

**FÚLVIA JUNG BORGES**

**INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE ELETRODIÁLISE E  
DE DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA PARA O  
TRATAMENTO DE EFLUENTES SALINOS CONTENDO  
FENOL**

**São Paulo**

**2009**

**FÚLVIA JUNG BORGES**

**INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE ELETRODIÁLISE E  
DE DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA PARA O  
TRATAMENTO DE EFLUENTES SALINOS CONTENDO  
FENOL**

**Tese apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título  
de Doutor em Engenharia.**

**Área de Concentração:**

**Engenharia Química**

**Orientadores:**

**Prof. Roberto Guardani**

**Prof. Hélène Roux-de Balmann**

**São Paulo**

**2009**

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**São Paulo, de setembro de 2009.**

**Assinatura do autor \_\_\_\_\_**

**Assinatura do orientador \_\_\_\_\_**

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Borges, Fúlvia Jung**

**Integração dos processos de eletrodialise e de degradação fotoquímica para o tratamento de efluentes salinos contendo fenol / F.J. Borges. -- ed.rev. -- São Paulo, 2009.**

**139 p.**

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1. Integração (Processos) 2. Efluentes (Tratamento) 3. Oxidação (Processos) 4. Eletrodialise 5. Modelos matemáticos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.**

## AGRADECIMENTOS

Deixo expresso, de antemão, o meu sincero reconhecimento:

Ao meu mentor Prof. Dr. Roberto Guardani pela atenção, orientação e estímulo;

À Prof. Dra. Hélène Roux-de Balmann pela gentil acolhida e orientação;

Ao Prof. Dr. Galo Antonio Carrillo Le Roux pelas sugestões e apoio;

Aos colegas do Centro de Engenharia de Sistema Químicos – Laboratório de Simulação e Controle de Processos, em especial ao amigo Fernando Sassano, pela colaboração e apoio;

Aos colegas do *Laboratoire de Génie Chimique* de Toulouse, em especial a Elodie Singlande pelo apoio e a Ernesto Casademont pela assistência nos experimentos de eletrodialise;

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira pelas contribuições valiosas durante o projeto e qualificação;

Ao Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento, Prof. Dr. Xavier Joulia, e ao Prof. Dr. Cristiano Piacsek Borges pelo apoio;

Às amigas Dra. Rita Maria de Brito Alves e Dra. Elen Aquino Perpetuo;

Aos meus pais e familiares pelo estímulo;

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo suporte financeiro;

E a todos aqueles que me auxiliaram direta ou indiretamente.

“Sou do tamanho do que vejo”

Fernando Pessoa

## RESUMO

Os processos oxidativos podem ser utilizados no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos não-biodegradáveis. No entanto, a presença de sais dissolvidos pode inibir ou retardar o processo. Neste estudo, a dessalinização de efluentes por eletrodialise (ED) associada a um processo de oxidação avançada (foto-Fenton) foi aplicada a uma solução aquosa contendo NaCl e fenol.

O processo de ED foi avaliado em escala piloto. Um estudo experimental foi realizado no qual a influência das variáveis de processo na perda de fenol e remoção do cloreto de sódio foi investigada. Experimentos também foram realizados sem corrente elétrica para determinar a transferência de fenol devido à difusão. As variações de concentração de fenol e sal nos compartimentos do sistema de ED foram medidas com o tempo utilizando-se procedimentos pertinentes e um planejamento experimental para determinar os parâmetros característicos globais. Uma abordagem fenomenológica foi utilizada para relacionar os fluxos de fenol, sal e água com as forças motrizes (concentração e gradiente de potencial elétrico). Nas condições de ED estudadas duas contribuições ao transporte do fenol se destacaram: difusão e convecção, sendo a última devido ao fluxo de água relacionado com eletroosmose pela migração do sal. Os parâmetros estimados das equações de transporte possuem bom ajuste com os resultados experimentais na faixa de condições investigadas.

O processo foto-Fenton foi estudado em um reator de batelada em escala de laboratório. Os resultados confirmam o efeito negativo da concentração de sal na eficiência de remoção de fenol por oxidação. Este efeito não foi considerado linear em relação à concentração de sal e taxa de degradação. Devido à complexidade das reações do sistema, um modelo baseado em redes neurais artificiais foi desenvolvido para ajustar os dados experimentais no equacionamento da taxa de reação em função das variáveis de entrada. O modelo descreve a evolução da concentração do poluente, fenol, pela taxa de reação, durante o tempo de irradiação para diferentes condições operacionais.

O modelo matemático das etapas de ED e de foto-oxidação foi utilizado para avaliar a sensibilidade do processo em relação às variáveis consideradas. Um modelo

dinâmico foi desenvolvido para o processo de ED e um modelo contínuo, utilizando uma aproximação de um reator “Plug Flow”, para o processo oxidativo. Finalmente, simulações híbridas dos processos puderam validar diferentes cenários do sistema integrado e poderão ser utilizadas para futuros trabalhos de otimização do sistema.

Palavras-chaves: Integração (processos). Efluentes (Tratamento). Oxidação (Processo). Eletrodiálise. Modelos Matemáticos.

## ABSTRACT

Chemical oxidation processes can be used to treat industrial wastewater containing non-biodegradable organic compounds. However, the presence of dissolved salts may inhibit or retard the treatment process. In this work, a coupled process is studied including a desalination step by electrodialysis (ED) associated with an advanced oxidation process (photo-Fenton) with a synthetic wastewater containing NaCl and phenol.

The experimental study concerning ED was carried out using a pilot plant. The influence of process variables, like the initial water composition and the electrical current intensity, on the demineralization factor was investigated. Experiments were also performed without electrical current application, in order to determine the unfavorable phenol transfer through the membranes due to diffusion. The phenol and salt concentration variations in the ED compartments were measured over time, using dedicated procedures and an experimental design to determine the global characteristic parameters. A phenomenological approach was used to relate the phenol, salt and water fluxes with the driving force (concentration and electric potential gradients). Under normal ED conditions, two contributions were pointed out for the phenol transport, i.e. diffusion and convection, this latter coming from the water flux due to electroosmosis related to the migration of salts. The fitting of the parameters of the transport equations resulted in good agreement with the experimental results over the range of conditions investigated.

Photo-Fenton oxidation process was studied in a laboratory batch reactor. As expected, the results confirm the negative effect of the salt concentration on the phenol removal efficiency by oxidation. This effect was not found to be linear concerning salt concentration and degradation rate. Due to the complexity of these reaction systems, a model based on artificial neural networks has been developed to fit the experimental data. This model describes the evolution of the pollutant concentration i.e. phenol, by means of a reaction rate, during irradiation time under various operating conditions.



The mathematical model comprising the ED and photo-oxidation steps were used to evaluate the process sensitivity in relation to the process variables considered. A dynamic model was developed to ED and a continuous model, using a plug flow reactor approach, to the oxidation process. Finally, the hybrid resulting simulation could validate different scenarios of the integrated system and can be used for further optimization.

Keywords: Integration (Process). Wastewater (Treatment). Oxidation (Process). Electrolysis. Mathematical Models.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE NOTAÇÕES E SÍMBOLOS

Capítulo 1: INTRODUÇÃO .....	1
Capítulo 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
<b>2.1. Eletrodialise .....</b>	<b>8</b>
<b>2.1.1. Membranas trocadoras de íons.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1.2. Descrição do sistema .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1.3. Mecanismos de transporte.....</b>	<b>11</b>
<b>2.1.4. Transferência de solutos e solução .....</b>	<b>17</b>
<b>2.2. Processos oxidativos avançados .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.1. Fotólise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> .....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.2. Reações Fenton e foto-Fenton .....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.3. Fotocatálise com TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.4. Processos oxidativos em meio salino.....</b>	<b>27</b>
Capítulo 3: MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
<b>3.1. Eletrodialise .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1.1. Reagentes .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1.2. Célula de difusão .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1.3. Piloto de eletrodialise .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2. POA .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.1. Reagentes .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.2. Equipamento.....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.3. Procedimento experimental .....</b>	<b>40</b>
<b>3.2.4. Planejamento experimental.....</b>	<b>41</b>
<b>3.3. Redes Neurais .....</b>	<b>43</b>
Capítulo 4: RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO .....	47
<b>4.1. Eletrodialise .....</b>	<b>49</b>

## Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

