



UTILIZAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (FOTO-FENTON) NO TRATAMENTO DE EFLUENTE À BASE DE GASOLINA COMERCIAL

USE OF ADVANCED OXIDATIVE PROCESS (PHOTO-FENTON) IN THE TREATMENT OF EFFLUENT TO THE BASIS OF COMMERCIAL GASOLINE

S. M. M. VIEIRA¹, T. B. da COSTA¹ e F. L. NAVES¹

¹ Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Engenharia Química, Brasil

*Autor correspondente. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco Minas Gerais, Brasil, Fone: +55 31 997907487

Endereço de E-mail: sabrinamara89@yahoo.com.br (S. M. M. Vieira).

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2017-09-21

Accepted 2017-12-14

Available online 2018-02-28

palavras-chave

Postos de Gasolina

Tratamento de Efluentes

Reator Tubular

Planejamento de Experimentos

keywords

Gas Station

Wastewater Treatment

Plug Flow Reactor

Design of Experiments

RESUMO

O presente trabalho consistiu na utilização do processo oxidativo avançado (POA) Foto-Fenton, para o tratamento de um efluente mimetizado de água e gasolina comercial, de forma a simular águas residuárias de postos de gasolina. Para tanto foi utilizado um reator tubular – Plug Flow Reactor (PFR) de três módulos, sendo cada módulo concêntrico, contendo em seu interior uma lâmpada de UV de 15 W encamisada em tubo de vidro de borossilicato de uma polegada de diâmetro. Foram coletadas 52 amostras de efluente sob diferentes condições de pH, concentração de Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) de forma a avaliar as possíveis interações entre essas variáveis e a porcentagem de carga orgânica removida do efluente. Dessa maneira, foi avaliada a relação entre as variáveis pH, $[Fe^{2+}]$ e $[H_2O_2]$, e sua influência na remoção de demanda química de oxigênio (DQO). Os resultados obtidos demonstraram que as melhores condições para a realização do experimento foram: $pH = 3$, $[H_2O_2] = 100\text{ mM}$ e $[Fe^{2+}] = 1,0\text{ mM}$, condições essas que possibilitaram a máxima remoção de DQO alcançada neste estudo.

ABSTRACT

The present work consisted in the use of the advanced oxidative process (AOP) Photo-Fenton for the treatment of a commercial water and gasoline effluent, in order to simulate wastewater from gas stations. A three - module plug flow reactor (PFR) was used, with each module being concentric, containing a 15 W UV lamp jacketed in a one - inch diameter borosilicate glass tube. A total of 52 effluent samples were collected under different pH, Fe^{2+} and hydrogen peroxide (H_2O_2) conditions, in order to evaluate the possible interactions between these variables and the percentage of organic matter removed from the effluent. In this way, the relationship between pH, $[Fe^{2+}]$ and $[H_2O_2]$, and its influence on the removal of chemical oxygen demand (COD) were evaluated. The results showed that the best conditions for the experiment were: $pH = 3$, $[H_2O_2] = 100\text{ mM}$ and $[Fe^{2+}] = 1.0\text{ mM}$, conditions that allowed the maximum removal of COD reached in this study.

1. INTRODUÇÃO

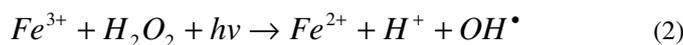
A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos tóxicos e biorefratários representa um dos maiores problemas ambientais com os quais o poder público e comunidades tem se deparado. Uma das fontes mais comuns de contaminação de solos e lençóis freáticos é o vazamento proveniente de tanques subterrâneos de postos de combustíveis, que geralmente resulta na liberação de derivados como diesel, gasolina e outros produtos químicos. Dados de 2016 indicam que há no Brasil 41.829 postos de combustíveis, comercializando um volume de 98.000.000 m³ de gasolina e óleo diesel anualmente (ANP). Nos Estados Unidos, mais de 25.000 tanques subterrâneos podem eventualmente vazarem gasolina para os solos, colocando em risco a saúde pública e todo o meio ambiente (Watts et al., 2000).

Os processos oxidativos avançados (POA) são tecnologias caracterizadas pela geração de radicais hidroxila, substâncias altamente reativas e não-seletivas, 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).

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. O poder oxidante do reagente Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) é atribuído aos radicais hidroxila provenientes da reação de oxidação-redução entre os íons Fe²⁺ e o H₂O₂ em meio ácido, de acordo com a Equação (1) (Henle et al., 1996).



Os íons Fe³⁺ produzidos nesta reação sofrem fotólise, pela ação da radiação UV/Visível, e podem ser reduzidos a Fe²⁺, conforme a Equação (2).



Os radicais hidroxila formados reagem com os compostos orgânicos presentes no meio (RH), oxidando-os, conforme a Equação (3).



Dessa forma, este trabalho teve como objetivo realizar o tratamento de um efluente mimetizado constituído de água e gasolina comercial, através do processo oxidativo avançado (POA) Foto-Fenton, utilizando um reator tubular – Plug Flow Reactor (PFR) e avaliar o efeito das variáveis pH, [Fe²⁺] e [H₂O₂] na remoção de DQO, para assim, determinar as melhores condições experimentais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Para a realização do experimento utilizou-se como reagentes o peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 35%), sulfato de ferro II heptahidratado (FeSO₄.7H₂O, P.A), ácido sulfúrico

concentrado (H₂SO₄, P.A) e hidróxido de sódio (NaOH, 0,1 M).

2.2 Preparo do Efluente Mimetizado

O efluente foi preparado a partir da mistura da gasolina comercial em água na proporção de 1:10. Foram contaminados 52 litros de água destilada com 5,2 litros de gasolina comercial. A solução resultante foi agitada durante 4 horas com o auxílio de um impelidor e, em seguida, deixou-se repousar por 12 horas. Desta mistura, 3,2 litros de gasolina comercial se solubilizaram inteiramente na água. Tal solubilização deve-se ao fato da gasolina apresentar em sua composição álcool e aditivos que além de solúveis em água, agem como tensoativos facilitando a dissolução de hidrocarbonetos em um menor tempo.

Após o tempo necessário para a separação das fases, e a consequente acomodação dos hidrocarbonetos na solução aquosa, obteve-se finalmente, o efluente mimetizado, o qual foi separado por meio de um funil de decantação.

2.3 Planejamento Experimental

A realização do experimento foi realizada de acordo com um planejamento fatorial. Neste planejamento foram estabelecidos dois níveis (1, -1), três fatores (pH, Fe²⁺, H₂O₂) e cinco pontos centrais (0), totalizando 13 experimentos (2³ + 5 = 13). A sequência de experimentos realizados foi gerada pelo software Minitab®, os quais podem ser encontrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Matriz Taguchi com as condições empregadas nos experimentos.

Experimento	pH	H ₂ O ₂ (mMolar)	Fe ²⁺ (mMolar)	Níveis
1	6,0	200	0,50	1 1 -1
2	3,0	100	1,00	-1 -1 1
3	4,5	150	0,75	0 0 0
4	6,0	200	1,00	1 1 1
5	3,0	100	0,50	-1 -1 -1
6	3,0	200	0,50	-1 1 -1
7	4,5	150	0,75	0 0 0
8	6,0	100	0,50	1 -1 -1
9	4,5	150	0,75	0 0 0
10	4,5	150	0,75	0 0 0
11	4,5	150	0,75	0 0 0
12	3,0	200	1,00	-1 1 1
13	6,0	100	1,00	1 -1 1

As condições estabelecidas para os fatores (pH, Fe²⁺, H₂O₂) foi planejada de acordo com os valores empregados por (Mota et al., 2005), o qual os utilizou para remover matéria orgânica de gasolina de refinaria, e estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores dos parâmetros empregados no experimento de acordo com seus respectivos níveis.

Níveis	-1	0	1
Fe ²⁺ (mMolar)	0,50	0,75	1,00
H ₂ O ₂ (mMolar)	100	150	200
pH	3,0	4,5	6,0

2.4 Reator Fotoquímico e Procedimentos para as reações Foto-Fenton

Foi construído um reator tubular – Plug Flow Reactor (PFR) de três módulos, Figura 1, sendo cada módulo concêntrico, contendo em seu interior uma lâmpada de UV de 15 W encamisada em tubo de vidro de borossilicato de uma polegada de diâmetro, para que se processassem as reações de Foto-Fenton. O reator fotoquímico foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia Química (LEQ), na Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), Campus Alto Paraopeba (CAP).

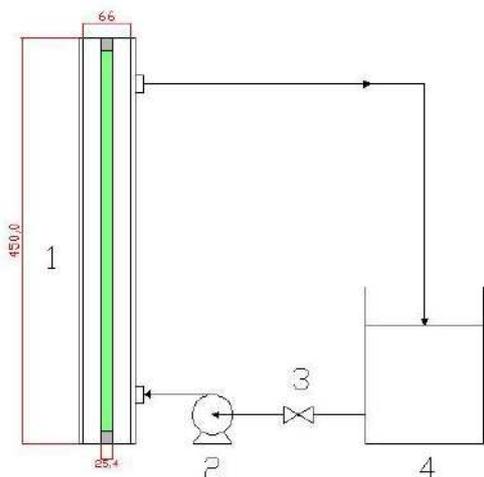


Figura 1 – Reator Fotoquímico utilizado para a realização do experimento. 1) Reator fotoquímico com lâmpada UV concêntrica. 2) Bomba com vazão máxima de 25 L min⁻¹. 3) Válvula gaveta. 4) Tanque de armazenamento do efluente com capacidade de 4 L.

O procedimento experimental consistiu inicialmente no preenchimento do tanque destinado ao armazenamento do efluente, com o volume de 4 L. Houve a recirculação do efluente no reator fotoquímico através de uma bomba instalada no aparato por um período de 2 minutos. Posteriormente, o pH da solução foi aferido, através da adição de alíquotas de H₂SO₄ concentrado e/ou solução de NaOH 0,1 M, até o pH desejado para cada experimento (vide Tabela 2) e foi coletada uma amostra do branco. Foram realizadas adições de FeSO₄·7H₂O e H₂O₂ nas concentrações apresentadas na Tabela 2, para cada um dos experimentos. Simultaneamente, a lâmpada UV do reator foi acionada para a ocorrência das reações Foto-Fenton e degradação de matéria orgânica. A cada 20 minutos de reação, foram coletadas amostras de 15 mL do efluente, as quais foram imersas em banho de gelo. Para cada batelada de 4 L, o experimento teve a duração de 1 hora. Ao fim do experimento, foram realizadas 13 bateladas e coletadas 52 amostras, em diferentes condições de pH, [H₂O₂] e [FeSO₄·7H₂O].

2.5 Monitoramento do Reator Fotoquímico

Ao longo do procedimento operacional, a determinação da remoção de matéria orgânica no efluente foi obtida através da medida de demanda química de oxigênio (DQO), realizada com base no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (1998). Para o cálculo das DQO's removidas, utilizou-se uma equação linear para a curva padrão de calibração no espectrofotômetro.

Vale salientar, que as amostras de efluente tratado no reator fotoquímico, foram inicialmente aquecidas durante 20 minutos a temperatura de 80 °C, para eliminar resquícios de H₂O₂ contidos nas amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação do processo Foto-Fenton no tratamento de um efluente contaminado com gasolina comercial em reator PFR foi estudada a fim de determinar as melhores condições experimentais.

A Tabela 3 apresenta os valores de remoção de DQO do efluente tratado em função dos fatores e níveis estipulados.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros empregados no experimento de acordo com seus respectivos níveis.

Experimento	pH	H ₂ O ₂ (mMolar)	Fe ²⁺ (mMolar)	Remoção de DQO (%)
1	6,0	200	0,50	32,0
2	3,0	100	1,00	65,8
3	4,5	150	0,75	28,7
4	6,0	200	1,00	63,0
5	3,0	100	0,50	47,0
6	3,0	200	0,50	48,7
7	4,5	150	0,75	36,0
8	6,0	100	0,50	9,0
9	4,5	150	0,75	33,8
10	4,5	150	0,75	43,6
11	4,5	150	0,75	47,2
12	3,0	200	1,00	62,0
13	6,0	100	1,00	21,0

Observa-se que após o tratamento a máxima remoção de DQO alcançada corresponde ao experimento 02 (Tabela 3), de acordo com os fatores: pH, [H₂O₂] e [Fe²⁺], com seus respectivos níveis: 3,0, 100 mM e 1,00 M.

Comparando-se os experimentos, verifica-se que mantidas as mesmas condições para a [Fe²⁺] e [H₂O₂], o pH = 3,0 foi o que apresentou os melhores resultados para a remoção de DQO. Este resultado também foi verificado por Chu e Chan (2003), que reporta o pH ótimo para o tratamento de efluentes via processo Foto-Fenton, apresentando baixa variação com as demais variáveis do processo, bem como com o tipo de contaminante que se deseja degradar, de modo geral variando entre 3 – 4, de forma que quanto maior o pH menor a eficiência do processo, uma vez que em altos valores de pH parte do catalisador, Fe²⁺, se precipita na forma de hidróxido, reduzindo a disponibilidade de catalisador para a reação e dificultando a transmissão da radiação através do fluido (Badawy, 2009; Chan & Chu, 2009).

A partir do software Minitab® foi realizada a análise estatística dos dados coletados nos experimentos. Desse modo, foi possível construir os gráficos representados nas Figuras 2 a 5, assim como apresentar e discutir os resultados obtidos.

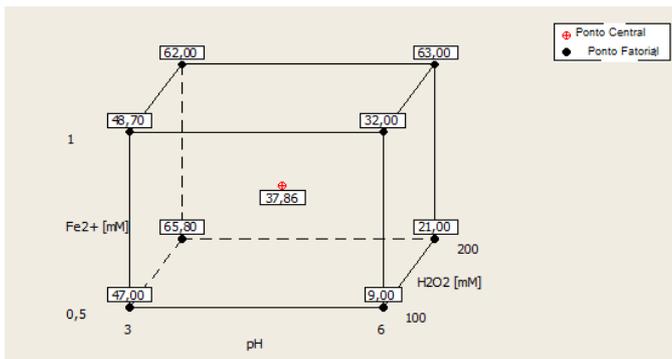


Figura 2 – Representação dos experimentos nos vértices de um cubo para a remoção de DQO.

No planejamento de experimentos, foram utilizados dois níveis e três fatores, logo $2^3 = 8$ experimentos. Foram realizados 8 experimentos e 5 pontos centrais. Os 8 experimentos estão representados nos vértices do cubo, que varia $Fe^{2+} \times pH \times H_2O_2$, onde observa-se que a máxima remoção de matéria orgânica ocorreu no ponto (65, 80), nas condições de $pH = 3$, $[H_2O_2] = 100$ mM e $[Fe^{2+}] = 1,0$ mM

A Figura 3 apresenta os efeitos das variáveis pH , $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ em função da remoção de DQO. Os pontos nos gráficos representam os níveis, no caso do Fe^{2+} foram utilizados 0,50 e 1,00 e o ponto central (0,75). Para o pH foram utilizados os pontos 3,0 e 6,0 e o ponto central (4,5). Por fim, para o H_2O_2 foram utilizados os pontos 100 e 200 e o ponto central (150). A reta representa os pontos do vértice (corner). Observando-se o gráfico, verifica-se que as melhores condições para a remoção de DQO foram $pH = 3$, $[Fe^{2+}] = 1,0$ mM e $[H_2O_2] = 100$ mM.

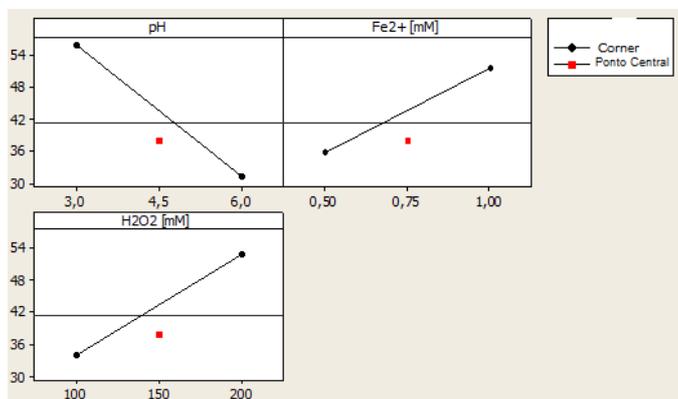


Figura 3 – Efeito dos parâmetros (pH , H_2O_2 , Fe^{2+}) na remoção de DQO.

Tais resultados podem ser afirmados, segundo Chu e Chan (2009) e Badawy (2009), os quais verificaram que o aumento na concentração de Fe^{2+} no sistema reacional leva não somente a um aumento da eficiência do processo, mas também a diminuição do tempo reacional, dessa forma, assim como as demais variáveis, existe um valor ótimo que pode ser estabelecido, levando-se em consideração a quantidade de matéria orgânica removida, o tempo e a eficiência do processo (Badawy, 2009; Chan & Chu, 2009).

Fard (2013) verificou em seu estudo sobre a degradação de compostos aromáticos derivados do petróleo uma estabilidade na eficiência do processo após atingir uma determinada concentração de H_2O_2 , ao passo que Badawy, 2009 e Chan & Chu, 2009, observaram uma diminuição na

eficiência quando a concentração de H_2O_2 ultrapassava o valor determinado como ótimo. Dessa forma, pode-se dizer para o experimento em questão, que a concentração de 200 mM está dentro do esperado, pois apresentou bons resultados para remoção de DQO.

A Figura 4 apresenta as interações das variáveis pH , $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ em função da remoção de DQO. Observa-se, neste caso, que as interações entre o pH e Fe^{2+} , não foram significativas, uma vez que praticamente não houve a interseção entre as duas retas do corner. Percebe-se que as interações entre o pH e H_2O_2 são significativas, uma vez que as retas que representam essa interação irão se encontrar a qualquer momento, o que significa que o pH interfere na concentração do H_2O_2 e vice-versa. Em relação ao Fe^{2+} e H_2O_2 , verificou-se que as duas retas do corner irão se encontrar. Entre os gráficos analisados, observou-se que as maiores interações ocorreram entre o pH e H_2O_2 , uma vez que as retas possuem maior probabilidade de se encontrarem, apresentando assim maior interação entre essas variáveis.

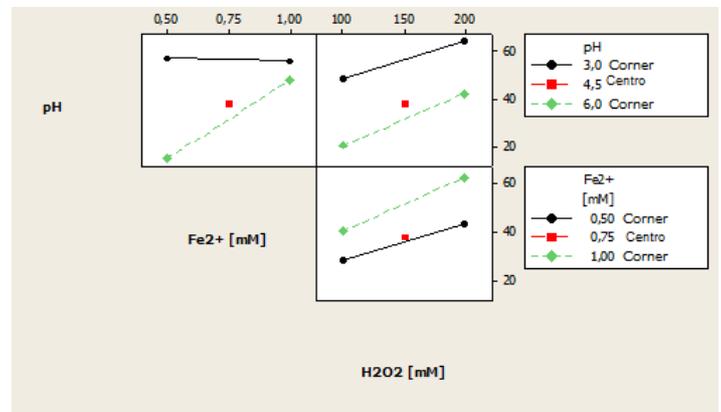


Figura 4 – Efeito das interações dos parâmetros (pH , H_2O_2 , Fe^{2+}) na remoção de DQO.

A Figura 5 apresenta o Gráfico de Pareto, com $F_{crítico} = 2,776$, obtido através do teste de Fischer, em que $A = pH$, $B = Fe^{2+}$ e $C = H_2O_2$. Observa-se que para todos os parâmetros, os quais se encontram acima da reta do $F_{crítico}$, indica que os mesmos possuem relevância no experimento e consequentemente na remoção de DQO.

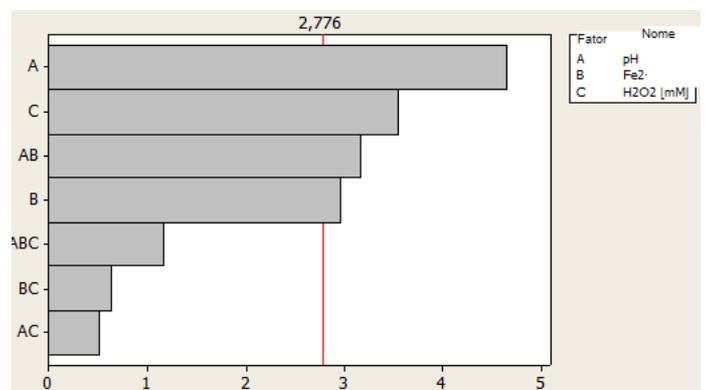


Figura 5 – Gráfico de Pareto e a padronização dos efeitos dos parâmetros.

Através das Figuras 2 a 5, conclui-se que o pH é um dos principais fatores determinantes na remoção de DQO pelo processo Foto-Fenton, sendo o $pH = 3$ o mais efetivo. Também se observou que as concentrações de $[Fe^{2+}] = 1,0$ mM e $[H_2O_2] = 200$ mM, mostraram-se mais efetivas na remoção de DQO.

4. CONCLUSÕES

O trabalho consistiu em um experimento exploratório, onde ocorreu uma satisfatória remoção de DQO. O processo Foto-Fenton apresentou relevante eficiência para o tratamento de efluentes contaminados com gasolina comercial, devido ao forte poder oxidante do H_2O_2 . De acordo com os resultados obtidos as melhores condições para a realização do experimento foram: pH = 3, $[H_2O_2] = 100$ mM e $[Fe^{2+}] = 1,0$ mM. Estes resultados são coerentes com os obtidos em outros trabalhos utilizando o processo Foto-Fenton. Dessa forma, o reator fotoquímico operado para o processamento das reações Foto-Fenton mostrou-se eficiente para o estudo do processo oxidativo avançado.

REFERÊNCIAS

- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**.
- APHA - American Public Health Association. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 20 ed., Washington DC, USA, 1998.
- BADAWY, M. I. Enhancement of olive mil wastewater biodegradation by homogeneous and heterogeneous photocatalytic oxidation. **Journal of Hazardous Materials**. v. 169, p. 673 – 679, 2009.
- 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**, 1995.
- CHAN, K. H. & CHU, W. Reactor model development: The removal performance of ferrous-catalysed photo-oxidation process by examining the reaction parameters. **Journal of Hazardous Materials**. v. 167, p. 199–204, 2009.
- CHU, W. & CHAN, K. H. The mechanism of the surfactant-aided soil washing system for hydrophobic organics. **Science of the Total Environment**. v. 307, p. 83-92, 2003.
- FARD, M. A. Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Petroleum Aromatic Hydrocarbons Using Nanoscale Zero-Valent Iron. **Journal Environment Enginireng**. v. 139, p. 966-974, 2013.
- HENLE, E. S., LUO, Y., LINN, S. Fe^{2+} , Fe^{3+} and Oxygen React with DNA-Derived Radicals Formed During Iron-Mediated Fenton Reactions. **Biochemistry**, v. 35, p. 12212 – 12219, 1996.
- MOTA, A. L. N., SILVA, D. N., MORAES, J. E. F., NASCIMENTO, C. A. O., FILHO, O. C. Utilização do Processo Foto-Fenton na Degradação da Gasolina de Refinaria em Meio Aquoso. **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gas**, 2005.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Fe^{3+} Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. **Environ. Science Technology**. v. 26, p. 944 – 951, 1992.
- WATTS, R. J., HALLER, D. R., JONES, P. J. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. Elsevier. **Journal of Hazardous Materials**, 2000.