

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Cinza de Termelétrica aplicada na degradação de fenol via Fenton heterogêneo

AUTORES:

Luana Rabelo Hollanda¹, Joyce Azevedo Bezerra de Souza¹, Flávio Sousa Pinto¹, Edson Luiz Foletto², Osvaldo Chiavone-Filho¹

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte

²Universidade Federal de Santa Maria

CINZA DE TERMELÉTRICA APLICADA NA DEGRADAÇÃO DE FENOL VIA FENTON HETEROGÊNEO

Resumo

A água produzida de petróleo consiste em uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos. Para que seja descartado em corpos hídricos, é primordial que este efluente seja tratado de forma adequada, pois muitos destes componentes são persistentes e de difícil remoção com a aplicação de técnicas de tratamento convencionais. Dentre estes compostos, pode-se destacar o fenol, que é uma substância aromática de elevada toxicidade e baixa biodegradabilidade. Diversas técnicas alternativas têm sido propostas para a degradação de tais substâncias. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se destacado como tecnologias promissoras para a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes. Os POA consistem na utilização de agentes oxidantes, que, ao serem ativados, produzem radicais livres com alto potencial de oxidação, capazes de reagir com diferentes contaminantes. A denominada reação de Fenton consiste na utilização de íons de ferro para ativação do peróxido de hidrogênio em meio ácido. Diversas fontes de ferro têm sido investigadas com este propósito. Devido à presença de óxido de ferro em sua composição, cinzas pesadas provenientes de usinas termelétricas têm sido empregadas como catalisadores na reação de Fenton. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a degradação do fenol em solução aquosa através da aplicação do resíduo de cinzas de termelétrica como catalisador para a ativação de peróxido de hidrogênio. A cinza foi caracterizada por DRX e MEV-EDS. Foram realizados experimentos de degradação com uma concentração fixa de H_2O_2 (10 mM) em diferentes valores de pH (3, 5 e 10) e com concentração de cinzas variando de 0,25 a 2,0 g/L. Com as análises de DRX E MEV-EDS, foi possível evidenciar a presença de ferro na amostra. Para as reações em pH 5 e 10, não houve degradação do contaminante, como esperado. Nos testes em pH 3, obteve-se uma remoção de 100% de fenol após 60 minutos de reação quando as maiores concentrações de cinza testadas foram utilizadas (1,0; 1,5 e 2,0 g/L). Além disso, foi observada uma remoção de carbono orgânico total (COT) de 50% para a reação contendo 2,0 g/L de catalisador. Assim, foi possível constatar que as cinzas pesadas utilizadas, que são resíduos produzidos em grande quantidade nas usinas termelétricas, apresentam potencial para utilização como catalisador na reação de Fenton.

Palavras-chave: cinza pesada, fenol, degradação, Fenton.

Abstract

Oilfield produced water consists of a mixture of organic and inorganic compounds. In order to be discharged in water bodies, it is essential that this effluent is treated properly, as many of these components are persistent and difficult to remove with the application of conventional treatment techniques. Among these compounds, phenol can be highlighted, which is an aromatic substance with high toxicity and low biodegradability. Several alternative techniques have been proposed for the degradation of such substances. Advanced Oxidative Processes (AOP) have emerged as promising technologies for the degradation of recalcitrant organic compounds. AOPs consist of the use of oxidizing agents, which, when activated, produce free radicals with high oxidation potential, capable of reacting with different contaminants. The so-called Fenton reaction consists of the use of iron ions to activate hydrogen peroxide in an acidic medium. Several sources of iron have been investigated for this purpose. Due to the presence of iron oxide in its composition, bottom ashes from thermoelectric plants have been used as catalysts in Fenton reaction. In this context, this work aims to evaluate the degradation of phenol

in aqueous solution by means of the application of thermoelectric ash residue as a catalyst for the activation of hydrogen peroxide. The ash was characterized by XRD and SEM-EDS. Degradation experiments were carried out with a fixed concentration of H_2O_2 (10 mM) at different pH values (3, 5 and 10) and with ash concentration ranging from 0.25 to 2.0 g/L. With the XRD and SEM-EDS analyses, it was possible to evidence the presence of iron in the sample. For reactions at pH 5 and 10, there was no degradation of the contaminant, as expected. In the tests at pH 3, 100% of phenol was removed after 60 minutes of reaction when the highest concentrations of ash tested were used (1.0, 1.5 and 2.0 g/L). In addition, a total organic carbon (TOC) removal of 50% was observed for the reaction containing 2.0 g/L of catalyst. Thus, it was possible to verify that the bottom ash used, which are residues produced in large quantities in thermoelectric plants, have potential for use as a catalyst in the Fenton reaction.

Keywords: bottom ash, phenol, degradation, Fenton.

Introdução

Durante as atividades de exploração das jazidas de petróleo e gás, ocorre a geração de um efluente aquoso, denominado de água produzida, que consiste na maior corrente de resíduos obtida na indústria petrolífera (RANCK *et al.*, 2005). A água produzida é um efluente bastante complexo, que possui em sua composição sais, óleo dissolvido e disperso, metais, microrganismos, gases dissolvidos e produtos químicos utilizados nas etapas de exploração e produção (IGUNNU; CHEN, 2014).

Dentre os compostos presentes na água produzida, pode-se destacar o fenol, composto aromático de baixa biodegradabilidade e elevada toxicidade, tendo sido classificado como poluente prioritário pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (BORUAH *et al.*, 2017). Diante deste cenário, é de extrema importância que a água produzida seja adequadamente tratada antes de ser descartada nos corpos hídricos.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm recebido destaque como técnicas promissoras para a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, como o fenol. Os POA se baseiam na geração de radicais livres, capazes de reagir de forma rápida com diversos tipos de substâncias (OPPENLÄNDER, 2003; MÉNDEZ-DÍAZ *et al.*, 2010). Dessa forma, os contaminantes são transformados, parcial ou totalmente, em moléculas mais simples, como dióxido de carbono, água e substâncias menos tóxicas.

A reação de Fenton é um tipo de POA em que se utiliza íons Fe^{2+} para produzir radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) a partir do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio ácido. No processo Fenton homogêneo, sais de ferro são utilizados como catalisadores, o que é vantajoso pelo fato de os íons Fe^{2+} estarem prontamente disponíveis no meio reacional (POURAN; RAMAN; DAUD, 2014). No entanto, este sistema apresenta como desvantagem a dificuldade de reciclar o catalisador e a formação de uma lama ferrosa ao final da reação (FAHEEM *et al.*, 2018). Para solucionar estas limitações, a utilização de catalisadores heterogêneos tem sido proposta.

Neste sentido, cinzas pesadas provenientes da queima de carvão em usinas termelétricas, por apresentarem óxido de ferro em sua composição, têm sido investigadas como catalisadores alternativos no processo Fenton (DRUMM *et al.*, 2019). Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a

degradação do fenol em solução aquosa através da utilização de cinzas pesadas como catalisador para a ativação de H_2O_2 .

Metodologia

A cinza pesada foi fornecida por uma usina termelétrica localizada na cidade de Candiota (Rio Grande do Sul). Antes de ser aplicada nas reações de degradação, a cinza foi submetida a um procedimento de secagem a 100 °C, trituração em moinho de bolas e peneirada (60 mesh). As fases do material foram determinadas por difração de Raios X em difratômetro Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$). A morfologia das partículas e o mapeamento dos elementos foram realizadas através da microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio eletrônico de varredura Zeiss Auriga 40 acoplado à espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV-EDS).

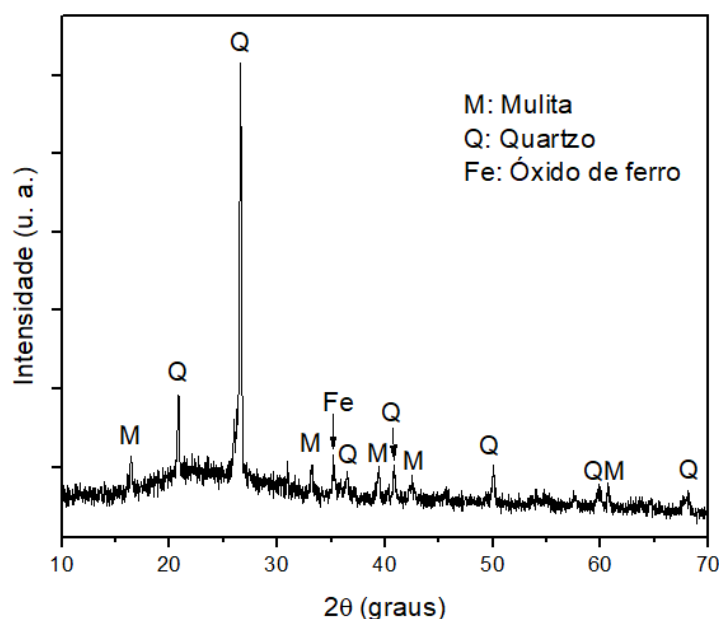
Para todos os experimentos de degradação, uma solução de fenol com concentração inicial de 50 mg/L foi utilizada. O pH da solução inicial foi ajustado com ácido sulfúrico (0,5 M) e, em seguida, adicionou-se a quantidade necessária de cinzas. A reação foi iniciada após a adição de 10 mM de H_2O_2 . O meio foi mantido sob agitação magnética durante todo o tempo reacional. Utilizou-se um volume de 50 mL de solução. Para os testes em que se variou o pH (3, 5 e 10), utilizou-se 1 g/L de cinzas. Para os ensaios com diferentes massas de cinza (0,25; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g/L), o pH da solução inicial foi ajustado para 3. Em intervalos de tempo pré-determinados, amostras de 2 mL foram coletadas, separadas das partículas utilizando filtro de seringa PTFE 0,45 μm e adicionadas a um vial contendo metanol (10% v/v), com o objetivo de parar a reação. Os experimentos foram realizados em duplicatas, e os desvios relativos estão representados por meio de barras de erro nos gráficos.

Para monitorar a concentração de fenol ao longo do tempo, as amostras coletadas foram analisadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência da marca Shimadzu equipado com uma coluna C18 (Shimadzu, 250 mm $\times$ 4,6 mm; 5 μm) e detector Diode Array (HPLC-DAD). A fase móvel consistiu em uma mistura de 30% de água e 70% de metanol, a uma vazão de 1 mL/min. A temperatura da coluna foi mantida em 40°C, com volume de injeção de 15 μL . O comprimento de onda analisado foi 270 nm. Nas condições utilizadas, o tempo de retenção do fenol é de aproximadamente 4 minutos. Para medir o carbono orgânico, utilizou-se um analisador de carbono orgânico total da marca Analytik Jena, modelo Multi N/C 3100.

Resultados e Discussão

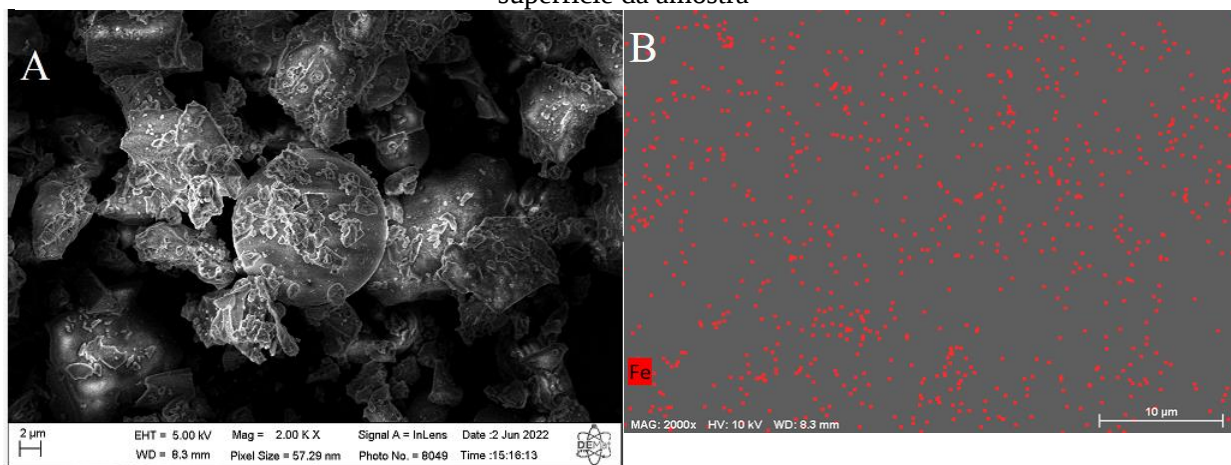
A Figura 1 mostra o espectro de difração de raios X da cinza pesada. Pode-se verificar que as principais fases presentes na amostra correspondem a quartzo (JCPDS 46-1045), mulita (JCPDS 79-1276) e óxido de ferro, possivelmente hematita e/ou magnetita (RAMÍREZ-FRANCO; GALEANO; VICENTE, 2019). O quartzo (SiO_2) apresenta picos característicos situados em 20,84°, 26,63°, 36,47°, 39,41°, 50,07°, 59,87° e 67,95°. Os picos referentes à mulita são: 17,39°, 33,19°, 40,85°, 42,39° e 60,70°. Já o pico localizado em 35,25° corresponde ao óxido de ferro.

Figura 1 - Difratoograma da cinza pesada de termelétrica



As imagens obtidas por MEV podem ser vistas na Figura 2. Através delas, foi possível constatar que as cinzas possuem morfologia irregular e partículas de diferentes tamanhos (Figura 2A). O mapeamento do ferro (Figura 2B) mostra que este elemento se encontra distribuído de maneira relativamente uniforme na superfície do material.

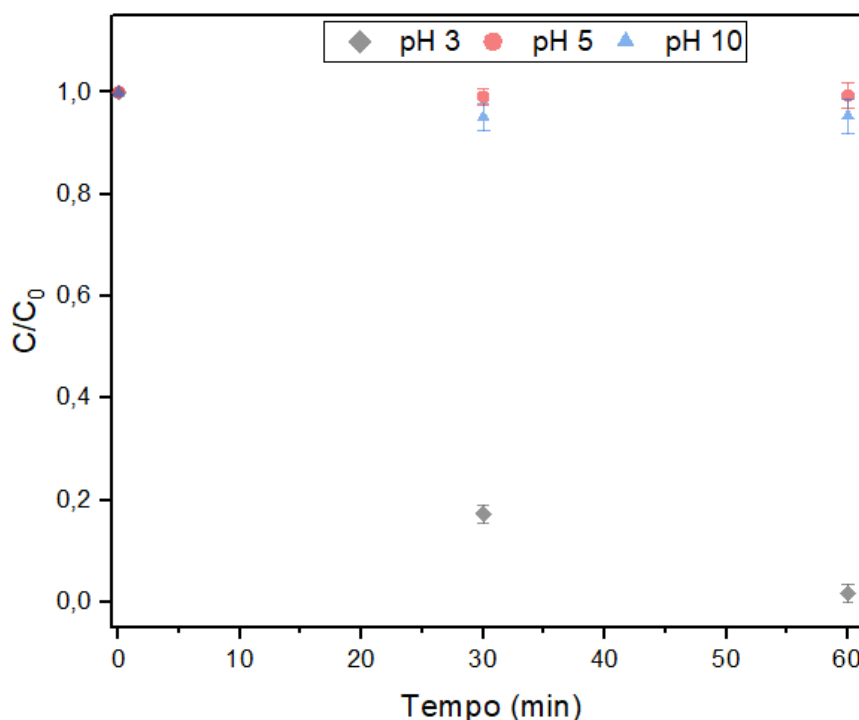
Figura 2 – (A) Imagem da cinza de termelétrica obtida por MEV e (B) distribuição do ferro presente na superfície da amostra



O efeito do pH na degradação do fenol utilizando H_2O_2 e cinzas pode ser visto na Figura 3. Como pode ser observado, não houve degradação do contaminante quando o pH da solução inicial foi ajustado para 5 ou 10. Este comportamento já era esperado, pois, como já constatado por diversos autores, a reação de Fenton é altamente influenciada pelo pH do meio reacional (JIANG et al., 2010;

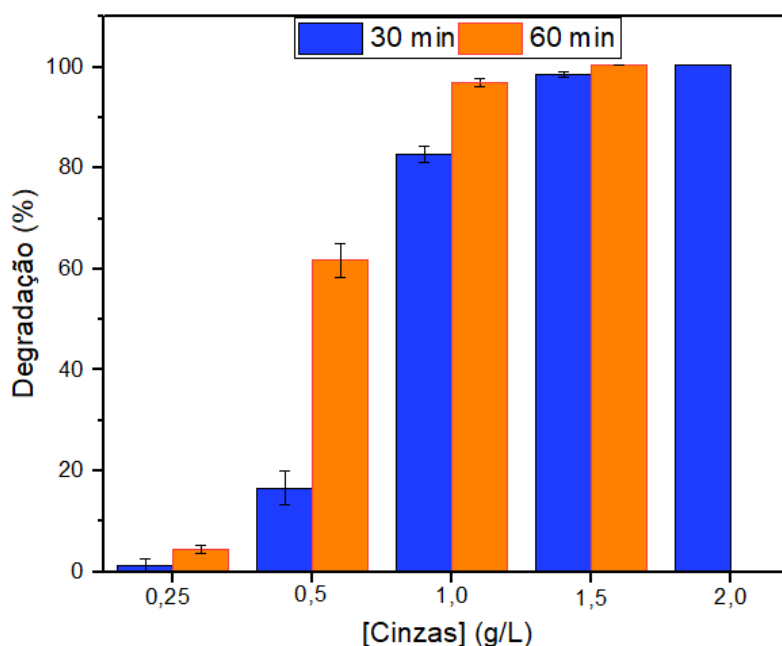
ZHANG et al., 2012). Em meio básico, H_2O_2 tende a se decompor em H_2O e O_2 , diminuindo a produção de radicais hidroxila e, conseqüentemente, afetando o desempenho da reação (XU et al., 2019).

Figura 3 - Degradação de fenol utilizando H_2O_2 (10 mM) e cinzas (1,0 g/L) em diferentes valores de pH.



A eficiência de degradação do fenol avaliada com diferentes massas de cinza e 10 mM de H_2O_2 em pH 3 pode ser vista na Figura 4.

Figura 4 - Degradação de fenol com H_2O_2 (10 mM) com diferentes concentrações de cinzas em pH 3



A partir dos resultados da Figura 4, é possível constatar que, à medida que se aumenta a concentração de cinzas, maior é a eficiência de degradação de fenol, pois, quanto maior a massa de catalisador, mais sítios ativos estão disponíveis para a decomposição do oxidante. Consequentemente, mais radicais hidroxila são formados e maior é a eficiência da reação. Quando se utilizou 1 g/L de cinza, todo o fenol presente no meio foi removido. Para as concentrações de 1,5 e 2,0 g/L, a reação foi ainda mais rápida, com quase 100% de degradação do contaminante após 30 minutos de reação.

Para o experimento realizado com 10 mM de H_2O_2 , 2,0 g/L de cinzas e pH = 3, a amostra retirada após uma hora de reação também teve o seu carbono orgânico total medido. Foi obtida uma remoção de 50,08% no COT, evidenciando que o tratamento empregado foi capaz de remover parcialmente o carbono orgânico da solução inicial.

Conclusões

Neste trabalho, cinza de termelétrica foi empregada como catalisador alternativo na reação de Fenton para a degradação de fenol. Pelas análises de DRX, foi possível verificar as fases presentes na amostra (quartzo, mulita e óxido de ferro). O mapeamento realizado por MEV-EDS também confirmou a presença de ferro no material. Foram obtidas excelentes eficiências de degradação do contaminante em pH ácido, 10 mM de H_2O_2 e quando as maiores concentrações de cinza testadas foram utilizadas (1,0, 1,5 e 2,0 g/L). A partir dos experimentos realizados, foi possível constatar que a cinza pesada aplicada se apresenta como um material promissor para aplicação no processo Fenton.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à CAPES e ao PRH-ANP 44.1 pelo apoio financeiro, ao Instituto de Química da UFRN pelas análises de cromatografia e ao LABPEMOL (UFRN) pela análise de DRX.

Referências Bibliográficas

- BORUAH, P. K. *et al.* Ammonia-modified graphene sheets decorated with magnetic Fe_3O_4 nanoparticles for the photocatalytic and photo-Fenton degradation of phenolic compounds under sunlight irradiation. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 325, p. 90-100, 2017.
- DRUMM, F. C. *et al.* Applicability of Coal Bottom Ash from Thermoelectric Power Plant as an Alternative Heterogeneous Catalyst in Photo-Fenton Reaction. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 12, 2019.
- FAHEEM, M. *et al.* Synthesis of Cu_2O – CuFe_2O_4 microparticles from Fenton sludge and its application in the Fenton process: the key role of Cu_2O in the catalytic degradation of phenol. **RSC Advances**, v. 8, n. 11, p. 5740-5748, 2018.

IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. Produced water treatment technologies. **International Journal of Low-carbon Technologies**, v. 9, n. 3, p. 157-177, 2014.

JIANG, C. *et al.* A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 174, p. 813-817, 2010.

MÉNDEZ-DÍAZ, J. *et al.* Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 300-306, 2010.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts**. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.

POURAN, S.; RAMAN, A. A.; DAUD, W. M. A. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24–35, 2014.

RAMÍREZ-FRANCO, J. H.; GALEANO, L. A.; VICENTE, M. A. Fly ash as photo-Fenton catalyst for the degradation of amoxicillin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, 2019.

RANCK, J. M. *et al.* BTEX removal from produced water using surfactant-modified zeolite. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131, n. 3, p. 434–442, 2005.

XU, X. *et al.* Comparative study of Bisphenol A degradation via heterogeneously catalyzed H₂O₂ and persulfate: reactivity, products, stability and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 369, p. 470-479, 2019.

ZHANG, A. *et al.* Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using acid-activated fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 201-202, p. 68-73, 2012.