

Estudo da reação fotocatalítica na degradação de compostos fenólicos em efluente**Photocatalytic reaction study on water phenolic compound degradation**

DOI:10.34117/bjdv5n12-232

Recebimento dos originais: 15/11/2019

Aceitação para publicação: 17/12/2019

Andressa Michaelsen

Mestranda em Engenharia Química

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande

Endereço: Avenida Italia, s/n. Km 8 - Bairro Carreiros, Rio Grande – RS, Brasil

E-mail: andressamichaelsen.eng@gmail.com

Patrick Laux

Graduando em Engenharia Química

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande

Endereço: Avenida Italia, s/n. Km 8 - Bairro Carreiros, Rio Grande – RS, Brasil

E-mail: patricklaux@hotmail.com

Taiana Denardi de Souza

Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande

Endereço: Avenida Italia, s/n. Km 8 - Bairro Carreiros, Rio Grande – RS, Brasil

E-mail: tdenardisouza@gmail.com

Christiane Saraiva Ogradowski

Professora Doutora em Engenharia Química

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande

Endereço: Avenida Italia, s/n. Km 8 - Bairro Carreiros, Rio Grande – RS, Brasil

E-mail: christiane.ogrodowski@gmail.com

RESUMO

Os processos industriais geram grandes quantidades de águas residuais com complexidade cada vez maior. Para que estas sejam lançadas no meio ambiente, necessitam da remoção dos contaminantes. No processamento do petróleo, por exemplo, uma gama de componentes de difícil degradação é gerada. Entre estes, os fenóis vem despertando interesse na comunidade científica por serem classificados como poluentes orgânicos prioritários por sua toxicidade ao homem e a biota. O trabalho consiste em estudar as principais variáveis para a redução e/ou mineralização de compostos fenólicos através do tratamento químico. Com pH do efluente original (aproximadamente 7), 5 g L⁻¹ de areia (contendo TiO₂) e com 22 mg L⁻¹ do oxidante peróxido de hidrogênio o valor de degradação do teor total de fenol foi em torno de 90% em 60 minutos de reação. A quantificação de fenóis se deu através do método padrão direto da 4-aminoantipirina no comprimento de onda 510 nm em espectrofotômetro ultravioleta. As reações foram realizadas em reator com lâmpada UV-C germicida de 95 W.

Palavras-chave: Areia, catalisador, compostos orgânicos, efluente petroquímico.

ABSTRACT

The industrial processes generate large amounts of wastewater with increasing complexity. In order for these to be released into the environment, they require the removal of contaminants. In oil processing, for example, a range of difficult to degrade components is generated. Among these, phenols are arousing interest in the scientific community because they are classified as priority organic pollutants for their toxicity to humans and biota. The work consists in studying the main variables for the reduction and / or mineralization of phenolic compounds through chemical treatment. With pH of the original effluent (approximately 7), 5 g L⁻¹ of sand (containing TiO₂) and with 22 mg L⁻¹ of hydrogen peroxide oxidant the degradation value of the total phenol content was around 90% in 60 minutes of reaction. Phenols were quantified by the standard direct method of 4-aminoantipyrine at wavelength 510 nm in an ultraviolet spectrophotometer. The reactions were performed in a 95 W UV-C germicidal lamp reactor.

Keywords: Sand, catalyst, organic compounds, petrochemical effluent.

1. INTRODUÇÃO

Os processos industriais, por exemplo, geram grandes quantidades de águas residuais que para serem lançadas ao ambiente necessitam da remoção dos contaminantes. Objetivando a preservação dos recursos naturais, da saúde humana, do equilíbrio dos ambientes aquáticos e ao cumprimento das normas vigentes, vários tipos de tratamento de efluentes são desenvolvidos e aperfeiçoados com a intenção de amenizar a poluição causada por esses compostos quando alastrados em corpos d'água receptores (EIROA et al., 2008).

O processamento do petróleo tem por urgência o enquadramento a essas normas ambientais. Dentre esses componentes provenientes de efluentes petroquímicos e de difícil degradação, destacam-se os compostos fenólicos (BEZZERRA, 2007). As substâncias contendo fenol são cancerígenas, mutagênicas e levam a defeitos teratogênicos, além de serem potencialmente tóxicas para os seres vivos. O fenol é considerado pela US-EPA (United States Environmental Protection Agency) um Poluente Orgânico Prioritário (POP) desde 1976 (KHAKSAR et al., 2017), sendo estabelecido pela Legislação Federal, um padrão de emissão direta ou indireta em corpo receptor no limite de 0,5 mg L⁻¹ (CONAMA n° 430/2011).

O método de tratamento biológico constitui um dos processos mais econômico de tratamento secundário de efluente hídrico (SANTIAGO, 1985). Contudo, o tratamento biológico de resíduos petroquímicos é bem mais complexo do que o tratamento de resíduos domésticos e outros resíduos industriais. Apesar de bactérias adaptadas apresentarem boa capacidade de biodegradação de compostos fenólicos, eles têm um efeito inibitório do

crescimento celular. Quando em elevada concentração acarreta uma diminuição drástica na capacidade de degradação da biomassa (BEZZERRA, 2007).

Neste contexto surgem os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que consistem em oxidar grande variedade de compostos orgânicos complexos, transformando-os em produtos de mais fácil degradação por via biológica (FERREIRA, 2005). Os POAs podem ser reações do tipo homogênea ou heterogênea, dependendo do estado físico do catalisador da reação. Nas últimas décadas, esse tratamento, com relação ao fenol, foi considerado por muitos pesquisadores e desenvolvedores de plantas de tratamento muito eficiente, pois se destaca por sua alta capacidade destrutiva de moléculas orgânicas, pela formação de compostos intermediários de menor toxicidade ou pela completa mineralização com formação de dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (KHAKSAR et al., 2017).

O objetivo deste trabalho foi estudar a fotodegradação como pré-tratamento de efluente petroquímico para a redução de compostos fenólicos ou completa mineralização destes e avaliar a influência das variáveis pH, areia com TiO_2 (catalisador natural) e H_2O_2 30% P/V como oxidante nesta reação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. COLETA DO EFLUENTE PETROQUÍMICO

As amostras de efluente foram coletadas na saída do Flotador a Ar Dissolvido (FAD) da Refinaria de Petróleo Riograndense (Rio Grande/RS) demonstrado na Figura 1. As amostras foram armazenadas em frasco âmbar sob refrigeração a 4°C , por aproximadamente dois meses.

Figura 1 – Flotador a Ar Dissolvido da Refinaria de Petróleo Riograndense.



As características dos efluentes podem variar dependendo do tipo de processamento do óleo, configuração da planta ou procedimentos operacionais (VARJANI, 2014). Os dados referentes à caracterização do efluente foram fornecidos pela Refinaria de Petróleo Riograndense, média dos dados referentes ao último trimestre de 2018, podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização físico-química do efluente na saída do FAD.

Composição físico-química	Concentração média \pm desvio médio*
DQO	390,12 \pm 63,67 mg O ₂ L ⁻¹
Fenol	12,59 \pm 2,58 mg L ⁻¹
Nitrato	0,21 \pm 0,94 mg L ⁻¹
Nitrito	0,0011 \pm 0,0009 mg L ⁻¹
Nitrogênio Amoniacal	13,58 \pm 2,57 mg L ⁻¹
Óleos e Graxas Minerais	0,3 \pm 0,06 mg L ⁻¹
Surfactantes	0,43 \pm 0,11 mg L ⁻¹
pH	7,38 \pm 0,51

* MÉDIA DOS DADOS REFERENTES AO PERÍODO DE 09/2018 A 01/2019.

2.2. REAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Foram realizadas reações de fotodegradação homogêneas e heterogêneas com a finalidade de estabelecer a melhor condição para a degradação dos fenóis. Assim, foi elaborado um planejamento experimental a fim de avaliar a influência das variáveis independentes: concentração de catalisador (heterogêneo), concentração de oxidante (homogêneo) e pH da amostra. Para definir a melhor condição do processo de fotocatalise, foi realizado um planejamento fatorial 2³ com três pontos centrais. Foi avaliada a influência das variáveis independentes, na variável dependente degradação total de fenol (%), totalizando 11 ensaios. A Tabela 2 apresenta a matriz do planejamento experimental.

Tabela 2 – Matriz do planejamento experimental com variáveis codificadas e reais.

Ensaio	Concentração de areia (g L ⁻¹)	Concentração de oxidante (mg L ⁻¹)	pH
1	-1 (0)	-1 (0)	-1 (4)
2	+1 (10)	-1 (0)	-1 (4)
3	-1 (0)	+1 (44)	-1 (4)
4	+1 (10)	+1 (44)	-1 (4)
5	-1 (0)	-1 (0)	+1 (10)
6	+1 (10)	-1 (0)	+1 (10)
7	-1 (0)	+1 (44)	+1 (10)

8	+1 (10)	+1 (44)	+1 (10)
9	0 (5)	0 (22)	0 (7)
10	0 (5)	0 (22)	0 (7)
11	0 (5)	0 (22)	0 (7)

Os ensaios foram conduzidos por 60 minutos em reator com lâmpada UV-C 95 W para cada ensaio do planejamento. O catalisador utilizado foi areia natural com TiO₂, o oxidante empregado foi o H₂O₂ 30% P/V. Após as amostras foram preparadas para quantificação do teor total de fenol pelo método colorimétrico da 4-aminoantipirina, descrito em APHA (2012). A degradação pode ser calculada segundo a Equação 1.

$$D = 100 - [(C_{am} * 100) / C_b] \quad (1)$$

Em que:

D: degradação de fenol total (%)

C_{am}: concentração de fenol total na amostra após reação (mg L⁻¹)

C_b: concentração de fenol total no efluente bruto (mg L⁻¹)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliou-se através do planejamento experimental fatorial com triplicata do ponto central, a influência das variáveis independentes: concentração de areia, concentração de H₂O₂ e pH, no teor total de fenol contido no efluente (variável dependente). A Tabela 3 apresenta o planejamento 2³ com 3 pontos centrais e os respectivos resultados.

Tabela 3 – Resultados dos ensaios do planejamento em degradação total de fenol em relação ao efluente bruto.

Ensaio	Concentração de areia (g L ⁻¹)	Concentração de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	pH	Degradação (%)
1	0	0	4	53,9
2	10	0	4	51,1
3	0	44	4	92,5
4	10	44	4	92,3
5	0	0	10	52,0
6	10	0	10	44,1
7	0	44	10	76,5
8	10	44	10	90,0
9	5	22	7	88,3
10	5	22	7	89,8
11	5	22	7	90,8

O tratamento dos dados foi realizado por análise estatística. A Tabela 4 mostra os resultados desta análise e a variável independente que apresenta efeito significativo estatisticamente ao nível de significância de 95% na fotodegradação é a concentração de H₂O₂.

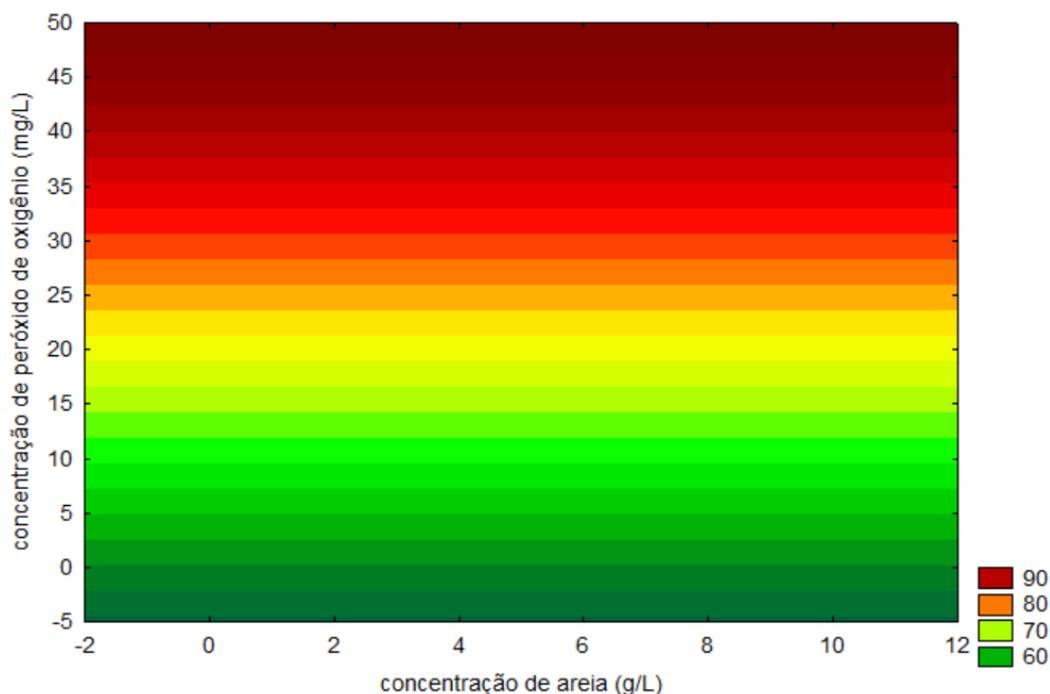
Tabela 4 – Efeitos estimados das variáveis e parâmetros da análise estatística com índice de determinação (R²) de 0,99.

Interação	Efeito estimado	Erro padrão	t- student	p	Nível de significância (-95%)	Nível de significância (+95%)
(1) Concentração de catalisador (g L ⁻¹) (L)	0,64	11,05	0,06	0,96	-30,04	31,33
(2) Concentração de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) (L)*	37,54	11,05	3,39	0,03	6,85	68,22
(3) pH (L)	-6,83	11,05	-0,62	0,57	-37,52	23,85
1L x 2L	5,99	11,05	0,54	0,62	-24,70	36,67
1L x 3L	2,13	11,05	0,19	0,86	-28,56	32,81
2L x 3L	-2,37	11,05	-0,21	0,84	-33,05	28,32

* Efeito significativo p<0,05

A análise do gráfico de perfil de resposta (Figura 2) em pH 7 mostra que entre as concentrações de areia estudadas (0 – 10 g L⁻¹) e as de H₂O₂ (0 – 44 mg L⁻¹) a melhor condição de degradação de fenol ocorreu na maior concentração de H₂O₂ (44 mg L⁻¹).

Figura 2 – Perfil de reposta da análise das variáveis concentração de areia e concentração de peróxido de hidrogênio em pH 7 (condição do efluente bruto).



Com base no planejamento experimental a concentração de areia não apresentou influência significativa no tempo avaliado, porém é essa variável que determina a abundância de sítios ativos livres na superfície do catalisador, TiO_2 , e a geração de radicais hidroxilas (WANG et al., 2009). Uma quantidade elevada de areia no sistema, pode gerar turbidez dificultando a passagem da luz para ativação dos sítios. O H_2O_2 utilizado como oxidante aumenta a concentração inicial de radicais hidroxilas, diferente do catalisador sólido que necessita da incidência da luz UV para a ativação dos sítios e posterior geração de radicais hidroxilas na superfície (SAGGIORO, 2014). Também foi possível notar que o pH na faixa estudada não tem efeito significativo, podendo se optar pelo uso do efluente na condição original, evitando uma etapa de acidificação ou alcalinização.

4. CONCLUSÃO

As reações fotocatalíticas se apresentaram adequadas para degradação dos compostos fenólicos presentes em efluentes petroquímicos, sendo essas reações uma alternativa a ser empregada como pré-tratamento ao tratamento biológico convencional.

Na condição do efluente bruto a pH 7; 5 g L^{-1} de areia e 22 mg L^{-1} de H_2O_2 30% P/V atingiu-se a degradação de 89,6 % ($\pm 0,9$) do teor total de fenol quantificado em 60 minutos de

reação e sem necessidade de etapas de acidificação ou alcalinização. Assim, o processo de fotodegradação se mostrou rápido e eficiente nas condições empregadas.

REFERÊNCIAS

- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Standard Methods, 2012.
- BEZERRA, Márcio S. Caracterização e Adaptação de Efluentes de Refinaria de Petróleo em Sistemas de Lodos Ativados. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN, 2007.
- EIROA, M. et al. Effect of phenol on the biological treatment of wastewaters from a resin producing industry. *Bioresource Technology* 99, p. 3507–3512, 2008.
- FERREIRA, I.; DANIEL, L. A. Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos/SP, 2005.
- KHAKSAR, Amir et al. Treatment of phenol in petrochemical wastewater considering turbidity factor by backlight cascade photocatalytic reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 348, p. 161–167, 2017.
- SAGGIORO, Enrico. Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos. Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, 2014.
- SANTIAGO, V. M. Tratamento biológico em efluente de refinaria. Estudo em escala piloto. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 30p, Maceió, 1985.
- VARJANI, S.; THAKER, M.; UPASANI, V. Optimization of growth conditions of native hydrocarbon utilizing bacterial consortium “HUBC ” obtained from petroleum pollutant contaminated sites. *Indian J. Appl. Res.*, v. 4, n. 10, p. 474-476, 2014.
- WANG, Y. HUANG, Y., HO, W., ZHANG, L., ZOU, Z., LEE, S. Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C–N–S-tridoped TiO₂ nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation. *Journal of Hazardous materials*, v. 169, n. 1, p. 77-87, 2009.