

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DEGRADAÇÃO DO FENOL EM ÁGUA VIA PERSULFATO E RESÍDUO DE MINERAÇÃO DE AMETISTA

AUTORES:

Giovanna Xavier Freitas de Souza, Letícia Pontes de Araújo, Joyce Azevedo Bezerra de Souza, Edson Luiz Foletto e Osvaldo Chiavone-Filho

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

DEGRADAÇÃO DO FENOL EM ÁGUA VIA PERSULFATO E RESÍDUO DE MINERAÇÃO DE AMETISTA

Resumo

A contaminação da água afeta a vida e a saúde dos organismos. A água, nas etapas de produção e refino do petróleo, pode ser contaminada pelo fenol, que é um composto tóxico e recalcitrante. Assim, é necessário o tratamento de águas contaminadas com fenol, a fim de preservar o meio ambiente e a saúde humana. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são utilizados no tratamento de efluentes contaminados, pois geram radicais reativos responsáveis pela degradação oxidativa dos contaminantes, especialmente os de difícil degradação. Portanto, este estudo tem o objetivo de avaliar a remoção do fenol em amostras sintéticas de águas contaminadas com ajuda de persulfato de sódio (PS) ativado por ferro presente no resíduo de mineração de ametista (RA). Visa também verificar a disponibilidade de ferro no sistema reacional e identificar as melhores condições de degradação. O resíduo de ametista foi caracterizado por análise DRX e MEV. Foram variadas as concentrações do PS e do RA. As amostras obtidas foram analisadas com respeito ao teor de fenol por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os resultados da análise de DRX indicaram óxidos de ferro na composição do RA. A análise de MEV indicou ferro na superfície do RA. Com respeito aos resultados de degradação do fenol, com concentração inicial de 40 mg/L, foi observado que o sistema reacional com PS e RA demonstrou eficiência e dentre as condições analisadas foi obtido um valor máximo de 52% de remoção em duas horas.

Palavras-chave: tratamento de efluentes, óxido de ferro, processo de oxidação avançada

Abstract

Water contamination affects the life and health of organisms. Water, in the oil production and refining stages, can be contaminated by phenol, which is a toxic and recalcitrant compound. Therefore, it is necessary to treat water contaminated with phenol in order to preserve the environment and human health. Advanced Oxidative Processes (AOPs) are used in the treatment of contaminated effluents, as they generate reactive radicals responsible for the degradation of recalcitrant species. Therefore, this study aims to evaluate the removal of phenol in synthetic samples of water using AOP, i.e., iron-activated with sodium persulfate (PS). The iron is found in amethyst mining residue (RA). In order to check the availability of iron in the system and identify the best conditions for phenol degradation a series of assays were carried out. The amethyst residue was characterized by XRD and SEM analysis. For this study, the concentrations of PS and RA were varied. The samples were analyzed to respect to phenol content by high performance liquid chromatography (HPLC). The results of the XRD analysis indicated iron oxides in the composition of the RA and the SEM indicated iron on the surface of the material. Regarding the phenol degradation, with an initial concentration of 40 mg/L, it was observed that the reaction system with PS and RA demonstrated efficiency and among the conditions analyzed, a maximum value of 52% removal was obtained in two hours.

Keywords: effluent treatment, iron oxide, advanced oxidative process

Introdução

A água é um recurso natural essencial à vida no planeta Terra, sendo importante ecologicamente, economicamente e socialmente para a humanidade. Sua contaminação afeta a vida e a saúde da fauna e flora dos ecossistemas terrestres e aquáticos. Geralmente, a água é contaminada por efluentes industriais provenientes de diversas indústrias, como a indústria petrolífera (Le *et al.*, 2016). A água é largamente

utilizada na indústria petrolífera e, devido a isso, durante as etapas do processamento e produção do petróleo, pode ocorrer a sua contaminação pelo petróleo e seus derivados. A água produzida de petróleo (APP) possui em sua composição poluentes orgânicos, metais pesados, surfactantes e outros sais. Dentre os compostos orgânicos, destaca-se o fenol, que é um dos principais contaminantes dessa indústria (Mansour *et al.*, 2024).

Os compostos fenólicos e seus derivados são altamente tóxicos e recalcitrantes, podendo causar problemas à saúde humana e ao meio ambiente (Mallongi *et al.*, 2020). Em ecossistemas aquáticos, tornam-se tóxicos desde pequenas concentrações, podendo afetar os sistemas nervoso e circulatório dos organismos, reduzir o número e crescimento de células sanguíneas e provocar a diminuição da taxa de reprodução e crescimento dos animais marinhos (Guerra, 2001). Nos seres humanos, pode desencadear problemas como diarreia, fraqueza muscular, convulsões, coma e parada respiratória, caso exposto a altas doses desse contaminante (CETESB, 2022). Desta forma, surge a necessidade de tratamento destas águas contaminadas com fenol, visando a redução da concentração desse composto antes de sua descarga em corpos hídricos, a fim de contribuir com a preservação do meio ambiente e a manutenção da saúde humana.

Dentre as tecnologias para tratar APP, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), principalmente por estes serem ambientalmente corretos e economicamente viáveis. Essa técnica é muito eficiente para tratar poluentes persistentes e de difícil degradação, como é o caso do fenol. O fenol também pode ser usado como modelo de contaminante na análise dos POAs. O método POA utilizado consiste em aplicar oxidantes fortes e catalisadores eficientes a fim de gerar radicais reativos capazes de promover a degradação oxidativa dos poluentes. O oxidante é responsável por gerar radicais livres, como o radical hidroxila $\text{HO}^\bullet$ e/ou o radical sulfato $\text{SO}_4^{\bullet-}$, e degradar os contaminantes desejados em compostos intermediários de mais baixa toxicidade (Baowei *et al.*, 2022). Geralmente, o persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) é muito utilizado como oxidante nos POAs. O persulfato (PS) ioniza-se ao se dissolver em água e forma um íon estável ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Porém, é necessário quebrar as ligações entre os oxigênios por meio da ativação do PS pela luz UV (Equação 1) ou por metais de transição, como o Fe^{2+} , para formar $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Equações 2 - 4). Na presença de luz, a redução do Fe^{2+} em Fe^{3+} é acelerada o que, consequentemente, gera mais radicais. A formação desses radicais é extremamente importante, já que os compostos orgânicos podem ser degradados, gerando compostos intermediários, gás carbônico e água (Ahmed *et al.*, 2024).



Os catalisadores à base de metais são populares devido ao seu custo-benefício, menor gasto energético e fácil aplicação em situações reais (Zheng *et al.*, 2022). Catalisadores heterogêneos à base de ferro (ferro de valência zero, óxidos de ferro, sulfetos de ferro, entre outros) são mais indicados a serem utilizados devido sua liberação lenta de Fe^{2+} e fácil recuperação após o uso (Yang *et al.*, 2019; Zheng *et al.*, 2022).

Desse modo, este trabalho tem como objetivo avaliar a degradação do fenol em água produzida sintética contaminada com fenol através do tratamento dessa água com o uso de persulfato ativado pelo resíduo de mineração de ametista, a fim de verificar as melhores condições operacionais de degradação.

Metodologia

O efluente sintético contaminado com fenol foi preparado utilizando 40 mg da solução padrão de fenol (Solução de fenol 5%, Dinâmica) para 1 L de água destilada, a fim de obter uma concentração de, aproximadamente, 40 mg/L. Posteriormente, a água residual sintética contaminada foi acondicionada em frasco âmbar até sua posterior utilização, para evitar a fotodegradação do fenol.

O material utilizado como catalisador heterogêneo consiste em um resíduo de mineração de uma jazida de ametista (Ametista do Sul, Brasil). Este rejeito foi moído, peneirado (peneira de 60 Mesh) e, depois, caracterizado por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

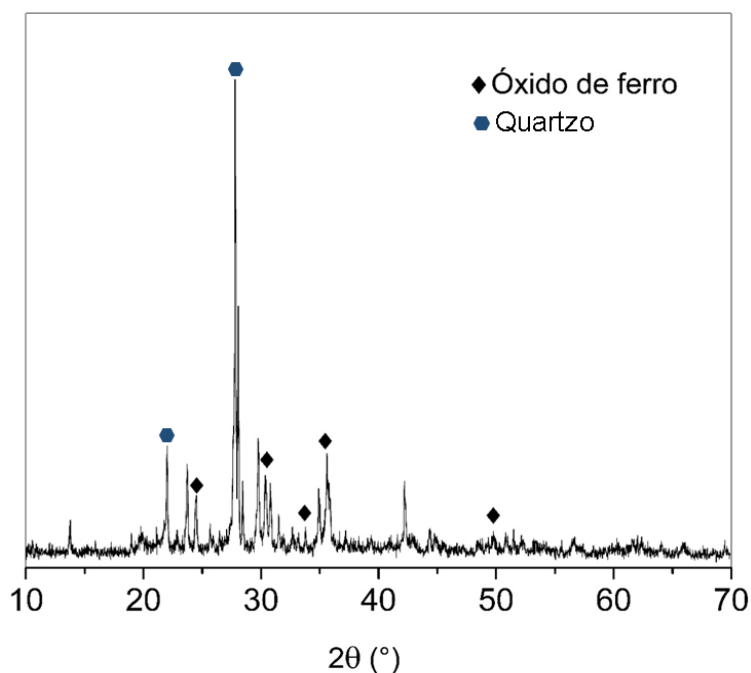
Para os estudos de degradação do fenol foi avaliado o sistema reacional utilizando persulfato (PS) ativado por ferro presente no resíduo de mineração de ametista (RA), buscando identificar as melhores condições operacionais de adição destes insumos. Para tanto, foi realizado um planejamento experimental ($2^2 + 2$ pontos centrais) apresentando como variáveis independentes a concentração do PS (5-15 mM), utilizado como oxidante, e a concentração do RA, utilizado como catalisador (1-3 g/L). Foi usada a concentração inicial de fenol de 40 mg/L, com pH inicial em torno de 3,0 (Hollanda *et al.*, 2024), e um tempo reacional de 2 horas. Foram realizados experimentos de controle, um com a água contaminada com fenol (40 mg/L) e apenas PS (10 mM), a fim de avaliar se somente o oxidante seria capaz de degradar o fenol, e um com a água contaminada com fenol e apenas a RA (2 g/L), para identificar se somente o catalisador seria capaz de degradar o fenol e/ou adsorvê-lo.

Em um béquer, foram adicionados 50 ml do efluente sintético contaminado com fenol, além da massa de RA e o volume da solução de PS, segundo o planejamento experimental proposto. O pH da água residual sintética foi ajustado para 3,0 com ácido sulfúrico 0,5 M. O sistema foi submetido a agitação magnética e foi mantido a 20 °C por meio do reator encamisado acoplado a uma água de recirculação do banho termostático. Ao final da reação, uma amostra foi filtrada utilizando seringa e filtro (PTFE Hidrofilico 0,46 µm, Nova Analítica); adicionando 0,9 mL do filtrado a um vial com 0,1 mL de metanol, para interromper a reação. A concentração de fenol foi medida por um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) (Prominence UFLCX-R, Shimadzu), com um comprimento de onda de 270 nm.

Resultados e Discussão

Os resultados da análise DRX da caracterização do catalisador heterogêneo encontram-se descritos na Figura 1.

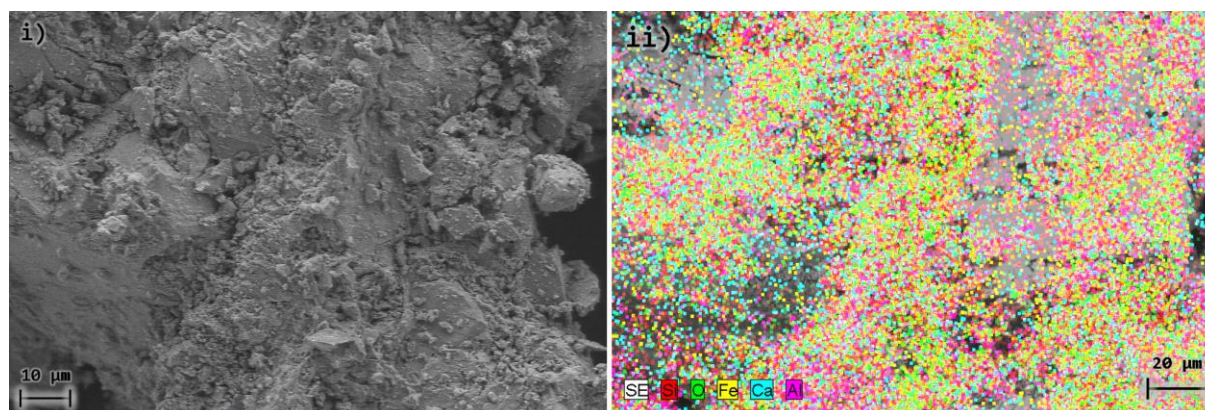
Figura 1 – Análise das espécies presentes no resíduo de mineração da ametista (RA) via difração de raios-X (DRX).



A Figura 1, obtida via análise DRX, mostra os compostos presentes na amostra do resíduo de ametista. Através dessa análise, encontramos, principalmente, quartzo e óxidos de ferro. Observa-se que o quartzo (SiO_2) foi identificado nos picos 22° e 28° e o ferro (hematita e/ou magnetita) encontra-se nos picos 24,5°, 30°, 34°, 36° e 50° (Rossatto *et al.*, 2022; Drumm *et al.*, 2022). Devido à presença de óxidos de ferro no RA, ele se qualifica como um potencial catalisador para o processo de oxidação avançada.

Os resultados da análise MEV da caracterização do catalisador (RA) encontram-se descritos na Figura 2.

Figura 2 – Análise MEV para o resíduo de mineração de ametista: (i) morfologia da superfície do material; (ii) mapeamento dos elementos presentes no material.



Na Figura 2(i) é possível observar as dimensões das partículas do RA e suas formas irregulares. Além disso, nota-se que a superfície dessas partículas é rugosa. Logo, é possível que essa rugosidade contribua e acelere a velocidade em que a reação ocorre, visto que ela pode facilitar que o meio reacional e o catalisador interajam mais facilmente (Hollanda *et al.*, 2024). Na Figura 2(ii), tem-se o mapeamento dos compostos presentes no RA. Observa-se que estão presentes os elementos silício (vermelho), oxigênio (verde), ferro (amarelo), cálcio (azul) e alumínio (rosa). Além disso, nota-se que o ferro presente no RA está bem distribuído nesta amostra e, também, está em quantidades significativas. O fato do ferro estar bem disponível na superfície da ametista contribui significativamente na eficiência deste catalisador na degradação do fenol, pois a quantidade de sítios ativos disponíveis é proporcional a taxa de reação, já que eles podem reagir com mais moléculas do contaminante (Hollanda *et al.*, 2024).

Os resultados dos ensaios de degradação do fenol para o sistema proposto com PS e RA encontram-se descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Degradação do fenol no sistema PS/RA com duas horas de reação com $[\text{fenol}]_0 = 40 \text{ mg/L}$.

Experimento	Nível (x1) [RA] g/L	Nível (x2) [PS] mM	Degradação do fenol (%)
1	1,0	5,0	24,8
2	3,0	5,0	44,8
3	1,0	15,0	44,8
4	3,0	15,0	20,6
5	2,0	10,0	52,1
6	2,0	10,0	51,6

A partir da Tabela 1, percebe-se que o sistema PS/RA apresentou a melhor condição experimental para a degradação do fenol no ponto central, nas condições de 2 g/L de RA e 10 mM do PS, com uma degradação máxima de 52%. Este resultado pode ser explicado pela quantidade de catalisador utilizada que serviu para ativar adequadamente o PS contido no sistema, gerando uma quantidade de radicais sulfato e hidroxila suficientes para degradar o fenol do meio.

O experimento 1 apresentou um padrão esperado de degradação. Percebe-se que para esse experimento foram utilizadas as menores concentrações tanto de catalisador quanto de oxidante, o que possibilitou uma menor geração de radicais, corroborando para uma menor degradação do contaminante. Por outro lado, no experimento 4 é importante destacar que, mesmo utilizando os maiores teores de oxidante e catalisador, foi obtida uma remoção de fenol inferior, provavelmente, devido ao efeito sequestrante dos radicais de oxidação (Ahmed *et al.*, 2024).

O controle em que foi avaliado apenas o uso do PS (10 mM) com a solução de fenol obteve uma degradação de 26%. Já para o controle apenas com RA (2 g/L) e solução de fenol foi alcançado 15% de degradação. Os motivos prováveis desta remoção de 15% podem ser por oxidação com ferro e oxigênio, evaporação do fenol e até adsorção do mesmo pela superfície do catalisador.

Os pontos centrais apresentaram uma degradação média de 52%. As condições experimentais foram 2 g/L de RA e 10 mM de PS, representando a melhor condição operacional obtida.

Conclusões

A partir das análises DRX da composição do resíduo de mineração de ametista, observou-se a presença de óxidos de ferro e, por meio das imagens do MEV, evidenciou-se a significativa distribuição de ferro na superfície do material. Assim, ele pode ser considerado como um possível catalisador heterogêneo para degradar fenol de águas residuais com a ajuda de um oxidante. Também foi demonstrado que a aplicação do persulfato, em conjunto com o resíduo da ametista (fonte de ferro), degradou, ou removeu, o fenol (40 mg/L) de forma eficiente (52%) nos experimentos de duas horas.

Agradecimentos

Os agradecimentos são destinados aos Laboratórios de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases (FOTEQ) e ao Instituto de Química (IQ) da UFRN, pela viabilização da estrutura e equipamentos necessários para a realização dos experimentos. Agradecimentos também ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC-CNPq) e ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

AHMED, Sameh.; GOGINA, Elena.; MAKISHA, Nikolay. Photodegradation of phenol using UVC-activated persulfate and chelated-Fe(III) combined system: RSM modeling, mechanism, effect of coexisting ions, and effect of heavy species. **Revista de Engenharia de Processos de Água**, Volume 60, 105104, ISSN 2214-7144, 2024.

BAOWEI, Wang.; YU, Wang. A comprehensive review on persulfate activation treatment of wastewater. **Ciência do Meio Ambiente Total**, Volume 831, 154906, ISSN 0048-9697, 2022.

DRUMM, Fernanda C. *et al.* Applicability of amethyst mining rejects as a novel photo-fenton catalyst for the abatement of an emerging pollutant in water. **Applied Geochemistry**, Volume 136, 105136, ISSN 0883-2927, 2022.

GUERRA, Roberta. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. **Chemosphere**, Volume 44, Issue 8, Pages 1737-1747, ISSN 0045-6535, 2001.

HOLLANDA, Luana R. *et al.* Iron-bearing mining reject as an alternative and effective catalyst for photo-Fenton oxidation of phenol in water. **Environ Sci Pollut, Res** 31, 21291–21301, 2024.

LE, Ngoc L.; NUNES, Suzana P. Materials and membrane technologies for water and energy sustainability. **Sustainable Materials and Technologies**, Volume 7, Pages 1-28, ISSN 2214-9937, 2016.

MALLONGI, Anwar *et al.* Health risk analysis of phenol and arsenic exposure among kokoda communities village Sorong, West Papua. **Enfermería Clínica**, Volume 30, Supplement 4, Pages 123-126, ISSN 1130-8621, 2020.

MANSOUR, Mona S. M.; ABDEL-SHAIFY, Hussein I.; IBRAHIM, Amr M. Petroleum wastewater: Environmental protection, treatment, and safe reuse: An overview. **Journal of Environmental Management**, Volume 351, 119827, ISSN 0301-4797, 1, 2024.

ROSSATTO, Diovani L. *et al.* Volcanic rock powder residues as precursors for the synthesis of adsorbents and potential application in the removal of dyes and metals from water. **Environ Sci Pollut, Res** 29, 25685–25693, 2022.

YANG, Qi *et al.* Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. **Chemical Engineering Journal**, Volume 378, 122149, ISSN 1385-8947, 2019.

ZHENG, Xiaoxian *et al.* Metal-based catalysts for persulfate and peroxymonosulfate activation in heterogeneous ways: A review. **Chemical Engineering Journal**, Volume 429, 132323, ISSN 1385-8947, 2022.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB): **Ficha de informação toxicológica**. 2012 ed. São Paulo: 2022. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Fenol.pdf>. Acesso em: 22 jul. 2024.