

I-1392 – Combinação de Processos Oxidativos (Fotocatálise heterogênea e Ozonização) para tratamento de efluente com Eritromicina

Carolina Vieira Barbosa⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC). Mestranda em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PPGE3M/UFRGS).

Endereço⁽¹⁾: Rua Flores da Cunha, 115 – Universitário – Santa Cruz do Sul – RS – CEP: 96815-670 – Brasil – Tel: (51) 995362993 – e-mail: carolinavieirabarbosa@yahoo.com.br

Esteban Danilo Pacheco Calderón⁽²⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidad Andrés Bello (UNAB). Mestrando em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC).

Raíssa Engroff Guimarães⁽³⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS). Mestranda em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (PPGRHSA/UFRGS).

Adriane Lawisch Rodriguez⁽⁴⁾

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), mestre no PPGE3M pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e doutora em Engenharia de Materiais - Technische Universität Berlin.

Andrea Moura Bernardes⁽⁵⁾

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), mestre no PPGE3M pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e doutora em Engenharia de Materiais - Technische Universität Berlin.

RESUMO

A presente pesquisa teve como temática o tratamento de efluentes com eritromicina pelo uso combinado de processos de oxidação avançada (fotocatálise heterogênea e ozonização). O objetivo geral do trabalho foi avaliar a degradação da eritromicina com o uso combinado de fotocatalise e ozonização em meio aquoso. Em relação à metodologia, para pesquisa experimental inicial foi utilizada uma amostra modelo, Azul de metileno, para a definição de parâmetros e avaliações hidráulicas nos reatores, por meio de processos de oxidação avançada -fotocatálise e ozonização- em meio aquoso. Utilizou-se dois reatores, o primeiro com geração de Ozônio (O₃) e o outro com lâmpada UVC e malhas metálicas suportada com TiO₂ dopada com SnO₂, para processo fotocatalítico. Os experimentos preliminares mostraram que aproximadamente 93% de redução do contaminante azul de metileno, pode ser alcançada até 240 min de reação com ozonização e fotocatalise com a combinação do catalisador TiO₂ dopado com SnO₂. Os resultados com a amostra modelo demonstram a eficiência na concepção do sistema. Com isso, o sistema torna-se viável para continuidade dos resultados práticos esperados, utilizando como contaminante a Eritromicina, para degradação através da combinação de processos oxidativos (fotocatálise e ozonização).

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise, Dióxido de Titânio, Ozonização, Eritromicina, Contaminantes Emergentes.

INTRODUÇÃO

O acesso à água de qualidade é um dos maiores problemas globais. Além da demanda crescente e da carência agravada pelas mudanças climáticas, a poluição das fontes de água doce disponíveis - que aumentou nas duas últimas décadas - é um dos grandes desafios a serem enfrentados.

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), cerca de quatrocentos milhões de toneladas de metais pesados, lodo tóxico entre outros resíduos industriais, chegam às águas do nosso planeta anualmente. Em vista disso, tem-se encontrado diferentes tipos de poluentes de difícil degradação natural, alta persistência e de baixo nível de biodegradabilidade, denominados contaminantes emergentes (CE).

Nesse sentido tem-se investigado que as baixas concentrações de CE, a exemplo da eritromicina, nas águas podem ser prejudiciais aos ecossistemas e à saúde dos seres humanos (BASHEER, 2018).

Os CE tornam-se presentes no meio ambiente por meio de produtos consumidos e utilizados pelos seres humanos. Tais poluentes referem-se a compostos químicos presentes em uma ampla variedade de grupos de produtos comercializados, como por exemplo, os fármacos, os produtos de higiene, os agrotóxicos, a gasolina, etc. (Silva, 2011).

Existem diversos métodos convencionais para o tratamento de água contaminada. Contudo, eles se mostram ineficientes para a degradação de CE. Dentre as principais causas desse problema está a persistência dos CE em meio aquoso (águas residuais, águas subterrâneas, etc.) devido à produção e uso crescente de compostos químicos. Outro fator importante é que os CE não são degradados por métodos convencionais de tratamento, causando ineficiência tanto nos sistemas de tratamento de esgoto quanto no lançamento inadequado dos efluentes industriais. E é nesse contexto, que os processos oxidativos avançados (POA) surgem na área ambiental como uma tecnologia na solução dos problemas relacionados à escassez de água e ao tratamento de águas residuais.

Os POAs envolvem radicais hidroxila para a oxidação de uma gama de contaminantes poluentes presentes na água e águas residuais. Ainda, as limitações de POAs individuais garantem o uso de suas combinações, oferecendo um grande potencial para aumentar a eficiência de degradação de contaminantes orgânicos.

Os POAs combinados são particularmente importantes para a degradação de poluentes emergentes nas águas residuais, uma vez que esses processos também podem resultar na baixa toxicidade do efluente devido à maior mineralização.

METODOLOGIA

A pesquisa experimental é baseada na degradação da eritromicina através de processos de oxidação avançada, fotocatalise e ozonização em meio aquoso, utilizando-se de um efluente sintético com o contaminante.

Para análise preliminar do desempenho do sistema, foram realizados ensaios utilizando como amostra o corante clássico da literatura, azul de metileno, diluído em água deionizada, na concentração 5mg/L, com o objetivo de verificar a diminuição na concentração do corante. Os tempos de ensaio para coletas de amostras foram: 0, 5, 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos. A amostra foi analisada com o auxílio de um espectrofotômetro (modelo v-1200, pró-análise), com comprimento de onda de 665 nm.

Os experimentos foram realizados por meio da circulação da amostra entre dois fotorreatores por 240 minutos. O sistema foi montado com a combinação de dois reatores em série, sendo o primeiro um reator horizontal de acrílico com volume útil de 1 L e contendo uma lâmpada de vácuo de 14W ($\lambda_{\text{max}} = 185 \text{ nm}$, GPH287T5/VH/4P-SE) que atua como geradora de ozônio, através do mecanismo fotoquímico, onde um fóton de luz com um comprimento de onda menor do que 200 nanômetros é absorvido por uma molécula de oxigênio (O_2), e a energia quebra a molécula em dois átomos de oxigênio (O) que se juntam a uma molécula de oxigênio para formar uma molécula de ozônio (O_3). Nesse reator, de fluxo horizontal, foram colocadas barreiras de acrílico na parte interna para aumentar o tempo de residência e transferência de ozônio. Já o segundo reator, de fluxo vertical e formato cilíndrico, contou com um volume útil de 2 L, dotado de uma lâmpada UVC de 11W ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$, Osram Puritec, Itália) envolta por um tubo de quartzo.

Como material de suporte para impregnação do catalisador, foi utilizada a malha de aço AISI 304 com abertura de 0,546 mm e diâmetro de fio 0,30 mm. Já para preparação da malha, foram realizadas, na superfície do material, as seguintes etapas: o corte das malhas de aço nos tamanhos necessários, limpeza das malhas de aço, tratamento térmico, recobrimento com TiO_2 e dopagem com SnO_2 .

A malha suportada com o catalisador foi posicionada fixa ao redor do tubo de quartzo, para que a superfície fotocatalítica recebesse ao máximo a irradiação da fonte.

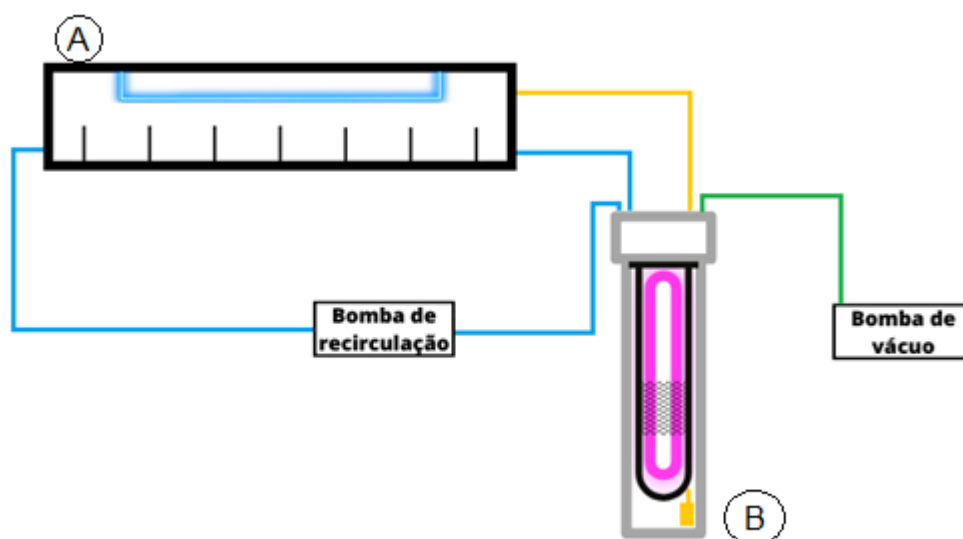


Figura 1 - Representação dos dois reatores que conformam o sistema. (A) Reator de Ozonização. (B) Reator da fotocatalise

Para a introdução do ozônio no reator da fotocatalise, utilizou-se uma bomba de vácuo, a qual succionou o ozônio produzido no reator horizontal para o reator vertical, por meio de um difusor poroso, imerso na solução.

Resultados obtidos ou esperados

Os experimentos preliminares (Figura 2) mostraram que quase 93% de redução do contaminante, neste caso azul de metileno, pode ser alcançada até 240 min de reação com ozonização e fotocatalise com a combinação do catalisador TiO_2 dopado com SnO_2 . O desvio padrão do total das amostras foi de, $\sigma = 38,87$, indicando que os dados estão concentrados próximos à média. Portanto, os dados apresentam uma menor variabilidade.

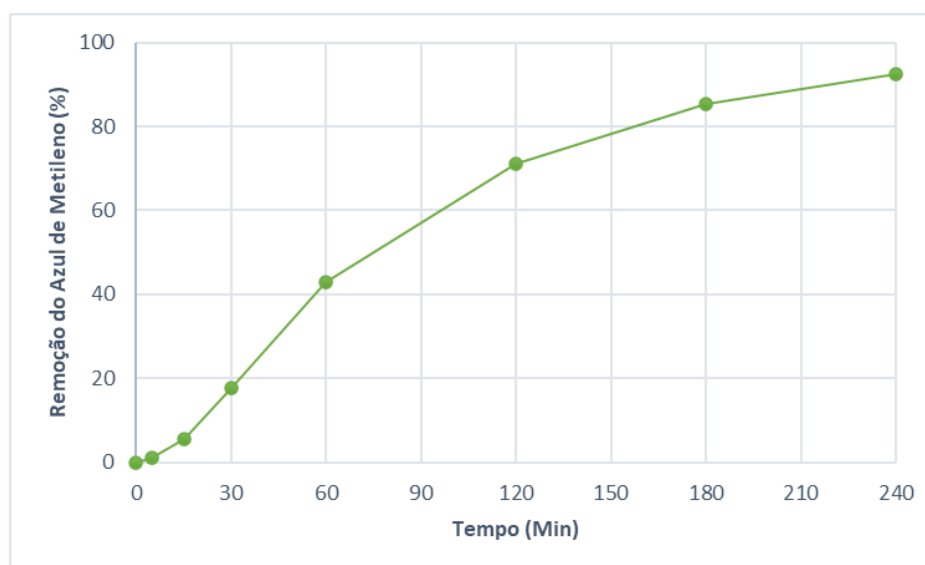


Figura 2 - Remoção do azul de metileno através da combinação de fotocatalise e ozonização

A partir do resultado obtido de remoção do corante, serão realizados testes com efluente sintético contendo Eritromicina como contaminante, estes serão sujeitos a diferentes combinações de POAs (tabela 1) para obter a degradação do efluente sintético. Objetiva-se atingir melhores resultados que os verificados em Albornoz

(2021), que realizou fotocatalise usando catalisadores estruturados de TiO_2 dopados com SnO_2 (degradação 67%; TRH: 6h), e em Fernandez (2019,) que utilizou fotocatalise de um nanocompósito de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ (degradação 36%; TRH: 4h).

Tabela 1 – Cronograma de POAs combinados para degradação de Eritromicina

1	Ozonização	O3 com recirculação e borbulhamento
2	Fotólise	UVC com recirculação e borbulhamento
3	Ozonização / Catalisador	O3 + catalisador com recirculação e borbulhamento
4	Ozonização / Fotocatalise	O3 + UVC/catalisador com recirculação e borbulhamento
5	Fotocatalise	UVC/catalisador com recirculação e borbulhamento

Análise dos resultados

Os resultados obtidos para degradação do azul de metileno, cerca de 93% de remoção, demonstraram que a eficiência do sistema pode estar relacionada com o maior valor de energia de band gap e menor taxa de recombinação eletrônica. Esse processo, permite maior formação de radicais de hidroxila, compostos que são responsáveis pela degradação do corante (Giraldi, 2016) e posteriormente podem ser responsáveis pela degradação da Eritromicina.

A taxa de circulação do líquido no processo de ozonização também pode ter tido um efeito positivo na remoção do azul de metileno. Segundo Al Jibouri (2015), o aumento da taxa de circulação do líquido resulta em uma maior remoção do corante, e isso está associado ao aumento do tempo de residência dos reagentes, que acarreta em um maior contato entre os reagentes (corante e ozônio dissolvido), ocasionando uma maior remoção do azul de metileno.

CONCLUSÕES

O presente trabalho consiste no preparo de um sistema de POAs combinados, sendo eles a fotocatalise (utilizando o catalisador TiO_2 dopado com Sn) e a ozonização, aplicados no processo de degradação da Eritromicina.

A eficiência do sistema pôde ser verificada por meio de testes preliminares, utilizando o corante azul de metileno como contaminante. Foi encontrada uma taxa de 93% de degradação do contaminante em 240 minutos de teste.

Para seguimento do trabalho, serão feitas as seguintes recomendações:

- Utilização da Eritromicina como contaminante, em meio aquoso, para degradação pelo sistema Fotocatálise+Ozonização.
- Avaliação das análises com diferentes condições de operação (pH e concentração do catalisador).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBORNOZ, L. L. et al. Degradation and mineralization of erythromycin by heterogeneous photocatalysis using SnO₂-doped TiO₂ structured catalysts: Activity and stability. *Chemosphere*, v. 268, p. 128858, 2021.
2. AL JIBOURI, A. K. H.; WU, J.; UPRETI, S. R. Continuous ozonation of methylene blue in water. *Journal of Water Process Engineering*, v. 8, p. 142–150, 1 dez. 2015.
3. BASHEER, A. A. Chemical chiral pollution: Impact on the society and science and need of the regulations in the 21st century. *Chirality*, 30, n. 4, p. 402-406, 2018. Review.
4. DE OLIVEIRA SCHWAICKHARDT, Rômulo; MACHADO, Ênio Leandro; LUTTERBECK, Carlos Alexandre. Combined use of VUV and UVC photoreactors for the treatment of hospital laundry wastewaters: Reduction of load parameters, detoxification and life cycle assessment of different configurations. *Science of the Total Environment*, v. 590, p. 233-241, 2017.
5. DONÁ, G. Estudo do processo de ozonização e fotocatalise heterogênea para o tratamento da solução aquosa contendo metilparabeno. 2017. 121f. Tese (Doutorado em Engenharia dos Alimentos). Universidade Federal do Paraná, 2017.
6. FERNÁNDEZ, L. et al. Insight into antibiotics removal: Exploring the photocatalytic performance of a Fe₃O₄/ZnO nanocomposite in a novel magnetic sequential batch reactor. *Journal of environmental management*, v. 237, p. 595-608, 2019.
7. GIRALDI, T. R. et al. Utilização de partículas de ZnO:Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatalise. *Cerâmica*, v. 62, n. 364, p. 345–350, dez. 2016.
8. MENA, E. et al. On ozone-photocatalysis synergism in black-light induced reactions: oxidizing species production in photocatalytic ozonation versus heterogeneous photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, v.204-206, p. 131-140, 2012.
9. RAMOS, L., et al. Mineralização de eritromicina por processos baseados em UV e eletro-oxidação J. *Processo de água. Eng.*, 33 (2020) , Artigo 101039;
10. SILVA, Carla Grazieli Azevedo da; COLLINS, Carol H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Química Nova*, v. 34, p. 665-676, 2011.
11. TUFAIL, Arbab; PRICE, William E.; HAI, Faisal I. A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: A voyage from individual to integrated processes. *Chemosphere*, v. 260, p. 127460, 2020.
12. XEKOUKOULOTAKIS, Nikolaos P. et al. UV-A/TiO₂ photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity. *Catalysis Today*, v. 151, n. 1-2, p. 29-33, 2010.