

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Construção de Reatores Solar e de Bancada para Tratamento da Matéria Orgânica Proveniente de Derivados do Petróleo através de Processos Oxidativos Avançados

AUTORES:

Suelen Saraiva de Sá, Glaice Oliveira Araujo, Andréa Francisca Fernandes Barbosa, Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado, Jardel Dantas da Cunha

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal Rural do Semi-Árido - UFERSA

CONSTRUÇÃO DE REATORES SOLAR E DE BANCADA PARA TRATAMENTO DA MATÉRIA ORGÂNICA PROVENIENTE DE DERIVADOS DO PETRÓLEO ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Resumo

O petróleo continua sendo a principal fonte de energia. Seus derivados são empregados em diversos setores e dão forma à infinitos objetos. Ele se caracteriza por ser matéria-prima e/ou constituinte de diversos produtos como plásticos, calçados e cosméticos. Sua composição é complexa, sendo um aglomerado de diversas substâncias orgânicas, com predominância de hidrocarbonetos, ofensivas ao meio ambiente e que geralmente não são eliminadas pelos atuais sistemas de tratamento.

A fim de suprir as necessidades da indústria em busca de métodos de tratamentos eficazes, têm-se pesquisado para que meios alternativos sejam viáveis para garantir um processo mais limpo, com menor quantidade de resíduos e/ou menos tóxicos. Os processos de oxidação avançada, reúne métodos com o objetivo de degradar compostos tóxicos e ofensivos ao meio ambiente, transformando-os em substâncias menos agressivas de fácil descarte e no melhor dos casos, a não geração de resíduos. Surgem como uma alternativa de tratamento e/ou auxílio para os atuais sistemas de tratamento de efluente. Os processos oxidação avançada são processos que geram os radicais hidroxil capazes de oxidar facilmente a matéria orgânica. Neste trabalho, serão estudados a eficiência com base nos processos fotocatalíticos homogêneos, envolvendo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (Foto – Fenton), também fotocatalise heterogênea com $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. A partir dos dados obtidos na pesquisa, os resultados são bastantes positivos. Estima-se que pela alta incidência solar na região de Mossoró, estes resultados sejam tão bons ou até mesmo superiores aos obtidos na bibliografia utilizada.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados, materia orgânica, reatores, foto fenton.

Abstract

Oil remains the main source of energy. Its derivatives are used in different sectors and give shape to infinite objects. It is characterized by being raw material and/or constituent of several products such as plastics, footwear and cosmetics. Its composition is complex, being an agglomerate of several organic substances, with a predominance of hydrocarbons, offensive to the environment and which are generally not eliminated by current treatment systems. In order to meet the needs of the industry in search of effective treatment methods, it has been researched so that alternative means are viable to guarantee a cleaner process, with less waste and/or less toxic. Advanced oxidation processes bring together methods with the objective of degrading toxic and environmentally harmful compounds, transforming them into less aggressive substances that are easy to dispose of and, in the best of cases, the non-generation of waste. They appear as an alternative treatment and/or aid to current effluent treatment systems. Advanced oxidation processes are processes that generate hydroxyl radicals capable of easily oxidizing organic matter. In this work, the efficiency will be studied based on homogeneous photocatalytic processes, involving $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (Photo – Fenton), also heterogeneous photocatalysis with $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. From the data obtained in the survey, the results are quite positive. It is estimated that due to the high solar incidence in the Mossoró region, these results are as good or even superior to those obtained in the bibliography used.

Introdução

O petróleo continua sendo a principal fonte de energia. Seus derivados são empregados em diversos setores e dão forma à infinitos objetos. Ele se caracteriza por ser matéria-prima e/ou constituinte de diversos produtos como plásticos, calçados e cosméticos. Apresenta também grande potencial energético, já que grande parte da produção de energia global é baseada nesse combustível. (MARTINS, SILVA e AZEVEDO et al, 2015). Sua composição é complexa, sendo um aglomerado de diversas substâncias orgânicas, com predominância de hidrocarbonetos, ofensivas ao meio ambiente e que geralmente não são eliminadas pelos atuais sistemas de tratamento.

Um líquido viscoso, em geral de coloração escura, que ocorre naturalmente, cuja composição química varia de lugar para lugar. Em geral, contém compostos de enxofre, oxigênio, nitrogênio, metais e outros elementos. É formado por uma mistura de diferentes hidrocarbonetos com diferentes pontos de ebulição, sendo matéria-prima de grande importância para a economia. (MILLIOLI, 2008, p. 29 in MARTINS, SILVA e AZEVEDO et al, 2015)

Segundo Duarte, Xavier, Souza, Miranda e Machado (2005), os contaminantes presentes nos derivados de petróleo são espécies bastante estáveis, resistentes à biodegradação e, ao mesmo tempo, extremamente solúveis em água, o que lhes permite, além da contaminação das águas da superfície, penetrar no solo, pondo em risco os lençóis freáticos.

Os atuais processos de tratamento de efluentes, se mostram ineficazes na medida em que não conseguem degradar a matéria orgânica presente e nem mesmo converter em substâncias menos agressivas ao meio ambiente, ou seja, gera uma aculação de resíduos.

A utilização de processos convencionais de tratamento de efluentes industriais (processos biológicos e físico-químicos) tem-se mostrado inviável. Além de demandarem longo tempo e grande área para que o efluente atinja aos padrões de lançamento, eles geralmente não provocam a degradação dos contaminantes, mas apenas a transferência de fase dos mesmos (Castro, Marcelino, Starling, Amorim e Leão, 2014).

A fim de suprir as necessidades da indústria em busca de métodos de tratamentos eficazes, têm-se pesquisado para que meios alternativos sejam viáveis a fim de garantir um processo mais limpo, com menor quantidade de resíduos e/ou menos tóxicos. Nesse contexto, o presente trabalho mostra o estudo dessa alternativa de tratamento, cujo objetivo principal é a degradação da matéria orgânica por meio da utilização dos reatores. O de bancada será feito de madeira e contará com uma lâmpada UV de 80 W e um painel solar móvel, já o reator solar, será do tipo CPC (Concentrador Parabólico Composto) com uma superfície refletora de espelho para aumentar a radiação e tubos de borossilicato por onde o fluido a ser tratado estará em movimento.

Os processos de oxidação avançada, reúne métodos com o objetivo de degradar compostos tóxicos e ofensivos ao meio ambiente, transformando-os em substâncias menos agressivas de fácil descarte e no melhor dos casos, a não geração de resíduos. Surgem como uma alternativa de tratamento e/ou auxílio para os atuais sistemas de tratamento de efluente.

Nas últimas décadas os Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais, por se tratar de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais. (Araújo, Antonelli e Gaydeczka, 2016).

Os processos oxidação avançada são processos que geram os radicais hidroxil capazes de oxidar facilmente a matéria orgânica. Neste trabalho, serão estudados a eficiência com base nos processos fotocatalíticos homogêneos, envolvendo H_2O_2/UV e $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (Foto – Fenton), também fotocatalise heterogênea com $TiO_2/H_2O_2/UV$.

Metodologia

Sabe-se que o petróleo e seus derivados possuem composição bastante ofensiva ao meio ambiente e são de difícil tratamento. Atualmente, técnicas mais avançadas vêm sendo pesquisadas para sanar este problema, sendo os POA's uma dessas alternativas.

Segundo Michel e colaboradores (2012), os processos fotocatalíticos têm sido indicados devido a obtenção de resultados positivos na degradação da matéria orgânica presente nos efluentes industriais. A fotocatalise solar não só proporciona uma economia de insumos por utilizar uma energia limpa e abundante, mas pode possibilitar, também, a eliminação de compostos tóxicos e/ou recalcitrantes e a desinfecção por microrganismos. Tanto os processos de fotocatalise como os processos oxidativos avançados solares podem ser economicamente viabilizados se combinados com os processos de tratamento de efluentes e águas já existentes, possibilitando sua utilização por pequenas empresas. (Castro et al., 2014).

Reatores

Os reatores são um solar do tipo CPC pois, segundo Castro e colaboradores (2014), a captação de incidência solar é maior, devido conseguir receber a radiação de forma direta e difusa. O segundo reator será de bancada, como forma de auxiliar no tratamento, possuindo ainda um painel solar para fins econômicos durante o processo. O reator solar possuirá tubos de borosilicato em formato de serpentina por onde o fluido estará em movimento, superfície refletora para melhor aproveitamento dos raios UV e dois tanques de armazenamento. Já o de bancada, funcionará de forma parecida, contando somente com lâmpada UVC de 80 W.

O estudo em relação aos reatores é fundamental, pois a partir de sua viabilidade, será possível realizar a construção e dar início a testes. Como forma de aproveitar os efeitos fotocatalíticos, tem-se desenvolvido reatores solares capazes de ajudar na aceleração da degradação destes contaminantes. Será feito o estudo sobre o reator do tipo Concentrador Parabólico Composto (CPC), considerado promissor por Castro e colaboradores (2014).

Segundo Malato et al. (2009) citado por Castro e colaboradores (2014), os reatores solares podem ser do tipo Coletor Não Concentrador (CNC), Coletor Concentrador Parabólico (CCP), e Coletor Parabólico Composto (CPC). As vantagens dos reatores coletores parabólicos compostos são as mesmas do CNC e CCP e eles não apresentam nenhuma desvantagem significativa. Logo, os CPCs apresentam-se como a melhor opção para processos de fotocatalise solar.

Para a análise da geometria do concentrador secundário foram utilizados resultados prévios de um estudo realizado por Muller (2016), que estabeleceu os parâmetros geométricos do campo de espelhos (número, largura e comprimento dos espelhos, bem como o espaçamento entre eles), a altura do receptor e abertura do concentrador secundário, além dos dados de potência que chegam no receptor ao longo do período de um ano. Scalco (2016).

Em Scalco (2016), com estes dados foi realizado o estudo da geometria do concentrador secundário. A escolha da geometria do CPC se deve ao bom rendimento óptico e melhor fator de concentração, devido ao seu formato parabólico, segundo os estudos realizados por Abbas et al. (2012) e Walker (2013).

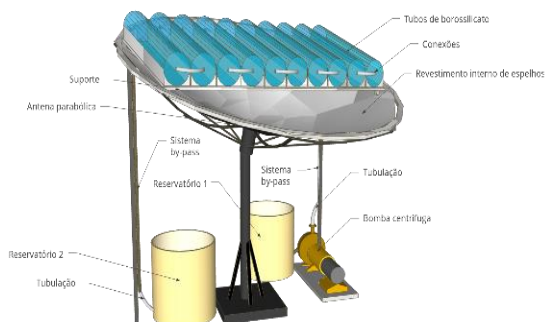
O ângulo de inclinação vertical da superfície que recebe a radiação deve ser igual à latitude do local de instalação, de forma que a radiação incida segundo o ângulo de 90°, proporcionando o máximo de aproveitamento da radiação, Castro et al. (2014). Nos reatores CPC, as superfícies refletoras são moldadas no formato de involuta, posicionadas ao redor dos tubos cilíndricos de vidro borossilicato por onde circula o efluente a ser tratado. Duarte et al. (2005).

De acordo com Castro et al. (2014), tem-se desenvolvido reatores que permitam um melhor aproveitamento da luz solar incidente. Entre os tipos de foto reatores utilizados, a superfície coletora é um dos principais parâmetros que os caracterizam.

No reator solar será utilizado uma manta aquecedora com superfície refletora, tubos de de borossilicato para melhor absorção da luz com conexões em pvc para facilitar a montagem, como exibido na Figura 01. Já o de bancada será construído de madeira, com uma lâmpada UV de 80W e também com tubos de borossilicato, além do painel solar que servirá como forma de economia durante o

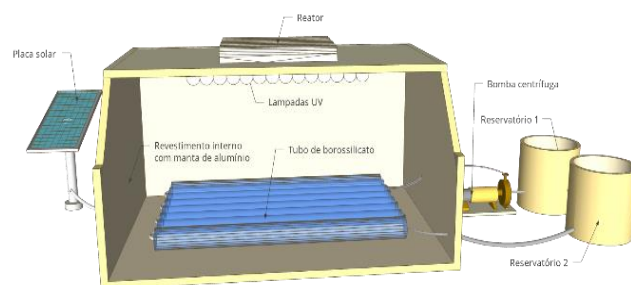
processo, mostrado na Figura 02. Ambos terão dois tanques onde o efluente estará armazenado, bomba, sistema by-pass para controlar o fluxo da reação e um radiômetro próximo a placa solar com o fim de detectar o comprimento de onda da radiação incidente.

Figura 01 - Reator do tipo CPC



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Figura 02 - Reator de bancada



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Processos Oxidativos Avançados

O petróleo e seus derivados bastante ofensivos ao meio ambiente e sua composição é de difícil tratamento devido à sua alta complexidade, por possuir diversos hidrocarbonetos tóxicos, além de sais, compostos nitrogenados e sulfurados. Atualmente, técnicas mais avançadas vêm sendo pesquisadas para auxiliar no tratamento de efluentes derivados do petróleo.

Os processos fotocatalíticos têm sido indicados devido a obtenção de resultados positivos na degradação da matéria orgânica presente nos efluentes industriais. A fotocatalise solar não só proporciona uma economia de insumos por utilizar uma energia limpa e abundante, mas pode possibilitar, também, a eliminação de compostos tóxicos e/ou recalcitrantes e a desinfecção por microrganismos (MICHAEL et al., 2012). Tanto os processos de fotocatalise como os processos oxidativos avançados solares podem ser economicamente viabilizados se combinados com os processos de tratamento de efluentes e águas já existentes, possibilitando sua utilização por pequenas empresas. (Castro, Marcelino e Starling, 2014).

As vantagens destes processos superam as desvantagens e se mostram como alternativa viável para o tratamento de águas de reuso industrial. Cabe acrescentar, entretanto, que uma boa política de gerenciamento de resíduos começa não com o seu tratamento, mas com a minimização da geração desses compostos nos processos. Em seguida vem o seu reuso ou a sua reciclagem, podendo ser reinserido no mesmo processo, em outro e até mesmo visto como produto final. Após todas essas alternativas terem sido realizadas ou descartadas, tem-se o tratamento e disposição final, Jardim e Teixeira (2004).

De acordo com a ABNT NBR 10004/04, os resíduos industriais se enquadram na Classe I - Perigosos e são classificados de acordo com a inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podendo apresentar riscos à saúde pública e contribuindo com efeitos adversos ao meio ambiente quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

Os processos oxidativos avançados utilizam do radical hidroxila ($\text{OH}^\cdot$) com o intuito de degradar componentes, nesse caso, ele será utilizado para reagir com cadeias carbônicas, já que os derivados do petróleo são substâncias de cadeias carbônicas que possuem entre 4 a 20 átomos de carbono. Através da reação entre cadeias carbônicas e oxidantes fortes, assim, como mostrado na Tabela 01 a hidroxila possui um potencial de oxidação elevado.

Portanto, ao ocorrer a quebra da cadeia carbônica, esse oxidante irá mineralizar os compostos da reação e o produto restante são substâncias pouco tóxicas e biodegradáveis, mostrando ser um modelo de sistema promissor.

Na tabela a seguir, estão listados o potencial de redução de cada substância. O radical hidroxila se destaca dentre os demais, perdendo somente para o Flúor que altamente reativo.

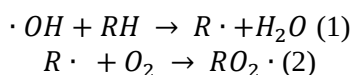
Tabela 01 - Potenciais oxidativos de algumas espécies químicas.

Espécies químicas	Potencial redox (V)
Radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,8
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Permanganato de potássio (KMnO_4)	1,69
Ácido hipocloroso (HClO_2)	1,58
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,56
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxigênio (O_2)	1,23

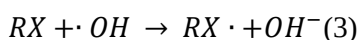
Fonte: Adaptada, Teixeira e Jardim, 2004.

Assim, os compostos orgânicos a serem degradados podem ser oxidados pelo radical hidroxila através de alguns mecanismos básicos. De acordo com Brito e Silva (2012), estes mecanismos dependem da estrutura do contaminante orgânico, sendo estes:

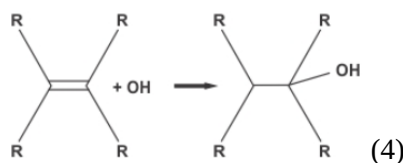
- **Abstração de átomo de hidrogênio:** no qual os radicais orgânicos são formados a partir da oxidação dos compostos através da abstração de hidrogênio, causada pelos radicais hidroxila, e como exibido na Equação 1, o RH representa o componente degradante. E em seguida o radical peróxido é formado pela adição com oxigênio, Equação 2.



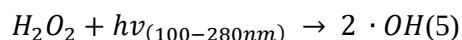
- **Transferência eletrônica:** essa relação ocorre quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são comprometidas. Brito e Silva (2012). Esse mecanismo ocorre em compostos clorados e como mostrado na Equação 3 o RX simboliza os componentes orgânicos.



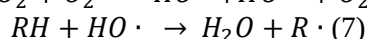
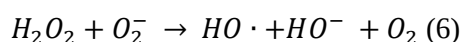
- **Adição eletrofílica:** é utilizado esse método para ligar os compostos orgânicos com ligação π (dupla ou tripla ligação) à hidroxila, resultando em outros compostos orgânicos, isso é visto na Equação 4.



O peróxido de hidrogênio por ser incolor e absorver pouca radiação ultravioleta com comprimento de onda acima de 280 nm, é ativado somente a radiação UVC, com comprimento de onda entre 100 e 280nm, por possuir a característica de ondas mais curtas. Teixeira e Jardim (2004).



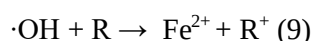
O tratamento fotoquímico em questão é utilizado como um aperfeiçoamento, tendo em vista que uma reação direta entre o H_2O_2 e o composto orgânico pode ocorrer falhas mais frequentemente, já que o potencial de oxidação o peróxido de hidrogênio é $E^0 = 1.78V$, como visto anteriormente na Tabela 01. Todavia, com a introdução da radiação UV ocorrerá a reação com o H_2O_2 , e assim, ao gerar o radical hidroxila com potencial de oxidação mais elevado, $E^0 = 2.80V$, podendo reagir mais energeticamente, Equação 6 e 7. Brito e Silva (2012).



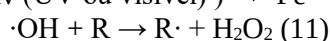
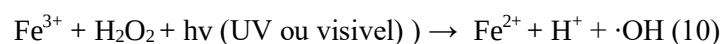
Os processos via Fenton e Foto – Fenton, são métodos que utilizam H_2O_2 /UV com adição de Fe^{3+} como catalisador. Desta forma, a reação Fenton é constituída pela decomposição do H_2O_2 catalisada por Fe^{3+} através do processo redox, em meio ácido, gerando um radical hidroxil para cada mol de peróxido de hidrogênio presente no meio, Equação 8. Brito e Silva (2012).



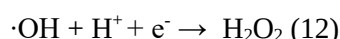
Esse processo de oxidação pode ocorrer de forma direta, onde o catalisador irá reagir com o composto orgânico a ser degradado, e no caso de reagir com derivados do petróleo, pode reagir com o enxofre e obter outro produto não esperado. Já a forma indireta dessa reação gera o OH^- , Equação 9.



Já o processo foto-fenton ocorre quando os raios UV influenciam na reação do peróxido de hidrogênio e Fe^{3+} e ela resulta em uma foto redução dos íons Fe^{3+} e gera mais um mol de hidroxila, Equação 10. A partir disso a hidroxila pode atuar com o composto orgânico de várias maneiras, representado na Equação 11.



Esse método é visto de forma menos eficiente do que o fenton, pois seria mais difícil manter a reação com o pH entre 2,8 e 3, e isso é necessário para que a velocidade da reação não seja prejudicada, tendo em vista que se o pH for maior do que 3 o catalisador vai perder sua função e irá gerar muita hidroxila, segundo Nogueira et al. (2007), e se o pH for menor do que 2,8 a velocidade também será afetada e por conter muito H^+ irá roubar os íons hidroxila, gerando um excesso de água no sistema, Equação 12. Spinks e Woods (1990).



Resultados Esperados

. Segundo o Atlas Brasileiro de Energia Solar (2017), incide diariamente cerca de 4.444 Wh/m² a 5.483 Wh/m² no país. Dados da Usina Solar da Ufersa (2017), revelam que a irradiação solar global média diária na cidade de Mossoró é de aproximadamente 5.600 Wh/m², ou seja, teoricamente bastante eficaz para o estudo.

A partir de dados coletados na bibliografia, os resultados foram bastante promissores mesmo sendo realizados em regiões com incidências solares inferiores as da região de Mossoró. Para a comprovação do método, estima-se uma degradação maior que 70% da matéria orgânica.

Conclusões

De acordo com as pesquisas de referências realizadas bibliograficamente, estima-se que os resultados serão promissores, pois a região do oeste potiguar, na qual os reatores serão instalados, possui alta incidência solar, o que contribuirá com uma maior eficácia na degradação da matéria orgânica, comprovando a viabilidade do método na região de Mossoró/RN. Os reatores que serão construídos, possuem logística de construção e materiais que serão aplicados para uma melhor degradação, pois a estrutura do reator também contribui para ocorrer um contato mais eficiente de degradação e resultados promissores.

Agradecimentos

Os devidos agradecimentos ao Programa de Recursos Humanos da ANP PRH-55.1/Gestão Finep e a Universidade Federal Rural do Semi-Árido pela bolsa e oportunidade de pesquisa. À orientadora e também pesquisadora professora doutora Andréa Francisca Fernandes Barbosa pelo conhecimento e apoio durante todo o trabalho. Também agradecer à coordenação do PRH 55.1 pelo suporte e incentivo às pesquisas científicas.

Referências Bibliográficas

Araújo, K. S.; Antonelli, R.; Gaydeczka, B.; Granato, A. C.; Malpass, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. Ambiente & Água – Na Interdisciplinary Journal of Applied Science, ano 2016. ISSN: 1980-993X. URL: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>. Acesso: 19/01/2022. V.11, n.2.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro-RJ, 2004. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Acesso: 06/03/2022.

Brito, N. N; Silva, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. Revista eletrônica de engenharia civil (REEC). Ano 2012, v. 1, n. 3, p. 36-47. ISSN:2179-0612 Acesso: 21/02/2022. URL: <https://doi.org/10.5216/reec.v3i1.17000>. Acesso: 21/02/2022.

Castro, L. A. S.; Marcelino, R. B. P.; Starling, M. C.; Amorim, C. C.; Leão, M. M. D.; "Foto reator solar para remoção de poluentes e desinfecção de água: critérios de projeto e montagem", p. 9441-9449 . In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2015. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeq2014-1918-16889-181028. Acesso: 07/08/2021.

Duarte, E. T. F.; Xavier, T. P; Souza, D. R.; Miranda, J. A.; Machado, A. E. H. Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo cpc ("compound parabolic concentrator"). Quim. Nova, ano 2005, v. 28, n. 5, p. 921-926. Publicado: 30/06/2005. Acesso: 16/06/2021. URL: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000500033>.

Geração de Energia Elétrica (dados Ufersa): <https://usinasolar.ufersa.edu.br/geracao-de-energia-eletrica/>.
Publicação: 07/03/2017. Acesso: 07/10/2021.

Jardim, W. F.; Teixeira, C. P. A. B. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos introdutórios. Campinas, 2004. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Instituto de Química – IQ. URL: <https://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em: 06/10/2021.

Martins, S. S. S.; Silva, M. P.; Azevedo, M. O.; Silva, V. P. Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. holos, vol. 6, 2015, pp. 54-76. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte. Natal, Brasil. URL: 10.15628/holos.2015.2201. Acesso: 19/02/2022.

Potencial Solar no Brasil – América do Sol: <https://americadosol.org/potencial-solar-no-brasil/>. Acesso: 07/10/2021.

Scalco, P. Análise óptica e térmica do receptor de um sistema de concentradores fresnel lineares. São Leopoldo, 2016. URL: <http://www.repositorio.jesuita.org.br/handle/UNISINOS/6231>. Acesso: 06/03/2022.