

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Ozonização Catalítica de efluente petroquímico fenólico sintético com carvão ativado em reator de leito fixo

AUTORES:

Fernanda Batista de Souza, Antônio Augusto Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

OZONIZAÇÃO CATALÍTICA DE EFLUENTE PETROQUÍMICO FENÓLICO SINTÉTICO COM CARVÃO ATIVADO EM REATOR DE LEITO FIXO

Abstract

The processes of ozonation, adsorption on activated carbon and simultaneous ozonation and adsorption in a fixed-bed reactor for the removal-degradation of phenol and COD (chemical oxygen demand) were investigated. It was observed that the combined process can increase significantly the yield of the oxidation process for phenol and COD, particularly for the removal of phenol. The ozonation in a continuous system showed the need for a simultaneous treatment, since it removed 40% of phenol and 27,9% of COD. The adsorption led to a removal of over 99% for phenol and COD, however, it was possible to treat 5 L of effluent whereas in the simultaneous process it was possible to treat 17 L for the same activated carbon mass and a 99% removal of phenol and COD. Furthermore, the simultaneous process can also increase the total area and pore volume of the activated carbon due to the formation of some pores and the enlargement of some micropores.

Keywords: Ozonation, Adsorption, Phenol and COD

Introdução

Dentre os recursos naturais, os recursos hídricos são os que mais têm sofrido conseqüências com o descarte impróprio de efluentes industriais contendo compostos fenólicos. Por causa de sua toxicidade para o homem e para a vida marinha, foram impostos restritos regulamentos para a concentração desses compostos em efluentes para garantir um descarte seguro. Por este motivo, os fenóis constituem-se em padrão de potabilidade, sendo imposto o limite máximo bastante restritivo de $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (CETESB). Já a Resolução 397/08 do CONAMA define que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às condições de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina).

Dentro de uma refinaria de petróleo, os fenóis podem estar presentes em vários tipos de efluentes. Nos efluentes não contaminados pode haver em torno de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de fenóis, segundo Mustafa (1998). Segundo o mesmo autor, nos efluentes orgânicos, os compostos fenólicos estão presentes na drenagem de água de processo, onde a água pode ser utilizada em contato direto com as correntes de processo, na concentração de 20 mg.L^{-1} , assim como na drenagem de intermitentes e de tanques, onde alguns tanques de armazenamento de matérias-primas, produtos finais e intermediários podem acumular certa quantidade de água proveniente do processo.

Estudos mostram que o processo de ozonização é um método eficaz que permite a degradação dos compostos fenólicos e DQO (BELTRAN-HEREDIA *et al.*, 2001; MVULA, von SONNTAG, 2003). A adsorção, processo de tratamento largamente usado na remoção de compostos fenólicos, é um processo muito atrativo, considerando a elevada eficiência quando se trata da remoção deste composto em carvão ativado (TANCREDI, 2004).

Entre processos simultâneos, o uso do ozônio e adsorção em meios porosos tem recebido uma atenção especial por causa de sua simplicidade e efeito sinérgico, mostrando uma reatividade adicional ao uso independente do ozônio, pois pode ocorrer reação de oxidação por ozônio catalisada pelo carvão. Em tratamentos simultâneos de ozonização e adsorção em carvão ativado, entende-se que a superfície química do carvão ativado desempenha um papel importante na decomposição do ozônio na água em mais espécies reativas (BELTRÁN *et al.*, 2006). Além disso, quando se trabalha com compostos orgânicos, o que se prevê é que a capacidade de adsorção do carvão para estes compostos também desempenha um papel-chave durante a ozonização promovida em presença de carvão ativado. Por um lado, a adsorção concorre com a reação de oxidação para a remoção de contaminantes da fase aquosa. Por outro lado, a etapa de adsorção pode desempenhar um papel no mecanismo de ozonização catalítica (FARIA *et al.*, 2008; QU *et al.*, 2007).

O objetivo principal do presente trabalho é avaliar a eficiência de remoção de fenol e de matéria orgânica (DQO) presente em efluentes sintéticos, mediante a utilização individual e simultânea de processos de oxidação, utilizando ozônio e adsorção com carvão ativado.

Metodologia

A solução sintética de fenol usada nos experimentos foi produzida a partir de fenol Cristal, PM 94,11, da marca J. T. Baker. O adsorvente utilizado neste estudo foi o carvão ativado, obtido de cascas de coco, cedido pela Indústria Carbomafra. A caracterização textural (Área Superficial, Porosidade, volume de poros) foi realizada em amostras de carvão ativado virgem, carvão após passar pelo processo de adsorção e o carvão após processo catalítico. Os experimentos foram realizados no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da USP, através da adsorção de N_2 a 77K em aparelho volumétrico multi-ponto automático (Autosorb 1C – Quantachrome). O sistema de ozonização foi constituído de: gerador de ozônio, de fabricação da Trailigaz, modelo LABO-6LO, com capacidade média de produção de $22gO_3.h^{-1}$ em concentração de $40gO_3.m^{-3}$ a partir de oxigênio; o gás contendo ozônio foi direcionado para um rotâmetro que registrava a vazão enviada para reator do tipo coluna de bolha, através de difusores porosos situados na base da coluna, ou para o dispositivo de determinação da concentração de ozônio e cilindro de gás oxigênio. A coluna é de vidro, com 1,51m de altura, porém a altura do leito considerada é definida a partir do ponto de entrada do gás ozônio, na parte de baixo da coluna até o ponto de alimentação do sistema, 8,5 cm acima do ponto de entrada do gás, e seção circular de 58 mm de diâmetro interno, conforme figura 1. A vazão do gás (Q_g) foi estabelecida em $60 L.h^{-1}$ e o sistema foi alimentado com solução $1000 mg.L^{-1}$ de fenol pH 7,0 com uma vazão de $1 L.h^{-1}$ de forma contínua.

A concentração de fenol foi medida pelo método fotométrico direto. A demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada pelo método colorimétrico, após refluxo fechado. As concentrações de ozônio na fase gasosa foram determinadas pelo método iodométrico. (APHA, 1995)

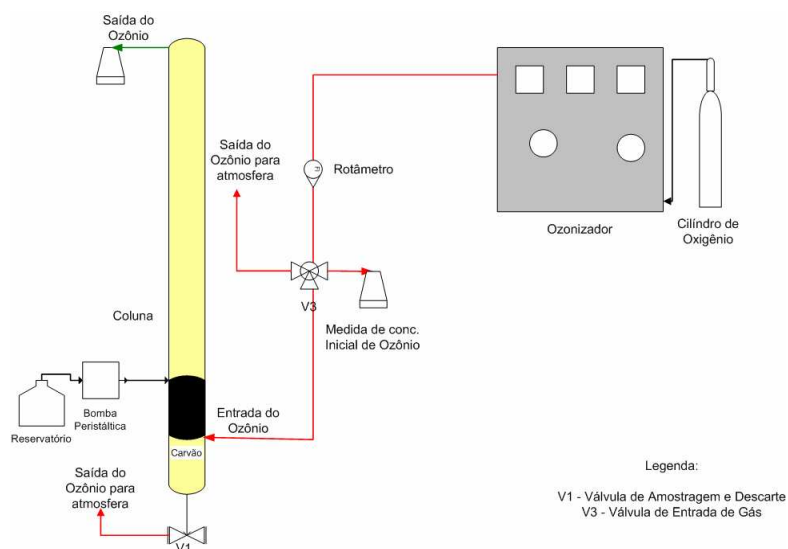


Figura 1: Sistema dos processos simultâneos de ozonização e adsorção

Resultados e Discussão

Caracterização Textural do adsorvente

A Tabela 1 apresenta os valores da área superficial, volume e tamanho do poro dos carvões utilizados antes de qualquer tratamento (carvão virgem), depois do processo de adsorção e depois do processo simultâneo de ozonização e adsorção.

Tabela 1: Valores da área superficial, volume de poro e diâmetro de poro das amostras de adsorvente

AMOSTRAS	Carvão Virgem	Carvão Adsorção	Carvão Ozonização + Adsorção
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	772,61	433,29	517,61
$V_{\text{Total}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0,4306	0,2353	0,2913
$V_{\text{Microporo}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0,3410	0,1841	0,2130
$D (\text{\AA})$	22,294	21,718	22,514

Observa-se na Tabela 1 que o carvão utilizado no processo de adsorção apresentou 56,1% da área superficial do carvão ativado virgem, enquanto que o carvão utilizado no processo simultâneo apresentou 67,0%. O carvão que passou pelo processo simultâneo de ozonização e adsorção apresentou uma área superficial maior que o carvão utilizado no processo de adsorção, o que mostra que o ozônio utilizado no processo simultâneo, além de degradar o contaminante, pode estar promovendo um aumento da área superficial do carvão. Com relação ao volume total de poros e de

microporos, o carvão utilizado no processo simultâneo apresentou valores maiores que o utilizado no processo de adsorção, porém menor que os valores para o carvão virgem. O diâmetro dos poros não apresentou grande variação.

Ozonização em sistema contínuo

A Figura 2 apresenta a variação de concentração de fenol final por concentração inicial e DQO por tempo de ozonização. Observa-se um aumento na concentração de fenol e de DQO porque o processo teve início com a coluna completada com água destilada e somente após o início da ozonização é que, concomitantemente, a coluna foi alimentada com solução de fenol 1000 mg.L⁻¹. Pela análise da Figura 2 observa-se que a concentração de fenol tende a alcançar o equilíbrio, onde C/C_0 tende assintoticamente ao valor 0,6, e a DQO ao valor de 1900 mgO₂.L⁻¹. Esses valores de concentração e DQO são altos, o que mostra a necessidade de um tratamento simultâneo para que este efluente possa ser descartado de acordo com as legislações pertinentes.

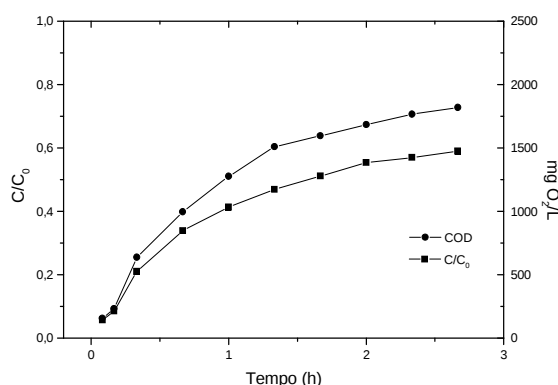


Figura 2: Variação de C/C_0 e DQO com o tempo de ozonização

Adsorção de fenol em leito fixo

Observa-se na Figura 3 que o processo de adsorção estudado apresenta uma longa faixa de transferência de massa, mostrando alta capacidade de adsorção, pois o tempo para sua completa saturação é bastante elevado, em torno de 60 horas. O tempo de ruptura da coluna é bastante elevado, 19,55 horas, considerando uma concentração de saída de 1,8% da concentração de entrada. Os valores do parâmetro q calculados, usando dois valores de concentração C_e , a concentração de 1,8% da concentração de alimentação foi de 61,04 mg.g⁻¹ e considerando 0,5mg.L⁻¹ de fenóis totais, valor este relativo ao limite de descarte, direta ou indiretamente, nos corpos de água exigido pela legislação do CONAMA, resolução 397/08 foi de 9,17 mg.g⁻¹.

Também foram medidos os valores de DQO de algumas amostras, apresentadas na Figura 4 onde se elaborou o gráfico de mgO₂.L⁻¹ versus tempo. Observa-se na Figura 4 a mesma tendência da curva de ruptura mostrada na Figura 3, onde o tempo para que o efluente que sai da coluna comece a

ter uma carga de DQO significativa é em torno de 22 horas, o que está de acordo com o tempo de ruptura da coluna.

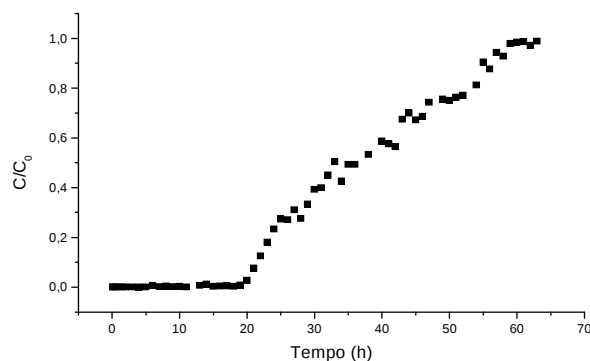


Figura 3: Curva de *Breakthrough*

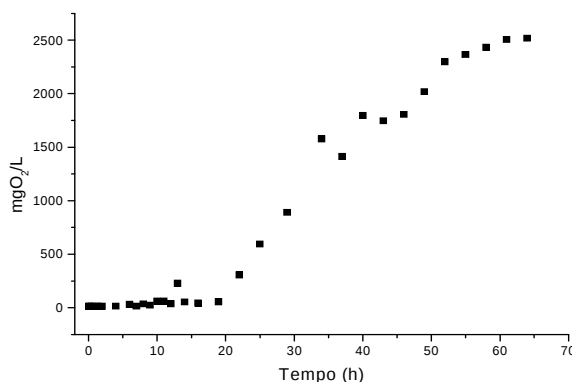


Figura 4: Variação de DQO pelo tempo em coluna de leito fixo

Ozonização e adsorção simultâneos

Nesta etapa foram realizados os processos de ozonização e adsorção simultaneamente no mesmo reator, onde pode ocorrer a oxidação do fenol pelo ozônio, adsorção de fenol no carvão ativado e/ou reação catalítica de oxidação do fenol pelo ozônio, onde o carvão desempenha a função de catalisador. Foi obtida uma curva de C/C_0 versus tempo, conforme mostrado na Figura 5, onde se pode observar que, com 47 horas de experimento, o valor máximo alcançado de C/C_0 foi de 0,4, enquanto que utilizando apenas o processo de adsorção, para o mesmo tempo de experimento, esse valor sobe para 0,74. Também se observa que para alcançar o limite permitido de concentração de fenol para descarte de efluentes, segundo a resolução 397/08 do CONAMA, que é de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, é possível operar o sistema por 17 horas, utilizando os processos simultaneamente, enquanto que para o processo de adsorção essa condição foi alcançada já em 5 horas de experimento. Assim verifica-se que para os processos simultâneos é possível tratar um volume muito maior de efluente utilizando a mesma massa de adsorvente (133 g), pois considerando a vazão de alimentação aplicada nos dois tratamentos de 1 L.h^{-1} , foi possível tratar 17 L de efluente nos processos simultâneos, enquanto que para o processo de adsorção foi possível tratar apenas 5 L de efluente utilizando a mesma massa de carvão. Isso vem comprovar a alta eficiência de degradação-remoção de fenol pelo processo simultâneo de ozonização e adsorção. Após o tempo de 47 horas de experimento, observa-se uma ligeira queda na concentração de fenol na saída da coluna; isso ocorreu porque após 47 horas foi realizada uma pausa na alimentação e, na saída da coluna, o líquido que preenchia a coluna foi armazenado. Deixou que se borbulhasse ozônio na mesma vazão durante 4 horas, com a intenção de promover uma regeneração do carvão, e em seguida devolveu-se a solução armazenada e iniciou-se novamente a alimentação dando continuidade ao experimento. Como se pode observar através dos resultados apresentados na Figura 5, não se pode concluir se houve uma regeneração ou reação catalítica ou ainda a oxidação do sólido adsorvente pelo ozônio.

A Figura 6 mostra a variação de DQO em função do tempo obtida utilizando processos combinados de ozonização e adsorção. Pode-se observar que o tempo para que o efluente que sai da coluna comece a ter uma carga orgânica significativa é em torno de 11 horas, muito antes que para o processo de adsorção que é de 22 horas. Isso ocorre porque como no tratamento simultâneo está

envolvido o processo de ozonização e sabe-se que este quebra as moléculas de fenol em outros compostos orgânicos mais resistentes ao processo de adsorção, que podem apresentar altos teores de carga orgânica. Porém para 54 horas de experimento, a DQO não passou de $1451 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto que no processo de adsorção foi de $2360 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ para o mesmo tempo de experimento.

Os resultados obtidos a partir dos três tratamentos estudados na forma contínua para degradação-remoção do fenol são apresentados na Figura 7. Lin e Wang (2003) estudaram a remoção de fenol por adsorção em carvão ativado, ozonização e processos simultâneos de ozonização e adsorção em batelada e relataram que para os processos combinados, durante a fase inicial, a ozonização desempenha um papel muito menor que a adsorção, mas que nas fases seguintes a ozonização começa a exercer uma forte influência na oxidação do líquido e do sólido, pois pode ocorrer oxidação homogênea e heterogênea, onde a superfície do carvão pode funcionar como um catalisador na oxidação. Isso também é observado no estudo em contínuo, conforme mostrado na Figura 7, onde nas primeiras horas de experimento o comportamento dos processos de adsorção e simultâneos de ozonização e adsorção são muito parecidos, sendo diferenciados a partir das 20 horas de experimento. Os autores Lin e Wang (2003) também relataram que a eficiência de remoção de fenol e de DQO pelo sistema combinado não é simplesmente a soma dos rendimentos individuais de ozonização e adsorção em carvão ativo e relataram ainda que isso ocorre devido ao fato do processo simultâneo ser mais complexo que os processos individuais. Este mesmo comportamento foi observado nesse estudo.

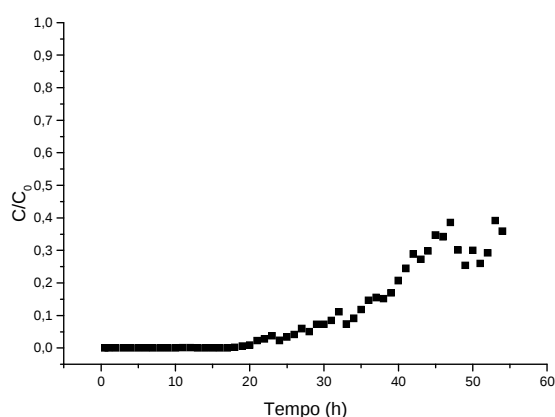


Figura 5: Variação de C/C_0 em função do tempo obtida utilizando processos combinados de ozonização e adsorção

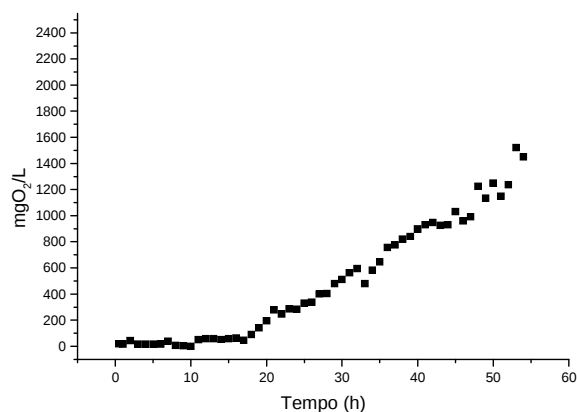


Figura 6: Variação da DQO em função do tempo obtida utilizando processos combinados de ozonização e adsorção.

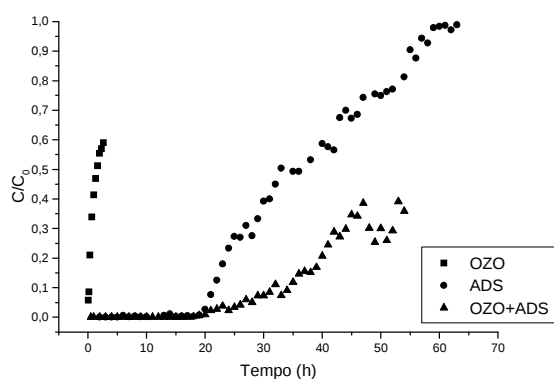


Figura 7: Variação de C/C_0 em função do tempo obtida utilizando os processos combinados de ozonização e adsorção e individuais de ozonização e adsorção em leito fixo.

Conclusões

Ozonização catalítica foi estudada para degradação de fenol com carvão ativado em um reator de leito fixo. Esta pesquisa indicou que a ozonização combinada com adsorção em carvão ativado pode melhorar significativamente a remoção de fenol em água se comparada com a adsorção em carvão ativado ou ozonização individual, e leva à mineralização da matéria orgânica.

A combinação dos processos de ozonização e adsorção mostrou-se muito eficiente no tratamento de efluentes petroquímicos sintéticos contaminados com fenol, pois se observou que para alcançar o limite permitido de concentração de fenol para descarte de efluentes, segundo a resolução 397/08 do CONAMA, que é de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, é possível operar o sistema por até 17 horas, tratando 17 L de efluente, utilizando os processos simultaneamente. Para o processo de adsorção, essa condição foi alcançada já em 5 horas de experimento, tratando apenas 5 L de efluente, utilizando a mesma massa de adsorvente (133 g) nos dois tratamentos. Com 47 horas, utilizando os processos simultâneos, o valor máximo alcançado de C/C_0 foi de 0,4, enquanto que utilizando apenas o processo de adsorção, para o mesmo tempo de experimento, esse valor sobe para 0,74.

A estrutura de poros do carvão também foi afetada pelo tratamento de ozonização. Após a ozonização catalítica com carvão ativado, a sua área superficial aumentou, bem como ocorreu o aumento do volume de microporos, mesoporos e macroporos pois 26,8% do volume de poros são referentes a meso e macroporos, enquanto que para carvão utilizado no processo de adsorção, este valor é de 21,8%, devido à formação de alguns poros e alargamento de alguns microporos.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, através do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás Natural – PRH09-ANP/MME/MCT.

Referências Bibliográficas

APHA-AWWA-WPCF, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 1995.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução do CONAMA nº 397. **IBAMA**, Brasília, 2008.

BELTRÁN, F. J.; GARCÍA-ARAYA, J. F.; GIRÁLDEZ, I. Gallic acid water ozonation using activated carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 249–259, 2006.

BELTRAN-HEREDIA, J.; TORREGROSSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERS, J. A. Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters. **Wat. Res.**, v. 35, n. 4, p. 1077-1085, 2001.

FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, p. 237–243, 2008.

LIN, S. H.; WANG, C. H. Ozonation of Phenolic Wastewater in a Gas-Induced Reactor with a Fixed Granular Activated Carbon Bed. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 42, p. 1648-1653, 2003.

MUSTAFA, G. S. **Reutilização de Efluentes Líquidos em Indústria Petroquímica**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia. Salvador, 1998.

MVULA, E.; von SONNTAG, C. Ozonolysis of phenols in aqueous solution. **Org. Biomol. Chem.**, v. 1, p. 1749-1756, 2003.

QU, X.; ZHENG, J.; ZHANG, Y. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, p. 429–434, 2007.

TANCREDI, N.; MEDERO, N.; MÖLLER, F.; PIRIZ, J.; PLADA, C.; CORDERO, T. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from *Eucalyptus* wood. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 357–363, 2004.