

UTILIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NA DEGRADAÇÃO DA GASOLINA DE REFINARIA EM MEIO AQUOSO

André Luís N. Mota (IC-PRH_ANP 14)¹, Douglas N. Silva (MS-PRH-ANP 14)¹, José Ermírio F. Moraes², Cláudio A. O. Nascimento², Osvaldo Chiavone-Filho¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química -
Campus Universitário Lagoa Nova – CEP 59072-970 Natal-RN, osvaldo@eq.ufrn.br

² Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica
Cidade Universitária – CEP 055800-900 São Paulo-SP, jefm@lscp.pgi.eq.usp.br

Resumo – Esse trabalho baseia-se no processo foto-Fenton (combinação entre Fe^{2+} , H_2O_2 e luz UV-visível) para degradação da gasolina de refinaria (isenta de álcool e aditivos) em meio aquoso. Esse processo representa uma poderosa alternativa para a degradação de substâncias orgânicas contidas em efluentes aquosos, pois gera produtos mais biodegradáveis ou mesmo resulta na completa mineralização dos poluentes. O estudo da degradação da gasolina de refinaria utilizando o processo foto-Fenton tem como objetivo o tratamento de águas contaminadas com esse tipo de poluente, além de servir como estudo-base para a aplicação desse processo na degradação do óleo contido na água produzida em campos de petróleo. Os ensaios de fotodegradação de soluções aquosas contendo gasolina de refinaria foram realizados utilizando um reator solar do tipo filme descendente. Foram analisadas as influências de determinados parâmetros, tais como: a concentração de peróxido de hidrogênio (100 – 200 mM), a concentração de íons ferro (0,5 – 1mM) e a concentração de cloreto de sódio (200 – 2000 ppm).

Palavras-Chave: degradação; foto-Fenton.; gasolina; reator solar

Abstract – This work focus in the foto-Fenton process (combination between Fe^{2+} , H_2O_2 and UV-visible light) for the degradation of the refinery gasoline (without alcohol and aditives) in aqueous phase. This process represents a powerful alternative for the degradation of organic substances contained in wastewaters, because it generates more biodegradable products or even it results in the complete mineralization of the pollutant. The study of the degradation of the refinery gasoline using the process foto-Fenton has as short term goal the treatment of wastewater polluted with that type of pollutant, and as long term goal serving as study-base for the application of that process in the degradation of the oil contained in the water produced in fields of petroleum. The experiments of photo degradation of aqueous solutions containing refinery gasoline were accomplished using a falling films solar reactor. The influences of the following parameters were analyzed: the concentration of hydrogen peroxide (100 - 200 mM), the concentration of íons iron (0,5 - 1mM) and the concentration of chloride of sodium (200 - 2000 ppm).

Keywords: degradation, photo-Fenton, gasoline, solar reactor

1. Introdução

O tratamento de águas contaminadas e matrizes ambientais tem se mostrado uma área de grande interesse de pesquisa, devido à necessidade de água potável para a humanidade. Segundo dados da Organização das Nações Unidas, no ritmo atual, em 25 anos, um terço da humanidade estará morrendo por sede ou contaminação de água. Métodos físicos e químicos de separação como flotação, filtração e adsorção com carvão vegetal, usados para recuperação de águas contaminadas resultam apenas em depósitos concentrados, já que estes métodos não destroem os poluentes (Crittenden et al., 1997). Quando um tratamento bioquímico não é possível, os processos de oxidação avançados representam uma poderosa alternativa para a degradação de substâncias orgânicas contidas em efluentes aquosos (Muskat et al., 1995).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são tratamentos baseados na geração de radicais hidroxila (OH^\bullet), que são altamente oxidantes e não seletivos, sendo capazes de oxidar todas as classes de compostos orgânicos, gerando produtos mais biodegradáveis ou mesmo resultando na completa mineralização dos poluentes (Bolton et al., 1995; Pignatello, 1992). Estes processos podem ser baseados no uso de peróxido de hidrogênio e luz ultravioleta (UV), ozônio e luz UV, fotocatalise com TiO_2 , ou fotólise de água com luz visível e UV (Huang et al., 1993).

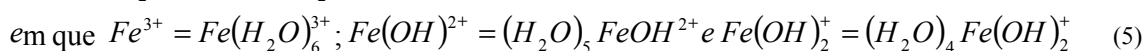
O processo reativo foto-Fenton apresenta um grande potencial aplicado no tratamento de águas e efluentes devido à sua alta eficiência na oxidação de contaminantes orgânicos (Braun e Oliveros, 1997; Sýkora, 1997). A primeira etapa deste processo, a reação de Fenton (1), consiste na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons Fe^{2+} , levando à formação de radicais hidroxila (Henle et al., 1996):



Os íons Fe^{3+} sofrem fotólise (2), pela ação da radiação UV/Visível, reduzindo-se ao número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o H_2O_2 , conforme a reação 1, promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila (Giroto, 2002; Henle et al., 1996).



Kiwi et al. (2000) sugerem que o ferro III forma complexos com a água (3-5), uma vez que o mesmo em estado natural não sofre fotólise. Estes complexos por sua vez sofrem fotólise resultando em ferro II e ainda liberando um radical hidroxila (6-7).



Os radicais hidroxila formados reagem com os compostos orgânicos presentes no meio (RH) (Rossetti et al., 2002), oxidando-os (Vide equação 8).



Neste trabalho, estudou-se a degradação dos compostos orgânicos presentes em uma solução aquosa de gasolina de refinaria, com concentração inicial, em termos de teor de carbono orgânico (TOC), em torno de $78,0 \pm 5,0$ ppmC. Tal estudo foi realizado em um reator solar do tipo filme descendente. Foram estudadas as influências de determinados parâmetros como a concentração de peróxido de hidrogênio (100 – 200 mM), a concentração de íons ferro (0,5 – 1mM) e a concentração de cloreto de sódio (200 – 2000 ppm), além da viabilidade da utilização de luz solar incidente como fonte de fótons para o processo.

2. Materiais e Métodos

O desenvolvimento experimental consiste na utilização do processo foto-Fenton para a degradação de efluentes aquosos contendo poluentes orgânicos, utilizando um reator solar do tipo filme descendente.

2.1. Reagentes

Foram utilizados como reagentes: sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), cloreto de sódio (NaCl), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), e gasolina de refinaria isenta de álcool. Foi preparada também, uma solução inibidora da reação foto-Fenton, consistindo em uma mistura de iodeto de potássio (KI ; 0,1M), sulfito de sódio (Na_2SO_3 ; 0,1M) e hidróxido de sódio (NaOH ; 0,1M).

2.2. Preparo do Efluente Mimetizado

Foram colocados cerca de 800mL de gasolina de refinaria em um recipiente contendo 8L de água destilada. A solução resultante foi agitada durante 4 horas com o auxílio de um agitador mecânico e, em seguida, deixou-se repousar por 12 horas.

Após a separação das fases, e a conseqüente acomodação dos hidrocarbonetos na solução aquosa (Peake e Hodgson, 1966), esta foi removida e filtrada, por duas vezes, com papel de filtro quantitativo. Obtendo-se finalmente o efluente mimetizado.

2.3. Procedimento Experimental

O procedimento experimental consistiu primeiramente no acionamento da bomba de recirculação da solução, com um volume total de 8L de efluente. Em seguida procedeu-se o ajuste do pH inicial da solução para 3, com a adição de H_2SO_4 concentrado. O tempo de reação era iniciado com a adição do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e do H_2O_2 , este último sendo adicionado lentamente com uma vazão de 0,115 L/h, durante as primeiras duas horas de reação para a degradação do efluente mimetizado.

Ao longo do tempo de reação, foram coletadas sete amostras de 5 ml cada. Às amostras foram adicionados 2 mL da solução inibidora e a solução resultante filtrada em membrana durapore ($0,22 \mu\text{m}$) para a remoção do sal de ferro precipitado e, em seguida o filtrado era analisado quanto ao carbono orgânico total (TOC), em um TOC 5000A da Shimadzu.

A figura 1 mostra a montagem experimental, que consiste de um reator solar do tipo descendente acoplado a um tanque de mistura com saída para uma bomba e uma bomba que permite a circulação do efluente em estudo entre o tanque de mistura e a placa do reator solar tipo filme descendente. Uma bomba peristáltica garante a adição do H_2O_2 .

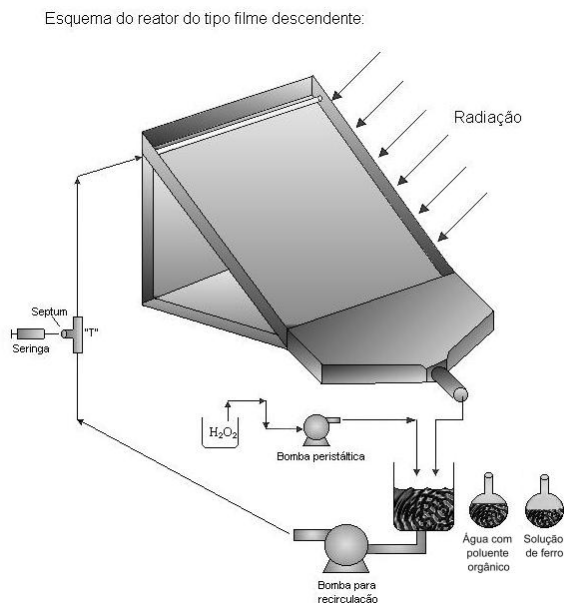


Figura 1. Esquema do reator solar do tipo filme descendente

Os experimentos foram realizados de acordo com um planejamento experimental completo a dois níveis, com três repetições do ponto central, perfazendo um total de 11 experimentos, sendo realizados em uma seqüência aleatória. Na Tabela 1, pode-se visualizar os níveis das variáveis e, conseqüentemente, as condições experimentais.

Tabela 1. Níveis das Variáveis em estudo

Variável	Nível mínimo (-)	Nível médio (C)	Nível máximo (+)
$[\text{Fe}^{+2}]_0$	0,5 mM	0,75 mM	1,0 mM
$[\text{H}_2\text{O}_2]_t$	100 mM	150 mM	200 mM
$[\text{NaCl}]$	200 ppm	1100 ppm	2000 ppm

Em todos os experimentos a concentração inicial de gasolina foi mantida dentro de uma mesma faixa de concentração ($78,0 \pm 5,0$ ppmC) e o tempo de reação foi de 4,5 horas.

3. Resultados e Discussão

A escolha da gasolina de refinaria como composto modelo, deveu-se ao fato desta estar isenta de álcool e demais aditivos, os quais podem apresentar uma alta solubilidade em água, mascarando assim a concentração dos hidrocarbonetos presentes.

Na tabela 2, são mostrados os resultados obtidos para a degradação da gasolina de refinaria quanto ao carbono orgânico total (TOC) de acordo com os níveis das variáveis (máximo e mínimo) em estudo de acordo com sequência da tabela 1 (Fe^{2+} ; H_2O_2 ; NaCl). Os pontos centrais não são apresentados aqui, porém a partir deles foi possível avaliar o erro experimental que foi de cerca de 3,4 ppmC

Tabela 2. Dados experimentais da degradação da gasolina de refinaria

t (min)/Experimentos	1 (+++)	2 (--+)	3 (+-)	4 (-+-)	5 (-++)	6 (+--)	7 (+-+)	8 (---)
0	81,87	78,41	77,43	81,12	79,32	78,50	83,75	79,40
5	82,57	81,45	54,68	81,14	81,09	59,56	84,14	80,79
30	72,17	50,29	24,19	58,87	57,88	33,84	69,50	50,19
60	42,36	40,89	19,11	38,04	35,50	20,58	43,83	29,22
120	33,19	29,62	13,31	21,66	19,92	13,19	35,57	18,65
180	24,08	24,42	15,64	16,04	16,42	12,81	32,59	15,86
270	16,98	26,25	6,86	16,25	15,36	14,04	16,78	11,13

Os resultados foram plotados em diagramas comparativos para uma melhor visualização dos efeitos dos reagentes estudados. A influência da salinidade do meio se verifica na figura 2, na qual são mostrados experimentos realizados sob as mesmas concentrações de ferro e peróxido e nos extremos de concentração de NaCl. Para o ensaio com 200 ppm de NaCl, pode-se observar uma taxa inicial de degradação maior, além de se obter também um percentual de degradação ao final do processo um pouco melhor, o que evidencia a formação de intermediários mais estáveis quando o íon cloro está presente no meio (Martyanov e Savinov, 1997; Kiwi et al., 2000).

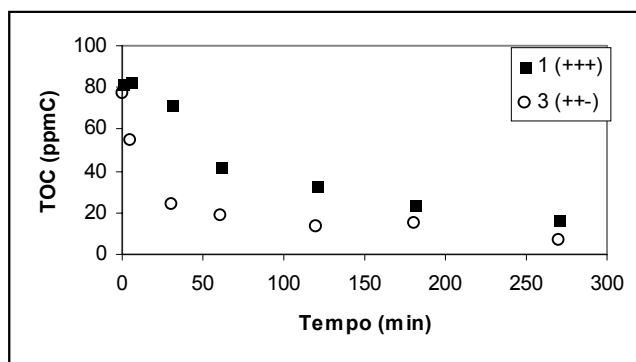
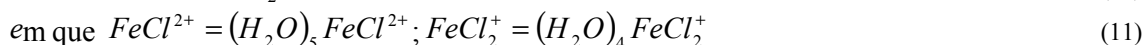


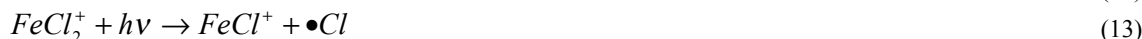
Figura 2. Influência do NaCl na degradação da gasolina de refinaria.

Kiwi et al. (2000) realizaram experimentos de fotólise de complexos de ferro III em meio aquoso e identificaram a presença de dois complexos do ferro com o íon cloreto (9, 10, 11).



Os complexos de ferro com o íon cloreto são mais estáveis que os complexos formados pelo ferro com a água, daí a explicação do efeito negativo do íon cloreto sobre o processo.

A fotólise destes complexos gera radicais cloreto (Kiwi et al., 2000).



Os radicais cloro gerados podem atacar a matéria orgânica (14), porém esta reação é bem mais lenta que a reação do radical peróxido com os compostos orgânicos e os radicais cloro são extremamente reativos com o peróxido de hidrogênio e íons cloreto (Nadtochenko e Kiwi, 1998; Kiwi et al., 2000).



Este mecanismo explica o fato de que em maiores quantidades de íons cloreto a degradação será mais lenta no período inicial. Observam-se percentuais finais de degradação semelhantes. Este fato é explicado pelo excesso de peróxido e ferro adotados no planejamento, atendendo à recomendação de Kiwi et al. (2000) e Nadtochenko e Kiwi (1998).

A concentração de íons Fe^{2+} mostrou-se ser uma variável bastante relevante, como pode ser observado na figura 3, em termos de TOC. Observa-se que apenas variando a concentração destes íons e operando-se nos níveis máximo de peróxido (200mM) e mínimo de salinidade (200 ppm), pôde-se notar que, para o caso de maior concentração de Fe^{2+} (1mM), a taxa inicial será maior, o que é explicado pela condição do íon ferroso ser o catalisador do processo, e neste experimento ele se apresenta em maior quantidade.

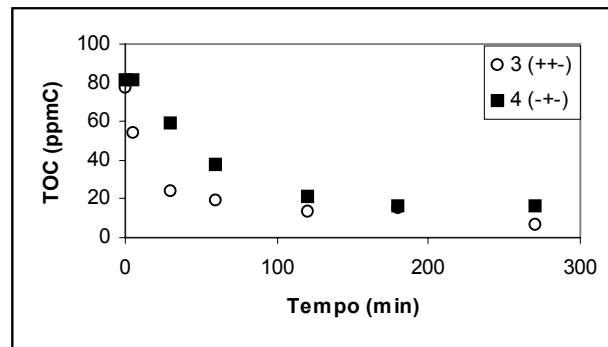


Figura 3. Influência do Fe^{2+} na degradação da gasolina de refinaria.

A influência da concentração de H_2O_2 mostrou não influenciar tanto o processo, como pode ser observado na figura 4. Este comportamento, entretanto não indica que o peróxido de hidrogênio não tem influência sobre o processo, pois se sabe que o mesmo é essencial ao processo; este comportamento demonstra que no caso desta variável, os experimentos realizados apresentaram excesso de peróxido.

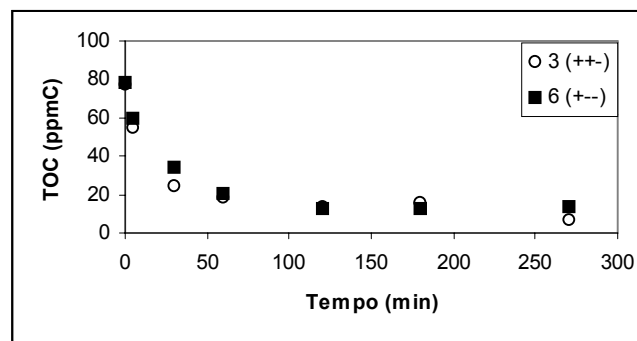


Figura 4. Influência do H_2O_2 na degradação da gasolina de refinaria.

4. Conclusões

A influência da presença do NaCl no meio reacional mostrou ser bastante significativa, possivelmente devido à geração de derivados orgânicos estáveis ou uma inibição da reação foto-Fenton, originando uma competição dos radicais hidroxila pelos íons Cl^- com as substâncias orgânicas. As concentrações de íons Fe^{2+} mostraram ser variáveis bastante relevantes. O aumento da concentração de H_2O_2 não provocou efeito considerável sobre o processo de

degradação, devido ao fato de este se encontrar em excesso. Observou-se que com o aumento das concentrações dos íons há aumento significante na taxa de degradação do processo foto-Fenton.

A possibilidade do tratamento de águas contaminadas com gasolina via processo foto-Fenton, usando a radiação solar, apresenta-se como uma alternativa tecnicamente viável na degradação de hidrocarbonetos e derivados de petróleo, presentes em meio aquoso, isto devido à sua alta eficiência na oxidação de contaminantes orgânicos, como comprovado nos resultados experimentais obtidos. Observou-se que, em 4,5 horas de reação, a percentagem de degradação mínima obtida em todos os experimentos realizados foi de 76,8%. Em determinada condição, conseguiu-se uma quase total mineralização, correspondente a 99,35% da matéria orgânica inicial em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO). Estes resultados também apontam para a aplicação deste processo na degradação da água produzida de petróleo, por exemplo, visando um melhor aproveitamento das águas contaminadas e a garantia de recursos hídricos por um período mais prolongado.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Agência Nacional de Petróleo (ANP), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo a Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP).

6. Referências

- BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 02 November 1995.
- BRAUN, A. M.; OLIVEROS, E. How to Evaluate Photochemical Methods for Water Treatment. *Wat. Sci. Tech.*, v.35, p.17-23, 1997.
- CRITTENDEN, J. C.; SURI, R. P. S.; PERRAM, D. L.; HAND, D. W. Decontamination of Water Using Adsorption and Photocatalysis, *Water Research*, v.31, n.3, p.411-418, 1997.
- GIROTO, J. A., *Estudo do Processo de Degradação Fotoquímica de Soluções Aquosas de Álcool Polivinílico*, 2002, 93f. (Dissertação), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo.
- HENLE, E. S.; LUO, Y.; LINN S. Fe²⁺, Fe³⁺, and Oxygen React with DNA-Derived Radicals Formed During Iron-Mediated Fenton Reactions, *Biochemistry*, v.35, p.12212-12219. 1996.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. *Waste Manag.* v.13, p.361, 1993.
- KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention During Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl⁻). *Environ. Sci. Technol.*, v.34, p.2162-2168, 2000.
- MARTYANOV, I. N.; SAVINOV, E. N. Mineralization of Organic Compounds in Photochemical and Photocatalytic Systems. Comparative Analysis for the Example of Methylviologen Photooxidation, *Catalysis Today*. v.39, p.197-205, 1997.
- MUSZKAT L.; BIR L.; FEIGELSON L. Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v.87, p.85-88, 1995.
- NADTOCHENKO, V.; KIWI, J. Photoinduced Mineralization of Xylidine by the Fenton Reagent. 2. Implications of the Precursors Formed in the Dark. *Environ. Sci. Technol.* v.32, p.3282-3285, 1998.
- PEAKE, E.; HODGSON, G. W. Alkanes in Aqueous Systems. I. Exploratory Investigations on the Accommodation of C₂₀-C₃₃ n-Alkanes in Distilled Water and Occurrence in Natural Water Systems., *The Journal of the American Oil Chemists Society*, v.43, p.215-22, 1966.
- PEAKE, E.; HODGSON, G. W. Alkanes in Aqueous Systems. II. The Accommodation of C₁₂-C₃₆ n-Alkanes in Distilled Water. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, v.43, p.215-222, 1967.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Fe³⁺Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, p.944-951, 1992.
- ROSSETTI, G. H.; ALBIZZATI, E. D.; ALFANO, O. M. Decomposition of Formic Acid in a Water Solution Employing the Photo-Fenton Reaction, *Industrial Engineering Chemical Research*, v.41, p.1436-1444, 2002.
- SÝKORA, J.; PADO, M.; TATARKO, M.; IZAKOVIC, M., Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals¹. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.110, p.167-175, 1997.