

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



TÍTULO DO TRABALHO:

DEGRADAÇÃO DE SURFACTANTE ETOXILADO VIA PROCESSO FOTO-FENTON

AUTORES:

¹Syllos Santos da Silva, ¹Ariano Brito de Farias, ¹Daniel Teixeira Antas Bezerra, ¹Osvaldo Chiavone-Filho, ¹Eduardo Lins de Barros Neto, ¹Douglas do Nascimento Silva, ²Claudio Augusto Oller do Nascimento.

INSTITUIÇÃO:

¹UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, ²UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

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.

DEGRADAÇÃO DE SURFACTANTE ETOXILADO VIA PROCESSO FOTO-FENTON

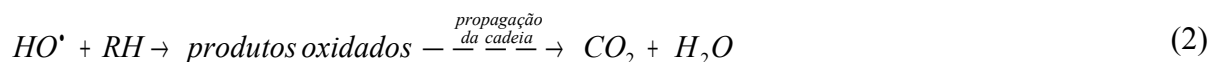
Abstract

Due to different industrial applications of surfactants, they are easily found in large quantities in industrial waste can cause serious damage to the environment. The Advanced Oxidation Processes (AOP) are extensively used in the degradation of organic compounds in aqueous solution. An effluent containing non-ionic surfactant derived from lauryl alcohol was degraded via photo-Fenton process in lamp reactor. A Central Composite Rotatable Design (CCRD) was proposed to study the influence of concentrations of ferrous ions and hydrogen peroxide on the efficiency of mineralization of organic load. The results were satisfactory with up to 99% degradation of the organic charge. The variable of greatest influence in this process was the concentration of hydrogen peroxide. The model was found explaining 93.8% of significant results.

Introdução

Os surfactantes são compostos amplamente usados em detergentes domésticos, produtos de higiene pessoal, recuperação de óleo, reagentes de flotação, tintas, polímeros, formulações de pesticidas, farmacêutico, mineração, celulose e papel, curtume e indústrias têxtil (Olmez-Hanci et al., 2011). Esta vasta utilização industrial gera como consequência o descarte de grandes quantidades de surfactantes no meio ambiente.

Dentre os diferentes métodos encontrados na literatura para o tratamento deste tipo de resíduo (Aloui et al., 2009; Kowalska, 2008), destacam-se os Processos de Oxidação Avançada (POAs) com comprovada eficiência na oxidação de compostos recalcitrantes (Sakkas, et al., 2010; Silava et al., 2005). Alguns trabalhos têm se dedicado ao tratamento oxidativo do diferentes surfactantes (Amat et al., 2004; Eng et al., 2010). O processo foto-Fenton consiste na oxidação da matéria orgânica por radicais hidroxilas gerados a partir da reação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio (Equação 01)



Os radicais hidroxilas, uma vez presentes no meio, oxidam a matéria orgânica e dependendo das condições experimentais conduzindo a completa mineralização da carga orgânica (Equação 2). Este trabalho tem como objetivo avaliar a degradação de tensoativo não-iônico em meio aquoso via processo foto-Fenton.

Metodologia

Para preparação do efluente utilizou-se tensoativo comercial de álcool laurílico etoxilado contendo 7 grupos etóxi (Massa molar = 494 g. mol^{-1} ; Balanço Hidrofílico-Lipofílico =12,5). Os reagentes de Fenton, sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 ; 30%), foram utilizados para promover a reação de Fenton. Uma solução inibidora contendo NaOH, Na_2SO_3 e KI com concentração de 0,1 N foi adicionada nas amostras para interromper a reação. O ajuste do pH foi realizado utilizando uma solução concentrada de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Foi empregado um reator lâmpada anular de fluxo ascendente com capacidade de 0,9 L (Figura 1). A radiação foi proveniente de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W de alta pressão (marca FLZ) posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de uma camisa de quartzo, com circulação de água refrigerada para evitar o sobreaquecimento da lâmpada e estabilizar a temperatura do meio reacional. A temperatura do sistema foi acompanhada por um termômetro introduzido no reator, no seio do efluente.

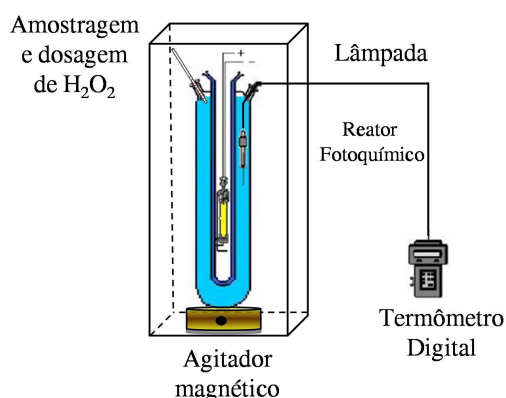


Figura 01. Reator lâmpada anular de fluxo ascendente.

O efluente sintético foi preparado a partir da dissolução do tensoativo em água destilada e, em seguida, foram realizados o ajuste de pH para valores entre 2,5 e 3,0, com solução concentrada de H_2SO_4 , e adição do sulfato ferroso (Nogueira et al., 2007). Em tempos pré-determinados (0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 e 90 min.), foram coletados 5 mL de amostras e estas foram diluídas em 5 mL de água destilada e adicionados 2mL de solução inibidora. Desta forma, por reação de iodometria o peróxido remanescente do processo oxidativo é sequestrado e através da alcalinização do meio ocorre à remoção dos íons de ferro por precipitação e filtração ($0,45 \mu\text{m}$, Millipore). A dosagem da solução de peróxido de hidrogênio foi realizada em 3 partes iguais logo após as coletas das amostras dos tempos de 0, 20 e 45 min.

As amostras foram acondicionadas em vials envoltos com papel alumínio e realizadas as leituras do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) para monitoramento da cinética de mineralização (TOC-V CPH, Shimadzu). Um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foi executado para avaliar o efeito das variáveis (concentração de Fe^{2+} e H_2O_2) sobre a eficiência de mineralização do surfactante EO 7, ou seja, um planejamento 2^2 incluindo 4 ensaios nas condições axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 11 experimentos. A Tabela 01 apresenta os níveis codificados das

variáveis estudadas. Os experimentos foram realizados para se obter a máxima eficiência de mineralização. Os experimentos foram realizados de maneira aleatória para evitar qualquer tipo de interferência nos resultados.

Tabela 01. Valores utilizados no DCCR para degradação do EO 7.

Variável	Código	-1,41	-1	0	1	1,41
[Fe ²⁺] mM	x ₁	0,03	0,07	0,17	0,27	0,31
[H ₂ O ₂] mM	x ₂	2,56	6,75	16,88	27,00	31,19

Em geral, o modelo estatístico usado para estimar as respostas do planejamento fatorial é descrito pela Equação (3).

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad (3)$$

Onde os coeficientes da equação b_{ij} são os parâmetros do modelo estimados através do método dos mínimos quadrados, x_i são as variáveis codificadas e Y consiste na resposta do modelo.

Resultados e Discussão

A Tabela 02 apresenta as respostas de degradação do EO 7 para 90 minutos de reação.

Tabela 02. Matriz do delineamento e respostas de degradação do EO 7.

Exp.	x ₁	x ₂	Eficiência de degradação após 90 min. de reação (%)	Exp.	x ₁	x ₂	Eficiência de degradação após 90 min. de reação (%)
01	-1,00	1,00	99	07	0,00	-1,41	41
02	-1,00	-1,00	71	08	0,00	1,41	99
03	1,00	-1,00	75	09	0,00	0,00	99
04	1,00	1,00	99	10	0,00	0,00	97
05	-1,41	0,00	94	11	0,00	0,00	99
06	1,41	0,00	87	12	0,00	0,00	97

Os resultados de degradação da carga orgânica se mostraram satisfatórios com mineralização variando entre 41% e 99% da carga orgânica inicial. Estes valores estão dentro dos limites estudados por Kitis, Adams e Daigger (1999), que encontraram eficiência de 50% do processo Fenton no tratamento de efluentes contendo surfactantes etoxilados. Mais tarde, Tabrizi & Mehrvar (2006), estudaram a aplicação de POA na degradação do sulfonato linear alquilbenzeno obtendo 95% de mineralização. A eficiência de mineralização (η) é dada pela Equação 04.

$$\eta (\%) = 100 - \left(\frac{COD_i}{COD_0} \times 100 \right) \quad (4)$$

A Figura 02 mostra a influência da concentração dos íons ferrosos na degradação do EO 7. Como pode ser observado, nas Figuras 02 (a) e (b), a concentração do sal de ferro pouco influenciou na eficiência de mineralização. Na Figura 02 (c), o aumento da concentração de íons ferrosos de 0,03 mM para 0,17 mM favoreceu ligeiramente o rendimento da reação. No entanto, para uma concentração mais elevada, houve uma ligeira queda da eficiência para 87%, devido, possivelmente, ao aumento da turbidez reduzindo desta forma a penetração da luz (Silva et al., 2005).

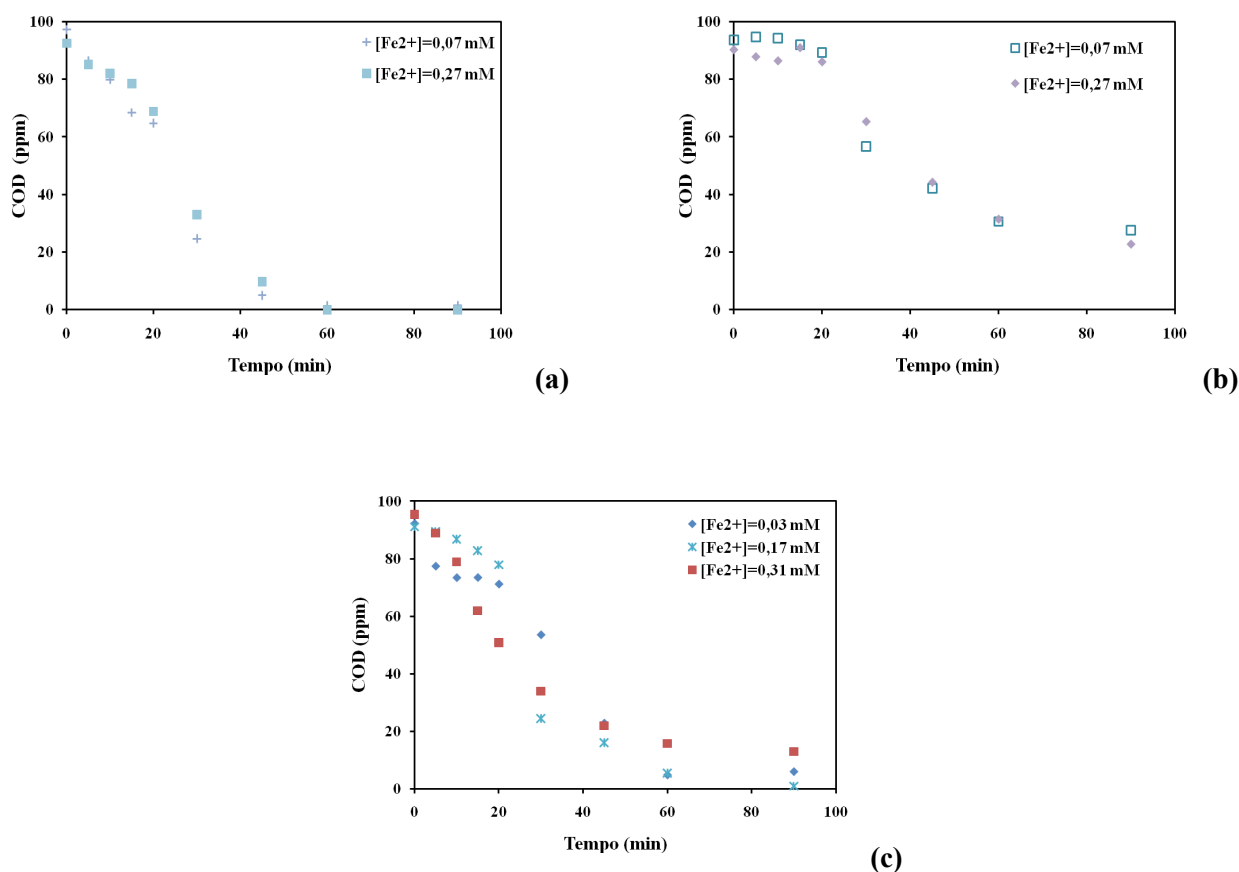


Figura 02. Influência da concentração de Fe (II) na mineralização do EO 7 para concentração de peróxido de hidrogênio de: (a) 27 mM; (b) 6,75 mM; (c) 16,88 mM.

Como pode ser vista na Figura 03 a concentração de peróxido de hidrogênio desempenha forte papel na eficiência de degradação do EO 7. Nas Figuras 03 (a) e (b) o aumento da concentração de

peróxido de hidrogênio de 6,75 mM para 27 mM conduziu a um aumento da eficiência de 68 para 99% e 71 para 99% para os níveis superior e inferior de concentração de Fe^{2+} do planejamento experimental. A Figura 03 (c) mostra os perfis de remoção de COD para a concentração de Fe^{2+} de 0,17 mM (ponto central do DCCR) onde é possível observar que o aumento da concentração de peróxido de 16,88 mM para 31,19 mM não provocou qualquer alteração no rendimento, mantendo a eficiência após 90 minutos de reação de 99% de mineralização.

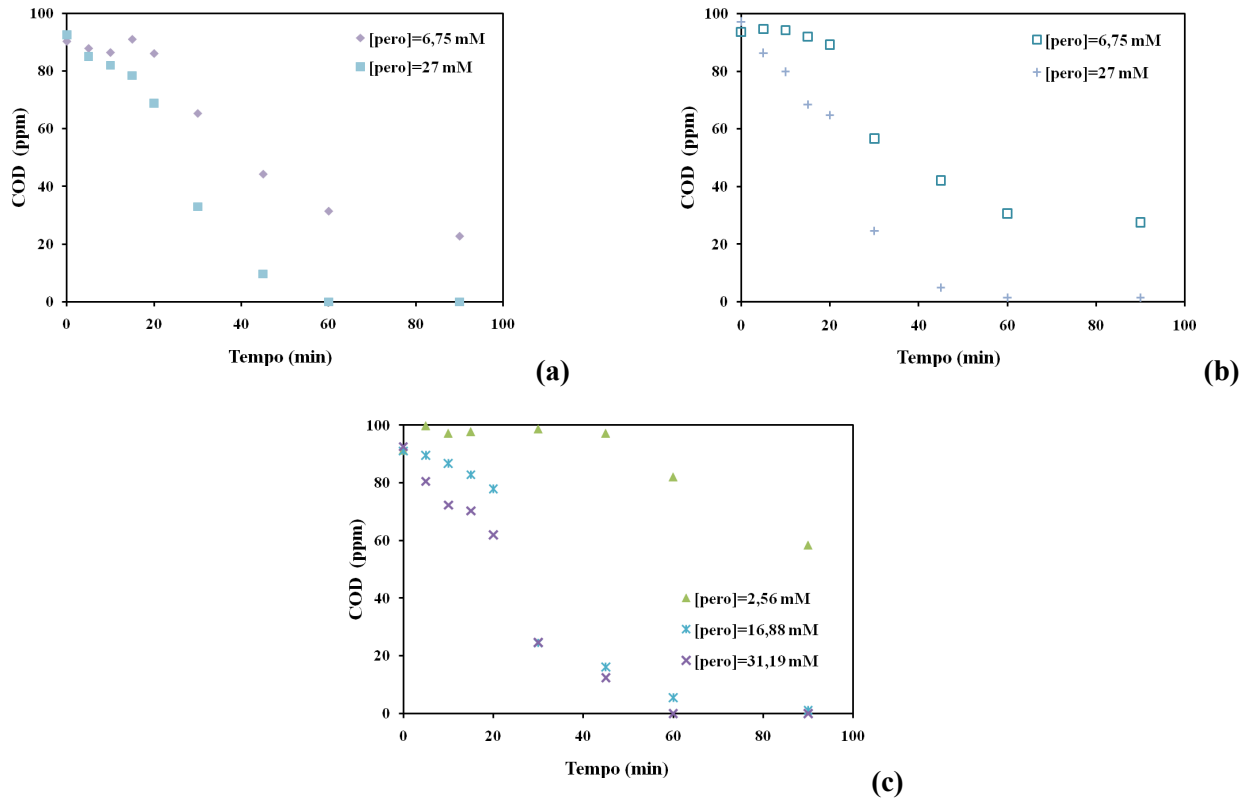


Figura 03. Influência da concentração de peróxido de hidrogênio na mineralização do EO 7 para concentrações de Fe (II) de: (a) 0,27 mM; (b) 0,07 mM; (c) 0,17 mM.

A superfície de resposta é aplicada quando se deseja entender o efeito sinérgico das variáveis independentes sobre a resposta. A superfície de resposta e a curva de contorno (Figura 04) foram encontradas com o auxílio do software STATISTICA (7.0). Para os dados experimentais obtidos, a superfície de resposta e a curva de contorno mostram que, para a faixa de concentração de peróxido de hidrogênio, há uma região que conduz a máxima eficiência do processo (região de inflexão – Figura 04 (b)). Quanto à concentração de íons ferrosos, pode-se observar na Figura 04 (b) que para toda faixa de concentração estudada não há uma variação significativa na eficiência. O modelo quadrático obtido em termos de eficiência de mineralização é dado na Equação 05 em termos dos fatores codificados. Onde x_1 e x_2 são os valores codificados das variáveis independentes das concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 , respectivamente.

$$\eta (\%) = 97,72 - 0,56x_1 - 1,93x_1^2 + 17,11x_2 - 11,98x_2^2 - 0,66x_1x_2 \quad (5)$$

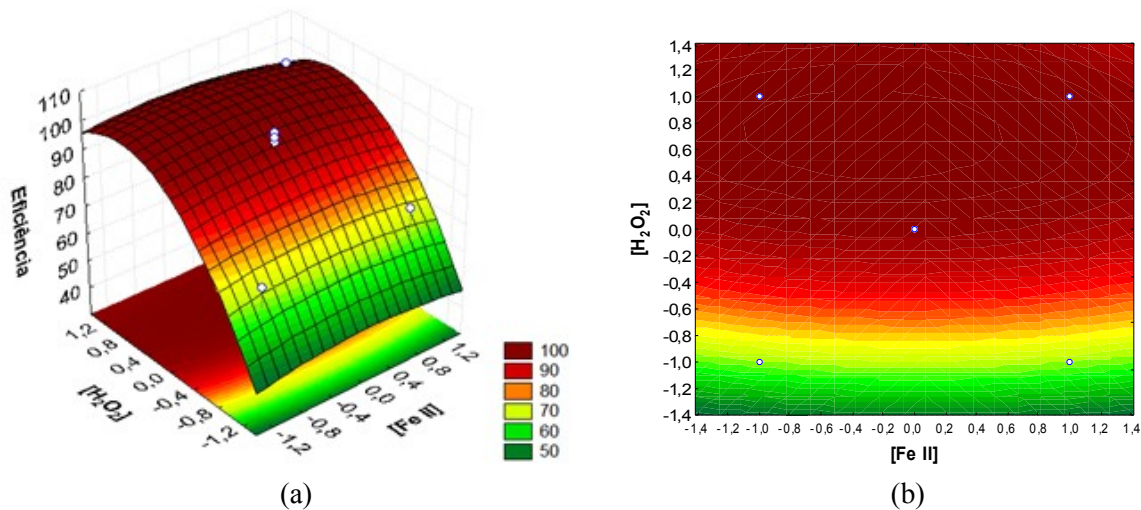


Figura 04. (a) Superfície de resposta e (b) curva de contorno DCCR para a degradação do EO 7.

O sinal algébrico e o coeficiente dos termos codificados indicam a intensidade e a direção (positiva ou negativa) da influência desta variável independente na resposta. O aumento da concentração inicial de ferro desfavorece ligeiramente a eficiência (Figura 05). O aumento da concentração do oxidante (peróxido de hidrogênio) favorece o processo de mineralização, pois, seu termo linear é positivo. No entanto, concentrações elevadas do oxidante conduzem ao efeito contrário, uma vez que seu termo quadrático é negativo. Como é possível observar pelo gráfico de Pareto (Figura 05), a interação entre as duas variáveis não teve efeito significativo. O gráfico de Pareto apresenta os efeitos dos parâmetros do modelo, para um nível de confiança de 95%. Este Gráfico indica que os parâmetros das variáveis linear e quadrática referentes à concentração de peróxido de hidrogênio apresentaram uma influência estatística com boa significância. A variável quadrática referente à concentração de íons ferrosos apresentou pouca significância.

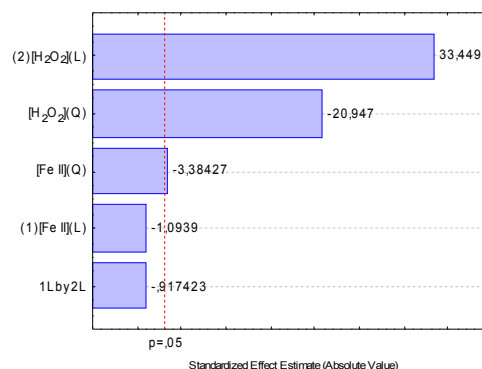


Figura 05. Gráfico de Pareto para a degradação do EO 7.

A concentração de peróxido de hidrogênio mostrou-se a variável mais influente no processo. O efeito de interação entre as duas variáveis independentes também não se mostrou significativo. Como pode ser visto, a concentração de peróxido em grandes quantidades, termo quadrático, desfavorece a mineralização. A precisão do modelo pode ser determinada pelo coeficiente de variação

(R²) obtido no modelo gerado pelo software STATISTICA 7.0. No estudo em questão, o modelo explicou 93,8 % da variação total das respostas.

Conclusões

O processo foto-Fenton se apresentou bastante eficiente para a degradação do EO 7 com até 99% de mineralização da carga orgânica inicial. Através de análise do modelo e do gráfico de Pareto é possível perceber que a variável de maior influência, na faixa de concentração estudada, foi a concentração de peróxido de hidrogênio. O modelo estatístico que descreve a mineralização obtido pelo software STATISTICA 7.0 representou satisfatoriamente os resultados experimentais e mostrou-se estatisticamente significativo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP/PRH-14, ao CNPq, ao INCT de Estudos do Meio Ambiente e ao NUPEG-UFRN pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

ALOUI, F.; KCHAOU, S.; SAYADI, S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: effect on aerobic biodegradability. *J. of Hazardous Materials*, v.164, p.353-359, 2009.

AMAT, A., M.; ARQUES, A.; MIRANDA, M. A.; SEGUÍ, S. Photo-fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant. *Solar Energy*, v. 77, p.559-566, 2004.

ENG, Y. Y.; SHARMA, V. K.; RAY, A. K. Photocatalytic degradation of nonionic surfactant, Brij 35 in aqueous TiO₂ suspensions. *Chemosphere* v. 79, p.205-209. 2010.

KITIS, M.; ADAMS, C. D.; DAIGGER, G. T. The effects of fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. *Water research*, v.33, n.11, p.2561-2568, 1999.

KOWALSKA, I. Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange. *Desalination*, v.221, p.351-357. 2008.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v.30, n.2, p.400-408, 2007.

SAKKAS, V. A.; ISLAM, M. A.; STALIKAS, C.; ALBANIS, T. A. Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *Journal of Hazardous Materials* v. 175, p.33-44, 2010.

SILVA, D. N.; ZAGATTO, P. J. P.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Remediation of Polluted Soils Contaminated with Linear Alkylbenzenes Using Fenton's Reagent. *Brazilian Archives of Biology and Technology* v. 48, p. 257-275.2005.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, .M. Pilot-plant study for the photochemical treatment of aqueous linear alkylbenzene sulfonate. *Separation and Purification Technology*, v.49, p.115-121, 2006.