



FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES EM EFLUENTE QUÍMICO

P. S. LAUX¹, A. MICHAELSEN¹, T. DENARDI-SOUZA¹ e C. S. OGRODOWSKI¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: patricklaux@hotmail.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 aplicar a fotodegradação para a redução e/ou mineralização de compostos fenólicos. O sistema reacional para maior degradação foi avaliado utilizando o planejamento experimental 2³ onde as variáveis dependentes foram pH do efluente, areia (contendo TiO₂) e peróxido de hidrogênio. A quantificação de fenóis foi 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. A degradação do teor total de fenol foi de 88-91% em 60 minutos de reação com 0,8 L de efluente bruto (pH 7), 4g de areia e 0,5 mL de peróxido de hidrogênio 30% p/v.

1. INTRODUÇÃO

Os processos industriais geram grandes quantidades de águas residuais que para serem lançadas ao ambiente necessitam da remoção dos seus 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 econômicos 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 em 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).

2. OBJETIVO

Avaliar a fotodegradação como pré-tratamento de efluente petroquímico para a redução de compostos fenólicos utilizando como variáveis pH, areia rica em TiO_2 (catalisador natural) e H_2O_2 30% p/v como oxidante.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Efluente Petroquímico

As amostras de efluente utilizadas nesse trabalho 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 coletadas em vidro âmbar e mantidas sob refrigeração a 4°C , por aproximadamente 2 meses.

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





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	Quantidade média do período
DQO	390,12 mg O ₂ L ⁻¹
Fenol	12,59 mg L ⁻¹
Nitrato	0,21 mg L ⁻¹
Nitrito	0,0011 mg L ⁻¹
Nitrogênio Amoniacal	13,58 mg L ⁻¹
Óleos e Graxas Minerais	0,3 mg L ⁻¹
Surfactantes	0,433 mg L ⁻¹
pH	7,38

3.2. Reações de Fotodegradação

Foram realizadas reações de fotodegradação homogêneas e heterogêneas com a finalidade de estabelecer a melhor condição para a degradação dos fenóis. Foi elaborado um planejamento experimental fatorial 2³ com 3 pontos centrais, a fim de avaliar a influência das variáveis independentes: massa de catalisador (heterogêneo), volume de oxidante (homogêneo) e pH da amostra, onde os níveis foram baseados nos trabalhos descritos por Salcedo (2017) e Ferreira (2005). 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	Massa de catalisador (g)	Volume de oxidante (mL)	pH
1	-1 (0)	-1 (0)	-1 (4)
2	+1 (8)	-1 (0)	-1 (4)
3	-1 (0)	+1 (1)	-1 (4)
4	+1 (8)	+1 (1)	-1 (4)
5	-1 (0)	-1 (0)	+1 (10)
6	+1 (8)	-1 (0)	+1 (10)
7	-1 (0)	+1 (1)	+1 (10)
8	+1 (8)	+1 (1)	+1 (10)
9	0 (4)	0 (0,5)	0 (7)
10	0 (4)	0 (0,5)	0 (7)
11	0 (4)	0 (0,5)	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 rica em 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(%): porcentagem degradada de fenol total

C_{am} : concentração de fenol total na amostra após reação

C_b : concentração de fenol total no efluente bruto

3.3. Tratamento dos dados

Os resultados foram avaliados através de planejamento fatorial 2^3 com 95% de confiança, utilizando o programa *STATISTICA*®, versão 7.0.61.0.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta o planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais e os respectivos resultados de degradação de compostos fenólicos.

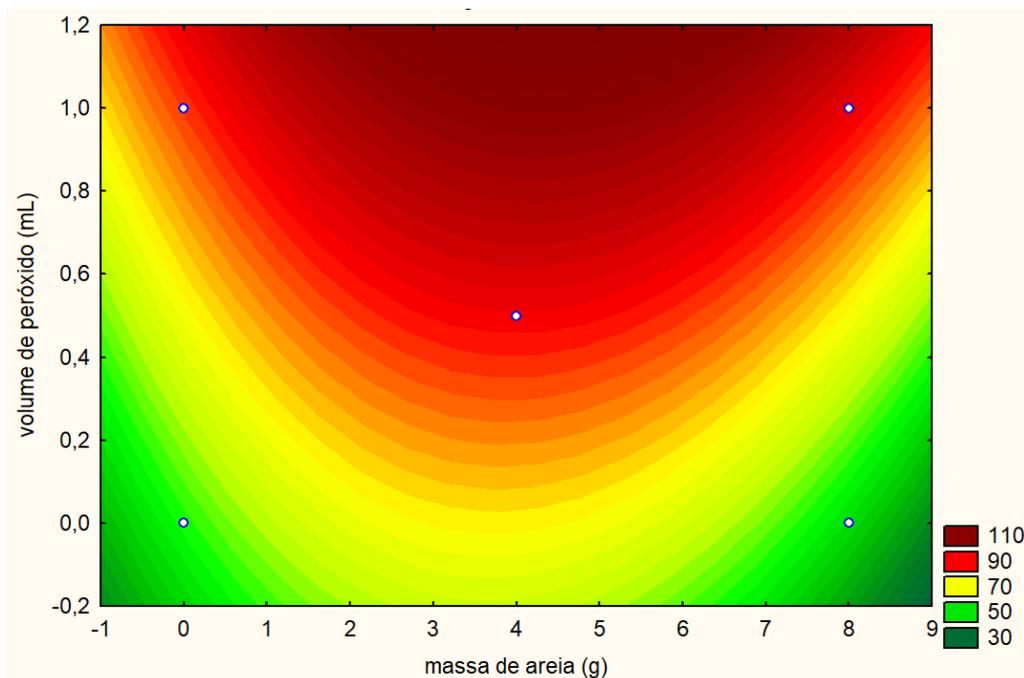
Tabela 3 – Resultados dos ensaios do planejamento em degradação (%) total de fenol em relação ao efluente bruto.

Ensaio	Massa de areia (g)	Volume de H ₂ O ₂ (mL)	pH	Degradação (%)
1	0	0	4	53,86
2	8	0	4	51,13
3	0	1	4	92,52
4	8	1	4	92,28
5	0	0	10	52,01
6	8	0	10	44,05
7	0	1	10	76,45
8	8	1	10	89,95
9	4	0,5	7	88,34
10	4	0,5	7	89,82
11	4	0,5	7	90,84

Após a análise estatística foi possível verificar que as variáveis independentes que apresentam efeitos significativos na fotodegradação são o volume peróxido de hidrogênio (linear) e a massa de areia (quadrático).

Com base no gráfico de superfície de resposta (Figura 2) gerado, verifica-se que as variáveis pH 7, massa intermediária de areia (4 g) e 1 mL de H₂O₂ 30% p/v foram as condições que demonstraram maior fotodegradação dos compostos fenólicos.

Figura 2 – Perfis de resposta da análise das variáveis massa de areia e volume de peróxido de hidrogênio com pH 7 (condição do efluente bruto).



A massa de areia determina a abundância de sítios ativos livres na superfície do catalisador (TiO_2) e a geração de radicais hidroxilas. Quando a massa é muito elevada para o sistema, ocorre turbidez dificultando a passagem da luz para ativação dos sítios. O H_2O_2 utilizado como oxidante na reação assume o papel de acelerar a fotodegradação, diminuindo o tempo de reação. A aplicação do 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. Nas análises determinou-se a quantidade ideal das variáveis para sequência do estudo em relação ao tempo de reação. Também verificou-se que o pH na faixa estudada não teve efeito significativo, sendo assim a utilização do efluente na condição original ($\text{pH} \approx 7$) reduz a etapa de acidificação ou alcalinização no processo de fotodegradação.

5. CONCLUSÃO

A reação de fotodegradação, realizada com lâmpada UV-C germicida de 95 W, 60 minutos, 0,8 L de efluente bruto, pH 7, 4g de areia e 0,5 mL de H_2O_2 30% p/v se apresentou adequada para degradação dos compostos fenólicos, reduzindo na faixa de 88-91%, podendo ser empregada como pré-tratamento em efluentes petroquímicos de maneira rápida e eficiente.



6. 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.
- SALCEDO, Gabriela. Degradação de fenóis presentes em efluentes de refinaria por fotocatalise heterogênea utilizando areia como catalisador alternativo. Tese de doutorado em Química Tecnológica Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande/RS, 2017.
- 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.