



7º CONRESOL

7º Congresso Sul-Americano
de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade

CURITIBA/PR - 14 a 16 de Maio de 2024

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO SURFACTANTE DODECIL SULFATO DE SÓDIO A PARTIR DA CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA ACOPLADA À INJEÇÃO DE OXIGÊNIO GERADO IN LOCO POR ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA INDUZIDA POR ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA

DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/conresol.7.24.XV-038>

Paula Cordeiro Rodrigues da Cunha (*), Luiz Gustavo Martins Vieira, João Jorge Ribeiro Damasceno, Júlio César de Souza Inácio Gonçalves

* Universidade Federal de Uberlândia – UFU, paulacrc89@gmail.com

RESUMO

Surfactantes aniônicos, como o Dodecil Sulfato de Sódio (DSS), são prejudiciais aos seres humanos e aos ecossistemas. Métodos convencionais de remediação não fornecem uma solução definitiva para o tratamento de águas residuais contendo estes compostos. Dessa forma, foi proposto um tratamento de soluções com este contaminante através da cavitação hidrodinâmica acoplada à injeção de oxigênio produzido por eletrólise alcalina da água, induzida por energia fotovoltaica. Primeiramente, células eletrolíticas foram planejadas e construídas para produzir oxigênio a partir da eletrólise da água e energia solar. Duas vazões de oxigênio foram analisadas: 175 e 350 mL/min. A introdução da maior vazão de gás ao sistema aumentou a constante cinética da reação de $50,43 \cdot 10^{-3}$ para $71,45 \cdot 10^{-3}$. A remoção do contaminante foi 5% maior, quando se compara a degradação obtida apenas com cavitação. Entretanto, a injeção de 175 mL/min não resultou em aumento significativo na constante cinética da reação e, conseqüentemente, na degradação do surfactante. Os estudos indicam a existência de quantidade mínima de gás a ser adicionada para se obter degradações significativas.

PALAVRAS-CHAVE: dodecil sulfato de sódio, surfactante, eletrólise, energia solar, cavitação hidrodinâmica

ABSTRACT

Anionic surfactants, such as Sodium Dodecyl Sulfate (DSS), are harmful to humans and ecosystems. Conventional remediation methods do not provide a definitive solution for treating wastewater containing these compounds. Therefore, a treatment of solutions with this contaminant was proposed through hydrodynamic cavitation coupled to the injection of oxygen produced by alkaline electrolysis of water, induced by photovoltaic energy. Firstly, electrolytic cells were planned and built to produce oxygen from the electrolysis of water and solar energy. Two oxygen flow rates were analyzed: 175 and 350 mL/min. The introduction of the higher gas flow rate to the system increased the reaction kinetic constant from $50.43 \cdot 10^{-3}$ to $71.45 \cdot 10^{-3}$. Contaminant removal was 5% greater when compared to degradation obtained with cavitation alone. However, the injection of 175 mL/min did not result in a significant increase in the kinetic constant of the reaction and, consequently, in the degradation of the surfactant. Studies indicate the existence of a minimum amount of gas to be added to obtain significant degradations.

KEY WORDS: sodium dodecyl sulfate, surfactants, electrolysis, solar energy, hydrodynamic cavitation

INTRODUÇÃO

Surfactantes ou agentes tensoativos, como são comumente chamados, são amplamente utilizados em muitas áreas da ciência e da tecnologia devido às suas características físico-químicas favoráveis. Entre os surfactantes aniônicos, o Dodecil Sulfato de Sódio (DSS) é o representante mais comum, sendo utilizado em detergentes comerciais, sabonetes, shampoos, géis de banho, como também em vários setores industriais. Entretanto, após a utilização, seus resíduos são despejados diretamente nas estações de tratamento de esgoto ou nos corpos de água superficiais. Esses compostos são responsáveis por causar enormes mudanças ecológicas ao longo prazo e problemas de saúde humana quando descartados no meio ambiente (MONDAL *et al.*, 2019). Assim, a remoção deste surfactante é fundamental para manutenção da qualidade da água.

Surfactantes são tratados principalmente por processos biológicos. No entanto, a aplicação desta forma de tratamento pode ser problemática devido à sua baixa biodegradabilidade (MIRBAHOUSH *et al.*, 2019; SAHA *et al.*, 2020). Métodos de tratamentos físico-químicos, como a floculação e a adsorção, também são utilizados (MONDAL *et al.*,



2019). Entretanto, esses processos aumentam a demanda por mais aditivos químicos, o que, como resultado, aumenta a produção de lodo (KIN e PARK, 2021)

A remoção de contaminantes pode ser alcançada de forma eficiente pela aplicação de processos oxidativos avançados (POA) (PATIL *et al.*, 2020). A maioria dos POA é baseada na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) no meio. Esses radicais livres são espécies altamente reativas, capazes de degradar com sucesso a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos. Dentre os processos oxidativos avançados, a cavitação hidrodinâmica (HC), tem sido implementada com sucesso por muitos pesquisadores para a degradação de vários poluentes orgânicos presentes na água.

A cavitação é um fenômeno de geração, crescimento e consequente colapso de cavidades, liberando grandes magnitudes de energia com geração de radicais livres altamente reativos, como o radical hidroxila. Na cavitação hidrodinâmica, o fenômeno é produzido por variações de pressão, que podem ser obtidas através de mudanças na geometria do sistema, como a passagem do fluxo de líquido por tubos Venturi e placas de orifício (PATIL *et al.*, 2014). É um processo que não produz carga secundária durante o tratamento, devido à alta capacidade oxidativa. Além disso, esta técnica possui baixos custos de operação, é energeticamente eficiente na degradação de poluentes orgânicos, como também apresenta viabilidade para escala em nível industrial (RAJORIYA *et al.*, 2017).

Para o caso do tratamento de águas residuais, tem sido observado que a combinação da cavitação hidrodinâmica com outros agentes oxidantes intensifica a capacidade de degradação dos contaminantes.

Recentemente, foram observados efeitos positivos com a introdução de gás oxigênio aos processos de cavitação hidrodinâmica (RAJORIYA *et al.*, 2017; RAJORIYA *et al.*, 2018; JOSHI e GOGATE, 2019).

O oxigênio, por sua vez, pode ser produzido de forma simples, eficiente e com baixo custo, através da eletrólise alcalina da água. Neste processo, os gases hidrogênio e oxigênio são gerados pela aplicação de uma corrente elétrica que promove a dissociação da molécula de água por meio de reações de oxirredução. A eletrólise da água combinada com fontes de energias renováveis, como a solar fotovoltaica, é uma forma limpa e sustentável de produção de oxigênio (ZENG e ZHANG, 2010). Além disso, a abundância da energia solar no país contribui para a viabilidade dessa forma de produção de gás oxigênio.

OBJETIVOS

A partir da contextualização apresentada acima, buscou-se investigar a degradação do surfactante Dodecil Sulfato de Sódio pelo processo de cavitação hidrodinâmica acoplado à injeção de gás oxigênio produzido pela eletrólise alcalina da água através de energia solar.

A partir deste objetivo geral, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- planejar a unidade experimental para produção de gás oxigênio a partir de energia solar;
- planejar o sistema de cavitação hidrodinâmica para tratamento do surfactante e adequá-lo para injeção de gás oxigênio;
- analisar o efeito da adição do oxigênio no processo de cavitação hidrodinâmica e, conseqüentemente, no tratamento do efluente estudado.

METODOLOGIA

A etapa inicial do projeto concentrou-se em construir uma célula eletrolítica de baixo custo e com consideráveis produções de gases, observando os parâmetros de eficiência da eletrólise alcalina da água.

O corpo da célula foi concebido com geometria retangular e utilizou-se acrílico para a construção da mesma. As dimensões da célula foram 13,5 cm x 12,0 cm x 7,0 cm, totalizando células com capacidade de 1,13 L.

Eletrodos de metais nobres, como ouro, prata, platina e paládio, são materiais ideais para eletrólise alcalina de água, mas seus altos custos os tornam inviáveis para este tipo de aplicação. Por esse motivo, os metais comumente usados incluem cobre, titânio, alumínio, aço galvanizado e aço inoxidável. Os estudos de Olivares-Ramírez *et al.* (2007), Lavorante *et al.* (2016) e Zeng e Zhang (2014) confirmaram a eficiência do eletrodo de aço inoxidável 316 em eletrólises aquosas alcalinas devido ao maior teor de níquel presente nesse material. Por essa razão, devido à busca pela construção de uma célula de baixo custo, os eletrodos (cátodo e ânodo) foram confeccionados com aço inoxidável 316.

O material do diafragma é de fundamental importância para o processo de eletrólise. Ele mantém a separação do hidrogênio e do oxigênio nos eletrolisadores de água, mas permite a transferência de ânions e cátions (ZENG e ZHANG, 2010). Na construção da célula eletrolítica, optou-se pela utilização do Zirfon® Perl UTP 500 (Zirfon) que foi doado pela empresa AGfa Materials (Bruxellas, Bélgica).

O Zirfon consiste em uma combinação de óxido de zircônio e polissulfona e possui uma espessura de 0,5 mm. Apresenta excelente condutividade iônica, resistência a soluções altamente alcalinas e impermeabilidade a passagem de gases, dando-lhe as propriedades certas para atuar como um diafragma no processo de eletrólise.

Para geração de oxigênio por eletrólise alcalina e energia solar foi utilizado o sistema apresentado pela Figura 1, composto por (1) placa fotovoltaica, (2) bateria solar estacionária, (3) célula eletrolítica e (4) controlador de carga.

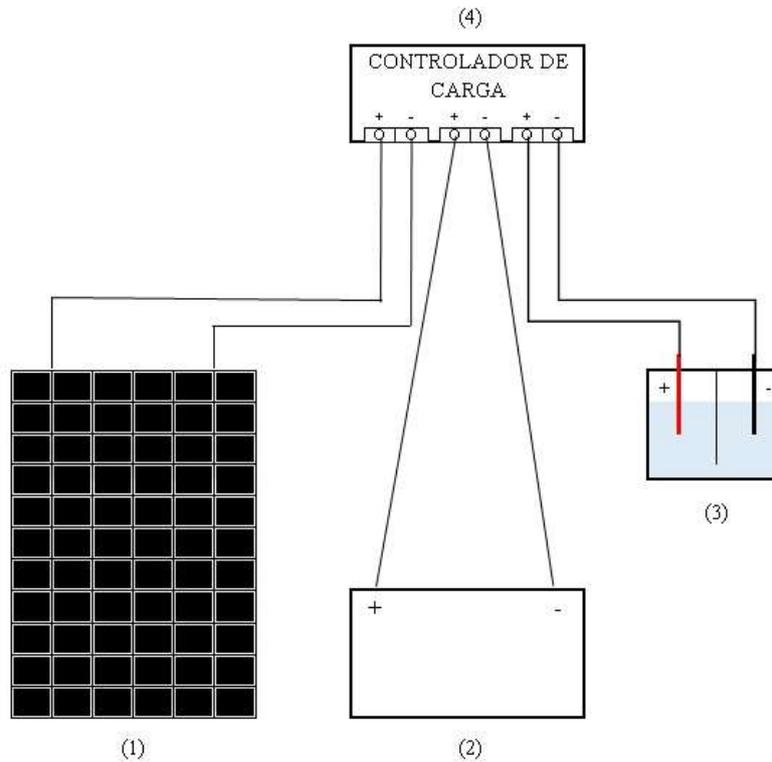


Figura 1 – Sistema para produção de oxigênio por energia solar

A conexão elétrica entre a placa fotovoltaica e o controlador de carga foi realizada por cabos de cobre flexíveis (6 mm² 450/750 V). O controlador de carga utilizado no sistema era do tipo MPPT (*Maximum Power Point Tracking*), marca EPEVER, modelo TRIRON 30 A (12/24V).

O controlador MPPT garante que a máxima potência que está sendo gerada seja efetivamente extraída dos módulos fotovoltaicos. Além disso, os controladores gerenciam a energia consumida pela carga para garantir que o processo de carga e descarga das baterias aconteça de forma eficiente e segura.

Foi utilizada uma bateria solar estacionária 165Ah /150 Ah, marca Heliar Freedom. A bateria funciona como um sistema de armazenamento de energia. Baterias do tipo estacionárias são projetadas para suportar maiores ciclos de descarga sendo adequadas para o uso em sistema solares fotovoltaicos.

A configuração do sistema fotovoltaico utilizado no projeto é denominada *off-grid*. Os sistemas fotovoltaicos *off-grid* são aqueles que não são conectados à rede de distribuição da concessionária de energia. Também conhecido como sistema autônomo ou isolado. Esse tipo de sistema tem como fonte de energia somente a radiação solar e permite alimentar cargas tanto em momento em que há geração, como em momentos em que não há radiação suficiente. Para isso, o excedente de energia gerada é armazenado em baterias, que têm a função de fornecer energia para a carga quando a geração fotovoltaica for insuficiente ou inexistente, mantendo a estabilidade no fornecimento de energia (VILLALVA, 2015).

A necessidade de utilizar este tipo de configuração neste trabalho foi devido à necessidade de manter a taxa de produção de gás em uma faixa constante. Sabe-se que a densidade de corrente é determinante para a produção de gás oxigênio e hidrogênio na eletrólise alcalina da água. Dessa forma, variações constantes na radiação, levariam a elevadas alterações na corrente e, conseqüentemente flutuações na vazão produzida. Com a utilização do sistema *off-grid*, permitiu-se a operação da eletrólise em uma faixa de corrente mais constante, uma vez que, em momentos em que a energia fornecida pela placa fotovoltaica não era suficiente para suprir a demanda da célula, o controlador de carga acionava a bateria solar para fornecer a energia necessária.

Com o objetivo de melhor aproveitar a potência disponível para realização da eletrólise alcalina da água e a baixa resistência elétrica apresentada pela célula eletrolítica, optou-se pela construção de mais células. O objetivo foi investigar a operação da eletrólise alcalina da água em série. A vantagem de se operar com células em série é que a produção de oxigênio gerada por cada célula é somada resultando em um fluxo de gás único e com vazão superior. Portanto, neste trabalho os arranjos foram realizados com 4 e 5 células conectadas em série, levando a uma produção de oxigênio de 350 e 175 mL/min, respectivamente.

Para a degradação do Dodecil Sulfato de Sódio por cavitação hidrodinâmica e injeção de oxigênio foi projetado o sistema da Figura 2. A configuração do reator de cavitação hidrodinâmica consiste: (1) um tanque de armazenamento com capacidade de 2,8 L, (2) uma bomba peristáltica (marca Thebe, potência nominal de 750 W, vazão máxima 3,2 m³/h), (3, 4) válvulas para controle manual da vazão, (5) válvula para coleta de amostras, (6) placa de orifício acomodada com flanges, (7) tubo Venturi para injeção de gás oxigênio, e (8) serpentinas concêntricas para manutenção da temperatura da solução do tanque.

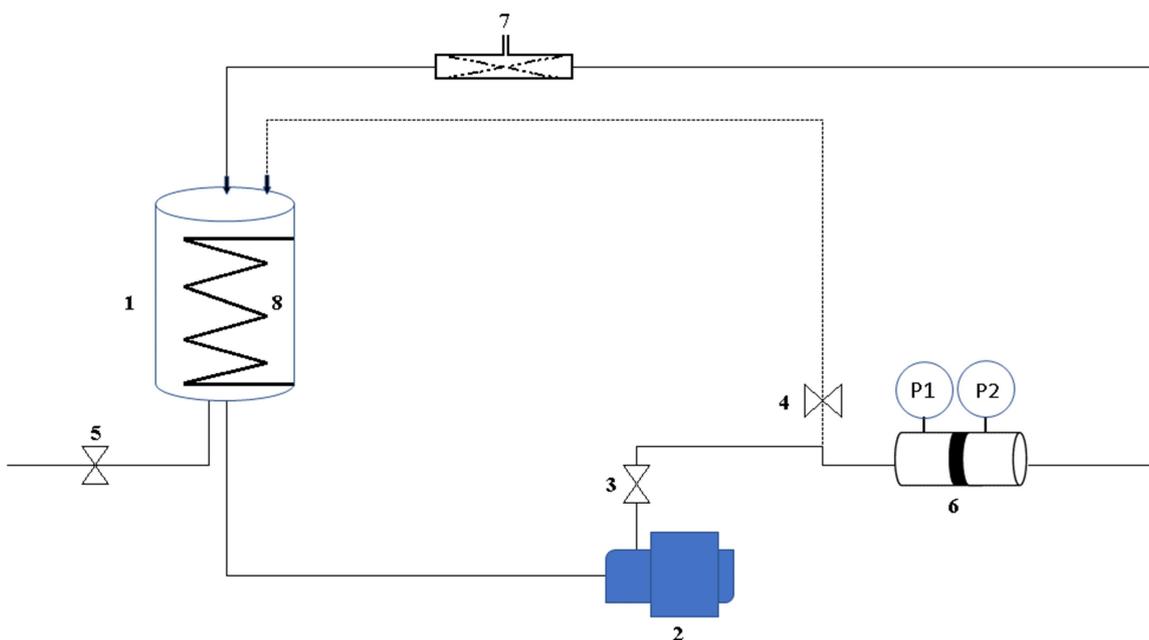


Figura 2 – Representação esquemática da unidade experimental para os testes de cavitação

A placa de orifício utilizada no sistema possuía uma abertura circunferencial de 2 mm, espessura de 6mm e diâmetro de 58 mm. As tubulações usadas no sistema foram de PVC e possuíam um diâmetro interno de 19 mm. O lado de sucção da bomba peristáltica foi conectado ao fundo do tanque de armazenamento. A descarga da bomba se ramificava na linha principal e na linha *bypass*. A linha de *bypass* estava equipada com a válvula para controlar manualmente a pressão através da linha principal. A linha principal continha o dispositivo de cavitação (placa de orifício) e o tubo Venturi para injeção de oxigênio (quando necessário).

Sensores de pressão (P1 e P2) foram posicionados antes e após a placa de orifício para verificar a pressão do fluido à montante e à jusante do dispositivo de cavitação. Os sensores foram conectados a um medidor de pressão (Marca Terroni®).

Duas serpentinas de cobre com diâmetro interno de 7,9 mm foram inseridas dentro do tanque de armazenamento. Nestes dispositivos, circulava-se água para resfriamento, oriunda de um banho de gelo, com o objetivo de manter a temperatura da solução em aproximadamente 23°C ± 3°C. Para a circulação da água, utilizou-se uma eletrobomba (Marca Emicol®, potência 34 W).

Para a realização dos experimentos com injeção de oxigênio, os dois sistemas construídos neste projeto foram acoplados. As células eletrolíticas foram conectadas em série e conectadas ao conjunto painel solar e bateria solar estacionária, através do controlador de carga. O oxigênio produzido por eletrólise solar foi injetado no sistema de cavitação hidrodinâmica através de um tubo Venturi. Este dispositivo permitiu a sucção do gás oxigênio, através da sua injeção diretamente na linha principal.

A tubulação de saída do reator de cavitação hidrodinâmica foi posicionada no fundo de tanque de armazenamento para permitir a circulação de gás oxigênio no processo. Um rotâmetro foi disposto no final da linha de oxigênio e foi utilizado para medir a vazão de gás succionado pelo tubo Venturi. Para obter as constantes cinéticas da reação de degradação do DSS, amostras foram coletadas em intervalos de 15 min durante o tratamento e submetidas a análises para determinação de concentração.

Dois vazões distintas de oxigênio foram adicionadas. Para isso, utilizou-se duas configurações de células eletrolíticas conectadas em série: o arranjo com 5 células conectadas em série, concentração de 7 mol/L de KOH, com produção de 175 mL/min de oxigênio e a configuração com a vazão máxima de oxigênio obtida, que se refere ao arranjo com 4 células em série e produção de 350 mL/min de gás.

RESULTADOS

Os gráficos de $\ln(C_0/C_t)$ pelo tempo para as diferentes vazões de oxigênio adicionadas são mostrados na Figura 3.

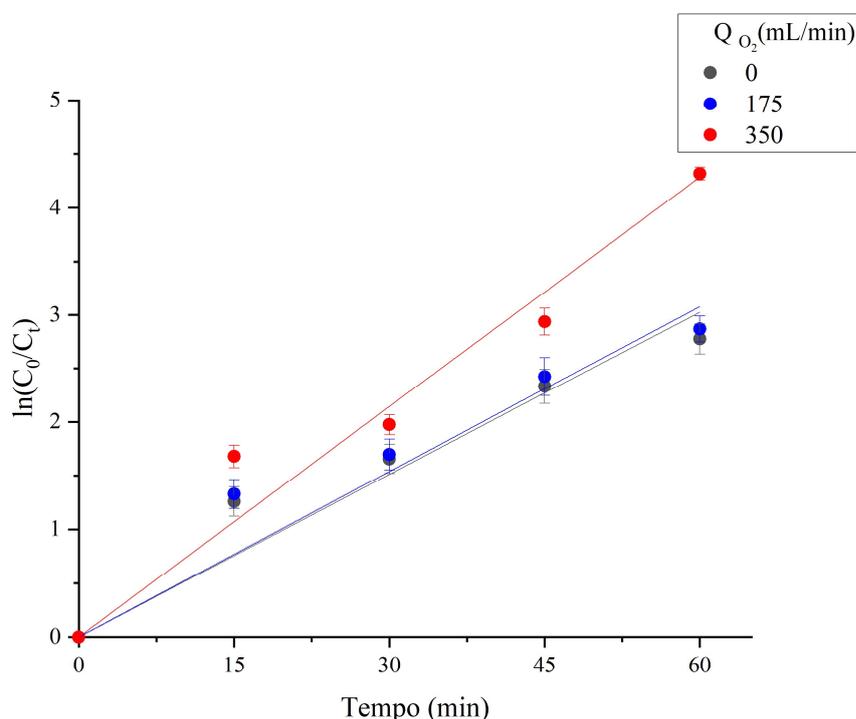


Figura 3 - Ajuste cinético de primeira ordem para a degradação de DSS para as diferentes vazões de oxigênio adicionadas ao sistema de cavitação hidrodinâmica

A constante da reação de degradação aumentou de $50,43 \cdot 10^{-3}$ para $71,45 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ com a injeção de 350 mL/min de oxigênio ao processo de cavitação hidrodinâmica, o que representa um aumento de 41,68%. Por outro lado, não foi obtido aumento significativo na constante da reação com a injeção de 175 mL/min de oxigênio ao processo, o que pode indicar que esta vazão de gás adicionada não é suficiente para aumentar a geração de radicais hidroxila em quantidade suficiente para promover o aumento na degradação do surfactante.

Na Figura 4, pode-se observar o efeito da adição de gás oxigênio na extensão da degradação do surfactante ao longo tempo.

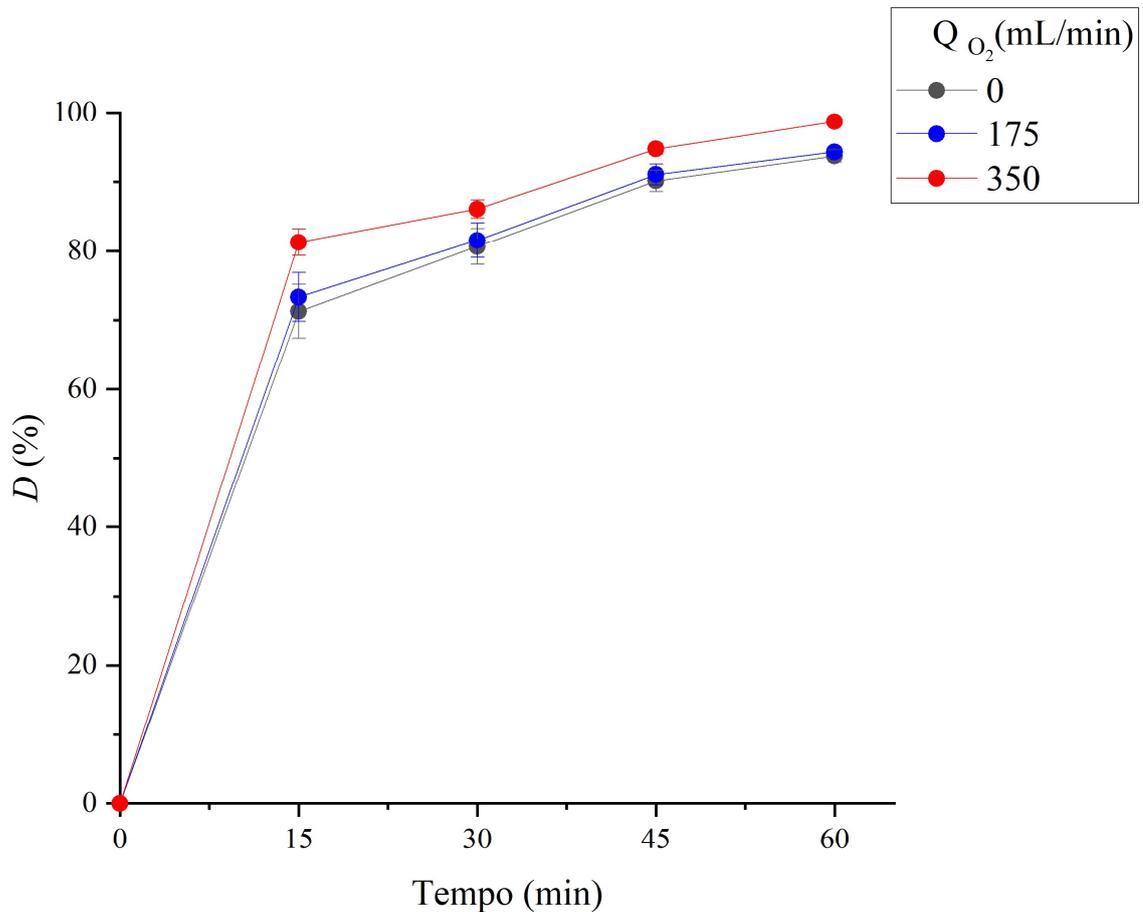
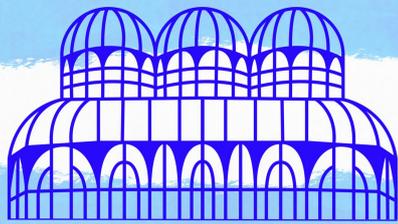


Figura 0 -Efeito da adição de O₂ na extensão da degradação

Pode-se observar que o aumento na constante da reação, atribuído a injeção de gás oxigênio ao processo, contribuiu para o aumento na porcentagem de degradação. No final de 60 min de tratamento com a adição de 350 mL/min de gás, a remoção de DSS com adição de oxigênio foi cerca de 5% maior, quando se compara a remoção obtida apenas com cavitação hidrodinâmica.

O aumento na constante cinética e, conseqüentemente, na degradação de surfactante era esperado. O oxigênio dissolvido ao reagir com a molécula de água sob condições de cavitação, é responsável pela geração de radicais hidroxila adicionais, conforme as Equações 1, 2, 4 e 5. Quanto maior a presença de radicais hidroxila no meio, maior a eficiência de degradação.





É importante observar que esse efeito foi observado, de forma significativa, apenas na maior vazão de gás oxigênio injetada. Esse resultado pressupõe a existência de uma quantidade mínima de oxigênio a ser adicionada para se obter o aumento na geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, na degradação do DSS

CONCLUSÃO

De uma forma geral, os resultados obtidos com adição de oxigênio foram considerados promissores. Obteve-se aumento na degradação do poluente, utilizando-se um oxidante produzido a partir de energia limpa, sustentável e com a utilização de materiais de baixo custo.

Vale ressaltar também que foram obtidas altas taxas de degradação para um contaminante que, em geral, apresenta dificuldades para ser tratado por processos convencionais.

Diante disso, com objetivo de aperfeiçoar o estudo desenvolvido, são apresentadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros: analisar a possibilidade de injeção de gás em outros pontos do sistema de cavitação hidrodinâmica, verificando o efeito desta alteração, dar aplicabilidade ao hidrogênio produzido durante o processo de eletrólise da água, como sua utilização em células combustíveis, tornando a unidade experimental projetada totalmente eficiente e otimizada e verificar de maneira preliminar o efeito do ozônio como um possível agente oxidante, haja vista a possibilidade de, no futuro, gerá-lo *in loco* a partir do oxigênio eletrolítico já produzido por eletrólise e do excedente de cargas elétricas advindas do painel fotovoltaico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JOSHI, S.; GOGATE, P. Intensification of industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation at operating capacity of 70 L. Ultrasonics Sonochemistry, v. 52, p. 375-381, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.016>>.
2. KIM, S.; PARK, C. Potential of ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of anionic surfactants in laundry wastewater for greywater reuse. Journal of Water Process Engineering, v.44, p. 1-8, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102373>>.
3. LAVORANTE, M.; FRANCO, J. Performance of stainless steel 316L electrodes with modified surface to be use in alkaline water electrolyzers. International Journal of Hydrogen Energy, v. 41, p. 9731-9737, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.096>>.
4. MIRBAHOUSH, S.; CHAIBAKHSH, N.; SHOEILI, Z. Highly efficient removal of surfactant from industrial effluents using flaxseed mucilage in coagulation/photo-Fenton oxidation process. Chemosphere, v. 231, p. 51-59, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.118>>.
5. MONDAL, B.; ADAK, A.; DATTA, P. Degradation of anionic surfactant in municipal wastewater by UV-H₂O₂: Process optimization using response surface methodology. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, v.375, p.237-243, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.030>>.
6. OLIVARES-RAMIREZ, J.; CAMPOS-CORNELIO, M.; GODINEZ, J.; BORJA-ARCO, E.; CASTELLANOS, R. Studies on the hydrogen evolution reaction on different stainless steels. International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 3170-3173, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.03.017>>.
7. PATIL, P.; BOTE, S.; GOGATE, P. Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. Ultrasonics Sonochemistry, v. 21, p. 1770 – 1777, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.024>>.



8. PATIL, P.; GOGATE, P.; BHAT, A.; GHOSH, P. Treatment of laundry wastewater containing residual surfactants using combined approaches based on ozone, catalyst and cavitation. Separation and Purification Technology, v. 239, p. 1 - 9, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116594>>.
9. RAJORIYA, S.; BARGOLE, S.; SAHARAN, V. Degradation of reactive blue 13 using hydrodynamic cavitation: Effect of geometrical parameters and different oxidizing additives. Ultrasonics Sonochemistry, v. 37, p.192-202, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.005>>.
10. RAJORIYA, S.; BARGOLE, S.; GEORGE, S.; SAHARAN, V. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. Journal of Hazardous Materials, v. 344, p.1109-1115, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.005>>.
11. SAHA, J.; Chakraborty, I.; Ghangrekar, M. A novel tin-chloride-zirconium oxide-kaolin composite coated carbon felt anode for electro-oxidation of surfactant from municipal wastewater. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, p. 1- 10, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104489>>.
12. VILLALVA, M. G. Energia Solar Fotovoltaica: Conceitos e Aplicações. 2ª Ed. Editora Érica, 2015. 224 p.
13. ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. Progress in Energy and Combustion Science, v.36, p. 307-326, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>>.
14. ZENG, K.; ZHANG, D. Evaluating the effect of surface modifications on Ni based electrodes for alkaline water electrolysis. Fuel, v.116, p. 692-698, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.070>>.