

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo do Efeito da Temperatura Inicial do Efluente Líquido sobre a Performance do Processo DiCTT na Degradação do Fenol

AUTORES:

Jailson Rolim Teodosio; Yana Batista Brandão; Ludovic Roussel; Fabiana Wauke; Julierme G. C. Oliveira; Mohand Benachour.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco

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.

Estudo do Efeito da Temperatura Inicial do Efluente Líquido sobre a Performance do Processo DiCTT na Degradação do Fenol

Abstract

This study aimed to evaluate the effect of initial temperature of the effluent on the efficiency of phenol degradation and the process time in the treatment of toxic effluents using the Direct Contact or Thermal Treatment (DiCTT) technique. The studies were conducted in a semi-industrial plant, available on the Chemical Engineering Department of the University Federal of Pernambuco (UFPE). The DiCTT technology is an advanced oxidation process based on direct contact between the stream of contaminated liquid effluent and the flame containing free radicals such as $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{CHO}$ and produced by a natural gas combustor. The reaction of degradation of refractory organic pollutants present in the liquid stream takes place in a vertical reactor provided with a helical groove distributed along its inner surface where the effluent flows. The rate of degradation of organic pollutant such as phenols was evaluated in two different initial temperatures of the liquid effluent. The analytical technique adopted for monitoring the residual concentration of phenol, and identification of intermediates formed during the reaction, was the High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). The results showed that increasing the initial temperature of the liquid effluent produce an effect only on reducing the operating time of the process, didn't affect the rate of degradation of organic compounds.

Keywords: Free radicals, natural gas, advanced oxidation, DiCTT, HPLC.

Defined area: Natural Gas.

1. Introdução

As normas ambientais para descarte de efluentes industriais no meio ambiente estão cada vez mais rigorosas. A poluição por despejos sem tratamento pode afetar irreversivelmente vários ecossistemas devido a muitas substâncias tóxicas presentes nestes efluentes com conseqüentes danos a fauna, flora e à saúde da população. Muitos esforços estão sendo feitos com intuito de desenvolver novos processos de tratamento de efluentes ou tornar mais eficientes os já existentes.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido estudados e aplicados com sucesso no tratamento de vários compostos tóxicos presentes em efluentes industriais. Esses processos se baseiam na geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que reagem com praticamente todas as classes de compostos orgânicos (AL-MONANI, 2003).

Devido a sua grande solubilidade em água, o fenol constitui-se em um sério contaminante para o meio ambiente (MISHRA et al., 1995). Quando presentes são altamente perigosos à vida aquática, podendo causar odor desagradável, mesmo em baixas concentrações (U.S.EPA, 2007). A resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), nº 357 de 2005, define o teor de 0,5 mg/L de fenóis totais, expresso como $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, como padrão de lançamento para efluentes industriais.

Um processo inovador desenvolvido originalmente no Centre de la Technologie de L'Énergie de CANMET-Varennes (Canadá), denominada “Direct Contact Thermal Treatment - DiCTT” ou Tratamento Térmico por Contato Direto está sendo desenvolvido em uma planta semi – industrial localizada nas dependências do Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) – Recife (Brasil) para o tratamento de efluentes industriais fenólicos. O

Processo DiCTT é um POA que utiliza o gás natural como fonte de geração de radicais hidroxilas e tem se tornado uma alternativa promissora, de baixo custo e tecnicamente viável (BENALI; GUY, 2007).

Neste trabalho foi avaliado o efeito da temperatura inicial do efluente líquido sobre a eficiência do processo DiCTT bem como no tempo de processo.

2. Metodologia

2.1 Tratamento Térmico por Contato Direto (DiCTT)

No processo de Tratamento Térmico por Contato Direto – DiCTT o efluente líquido contaminado é injetado no reator através de um orifício tangencialmente orientado que permite o desenvolvimento de um fluxo helicoidal do efluente a ser tratado o qual escoar através de um canal contido na face interna do reator, evitando assim sua incineração como também aumentando o tempo de residência do efluente no reator.

2.2 Descrição da planta piloto DiCTT

A instalação experimental em escala semi – industrial (Figura 1) consiste principalmente dos seguintes dispositivos:

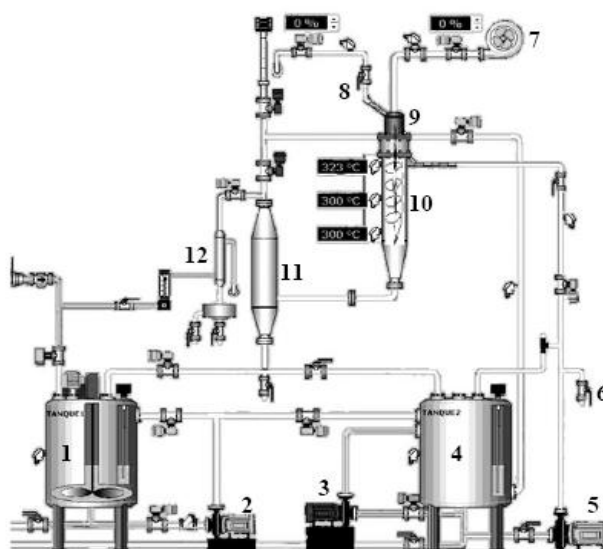


Figura 1 – Esquema global da planta semi-industrial DiCTT: 1-Tanque 1; 2-Bomba 3; 3-Bomba 2; 4-Tanque 2; 5-Bomba 1; 6-Válvula para coletas de amostras; 7-Ventilador; 8-Alimentação do combustível (GN); 9-Combustor; 10-Reator; 11-Separador Gás/Líquido; 12-Condensador.

- Um reservatório para a preparação do efluente sintético contendo fenol a ser degradado;
- Um reservatório (tanque pulmão) para a estocagem e alimentação do reator;
- Um reator vertical gás-líquido em aço inoxidável possuindo uma ranhura helicoidal em sua face interna por onde o fluido escoar;
- Um sistema de combustão usando gás natural utilizado para fornecer a energia necessária para o funcionamento do sistema;

- Um separador gás-líquido usado para separar o líquido dos produtos gasosos da saída do reator;
- Um supervisório utilizado na operação, monitoramento e controle das variáveis do processo.

2.3 Operação da Planta

Inicialmente é preparado um volume de 250 L do efluente líquido sintético com concentração aproximada de 500 ppm de fenol em duas diferentes temperaturas descritas na tabela 1. Após a preparação o efluente é transferido para o tanque de alimentação (Tanque 1), onde é injetado no reator e mantido em recirculação no sistema por 5 min. Logo em seguida é coletada uma amostra e ao efluente líquido adicionado uma quantidade de peróxido de hidrogênio (50% do valor estequiométrico) ao mesmo tempo em que o sistema de combustão é ligado considerando a partir deste instante como o tempo inicial do processo ($t=0$) dando-se início à oxidação termoquímica do composto fenólico. Os gases de combustão são rejeitados na atmosfera através de uma chaminé, tendo uma fração destes, injetada no tanque de alimentação com objetivo de reaproveitar a energia térmica presente nos resíduos gasosos da combustão para aquecimento mais rápido do efluente líquido e também dissolver uma fração do oxigênio residual da combustão no meio reacional. Outra fração dos gases de combustão é conduzida para o condensador.

A estação semi-industrial para o tratamento de líquidos é operado através de um supervisório no qual são feitas a monitoração e controle das variáveis do processo. As vazões são medidas e controladas através de medidores de vazão em conjunto com válvulas de controle acionadas remotamente. A pressão de alimentação do gás natural é de $1,0 \text{ kgf/cm}^2$ para combustão no queimador. Durante o processo são coletadas amostras para análises como também é feito o acompanhamento das variáveis diretamente na tela do software bem como o registro dos dados de temperatura do reator e do efluente em intervalos de tempo pré – determinados.

As amostras são coletadas em vasilhames plásticos e colocadas sob refrigeração até o momento de serem filtradas e levadas para análise. O sistema é operado a pressão ambiente, sendo este automatizado.

2.4 Técnicas analíticas

Para acompanhamento da concentração residual do fenol, e identificação dos intermediários formados durante a reação foi utilizada a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), empregando uma coluna CLC-ODS(M)/(C-18) e com uma fase móvel de composição constante durante toda a análise (80% acetonitrila UV/HPLC e 20% água), temperatura do forno (40°C), vazão da fase móvel ($1,0 \text{ mL/min}$) e comprimento de onda do detector UV (270 nm) a fim de identificar fenol, catecol e hidroquinona e em (254nm) analisar a para-benzoquinona .

3. Resultados e Discussão

3.1 Efeito da temperatura inicial do efluente líquido sobre a eficiência do processo DiCTT

Nesta etapa da pesquisa foi investigado e comparado o efeito da temperatura inicial do efluente líquido sobre a eficiência do processo de Tratamento Térmico por Contato Direto. As condições operacionais são discriminadas na Tabela 1 e os resultados são apresentados a seguir:

Tabela 1- Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo do efeito da temperatura inicial do efluente líquido.

Processo	Razão molar estequiométrica [Fenol]/[H ₂ O ₂], R (%)	Temperatura inicial do efluente líquido (°C)
MO1	50	32
MO2	50	58

Onde:

MO1 – Modo Operatório 1 (sem pré – aquecimento);

MO2 – Modo Operatório 2 (com pré – aquecimento).

Todos os experimentos nesta etapa de pesquisa foram realizados com uma vazão de combustível (Q_{GN}) de 4 m³/h, vazão do efluente (Q_L) de 170 L/h, concentração inicial de fenol (C_{pho}) de aproximadamente 500 ppm e excesso de AR de 40 %.

3.2 Efeito da temperatura inicial do efluente sobre a evolução do perfil de temperatura do efluente líquido

Na Figura 2 temos a comparação da evolução do perfil da temperatura do efluente em função do tempo operacional para os Modos Operatórios MO1 e MO2.

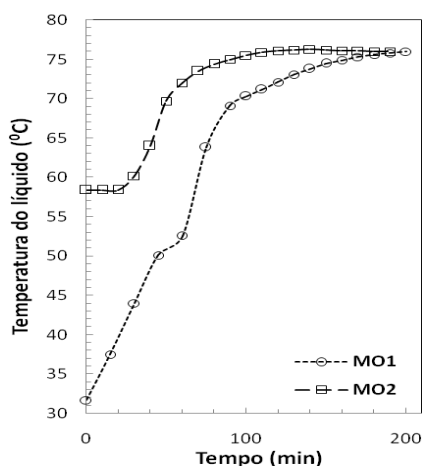


Figura 2 - Evolução da temperatura do efluente líquido em função do tempo de operação, para MO1 e MO2; E = 40%; Q_{GN} = 4m³/h ; R= 50%.

Observa-se que a temperatura de estabilização alcançada pelo efluente líquido para os dois ensaios é de aproximadamente 76 °C, e que os dois perfis seguem uma mesma tendência de elevação, sendo que para o MO2 a estabilização da temperatura é conseguida em um tempo menor, visto que a temperatura de partida para este processo é muito superior a do MO1. Estes resultados mostram que está é a temperatura de equilíbrio termodinâmico do processo para configuração de vazão de gás natural utilizada (4m³/h).

3.3 Efeito da temperatura inicial do efluente sobre o perfil da taxa de degradação do fenol

Na Figura 3, tem-se o perfil da degradação do fenol em função da temperatura do efluente líquido para os ensaios MO1 e MO2.

Nota-se uma grande redução no período de indução para o ensaio de maior temperatura inicial (MO2), isto é, no tempo decorrido para o aumento expressivo da velocidade de degradação do fenol, sendo a sua completa conversão obtida em aproximadamente 120 min quando comparado aos 180 min no MO1.

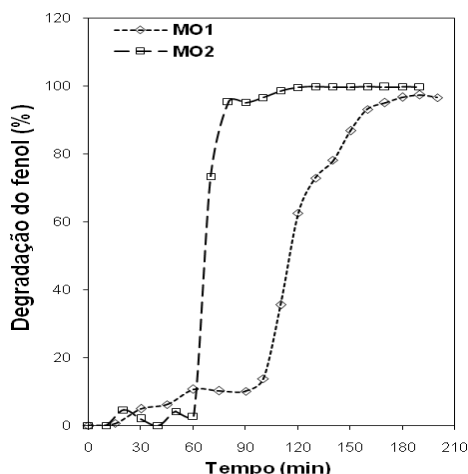


Figura 3 - Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação, para MO1 e MO2; E = 40%; Q_{GN} = 4m³/h ; R= 50%.

A degradação do fenol é definida como:
$$\left(\frac{C_{pho} - C_{ph}(t)}{C_{pho}} \right) \times 100$$

Sendo:

C_{pho} – Concentração inicial do fenol (ppm);

C_{pho} (t) – Concentração do fenol no instante de tempo t (ppm).

3.4 Efeito da temperatura inicial do efluente líquido sobre a formação de intermediários

Nas Figuras 4 (a), (b) e (c), temos a comparação do efeito da temperatura inicial do efluente líquido sobre o perfil da formação dos intermediários, catecol, hidroquinona e p-benzoquinona, respectivamente, para os ensaios MO2 e MO1. Observa-se que além da redução do tempo operacional

para produção desses intermediários, houve um aumento da concentração máxima atingida para o ensaio MO2 em relação ao MO1. Após atingir suas concentrações máximas, os compostos intermediários catecol e hidroquinona são por sua vez oxidados, o que pode ser comprovado pela redução de suas concentrações.

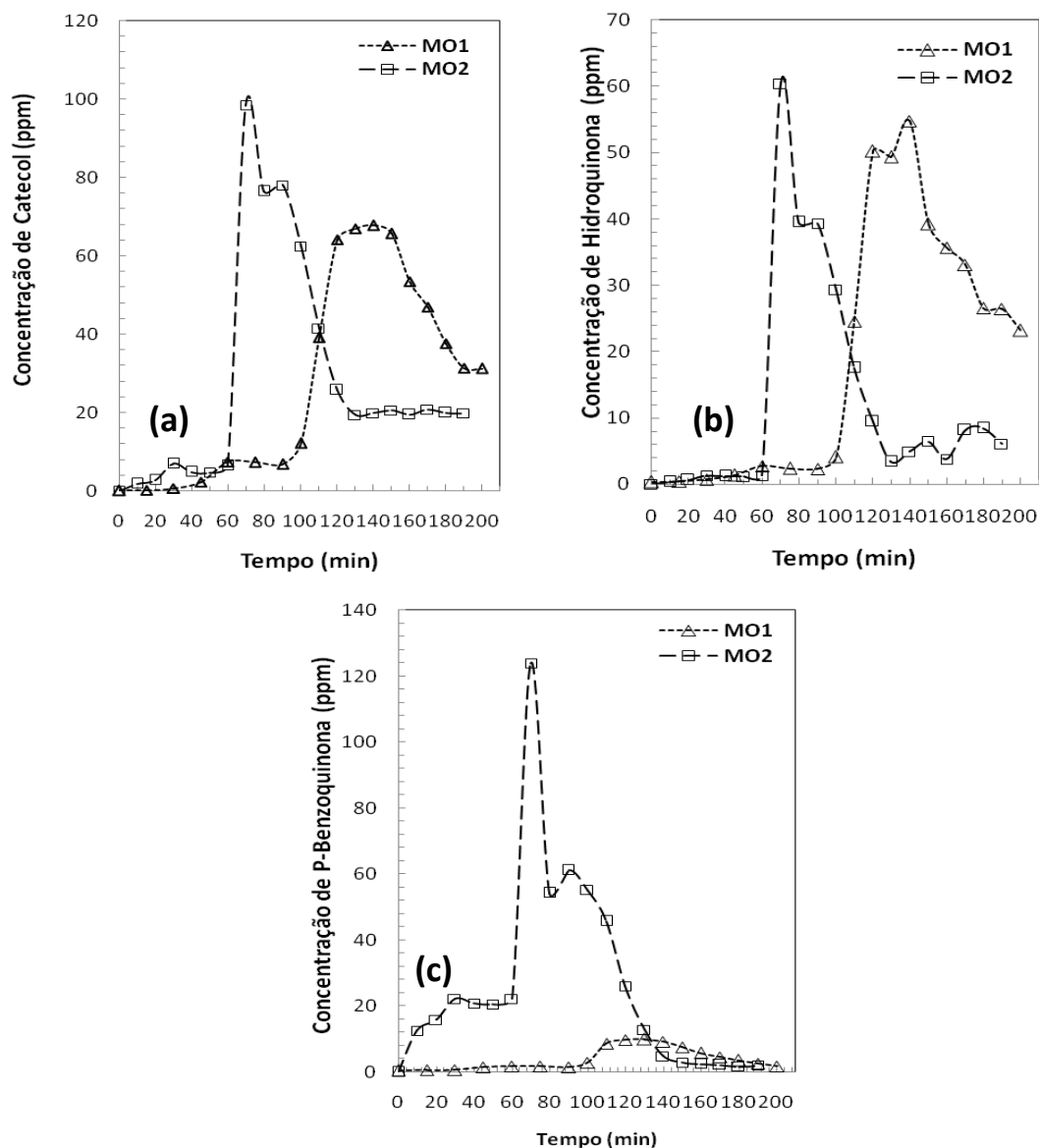


Figura 4 - Efeito da temperatura inicial sobre a evolução da concentração do: (a) catecol, (b) hidroquinona e (c) p-benzoquinona em função do tempo de operação, para os Modos Operatórios 1 e 2; $E = 40\%$; $Q_{GN} = 4\text{m}^3/\text{h}$; $R = 50\%$.

Constata-se ainda pela Figura 4 que no ensaio MO2, houve também uma redução dos valores finais das concentrações do catecol e da hidroquinona ao final de 180 min de processo em comparação aos obtidos no ensaio MO1. Já a parabenzoquinona após uma grande produção da mesma, esta sofre esta uma forte oxidação alcançando valores finais muito baixos e praticamente iguais as do processo MO1.

Da análise dessas figuras, pode-se observar também que o tempo necessário para o aumento da velocidade de formação desses intermediários ocorre ao mesmo tempo do aumento expressivo da taxa de degradação do fenol, por volta dos 60 min do início do processo no processo P44050-MO2, sendo menor que o tempo necessário para o aumento destas concentrações obtido no ensaio P44050-MO1, como era esperado.

4. Conclusões

A oxidação termoquímica do fenol adotando a técnica de Tratamento Térmico por Contato Direto - DiCTT, se mostrou eficaz na degradação total do composto orgânico.

A temperatura inicial do efluente líquido sobre a tecnologia DiCTT, mostrou não interferir na velocidade efetiva da taxa de degradação do fenol. Os resultados encontrados para os ensaios P44050-MO2 e P44050-MO1 mostram que o principal efeito da variável temperatura inicial da fase líquida foi à redução do período de indução e conseqüentemente a diminuição do tempo operacional de processo necessário para atingir a completa degradação do fenol, como também alcançar valores finais das concentrações de catecol, hidroquinona menores.

5. Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28 do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE - Engenharia de Processamento Químico de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e a PETROBRAS pelo apoio financeiro e material para a realização desse trabalho de pesquisa

6. Referências Bibliográficas

AL-MONANI, F. Combination of photo-oxidation processes with biological treatment. Tesis (Doctorado). Universitat de Barcelona. Facultat de Química, Department d'enginyeria química/Metal·lúrgia, Barcelona, 2003.

BENALI, M.; GUY, C. Thermochemical oxidation of phenolic – laden liquid effluent models. Journal of Environmental Engineering and Science, v.6, n.º.5, 543-552(10), September 2007.

CONAMA 357. Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional. Conselho Nacional de Meio Ambiente, Resolução N. 357, Maio 2005.

MISHRA, V.S.; MAHAJANI, V. V.; MOHAJARI, V.; JOSHI, J. B. Wet Air Oxidation. Ind. Eng. Chem. Res: 34 (1), 2 - 48, 1995.

US EPA. United States Environmental Protection Agency, Laws & Regulations. Disponível em:< <http://www.epa.gov/epahome>>. Acesso em mai. 2007.