeyer de 250 mL. O Erlenmeyer foi imerso em um banho de gelo e adicionaram-se cuidadosamente 83,5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Adicionou-se vagarosamente (aos poucos) os sólidos triturados ao conteúdo do Erlenmeyer sob agitação magnética, após isso com ajuda de um funil o conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 500 mL. Agitou-se até estar completamente dissolvido e quando a solução esfriou completamente, completou-se com água destilada até a marca do menisco.

Com as soluções prontas, este trabalho fez a análise de DOQ utilizando de 1,25 mL de amostra, adicionada de 0,75mL de solução de dicromato de potássio e sulfato de mercúrio e 1,75 mL de solução de ácido sulfúrico com sulfato de prata. Após agitação executou-se a digestão dos tubos a  $150^\circ\text{C}$  por 2 horas. Após isso esperou-se as amostras esfriarem até temperatura ambiente na bancada. Quando completamente resfriadas fez-se a leitura do conteúdo dos tubos em espectrofotômetro a 620 nm. A partir de uma curva padrão de absorvância foi possível estimar a concentração de DQO em cada tubo de amostra.

### 3.4 Determinação de LAS

A determinação de LAS foi realizada de acordo com o método colorimétrico que utiliza azul de metileno (Jurado, 2006), como já mencionado anteriormente no capítulo Revisão bibliográfica.

O preparo das soluções se deu da seguinte forma:

- Solução de tetraborato de sódio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), conhecida comercialmente como bórax:

Foram preparadas duas soluções tampão de bórax, uma na concentração de 50mmol/L (para utilização na análise de determinação de LAS) e outra na concentração 10mmol/L (para o preparo da solução de azul de metileno).

Num primeiro momento pesaram-se aproximadamente 0,9534g (~2,5 mmol) de bórax e foi diluído em 50mL de água pura, obtendo-se a solução de 50 mmol/L. A partir disso foi utilizado um balão volumétrico de 50 mL, adicionando 10 mL da solução de Bórax (50 mmol/L) e completou-se com água pura até a marca do menisco.

- Solução de azul de metileno:

Para se obter a solução de azul de metileno 1 g/L, pesaram-se aproximadamente 0,05g de Azul de Metileno P. A., NEON® e foi diluído em 50 mL de solução tampão de bórax a 10 mmol/L já preparada na etapa anterior.

Com as soluções prontas este trabalho fez a análise de determinação de LAS utilizando de 5,00 mL de amostra, adicionada de 2 gotas de fenolftaleína, 50  $\mu\text{L}$  da solução tampão de bórax 50 mmol/L, 100  $\mu\text{L}$  da solução de azul de metileno 1 g/L e por último 4,0 mL de solução de clorofórmio 99,8% P.A./ACS Estabilizado com Amileno ( $\text{CHCl}_3$ ). A mistura foi agitada e deixada em repouso por 5 minutos na bancada em temperatura ambiente. No final ocorre uma separação da mistura em duas fases, aquosa e orgânica, a fase orgânica ficou por baixo, composta por  $\text{CHCl}_3$ , surfactante e azul de metileno, essa fase foi submetida a análise em espectrofotômetro no comprimento de onda 650 nm. A partir de uma curva padrão de absorbância foi possível estimar a concentração de LAS em cada tubo de amostra.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

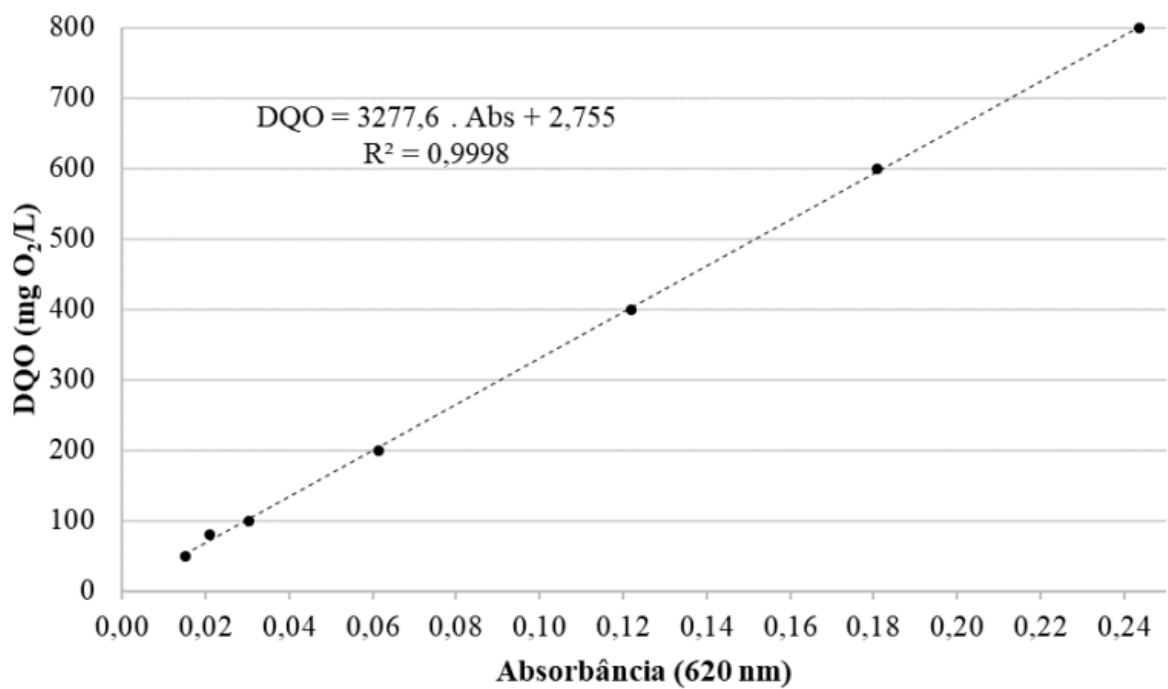
### 4.1. Curvas de calibração

Para análise dos resultados obtidos de absorvância foi necessário utilizar curvas de calibração do equipamento utilizado tanto para as análises de determinação de LAS e DQO.

#### 4.1.1. DQO

Realizou-se uma curva de calibração para a DOQ, os dados estão representados na Figura 15.

Figura 15: Curva de Calibração DQO



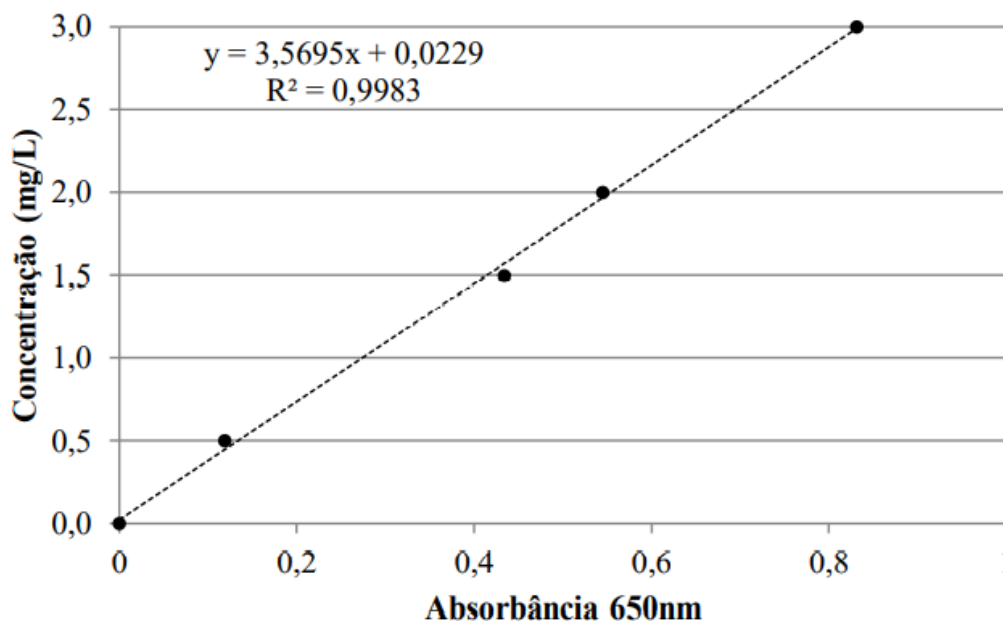
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Por meio da regressão linear foi possível estimar uma expressão para o cálculo da DQO a partir da absorvância.

#### 4.1.2. LAS

Realizou-se uma curva de calibração para a DOQ, os dados estão representados na Figura 16.

Figura 16: Curva de Calibração LAS



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Por meio da regressão linear foi possível estimar uma expressão para o cálculo da concentração de LAS a partir da absorbância.

## 4.2. Perfil de Degradação

Nesta seção estão descritos os acontecimentos e resultados observáveis com relação ao perfil apresentado na degradação do Linear Alquilbenzeno Sulfonado (LAS) durante aplicação dos POA's fotólise e fotocátalise.

Todos os resultados desta seção foram obtidos em duplicata da amostra.

### 4.2.1 Fotólise

Como já mostrado pela Tabela 3 do capítulo de Materiais e Métodos, a fotólise (Ensaio 2) não utiliza catalisador e consistiu apenas na degradação por meio da exposição à lâmpada UV e aeração ativa.

A cada hora de experimento foi retirada uma amostra de 15ml do reator, após submetidas a análise os resultados observados estão resumidos na Tabela 6 e o perfil de degradação pela Figura 17. A Figura 18 apresenta as amostras preparadas para o teste azul de metileno realizado.

Já os resultados para DQO não apresentaram alterações relevantes, ficando constantes, considerando o desvio padrão e erro da medida, todos os ensaios não apresentaram resultados

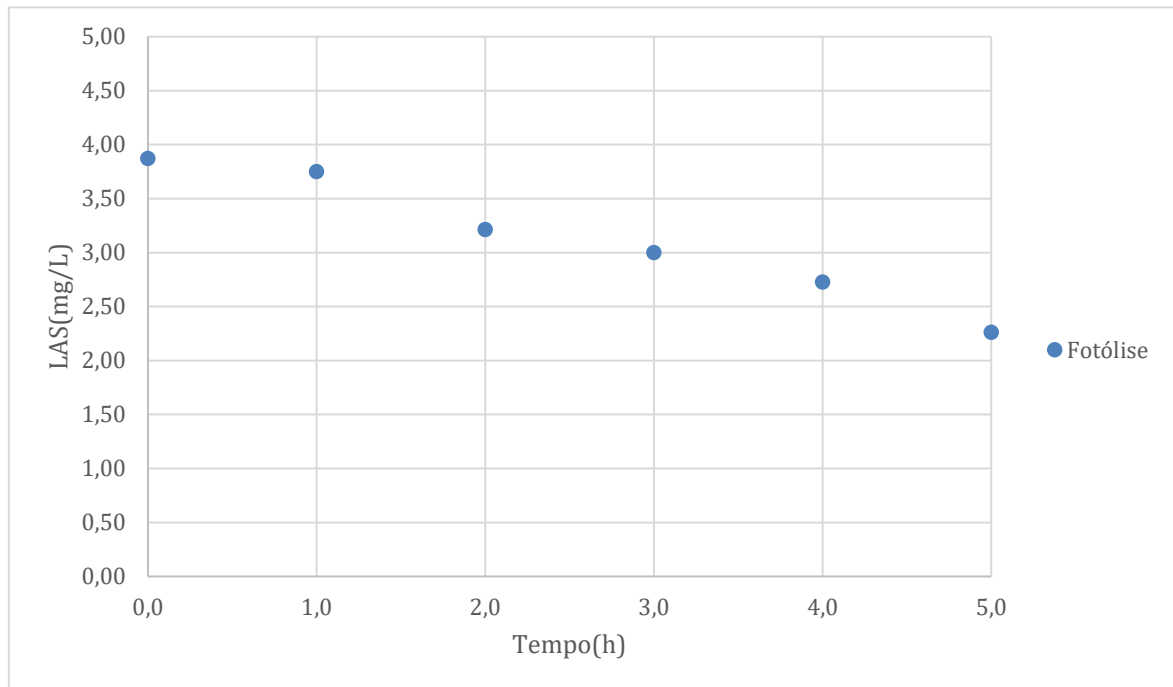
relevantes para remoção de DQO, no caso do ensaio de fotocatalise os dados foram apresentados para explicitar este fato.

Tabela 6: Dados de Absorbância (Ensaio 2) e cálculo da concentração por amostra e média em relação ao tempo.

<b>Determinação LAS (mg/L)</b>			
<b>Tempo (h)</b>	<b>Amostra</b>		<b>Média</b>
	<b>1</b>	<b>2</b>	
0,0	4,00	3,74	3,87
1,0	3,76	3,74	3,75
2,0	3,20	3,23	3,21
3,0	3,03	2,97	3,00
4,0	2,79	2,66	2,73
5,0	2,34	2,19	2,26

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2019

Figura 17: Perfil temporal de degradação de LAS (média) para Ensaio 2.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2019

Figura 18: Testes Azul de Metileno Ensaio 2.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2019

Com base nos resultados obtidos é possível afirmar que a fotólise foi capaz de gerar a reação em cadeia de oxidação e eliminar parte do LAS contido no afluente do reator. Em 5 horas de operação o reator operando nestas condições foi capaz de remover 41,52% da quantidade de LAS inicial.

Não foi possível fazer um experimento com tempo de duração maior em decorrência da necessidade de monitoramento constante do reator e coleta de alíquota a cada hora, dessa forma o horário de funcionamento dos laboratórios não permitia explorar este cenário, para determinar qual seria o tempo de operação razoável para este processo remover todo o LAS presente ou perder razoavelmente a eficiência.

#### 4.2.2. Fotocatálise

Neste caso exploraremos os resultados obtidos nos Ensaios 1 e 3 descritos de acordo com a Tabela 3.

Vale ressaltar que o Ensaio 1 teve um caráter exploratório, dessa forma o tempo de operação foi menor e seu objetivo era identificar se o reator teria a capacidade de degradar o LAS. Com o resultado positivo do Ensaio 1, o Ensaio 3 teve um tempo de operação maior e possibilitou visualizar como se comportou o perfil de degradação tanto para DQO, cujo qual não apresentou alteração, quanto para o LAS, que apresentou resultados bem promissores, a Figura 19 ilustra o teste azul de metileno realizado.

Os resultados do Ensaio 1 estão expressos na Tabela 7, e o perfil de degradação na Figura 20, os resultados do Ensaio 3 estão expressos na Tabela 8, e o perfil de degradação na Figura 21, e os resultados de DQO do Ensaio 3 estão expressos na Tabela 9.

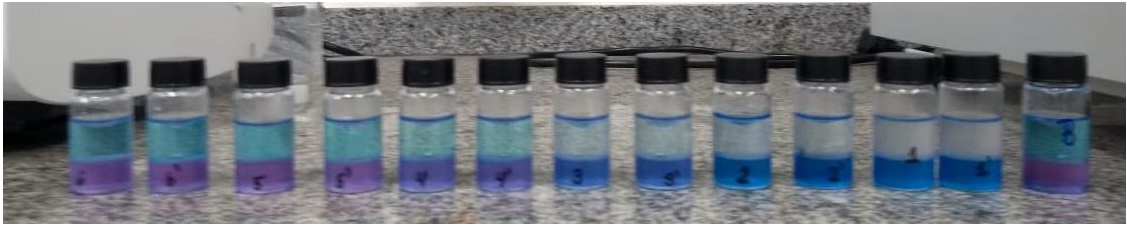
Tabela 7: Dados de Absorbância (Ensaio 1) e cálculo da concentração por amostra e média em relação ao tempo.

<b>Determinação LAS (mg/L)</b>			
<b>Tempo (h)</b>	<b>Amostra</b>		<b>Média</b>
	<b>1</b>	<b>2</b>	
0,0	3,86	3,96	3,91
1,0	3,09	3,12	3,10
2,4	2,10	2,15	2,13

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2019

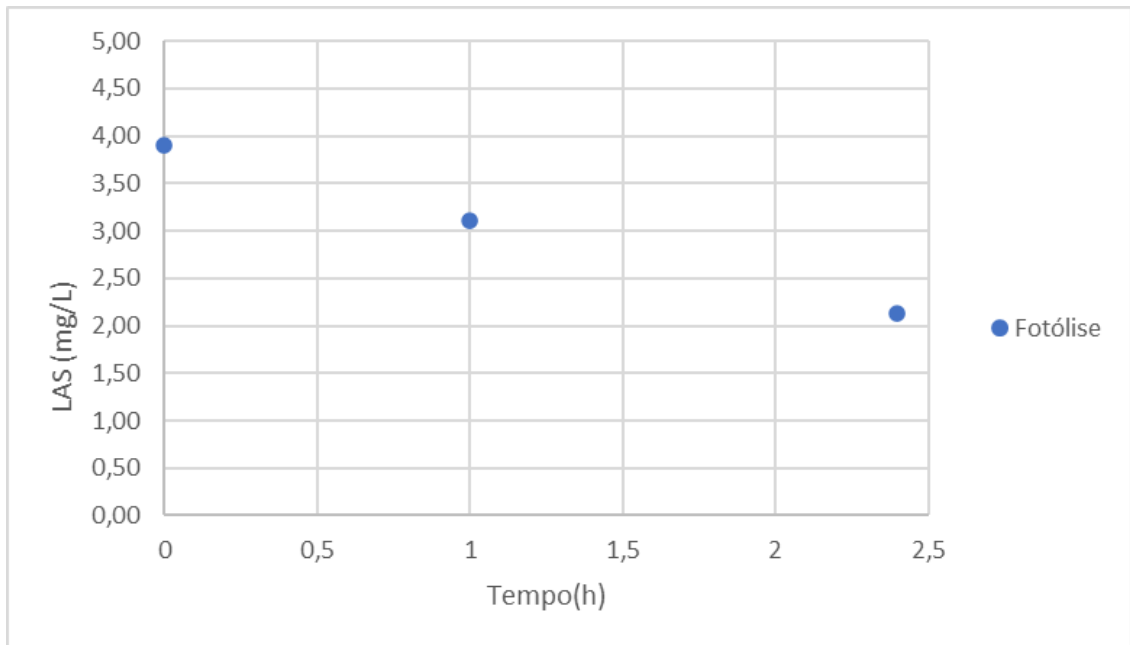
Com os resultados obtidos foi possível fazer uma análise de desempenho entre a fotólise e a fotocatálise, esta comparação pode ser visualizada por meio da Figura 22.

Figura 19: Testes Azul de Metileno Ensaio 3.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2019

Figura 20: Perfil temporal de degradação de LAS (média) para Ensaio 1.



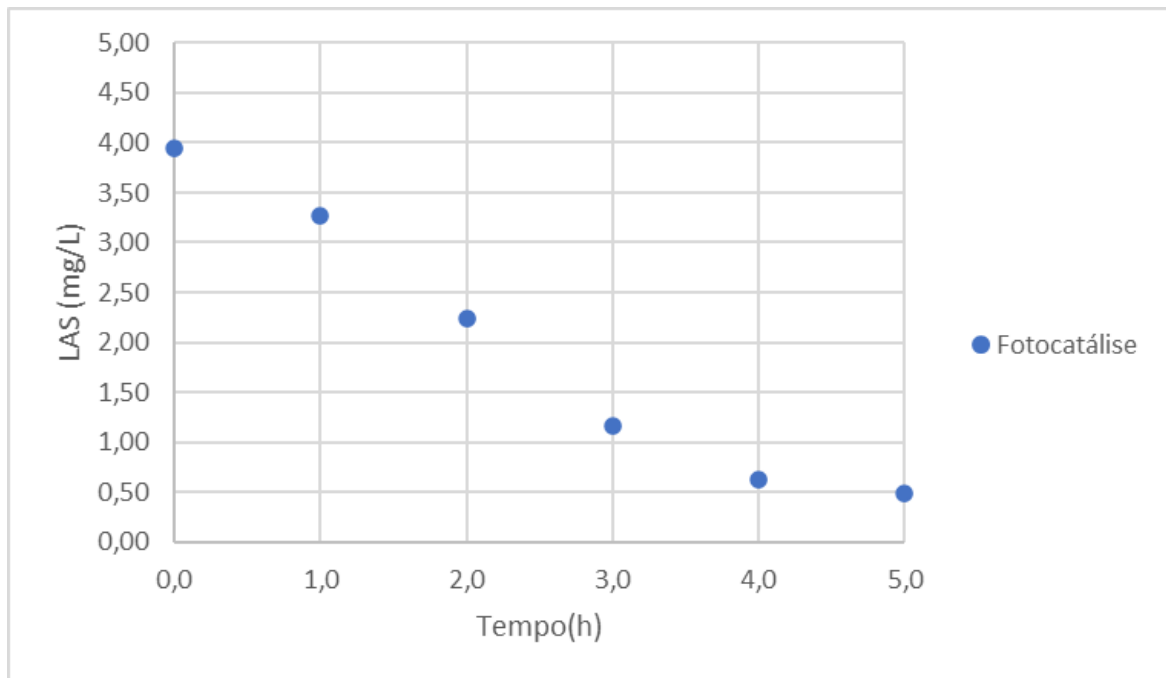
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019

Tabela 8: Dados de Absorbância (Ensaio 3) e cálculo da concentração por amostra e média em relação ao tempo.

<b>Determinação LAS (mg/L)</b>			
<b>Tempo (h)</b>	<b>Amostra</b>		<b>Média</b>
	<b>1</b>	<b>2</b>	
0,0	3,85	4,04	3,94
1,0	3,26	3,29	3,27
2,0	2,24	2,24	2,24
3,0	1,15	1,19	1,17
4,0	0,60	0,66	0,63
5,0	0,52	0,47	0,49

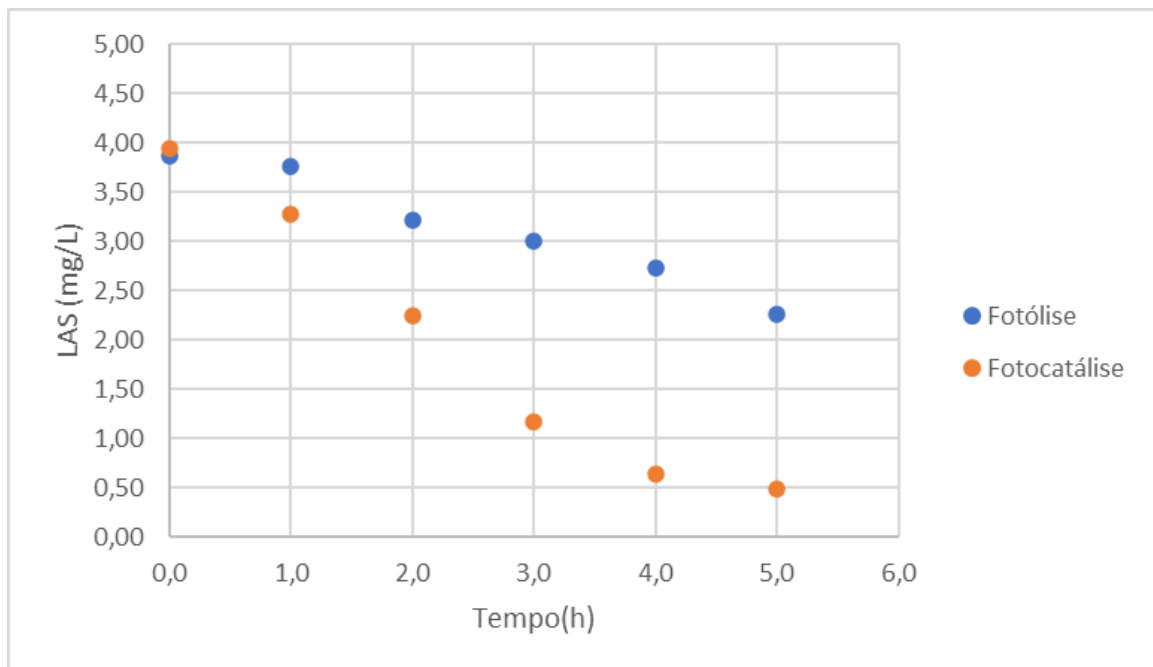
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2019

Figura 21: Perfil temporal de degradação de LAS (média) para Ensaio 3.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2019

Figura 22: Comparação entre os Perfis temporais de degradação de LAS (média) entre Ensaio 2 vs. Ensaio 3.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2019

Tabela 9: Resultados obtidos para DQO.

Determinação DQO (mg/L)			
Tempo (h)	Amostra		Média
	1	2	

0,0	101,083	97,805	99,4
1,0	127,304	127,304	127,3
2,0	117,471	104,361	110,9
3,0	110,916	97,805	104,4
4,0	120,749	101,083	110,9
5,0	114,193	114,193	114,2

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2019

É possível notar que após 4 horas de experimento o desempenho do reator diminuiu significativamente demonstrando estar se aproximando de uma concentração limite, não foi possível fazer um experimento mais longo que determinasse qual seria a concentração que haveria uma estagnação.

A eficiência da capacidade de remoção da fotocatalise foi de 88,37% ou seja para um mesmo tempo de operação o processo foi capaz de remover 2x mais, porém vale ressaltar que no intervalo entre 1 a 4 horas de operação do reator a reação em cadeia é muito mais favorecida no cenário em que há presença do catalisador P25, e percebe-se que a taxa de reação é bem maior que a da fotólise neste mesmo período, a tabela 9 faz a comparação porcentual das taxas de reação, utilizando o consumo de LAS como referência.

Tabela 10: Comparação entre as taxas de reação com relação ao consumo do LAS ao longo do tempo de operação.

<b>Tempo (h)</b>	<b>Taxa de reação Fotólise (mg/h)</b>	<b>Taxa de reação Fotocatalise (mg/h)</b>	<b>Incremento (%)</b>
1,0	0,12	0,67	82%
2,0	0,54	1,04	48%
3,0	0,21	1,07	80%
4,0	0,27	0,54	49%
5,0	0,46	0,14	-233%

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2019

Vale ainda ressaltar que após 5 horas de experimento a taxa de reação da fotocatalise só é menor porque a reação já passou do seu ponto ótimo, consumindo a maioria dos reagentes e começando a alcançar sua extinção, enquanto que na fotólise por ser mais lenta dá sinais que após 5 horas de operação, a reação começa a atingir seu ponto ótimo.

De acordo com os resultados obtidos é possível fazer uma comparação com outros estudos envolvendo LAS e outro método de tratamento.

Segundo Budikania et al. (2017) foi dirigido um estudo com relação a degradação do LAS, utilizando eletrólise e íons de  $Fe^{2+}$  como catalisador da reação, o método utilizado foi o *multi-*

*Contact Glow Discharge Electrolysis* (m-CGDE). Este método também tem como princípio gerar radicais livres de hidroxila ( $OH \cdot$ ) na solução tanto líquida quanto na fase gasosa e degradar as moléculas de LAS, utilizando uma solução de LAS de 100ppm (100mg/L) e operando a 800V de tensão. Cerca de 95% de toda quantia de LAS era degradada após os 10 primeiros minutos de reação e o melhor resultado obtido foi no cenário com 4 anodos após 90 minutos de experimento a taxa de remoção foi de 99,49%.

Ainda de acordo com o estudo citado anteriormente é possível fazer uma análise da quantidade energia (kJ) gasta por mmol de LAS degradado, variando de acordo com o número de anodos a energia consumida em todos os cenários ficou entre 721,06 a 830,68 kJ/mmol de LAS.

Considerando que foi utilizado uma lâmpada com potência de 11W e duração de 5h (18000 s) de operação, a energia gasta é expressada pela equação 5.

$$E = P \cdot t = 11 \times 18000 = 198000J = 198kJ \quad (5)$$

A energia gasta por mmol de LAS foi de 28587 kJ/mmol para a fotocatalise e 42484 kJ/mmol para a fotólise.

É válida a comparação entre os métodos para degradação de LAS, porém não é possível fazer inferências concretas com relação à eficiência e gasto de energia entre os métodos, uma vez que a concentração dos experimentos é muito diferente e não permite traçar um paralelo claro.

De acordo com o trabalho de Hinkova et al. (2014) é possível notar os efeitos nas taxas de reação da fotocatalise a partir da alteração da concentração de oxigênio ( $O_2$ ) dissolvido a partir do fluxo de oxigênio que é borbulhado na solução, com relação a quantidade de catalisador (Degussa P25) adicionado, quantidade de tensoativo inicial, potência da irradiação de UV e adição de quantidades de outras substâncias como  $H_2O_2$ .

Não foi possível coletar dados de cenários em que as condições operacionais pudessem ser variadas, ou até mesmo a utilização de outro tipo de catalisador fotocatalítico, fato que poderia enriquecer a discussão e demonstrar cenários atrativos para uso do método em larga escala.

## 5. CONCLUSÃO

Em suma, após um semestre trabalhando com o reator fotocatalítico, percebeu-se num primeiro momento a importância fundamental da intensidade luminosa proveniente da lâmpada UV, uma vez que 6 ensaios fracassaram em apresentar resultados de degradação em função da primeira lâmpada utilizada ser de potência baixa.

Após contornar o problema e encontrar a solução para ensaios que demonstraram a capacidade de degradação do LAS por meio de métodos POA's, no caso fotólise e fotocátalise. Foi possível provar que ambas foram competentes em remover o LAS da solução, porém a utilização de um catalisador se mostrou muito mais eficiente e rápida, uma vez que para um mesmo tempo de operação (5h) a fotólise removeu 41,52% da quantidade inicial de LAS, já a fotocátalise 88,37%. Além disso a fotocátalise tem uma taxa de reação muito superior, uma vez que foi possível constatar que em apenas 2h de operação ela foi capaz de remover a mesma quantidade que a fotólise removeu num ciclo completo (5h).

Em função dos resultados positivos este trabalho também concluiu que em modelos de tratamento de água convencionais que possuam a utilização de tratamento microbiológico com exposição a luz UV, é possível fazer adaptações, ou até mesmo ter em mente na elaboração de novos projetos, que por meio de pequenos ajustes estes processos poderiam se tornar mais eficientes na remoção de LAS e muito provavelmente de outros surfactantes também, uma vez que existem outros estudos no uso de POA's para desmineralizar compostos orgânicos incluindo surfactantes.

## 6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho conseguiu dar bases sólidas para a montagem de novos experimentos para se continuar estudando o processo.

Novos trabalhos podem ser desenvolvidos tanto do ponto de vista químico, a partir análise da cinética e variações de outros parâmetros de reação tal como tipo de catalisador, volume de oxigênio bombeado durante a aeração, utilização de outros agentes químicos como reagente de Fenton e água oxigenada.

Pelo ponto de vista da engenharia é possível focar em parâmetros de processo tal como a criação de um adimensional de potência luminosa para avaliação da eficiência de remoção em função da potência luminosa pelo volume do reator. Outro ponto pode ser o desenvolvimento de um reator mais aprimorado feito de aço inoxidável que evitaria perda de energia por difração como ocorre com o reator de vidro utilizado.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- Abeer Albalawneh, T.-K. C. (2015). REVIEW OF THE GREYWATER AND PROPOSED GREYWATER RECYCLING SCHEME FOR AGRICULTURAL IRRIGATION REUSES. *International Journal of Research - GRANTHAALAYAH*, 16-35.
- ABNT. (1989). Associação Brasileira De Normas Técnicas. *NBR 10738: Água - Determinação de surfactantes aniônicos pelo método espectrofotométrico do azul de metileno - Método de ensaio*. . Rio de Janeiro.
- Amit Gross, O. S. (2007). Recycled vertical flow constructed wetland (RVFCW)-a novel method of recycling greywater for irrigation in small communities and households. *Chemosphere*.
- ANVISA. (2008). AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA RDC no40: Aprova o Regulamento Técnico para Produtos de Limpeza e Afins harmonizado no âmbito do Mercosul por meio da Resolução GMC n° 47/07. Brasil.
- Araújo, K. S. (2016). Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e. *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*.
- Arvind Kumar Mungray, P. K. (2009). Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 981-987.
- BNDES. (2014). *Chamada Pública de Seleção BNDES/FEP PROSPECÇÃO n° 03/2011 Estudo financiado pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES)*. Rio de Janeiro: BAIN&COMPANY.
- Centurion, V. B. (2018). Co-digestão anaeróbia de águas residuais de lavanderia comercial e esgoto doméstico em um reator EGSB em escala piloto: a influência da concentração de surfactante na diversidade microbiana. *Biodeterioração e Biodegradação Internacional*, 77-86.
- CETESB. (2022). *Relatório Qualidade de Águas Superficiais em relação a substâncias tensoativas que reagem com azul de metileno*. site: <<https://sistemainfoaguas.cetesb.sp.gov.br/AguasSuperficiais/RelatorioQualidadeAguasSuperficiais/Parametro>>.
- DUARTE, I. C. (2006). Development of a Method by HPLC to Determine LAS and its Application in . *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 17, n. 7, p. 1360-1367.

- Eibner, A. (1911). Action of Light on Pigments i. *Chem.-Ztg.*, 753-755.
- Eva Eriksson, K. A. (2002). Characteristics of grey wastewater. *Urban Water*, 85-104.
- Fenton, H. (1894). LXXIII.—oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.*, 899-910.
- HERA. (2013). *Human and environmental risk assessment on ingredients of household cleaning*.
- Hinkova, A. (2014). Degradation of Food industrial pullutants by photocatalysis with immobilized titanium dioxide. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*.
- J. Jensen, S. S. (2007). European risk assessment of LAS in agricultural soil revisited: species sensitivity distribution and risk estimates. *Chemosphere*, 880-892.
- Jensen, J. (1999). Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment. *Science of The Total Environment*, 93-111.
- Jialing Shen, M. Z. (2019). Analytical techniques and challenges for removal of pharmaceuticals and personal care products in water. *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*.
- Johnson, I. (2019). Cyanobacteria/Microalgae for Distillery Wastewater Treatment- Past, Present and the Future. *Microbial Wastewater Treatment*, Capítulo 10.
- Jurado, E. (2006). Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants: Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests. *Chemosphere*, 278-285.
- K. Bani-Melhem, Z. A.-Q.-S. (2015). On the performance of real greywater treatment using a submerged membrane bioreactor system. *Journal of Membrane Science*, 40-49.
- Kruszelnicka, I. (2019). Evaluation of surfactant removal efficiency in selected domestic wastewater treatment plants in Poland. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*.
- Kumari Priyanka, N. R. (2019). Comparison of titanium dioxide based catalysts preparation methods in the mineralization and nutrients removal from greywater by solar photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*, 1-10.

- L. Hernandez-Leal, H. T. (2011). Characterization and anaerobic biodegradability of grey water. *Desalination*, 111-115.
- Lee, S.-Y. (2013). TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1761-1769.
- M. Lechuga, M. F.-S.-O. (2016). Acute toxicity of anionic and non-ionic surfactants to aquatic organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1-8.
- Malato, S. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 1-59.
- MarketsandMarkets. (26 de 10 de 2020). *Mercado de Surfactantes*. Fonte: Markets and Markets: [https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biosurfactants-market-493.html?gclid=Cj0KCQjwxNT8BRD9ARIsAJ8S5xagGWDUhx\\_OpiVksb10tjYHWiCTukwh2hgBijTiltkrHEVgF748lxMaAi6VEALw\\_wcB](https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biosurfactants-market-493.html?gclid=Cj0KCQjwxNT8BRD9ARIsAJ8S5xagGWDUhx_OpiVksb10tjYHWiCTukwh2hgBijTiltkrHEVgF748lxMaAi6VEALw_wcB)
- Marta Vallejo, M. F. (2015). Overview of the PCDD/fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. *Chemosphere*.
- Meng Nan Chong, B. J. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 2997-3027.
- Montserrat Sanchez, M. J. (2010). Photocatalytic oxidation of grey water over titanium dioxide suspensions. *Desalination*, 141-146.
- Neelancherry Remya, A. S. (2019). Soft drink industry wastewater treatment in microwave photocatalytic system – exploration of removal efficiency and degradation mechanism. *Separation and Purification Technology*, 600-607.
- Passos, E. d., Barbieri, E., Garcia, C. A., & Alves, J. d. (2005). Saúde ambiental: contaminação das águas dos estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim. *O Mundo da saúde (Impresso)*, 226-237.
- Sang, Z. (2013). Evaluating the environmental impact of artificial sweeteners: A study of their distributions, photodegradation and toxicities. *ScienceDirect*.
- Satoshi Horikoshi, N. S. (2020). Can the photocatalyst TiO<sub>2</sub> be incorporated into a wastewater treatment method? Background and prospects. *Catalysis Today*, 334-346.

- Soo-Jin Park, S.-Y. L. (2013). TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1761-1769.
- Souza, L. F. (2009). Avaliação da Degradação de AlquilBenzeno Linear Sulfonado (LAS). *Dissertação de Mestrado em Engenharia*, UFPE.
- TORRES, P. (1992). *Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada*. São Carlos: Dissertação de Mestrado, EESC, USP.
- Tri Sutanti Budikania, C. I. (2017). Degradation of Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) by using multi-Contact. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2346 - 2349.
- Tsoumachidou, S. (2017). Greywater as a sustainable water source: A photocatalytic treatment technology under artificial and solar illumination. *Journal of Environmental Management*, 232-241.
- Ying, G.-G. (2006). Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International*, 417-431.
- ZUCCARI, M. L. (2005). *Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo*. Botucatu: Energ. Agric.