



## **OPERACIONALIZAÇÃO DE SISTEMA DE BANCADA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE INSTITUCIONAL CONTENDO CONTAMINANTES INORGÂNICOS, UTILIZANDO-SE PROCESSOS REDUTIVOS AVANÇADOS (PRAv).**

**Palavras-Chave:** [fotodegradação], [LED], [nitratos], [cromo]

**Autores/as:**

**LÍVIA SALDANHA BOLOGNESI [FT-UNICAMP]  
PROF. DR. ENELTON FAGNANI (orientador) [FT-UNICAMP]  
MSc. ANJAINA FERNANDES DE ALBUQUERQUE (coorientadora) [FT-UNICAMP]**

---

### **INTRODUÇÃO**

Um dos principais resíduos químicos gerados em Universidades que abrigam cursos de Engenharia Civil, Agrícola, Sanitária e/ou Ambiental é o resultado da chamada análise de demanda química de oxigênio (DQO). A DQO fornece uma inferência do teor de matéria orgânica total presente em efluentes líquidos. O resíduo gerado pela análise de DQO contém quantidades apreciáveis de cromo hexavalente ou Cr (VI), mercúrio Hg(II), prata Ag(I), em um pH extremamente baixo devido a presença de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (APHA, AWWA e WEF, 2017), constituindo um efluente potencialmente tóxico e cancerígeno e, portanto, não pode ser descartado na rede coletora de esgotos, necessitando tratamento físico-químico local.

Outra classe de inorgânicos com relevância ambiental são os nitratos frente à contaminação antropogênica do ambiente e às associações entre o consumo de nitrato e a incidência de metahemoglobina e diversos tipos de câncer (Souto, Marco AM, et al., 2006). Os protótipos de pesquisa em tratamento biológico de efluentes para reuso agrícola, presentes na FT, conseguem ao final levar as formas de nitrogênio a nitrato, mas seus altos teores comprometem o reuso devido a alta mobilidade dos nitratos no solo.

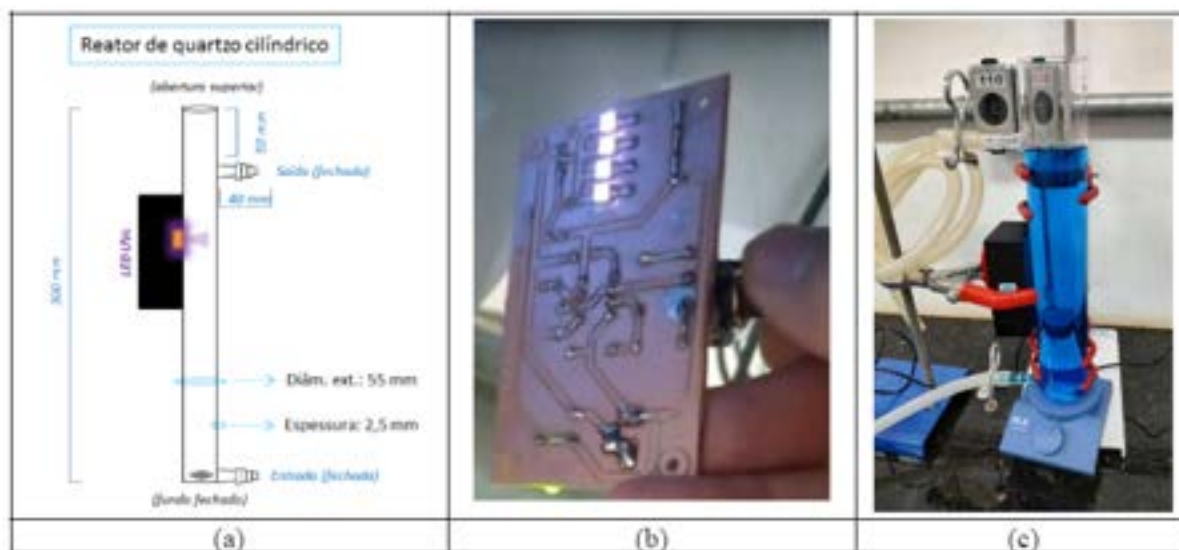
Na última década, tem-se chamado atenção para uma classe de tratamentos denominada de processos redutivos avançados (PRAv). Voltados a degradação de contaminantes com átomos em alto estado de oxidação ligados ao carbono, capazes de produzir radicais altamente redutores como o hidrogênio, H • (E° red = -2,3 V) e "elétrons livres", e<sup>-</sup> (aq) (E° red = -2,9 V) (Cao et al., 2021; Vellanki, Batchelor e Abdel-Wahab, 2013).

Dessa forma, o presente trabalho objetiva a idealização, construção e aplicação de um reator de UV-LED, para o tratamento de efluentes gerados em pesquisas contendo contaminantes inorgânicos como Cr (VI) e nitratos, mediante PRAv.

## METODOLOGIA

O corpo do reator foi construído inteiramente de quartzo e pode ser utilizado em dois regimes: em fluxo contínuo, ou em sistema de batelada, conforme pode ser visto na Figura 1.

Figura 1. Fotorreator concebido para o presente trabalho. (a) desenho esquemático; (b) imagem do circuito aberto com os LED em funcionamento e (c) imagem mostrando a visão frontal do sistema contendo o corante azul de metileno.



O sistema de iluminação foi construído em parceria com a empresa privada VeRSis Ltda, sediada na cidade de Campinas-SP. O aparato é externo ao reator, o que facilita a manutenção e a modificação dos arranjos luminosos. Os 4 diodos emissores de luz (light emitting diode –LED) são pertencentes à marca Vishay Intertechnology Inc., empacotados em cerâmica e com janela de quartzo, construídos a partir de tecnologia (AlGaN), com sua máxima eficiência radiante relativa por volta de 273 nm.

Realizou-se o procedimento da actinometria química utilizando-se ferrioxalato (Vandekerckhove et al, 2021). Comparou-se a eficiência quântica do reator proposto com um reator já previamente estudado, estruturado a partir de uma lâmpada de vapor de mercúrio (germicida com potência de 15W) (Fagnani et al, 2013), a fim de estudar a possibilidade de migração entre as tecnologias, devido aos desdobramentos da Convenção de Minamata sobre o Mercúrio (Secretariat of the Minamata Convention on Mercury, 2021). A eficiência do reator foi verificada na degradação de dois poluentes inorgânicos: cromo (VI), oriundo de resíduos de DQO, e nitratos, monitorando-se a transformação dos contaminantes por espectrofotometria.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

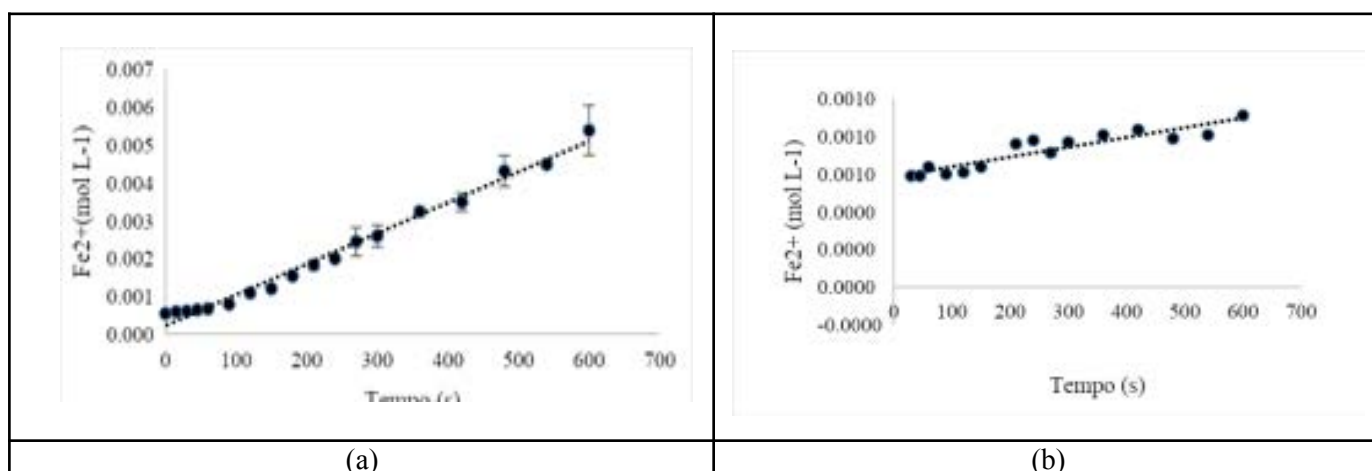
O rendimento quântico (RABANI *et al.*;2021) foi calculado pela actinometria para cada sistema de iluminação, com base na equação da reta da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em função do tempo de exposição à radiação  $\text{UV}_C$  de cada sistema, conforme a Tabela a seguir.

Tabela 1. Rendimento quântico de cada sistema.

Reator	$n\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Volume (L)	$n\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{mol s}^{-1}$ )	$P_0$ (fótons $\text{s}^{-1}$ )
Lâmpada	$8,00 \times 10^{-06}$	0,325	$2,6 \times 10^{-06}$	$2,53 \times 10^{+18}$
LED (4)	$5,16 \times 10^{-07}$	0,435	$2,3 \times 10^{-07}$	$1,89 \times 10^{+17}$

A seguir está a Figura 2, em que mostra-se os gráficos referentes à concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em função do tempo para a lâmpada de mercúrio e para LED.

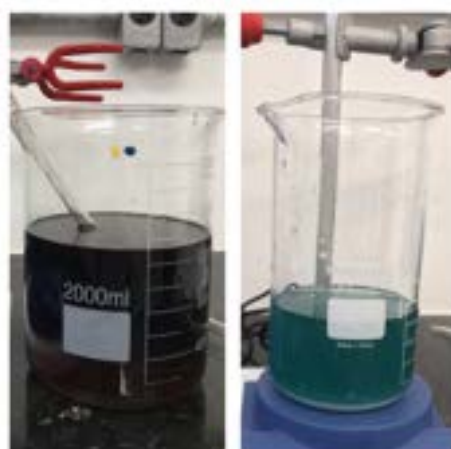
Figura 2. Gráficos referentes à concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em função do tempo. (a) lâmpada de mercúrio ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ) e (b) quatro LED ( $\lambda_{\text{max}} = 273 \text{ nm}$ ).



As concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  foram calculadas mediante a curva analítica previamente construída, segundo o método espectrofotométrico da orto-fenantrolina (APHA, AWWA e WEF, 2017). Vale ressaltar que a potência do LED é mil vezes menor do que a da lâmpada de mercúrio e mesmo assim apresentou resultados de fotodegradação.

Nos testes de aplicação envolvendo o resíduo de DQO, foi possível visualizar a rápida mudança de cor e a formação de precipitado apenas com a adição da solução de sulfito de sódio e agitação.

Figura 4. Solução de DQO antes e depois da adição de sulfito de sódio.



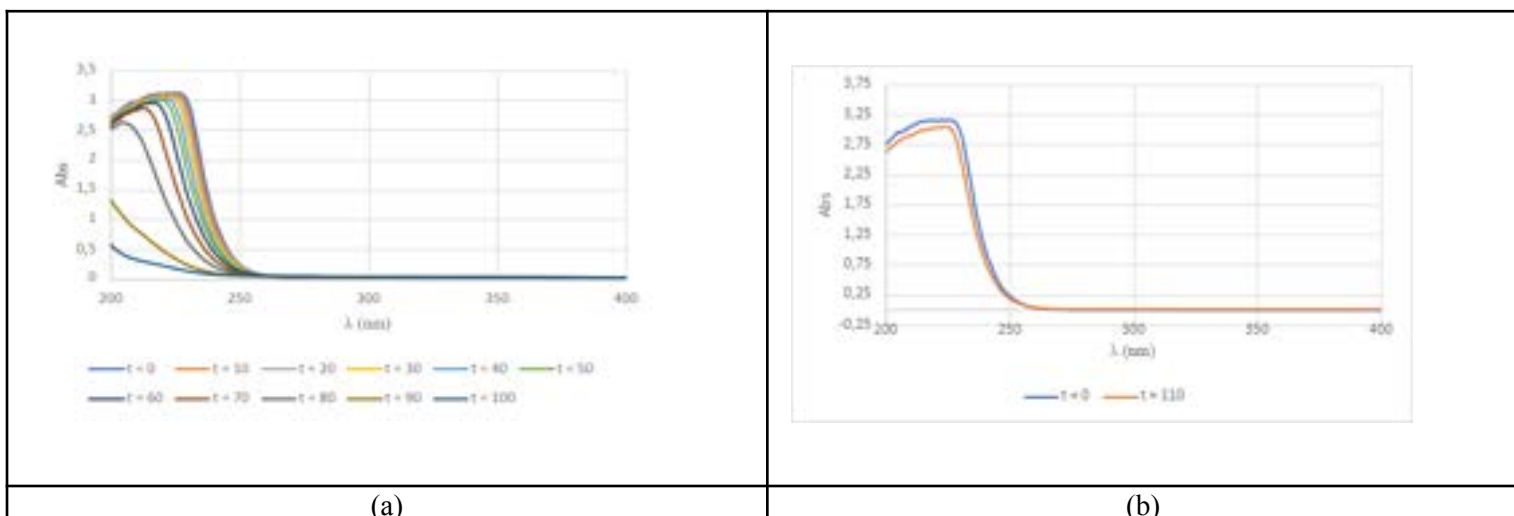
Pela Figura 4, é possível ver a mudança de cor do  $\text{Cr(VI)}$  para  $\text{Cr(III)}$  verde-azulado, com a formação de um precipitado branco de sulfito de prata no fundo,

tão logo a solução de sulfito foi adicionada à amostra. Nesses casos, não se justificou o uso de PRAV, já que a cinética do processo na presença de sulfito (redução química) em meio fortemente ácido (pH zero) é suficientemente rápida e eficiente, dispensando o uso de processos avançados.

Para o nitrato, testes preliminares mostraram que apenas a irradiação UV, ou apenas a adição da solução de sulfito, eram ineficientes na redução do contaminante, independentemente da fonte luminosa, justificando os testes de PRAV.

Os estudos cinéticos de degradação foram realizados na região ultravioleta próxima do espectro. Na Figura 5 se pode ver a degradação do nitrato na lâmpada de mercúrio e no sistema de iluminação com LED, respectivamente.

Figura 5. Degradação do nitrato na lâmpada de mercúrio (a) e no sistema de iluminação com 4 LED (b).



É possível visualizar, na Figura 5(a) a degradação do nitrato com o passar do tempo, em destaque após noventa minutos do início do funcionamento do reator. Na Figura 5(b), é possível visualizar indícios da fotodegradação do sistema de luz com LED, após aproximadamente uma hora e cinquenta minutos, apesar de muito menores em comparação à lâmpada Hg.

## CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos pela execução da técnica de actinometria e dos testes de avaliação da eficiência do sistema UV-LED do reator na fotodegradação do resíduo de DQO e do nitrato, é possível concluir que os objetivos propostos da iniciação científica foram alcançados, uma vez que foi possível realizar a caracterização do sistema e avaliar sua eficiência quântica, em comparação com um sistema previamente estudado que utiliza lâmpadas de mercúrio. Além disso, foi possível visualizar a eficiência da fotodegradação do nitrato, utilizando o sistema redutivo avançado fotomediado  $UVc/SO_3^{2-}$ .

É possível inferir que o sistema UV-LED apresenta dados promissores, em que futuramente o sistema pode ser melhorado e otimizado, aumentando sua eficiência de fotodegradação por meio de processos redutivos avançados (PRAV).

## BIBLIOGRAFIA

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington (DC): American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.

BALALI-MOOD, M.; NASERI, K.; TAHERGORABI, Z.; KHAZDAIR, M. R.; SADEGHI, M. **Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic**. *Frontiers in Pharmacology*, v. 12, n. April, p. 1–19, 2021.

BETTS, H. D.; WHITEHEAD, C.; HARRIS, H. H. **Silver in biology and medicine: opportunities for metallomics researchers**. *Metallomics : integrated biometal science*, v. 13, n. 1, p. 1–12, 2021.

CAO, Y.; QIU, W.; LI, J.; JIANG, J.; PANG, S. **Review on UV/sulfite process for water and wastewater treatments in the presence or absence of O<sub>2</sub>**. *Science of the Total Environment*, v. 765, p. 142762, 2021.

FAGNANI, E.; GUIMARÃES, J. R. **Waste management plan for higher education institutions in developing countries: The Continuous Improvement Cycle model**. *Journal of Cleaner Production*, v. 147, p. 108–118, 2017.

SECRETARIAT OF THE MINAMATA CONVENTION ON MERCURY. **Progress Report 2020 - overview of the Minamata Convention on Mercury activities**. Geneva (Switzerland): [s.n.]. Disponível em: .

RABANI J, Mamane H, Pousty D, Bolton JR. **Practical Chemical Actinometry-A Review**. *Photochem Photobiol*. 2021 Sep;97(5):873-902. doi: 10.1111/php.13429. Epub 2021 Jul 27.

SANTOS-SACRAMENTO, L.; ARRIFANO, G. P.; LOPES-ARAÚJO, A.; AUGUSTO-OLIVEIRA, M.; ALBUQUERQUE-SANTOS, R.; TAKEDA, P. Y.; SOUZA-MONTEIRO, J. R.; MACCHI, B. M.; NASCIMENTO, J. L. M. DO; LIMA, R. R.; CRESPO-LOPEZ, M. E. **Human neurotoxicity of mercury in the Amazon: A scoping review with insights and critical considerations**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 208, 2021.

SOUTO, Marco AM et al. **A determinação de nitrato em águas por espectrofotometria UV: usos e precauções**. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 65, n. 1, p. 66-70, 2006.

UKHUREBOR, K. E.; AIGBE, U. O.; ONYANCHA, R. B.; NWANKWO, W.; OSIBOTE, O. A.; PAUMO, H. K.; AMA, O. M.; ADETUNJI, C. O.; SILOKO, I. U. **Effect of hexavalent chromium on the environment and removal techniques: A review**. *Journal of Environmental Management*, v. 280, n. September 2020, p. 111809, 2021.

VANDEKERCKHOVE, Bavo et al. Practical ferrioxalate actinometry for the determination of photon fluxes in production-oriented photoflow reactors. **Organic Process Research & Development**, v. 26, n. 8, p. 2392-2402, 2022.

VELLANKI, B. P.; BATCHELOR, B.; ABDEL-WAHAB, A. **Advanced reduction processes: A new class of treatment processes**. *Environmental Engineering Science*, v. 30, n. 5, p. 264–271, 2013.