

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS POR FOTO-FENTON PARA REUSO DE ÁGUA DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

AUTORES:

Kaline de Souza e Silva, Fernando F. S. Dias, Lea Elias Zaidan, José Geraldo A. Pacheco, Yana Batista Brandão, Erick da Silva Lira, Valdinete Lins da Silva.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS POR FOTO-FENTON PARA REUSO DE ÁGUA DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Abstract

The oil industry generates large amount of toxic effluents that require adequate treatment either to reuse or disposal without damage environment. Phenol is a toxic compound, usually found in oil reefing industry, which is hard to biodegrade. The objective of this work is to study the degradation of phenol in a 100 mg .L⁻¹ synthetic effluent, using photo-Fenton. Reaction was carried out in a bench scale annular reactor, using radiation UV combined with the action of hydrogen peroxide (H₂O₂) and ferrous ion (Fe⁺²) catalyst. Samples collected during reaction time were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) and total organic carbon (TOC). Results showed a 100% degradation of phenol after 20 minutes of reaction and 90% removal of total organic carbon with low concentration of ferrous ion, after 120 minutes.

Introdução

O fenol é um poluente classificado como teratogênico (capaz de produzir dano ao embrião ou feto durante a gravidez) e agente cancerígeno. O fenol está presente em diversos tipos de efluentes industriais, pois é utilizado na síntese de resinas, corantes, produtos farmacêuticos, solvente, óleos lubrificantes e na indústria do petróleo (IURASCU *et al.*, 2009). Com o crescimento da indústria do petróleo, que no mês de março de 2011 cresceu 2,3% na produção de petróleo e gás a mais que em março de 2010, isso significa 2.613.994 barris de óleo equivalente por dia (boed), segundo divulgado pela Petrobrás. Tal crescimento atinge diretamente a quantidade de água contamina, visto que em alguns poços maduros a razão água/óleo (RAO) é de mais de 95% do óleo extraído. E ainda há o acréscimo dos efluentes provenientes das etapas de processamento e refino do petróleo.

Atualmente tem aumentado a preocupação com o descarte desses efluentes contaminados e com a possibilidade do reuso dessa água. Leis cada vez mais rígidas determinam que a concentração máxima permitida na água potável seja de 0,5 ppm (mg/L) (IURASCU *et al.*, 2009). Os processos utilizados para o tratamento desses efluentes são na maioria tratamentos físico-químicos e mecânicos como flotação e filtração associados ao tratamento biológico que tem como concentração máxima de entrada 1-2 mg.L⁻¹ (MOTA *et al.*, 2010 e ARAÑA *et al.*, 2001). Tais tratamentos apenas transferem o poluente para outro meio, não degradando o poluente. O processo oxidativo avançado seria uma alternativa adicional para complementar a etapa de tratamento de efluentes, a fim de degradar os compostos orgânicos, inclusive o fenol.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) consistem na formação de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) para oxidar moléculas de carbono orgânico em CO₂ e H₂O. O processo foto-Fenton é uma particularidade dos POAs, utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para a formação espontânea de radicais livres na presença de íons ferrosos (Fe⁺²), sendo este oxidado a íons férricos (Fe⁺³) como é observado na Equação 1, este denominado de reação Fenton (HUANG *et al.*, 2010). No processo foto-Fenton é adicionado luz UV-Vis (luz ultravioleta/visível), diferenciando do processo Fenton. Na presença de luz, com comprimento de onda adequado, o íon férrico (Fe⁺³) hidroxilados é foto-reduzido para íon ferroso (Fe⁺²) (Equação 2), possibilitando que o ferro reaja novamente com o peróxido de hidrogênio, aumentando a eficiência do processo (MAZILLE *et al.*, 2010 e IURASCU *et al.*, 2009). Reações paralelas podem ocorrer entre o íon férrico, o peróxido e o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^{\cdot-}$) (Equações 3-4). Outras reações paralelas e indesejáveis podem ocorrer no processo foto-Fenton, como

a reação do íon ferroso com o radical hidroxila (Equação 5), e a reação do radical hidroxila com o próprio peróxido de hidrogênio (Equação 6)



Portanto, esse trabalho tem o objetivo de otimizar o tratamento de um efluente sintético de fenol utilizando processo foto-Fenton em reator anular de bancada.

Metodologia

Para a realização do processo foto-Fenton foi utilizado um reator anular de bancada encamisado de vidro para manter o sistema em temperatura ambiente e constante (Figura 1). O reator possui ainda um poço de quartzo encamisado para resfriamento, onde foi introduzida uma lâmpada de alta pressão de mercúrio Phillips de 125 Watts. Para proteção externa da radiação UV, o reator foi colocado em uma caixa metálica. Para resfriamento do reator foi utilizado um banho termostático e para circular o efluente sintético de fenol foi utilizado uma bomba centrífuga com vazão de 6 L.min⁻¹. A dosagem de peróxido ao longo do processo foi feita com auxílio de uma bomba peristáltica.

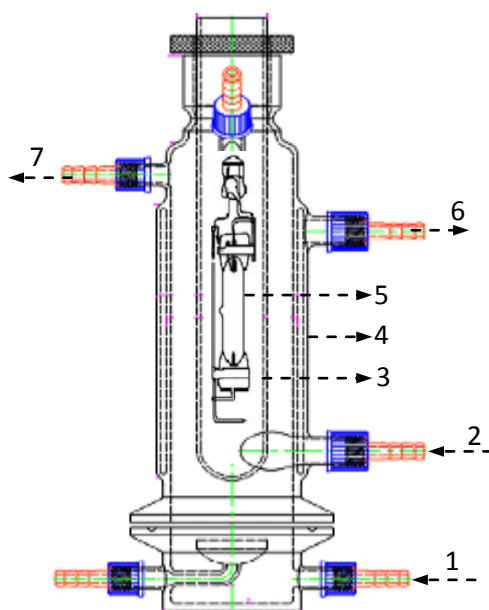


Figura 1. Esquema do reator anular utilizado na degradação de fenol. 1 – entrada do efluente sintético de fenol, 2- entrada de fluido refrigerante, 3 – bulbo de quartzo encamisado, 4 – camisa para resfriamento do reator, 5 – lâmpada de alta pressão de mercúrio Phillips de 125 Watts, 6 – saída do líquido refrigerante, 7 – saída do efluente sintético de fenol. (vazão de efluente = 6 L.min⁻¹).

Neste trabalhos foram utilizadas os seguintes reagentes e soluções: A solução do efluente sintético foi preparada com fenol (da marca Carlos Erba, 99% de pureza), com concentração aproximada de 100 mg.L⁻¹, peróxido de hidrogênio 30% (H₂O₂), Sulfato de ferro heptahidratado

($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sódio (NaOH) para o controle do pH (2,5 - 3); solução inibidora de 0,1M (NaOH ; KI ; Na_2SO_3) para complexar o ferro e inibir a reação Fenton.

Para os testes foi realizado um planejamento experimental 2^n , com duas variáveis ($n = 2$) e 2 níveis (baixo (-1) e alto (+1)). As variáveis estudadas foram a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração inicial de íon ferroso (Fe^{2+}). Na Tabela 1 está o planejamento experimental com as concentrações estudadas.

Tabela 1. Planejamento experimental 2^2 com concentração inicial de fenol igual a 100 mg.L^{-1} .

Testes	(H_2O_2) mg.L^{-1}	(Fe^{+2}) mg.L^{-1}
1	300 (-1)	10 (-1)
2	300 (-1)	90 (+1)
3	2700 (+1)	10 (-1)
4	2700 (+1)	90 (+1)
5	1500 (0)	50 (0)
6	1500 (0)	50 (0)
7	1500 (0)	50 (0)

Cada teste foi realizado num tempo total de 2 horas. O tempo de reação foi iniciado após o acionamento da lâmpada simultaneamente com o acionamento da bomba peristáltica e adição do peróxido de hidrogênio no sistema reacional. Foram coletadas amostras de 10ml do sistema ao decorrer do tempo (0 min, 10 min, 20 min, 40 min, 80 min e 120 min) afim de acompanhar a degradação do fenol e remoção de carbono orgânico total (COT). A temperatura e o pH foram acompanhados com a introdução de um eletrodo de pH e um termômetro digital (pHmetro Tecnal Tec-3MP) durante os testes para controle do processo foto-Fenton. Em cada amostra coletada foi adicionada imediatamente a solução inibidora (15 ml de solução inibidora para cada 10ml de efluente) e após 5 minutos foi feita uma filtração à vácuo com membrana Millipori $0,45 \mu\text{m}$ para remover o precipitado de ferro. As amostras foram armazenadas em vidros âmbar e refrigeradas.

Os efeitos dos parâmetros estudados foram analisados no HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) (Shimadzu SS-550) para determinação da concentração de fenol e no TOC-VCSH Shimadzu para a análise de carbono orgânico total (COT).

Resultados e Discussão

Foi realizado um planejamento experimental para o estudo de degradação do fenol com processo oxidativo avançado. Na Figura 2 é mostrado esquematicamente o planejamento fatorial 2^n o qual consiste em 11 experimentos. Sendo utilizado 2 variáveis ($n = 2$) e 2 níveis (baixo (-1) e alto (+1)), 4 pontos fatoriais (2^2) e 3 pontos centrais (3 replicas), como pode ser observado na Tabela 1.

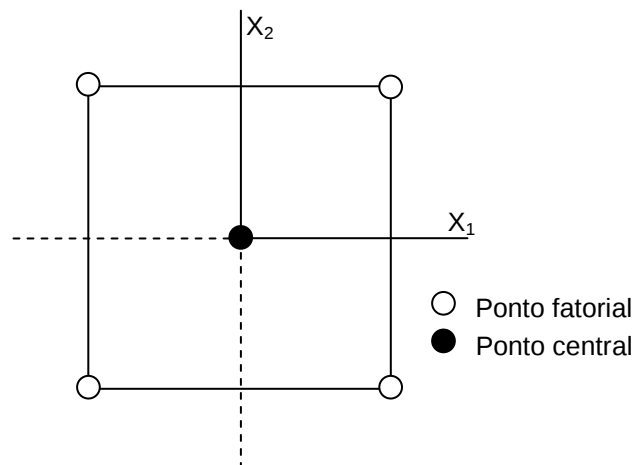


Figura 2. Diagrama esquemático do planejamento fatorial 2^2 em função de X_1 (concentração de H_2O_2), X_2 (concentração de Fe^{2+}) com 4 pontos fatoriais e 3 pontos centrais (fatores fixos: concentração inicial de fenol = 100 mg.L^{-1} , pH = 2,5 – 3,0, volume total = 5 L, vazão = 6 L.min^{-1}).

As respostas de remoção de COT de acordo com os testes realizados estão ilustradas na Figura 3. Observa-se que para o Teste 2 não é obtido um bom resultado, removendo apenas 36% de COT. Esse efeito pode ser explicado pela alta concentração de íon ferroso com relação à concentração de peróxido, o qual favorece a reação paralela e indesejável do íon ferroso com o radical hidroxila como pode ser visto na Equação 5. No Teste 1, apesar de ter concentração mais baixa de íon ferroso, foi conseguido melhor resultado do que no Teste 2, isso pode ocorrer devido a proporção molar de H_2O_2 e íon ferroso que proporcionam uma taxa de formação de radical hidroxila mais favorável ao processo foto-Fenton. Para os Testes 3, 4 e MPC (média do ponto central), obteve-se praticamente o mesmo resultado, uma remoção de COT aproximada de 90%.

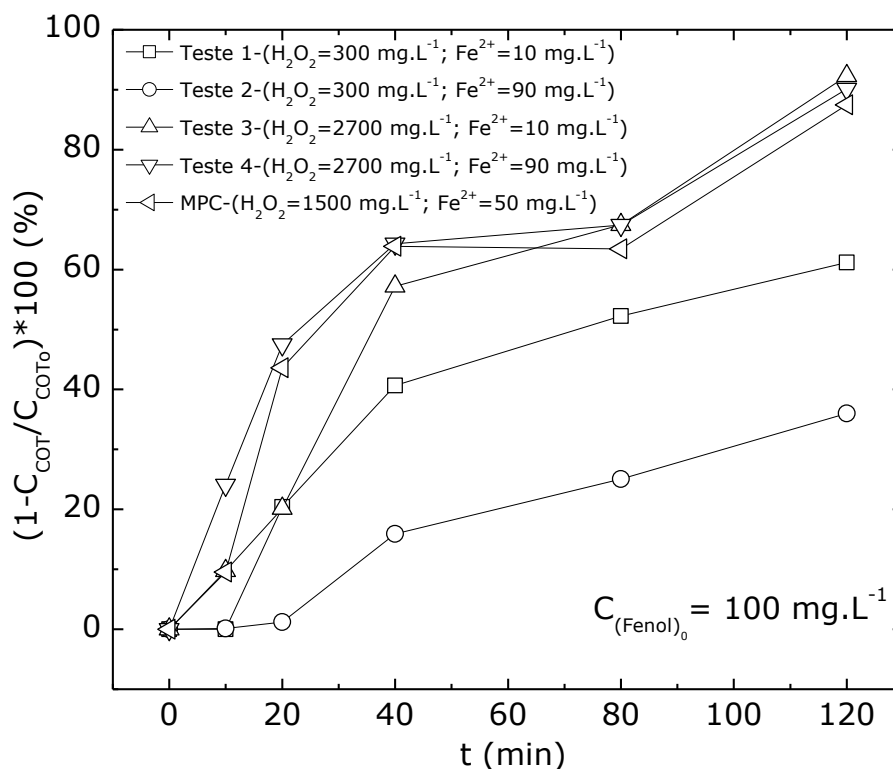


Figura 3. Gráfico com a resposta de remoção de carbono orgânico total (COT). MPC – média do ponto central.

Na Figura 4 observa-se o efeito esquemático da interação do hidrogênio (H_2O_2) x íon ferroso (Fe^{2+}). As Interações mostram-se significativas, pois pode ser visto que são formadas nos gráficos da Figura 4 retas concorrentes para todos os tempos.

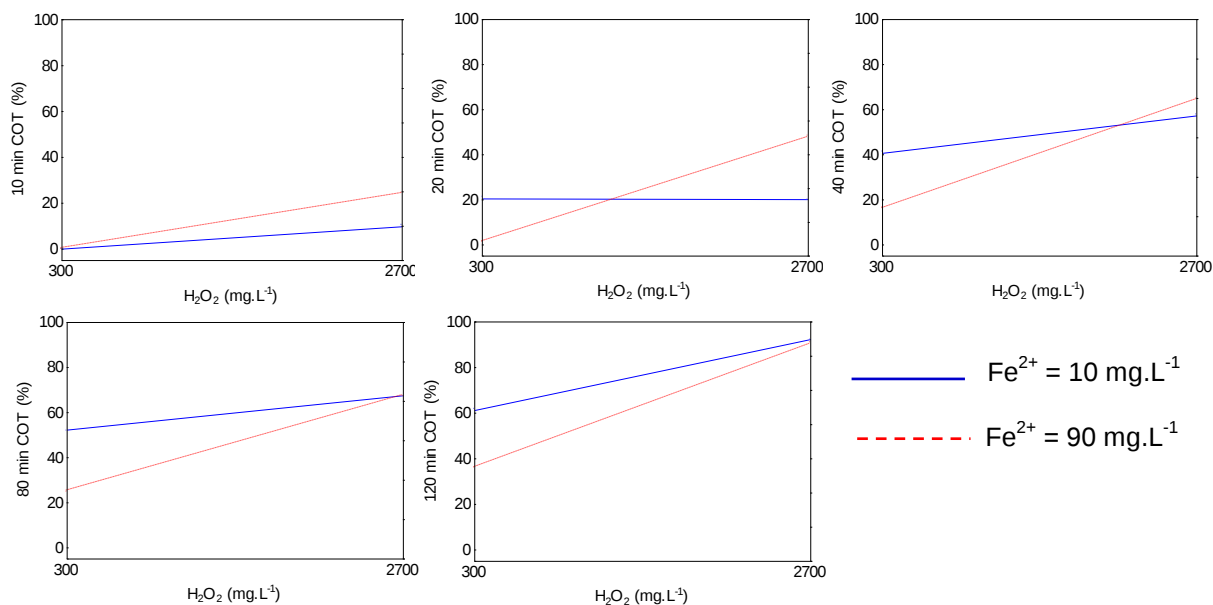


Figura 4. Interação peróxido de hidrogênio (H_2O_2) x íon ferroso (Fe^{2+}).

Para o tempo de 120 minutos, o qual ocorre maior remoção de COT, pode ser observado na Figura 5 o gráfico de Pareto. Assim torna-se evidente a grande influência do peróxido de hidrogênio no sistema. Pode-se observar também que o íon ferroso tem influência negativa no processo foto-Fenton utilizando reator anular para degradação de fenol. O efeito da interação peróxido de hidrogênio e os íons ferrosos é positivo, ou seja, favorecem o processo na remoção de COT.

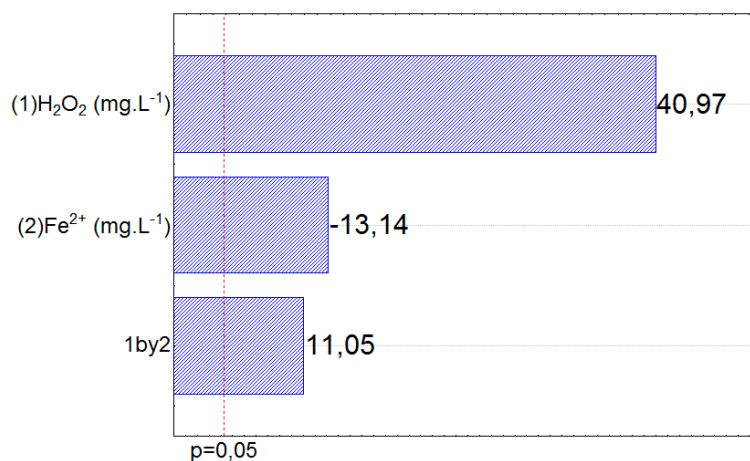


Figura 5. Diagrama de Pareto. Com os valores de efeito padronizado.

A superfície de resposta para a remoção de COT é observado na Figura 6. Observa-se que nos intervalos estudados, a maioria da remoção de COT ocorre para níveis altos de concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e tendo pouca variação para os níveis de íon ferroso (Fe^{2+}).

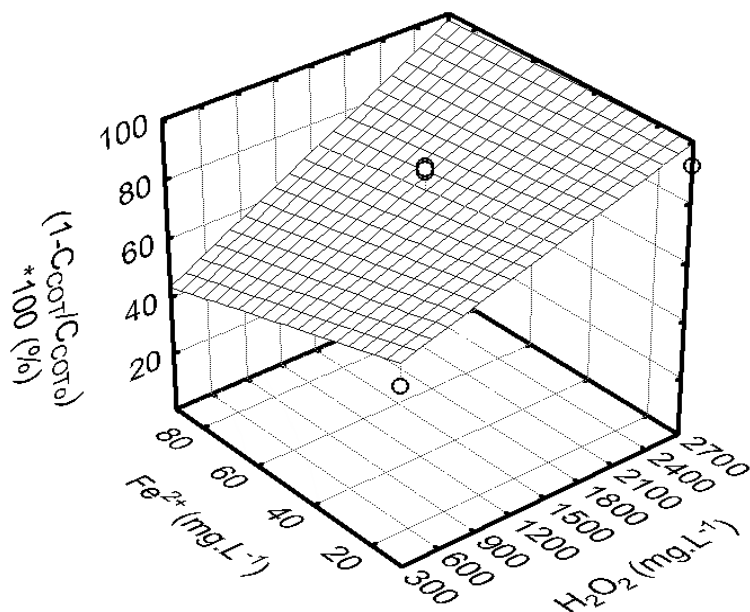


Figura 6. Superfície de resposta de remoção de COT. C_{COT} – concentração de COT, C_{COT0} – Concentração de COT inicial.

O modelo matemático da descrição gráfica da superfície de resposta da Figura 6 é dado pela Equação 7.

$$Y = 68,32 \pm 1,29 + 0,012.H_2O_2(mg.L^{-1}) \pm 0,001 - 0,35.Fe^{2+}(mg.L^{-1}) \pm 0,02 + 0,00012.(H_2O_2).(Fe^{2+}) \pm 0,00001 \quad (7)$$

Para acompanhamento da degradação de fenol foi utilizado Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC – High Performance/Pressure Liquide Chromatography). Na Figura 7 é observada a degradação do fenol para os Testes 1, 2, 3, 4 e a média do ponto central (MPC), e pode ser visto que ocorre degradação completa do material poluente praticamente em todos os testes. É visto que a degradação ocorre em menor tempo (10 minutos) para o Teste 4, que possui altos níveis de concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} . Porém o Teste 3 atingiu praticamente o mesmo resultado em 20 minutos, com o nível alto de concentração de H_2O_2 e um nível baixo de Fe^{2+} .

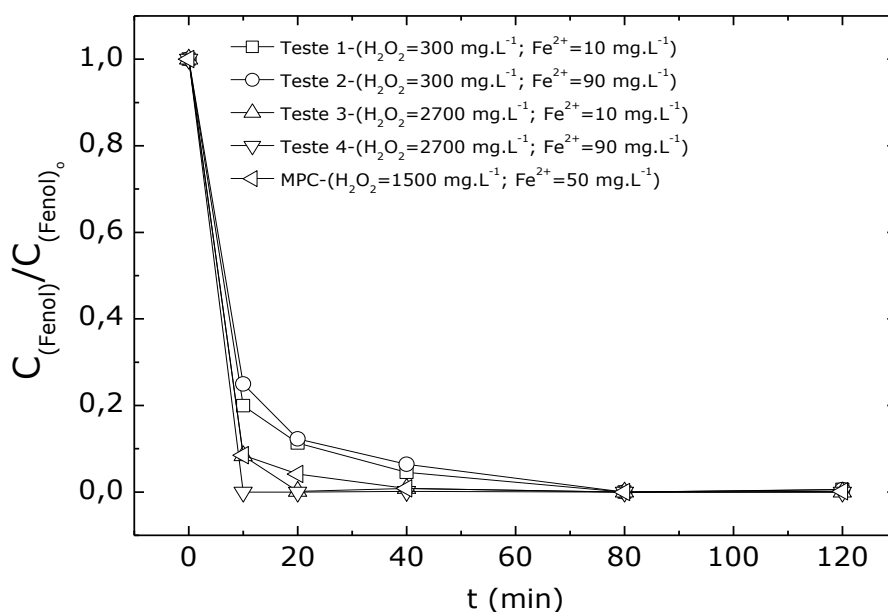


Figura 7. Gráfico com a resposta de degradação de fenol $C_{(Fenol)}/C_{(Fenol)0}$. MPC – média do ponto central.

Conclusões

A utilização do processo foto-Fenton aplicado ao reator anular com lâmpada de alta pressão de mercúrio demonstrou bastante eficiente, com degradação completa do fenol, tendo um excelente resultado na utilização de baixa concentração de íon ferroso. Como também se obteve alta remoção de carbono orgânico total, com redução de até 90% do COT. Para complementação desse trabalho serão realizados testes de ecotoxicidade e expansão do planejamento fatorial com os pontos axiais rotacional.

Agradecimentos

ANP , PRH, LEAQ, LaTecLim, Fernando F. S. Dias.

Referências Bibliográficas

Araña, J., rendón, E., T.,Rodríguez, J., M., D., Melián, J.,A.,H.,Díaz,O.,G.,Peña,J.,P. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. Chemosfere, 2001. 44, 1017-1023.

Iurascu, B., Siminiceanu, I., Vione, D., Vicente, M.A., Gil, A, 2009. Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. Water Research. 43 , 1313-1322.

Mazille, F., Schoettla, T., Lopezb, A., Pulgarina, C., 2010. Physico-chemical properties and photo-reactivity relationship for para-substituted phenols in photo-assisted Fenton system. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 210. 193–199.

Yao-Hui Huang, Yu-Jen Huang, Hung-Chih Tsai, Hung-Ta Chen, 2010. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 41, 699–704.

Mota, A.,L.,N., Desenvolvimento de um Sistema Foto-Oxidativo visando Aplicação no Tratamento de Águas Produzidas em Campos de Petróleo. 2010. Tese de Doutorado.

Nogueira, R. F. B.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. Química nova, Vol. 30, N° 2, p. 400-408 (2007).

Petrobrás, disponível em < <http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/nossa-producao-de-petroleo-e-gas-cresceu-2-3-em-marco/>>, acesso em 30 de Abril de 2011.