

DEGRADAÇÃO DA ÁGUA ÁCIDA UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

T. A. TAKASHINA¹, G. DONÁ¹, A.M.D. CANTELI¹, D. CARPINÉ¹, F.M.PANTALEÃO¹, A.P. SCHEER¹, L. IGARASHI-MAFRA¹

¹ Universidade Federal Curitiba, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: thiagotakashina@gmail.com

A água ácida é um efluente gerado em refinarias de petróleo que apresenta diversos poluentes orgânicos de baixa biodegradabilidade. Esse efluente por ser considerado tóxico pode provocar efeitos adversos em organismos aquáticos, não podendo ser descartado diretamente nos corpos hídricos. A degradação de tais poluentes necessita de um tratamento adequado, que possibilite o seu lançamento no corpo hídrico ou a sua reutilização. O presente trabalho teve como objetivo avaliar as diferentes condições de tratamento para a degradação dos fenóis totais presentes na água ácida, utilizando o processo oxidativo avançado foto-Fenton. A fitotoxicidade do efluente não tratado e do efluente após o tratamento foi avaliada a fim de verificar a redução da toxicidade da água ácida.

1. INTRODUÇÃO

A água é um elemento de grande importância para o funcionamento das indústrias químicas e petroquímicas. No caso da indústria de refino de petróleo uma série de processos físicos e químicos utilizam intensivamente a água, como as unidades de destilação, craqueamento catalítico, craqueamento térmico, alquilação, entre outros. Além disso, a água também é utilizada nas unidades dessalgadoras com o intuito de remover gotas de água salgada presentes no petróleo (Bagajewicz, 2000).

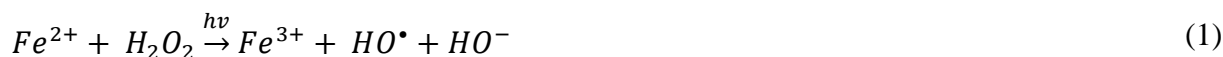
Desta forma, um dos efluentes que são gerados em uma refinaria de petróleo, são as denominadas águas ácidas. Estas apresentam grande diversidade de poluentes orgânicos e inorgânicos, incluindo compostos fenólicos, sulfetos, amônia, cianetos, hidrocarbonetos poliaromáticos e alifáticos (USEPA, 1995). Normalmente as águas ácidas apresentam pH > 7, no entanto, sua denominação deve-se ao seu odor característico.

As águas ácidas passam por uma torre retificadora para a remoção e recuperação de amônia e sulfeto de hidrogênio. Após este tratamento a água é denominada água ácida retificada. Essa água ácida retificada, ainda apresenta alta carga poluidora, e entre os seus constituintes, estão os compostos fenólicos, que são substâncias químicas com um anel aromático e um ou mais substituintes hidroxílicos. Eles possuem estrutura variável, destacando-se entre eles os flavonoides, ácidos fenólicos, cumarinas, tocoferóis, entre outros (Angelo e Jorge, 2007).

Os compostos fenólicos, mesmo em pequenas concentrações (< 1ppm), afetam o odor e o gosto das águas potáveis, são altamente tóxicos para todos os organismos vivos. Além disso, possuem a capacidade de penetrar facilmente em membranas e peles de plantas e

animais, ocasionando assim genotoxicidade, mutagenicidade e efeitos hepatotóxicos. Devido a todos estes fatores os fenóis e seus derivados são definidos como poluentes perigosos CETESB, (2014).

Os processos oxidativos avançados (POA) que combinam a aplicação de radiação ultravioleta a uma reação de Fenton é denominado foto-Fenton. Este processo caracteriza-se pela degradação oxidativa, catalisada por Fe (II), na presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e radiação UV-Vis. Durante o ciclo catalítico, ocorre a geração de radicais hidroxilas e a regeneração das espécies de Fe (II). Os radicais hidroxilas formados podem ter origem em três tipos de reações diferentes: a reação de Fenton entre o Fe (II) e o H₂O₂ (Equação 1); na fotólise de complexos hidróxidos do Fe (III), regenerando Fe (II) (Equação 2) e, por último, pela fotólise direta do peróxido de hidrogênio (Equação 3) (Rathi *et al.*, 2003; Gromboni, *et al.*, 2007; De Leo'n, *et al.*, 2008).



Espera-se que a aplicação dos processos oxidativos avançados alcancem a mineralização total dos compostos tóxicos presentes. Porém ocorrem alguns casos onde os compostos não são totalmente degradados e outros que ocorre a formação de compostos intermediários indesejáveis durante os processos para a degradação do poluente, constituindo assim um sério problema para o meio ambiente (Chiron *et al.*, 2000).

A determinação da toxicidade após os tratamentos por processos oxidativos avançados é realizada por meio de bioensaios de toxicidade, o qual utiliza semente de alface (*L.sativa*).

O teste analisa os efeitos fitotóxicos dos efluentes sobre o processo de germinação e desenvolvimento das plantas em seus primeiros dias de crescimento. São avaliados dois processos (germinação e comprimento da raiz e da radícula) os quais podem apresentar sensibilidade a diferentes compostos e em diferentes níveis.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

O efluente foi proveniente da unidade de águas ácidas retificada da Refinaria Getúlio Vargas (REPAR) / Petrobras, situada em Araucária, Paraná.

2.2 Processo foto-Fenton

Foi realizado um planejamento 2² com triplicata no ponto central (Tabela 1) a fim de avaliar a influência das concentrações iniciais dos reagentes H₂O₂ (1000 a 2000 mg L⁻¹) e Fe²⁺ (30 a 50 mg L⁻¹) sobre a resposta de degradação de fenóis totais utilizando o processo foto Fenton.

Tabela 1 – Valores das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} utilizados no planejamento experimental para o processo foto-Fenton

| Variáveis | Níveis | | |
|--|--------|------|------|
| | -1 | 0 | 1 |
| $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mg L^{-1}) | 1000 | 1500 | 2000 |
| $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}$ (mg L^{-1}) | 30 | 40 | 50 |

O experimento foto Fenton foi realizado em temperatura de 25°C , e antes do início da reação, o pH inicial foi ajustado para $3,0 \pm 0,1$ utilizando uma solução de H_2SO_4 , 0,1 M.

A unidade experimental utilizada neste trabalho constituiu de um foto-reator, composto por um vaso de mistura com capacidade de 500 mL, agitador magnético (modelo 114, Nova Ética), bomba peristáltica (modelo Pump drive PD 5002 – Heidolph), lâmpada UV (15 W; $\lambda = 380$ nm) de 43,5 cm de comprimento e 2,6 cm de diâmetro e espiral de vidro de 9,0 mm de diâmetro (Igarashi-Mafra *et al.*, 2007).

O processo teve início com a adição de uma quantidade da solução de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica, Duque de Caxias), e de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Em seguida, o efluente circulou através do espiral de vidro contido no foto reator, a uma vazão de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e o tempo de reação foi de até 90 minutos. Em determinados intervalos de tempo pré-estabelecidos foi realizada a coleta de alíquotas para o monitoramento dos fenóis totais.

Ao término da reação, o pH foi ajustado para $7,0 \pm 0,1$ utilizando uma solução de NaOH, 0,1 M, de modo que ocorra a inibição processo foto-Fenton.

2.3 Fenóis totais

A quantificação de compostos fenólicos foi realizada pelo método de *Folin-Ciocalteu*, que baseia na redução deste reagente com a formação de complexo azul. O monitoramento foi realizado a 760 nm. O procedimento adotado foi proposto por Scalbert, *et al.*, (1989). Os ensaios foram realizados em triplicata. Os dados experimentais da quantificação dos fenóis totais foram ajustados pela Equação (4), proposta por Chan e Chu (2003).

$$\frac{C_{FT}^t}{C_{FT}^0} = 1 - \frac{t}{m + b * t} \quad (4)$$

2.4 Fitotoxicidade

A determinação da fitotoxicidade foi realizada conforme Sobrero e Ronco (2004). Foram alocadas dez sementes de alface em placas de Petri, em seguida adicionou-se 2,0 mL do efluente. As placas foram armazenadas e colocadas em estufa incubadora a 22°C por 120 h, ao abrigo da luz e umidade. Após este período foi contabilizado o número de sementes germinadas Equação (5) e realizadas medidas de seus hipocótilos e suas radículas.

$$\text{Germinação (\%)} = \frac{n^{\circ} \text{ de sementes germinadas}}{n^{\circ} \text{ de semente totais}} * 100 \quad (5)$$

$$\text{Inibição}_{\text{Raiz}}(\%) = \frac{MCRC - MCRA}{MCRC} * 100 \quad (6)$$

$$\text{Inibição}_{\text{Radícula}}(\%) = \frac{MCRdC - MCRdA}{MCRdC} * 100 \quad (7)$$

Para observar a influência do efluente em relação ao crescimento da raiz também foi calculado o percentual da inibição do crescimento da raiz em relação ao controle negativo (água dura), por meio da Equação (6) e da radícula, pela Equação (7). Todas as condições foram realizadas em triplicatas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Fenóis totais

A concentração inicial de fenóis totais na água ácida retificada, antes do tratamento foi de 210 mg L⁻¹.

Por meio da Figura 1, pode-se notar que nos primeiros 15 minutos de reação ocorreu uma diminuição significativa da concentração de fenóis totais, alcançando-se uma faixa de degradação de 67 % a 85 %, e em 90 minutos de reação a degradação dos fenóis totais foi de até 96 %.

Com o intuito de descrever o decaimento da concentração de fenóis totais na água ácida retificada foi utilizado o modelo proposto por Chan e Chu (2003) e ajustado aos dados experimentais (Figura 1).

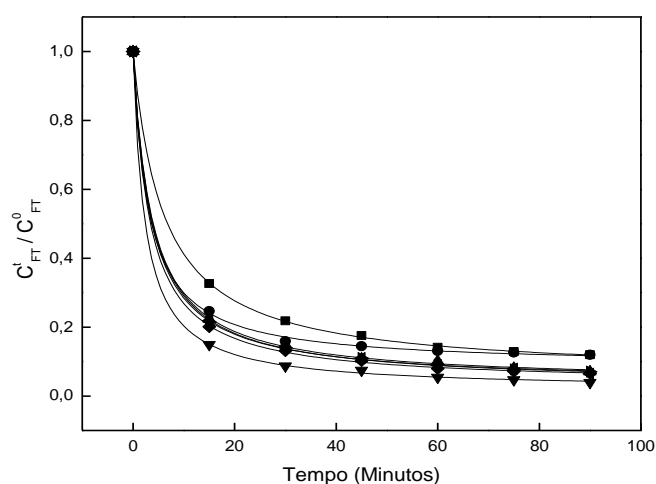


Figura 1 – Modelo cinético de Chan e Chu (2003) para degradação de fenóis totais utilizando processo foto-Fenton (■ F(-,-), ● F(-,+), ▲ F(+,-), ▼ F(+,+), ◆ F(0,0)1, ◄ F(0,0)2, ► F(0,0)3, — Modelo de Chan e Chu).

O modelo de Chan e Chu (2003) forneceu a taxa inicial de degradação de fenóis totais ($1/m$) e a máxima degradação de fenóis totais ($1/b$) (Tabela 2).

Tabela 2 – Parâmetros obtidos pelo modelo de Chan e Chu (2003) para fenóis totais utilizando o processo foto-Fenton

| Experimento | $1/m$ (min^{-1}) | $1/b$ | R^2 |
|-------------|-----------------------------|-------|--------|
| F(-,-) | 0,157 | 0,939 | 0,9999 |
| F(-,+) | 0,301 | 0,913 | 0,9996 |
| F(+,-) | 0,263 | 0,961 | 0,9997 |
| F(+,+) | 0,422 | 0,982 | 0,9999 |
| F(0,0)1 | 0,302 | 0,966 | 0,9999 |
| F(0,0)2 | 0,267 | 0,966 | 0,9999 |
| F(0,0)3 | 0,279 | 0,962 | 0,9999 |

Pode-se perceber que a equação proposta por Chan e Chu apresentou um bom ajuste aos dados experimentais ($R^2 > 0,999$). Notou-se que com 90 minutos de reação foto-Fenton, os valores da degradação de fenóis totais atingiram valores próximos a $1/b$, que corresponde à máxima degradação de fenóis totais.

Para o coeficiente da taxa inicial de degradação de fenóis totais ($1/m$) = $0,422 \text{ min}^{-1}$, encontrou-se o maior valor na condição em que utilizou uma maior concentração de reagentes sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, enquanto que para $1/m = 0,157 \text{ min}^{-1}$, o menor valor de coeficiente de taxa inicial de degradação de fenóis totais foi encontrado no experimento que utilizou menores concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} (F(-, -)).

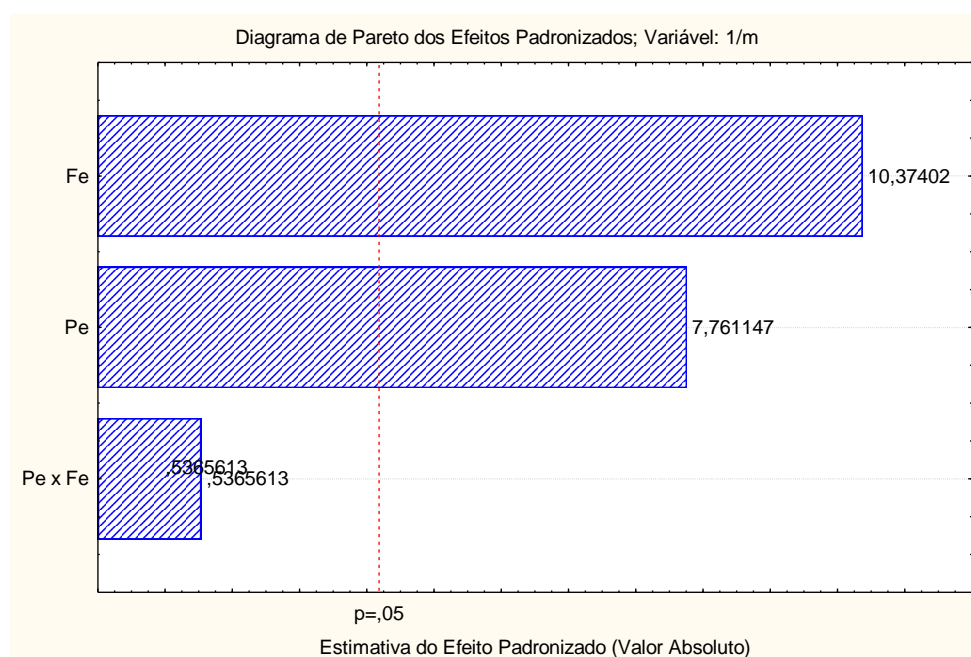


Figura 2- Superfície de resposta para ($1/m$) em função das concentrações iniciais dos

reagentes (H_2O_2 e Fe^{2+}).

Por meio do diagrama de Pareto, (Figura 2), pode-se observar que para a taxa inicial de degradação de fenóis totais (1/m), somente os efeitos principais (Fe e Pe) apresentaram efeito estatisticamente significativo a 95 % de confiança. No entanto, a interação Pe x Fe apresentou um efeito positivo menor, porém não foram estatisticamente significativo.

3.2 Fitotoxicidade

Os resultados encontrados por meio do teste de fitotoxicidade, referentes ao percentual de germinação das sementes, do comprimento da raiz e da radícula e da inibição da raiz e da radícula para os efluentes sem tratamento e para os efluentes após o tratamento foto-Fenton, encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Teste de fitotoxicidade com percentual de germinação das sementes, comprimento e inibição da raiz e da radícula, para o efluente bruto e para o efluente tratado pelo processo foto-Fenton.

| Condições | Germinação (%) | Raiz | | Radícula | |
|-----------|----------------|------------------|------------------------------|------------------|-----------------------------|
| | | Comprimento (cm) | Inibição _{Raiz} (%) | Comprimento (cm) | Inibição _{Rad} (%) |
| Controle | 93,3 | 2,49 a | - | 2,37 a | - |
| EB | 0 | - | - | - | - |
| F(-,-) | 96,7 | 2,83 a | - 4 | 1,59 b,c | 33 |
| F(-,+) | 93,3 | 2,63 a | -6 | 1,60 b,c | 32 |
| F(+,-) | 96,7 | 2,98 a | -20 | 1,75 b | 26 |
| F(+,+) | 96,7 | 2,68 a | -8 | 1,53 b,c | 35 |
| F(0,0)1 | 96,7 | 2,96 a | -19 | 1,51 b,c | 36 |
| F(0,0)2 | 93,3 | 2,67 a | -7 | 1,34 c | 43 |
| F(0,0)3 | 90,0 | 2,68 a | -8 | 1,37 b,c | 42 |

EB – Efluente bruto

Resultados expressos com a média da triplicata dos experimentos (comprimentos de raiz e de radícula), em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças ($p < 0,05$) para teste de Tukey.

Pode-se constatar-se que o tratamento foto-Fenton proporcionou a diminuição da toxicidade do efluente em todas as condições estudadas, pois conforme nota-se pela Tabela 3, as condições analisadas apresentaram germinações superiores a 90 %, sendo que o efluente bruto (sem tratamento) analisado não apresentou germinação de nenhuma semente.

3.2.1 Raiz: Foi observado que as médias do comprimento das raízes do efluente tratado apresentaram valores maiores que as médias do controle negativo (água dura).

O aumento do crescimento das raízes mostra que o efeito fitotóxico da água ácida foi diminuído após o tratamento aplicado no efluente, podendo-se constatar que o tratamento foto-Fenton estimulou o crescimento da raiz.

Porém após a aplicação do Teste de Tukey, percebeu-se que os resultados não

apresentaram diferença significativa (95 % de confiança) entre as médias das raízes do efluente tratado em relação ao controle negativo.

3.2.2 Radícula: De acordo com a Tabela 3, pode-se observar que houve uma diferença significativa (95 % de confiança) entre a média do comprimento da radícula do controle e as médias dos comprimentos das radículas após o tratamento foto-Fenton.

Neste trabalho, o efluente tratado apresentou uma concentração de fenóis totais na faixa de 8 a 25 mg L⁻¹, o que causou uma inibição (26 % a 46 %) do crescimento da radícula. Este tipo de comportamento foi diferente ao observado por Ortega *et al.*, (1996), que relataram que a baixa concentração de compostos fenólicos causou um estímulo no crescimento da radícula das sementes de alface.

5. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que o tratamento foto-Fenton foi eficaz na diminuição da concentração de fenóis totais encontrados na água ácida. O tratamento em questão apresentou uma degradação da concentração de fenóis totais superior a 90 % em todas as condições analisadas. O modelo matemático Chan e Chu (2003), se ajustou a concentração de fenóis totais, pois apresentou um coeficiente de determinação $R^2 > 0,99$. Além disso, as concentrações dos reagentes (Fe²⁺ e H₂O₂) apresentaram um efeito positivo e significativo para a taxa inicial de degradação de fenóis totais (1/m). Por meio do teste de fitotoxicidade, de um modo geral, pode-se comprovar que o tratamento foto-Fenton diminuiu a toxicidade da água ácida, pois no efluente após o tratamento ocorreu uma alta taxa de germinação das sementes, enquanto que para o efluente sem tratamento não houve a germinação das sementes de alface.

6. NOMENCLATURA

| | |
|------------------------------|---|
| 1/b | Coeficiente de máxima degradação de fenóis totais. |
| 1/m | Taxa inicial de degradação de fenóis totais (min ⁻¹). |
| b | Coeficiente característico a máxima degradação de fenóis totais. |
| C ⁰ _{FT} | Concentração de fenóis totais inicial (mg L ⁻¹). |
| C ^t _{FT} | Concentração de fenóis totais em função do tempo de reação (mg L ⁻¹). |
| EB | Efluente bruto. |
| Fe | Valor codificado de Fe ²⁺ . |
| m | Coeficiente característico da taxa inicial de degradação de fenóis totais (min). |
| MCRA | Média dos comprimentos da raiz da amostra (cm). |
| MCRC | Média dos comprimentos da raiz do controle (cm). |

| | |
|-------|--|
| MCRdA | Média dos comprimentos da radícula da amostra (cm) |
| MCRdC | Média dos comprimentos da radícula do controle (cm). |
| Pe | Valor codificado de H_2O_2 . |
| t | Tempo de reação (min). |

7. REFERÊNCIAS

- ANGELO, P. M; JORGE, N. Compostos Fenólicos em Alimentos – Uma Breve Revisão. Revista do Instituto Adolfo Lutz. v. 66, p. 1-9, 2007.
- BAGAJEWICZ, M. A review of recente design procedures for water networks in refineries and process plants. *Comput. Chem. Eng.* v. 24, p. 2093-2113, 2000.
- CHIRON,S; ALBA.A.F.; RODRIGUEZ,A.;CALVO,E.G. Pesticide Chemical oxidation: State-of-the-art, *Wat.Res*,V.34pp. 366-377,2000.
- CETESB Alterações físicas e químicas– Contaminantes. Disponível em:<http://www.cetesb.sp.gov.br/mortandade/causas_contaminantes_fenol.php> Acesso em: 15 abr.2014.
- CHAN, K.H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton’s process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, v. 51, p. 305 – 311, 2003.
- DE LEO’N, M. A.; CASTIGLIONI, J.; BUSSI, J.; SERGIO, M. Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process. *Catal. Today*. v. 133, p. 600–605, 2008.
- GROMBONI, C. F. *et al.* Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. *Quim. Nova*. v. 30, n. 2, p. 264-267, 2007.
- RATHI, A.; RAJOR, H. K.; SHARMA, R. K. Photodegradation of direct yellow-12 using UV/ H_2O_2/Fe^{2+} . *J. Hazard. Mater.* B102, p. 231-241, 2003.
- SCALBERT, A.; MONTIES, B.; JANNING, G. Tanning in wood comparison of different estimation methods. *J. Agric .Food Chem.*, p.1324-1329, 1989.
- SOBRERO, M.; RONCO, A. Ensayo de toxicidade aguda com semillas de lechuga. MORALES,G.C. *Ensayos Toxicologicos y Métodos de Evaluacion de Calidad de Águas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*. IMTA, México, p. 53-60, 2004.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), Sector Notebook Project, Petroleum Refinery, 1995.