

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE BTEX EM ÁGUA EMPREGANDO-SE REATOR BATELADA COM AERAÇÃO POR MEIO DE PROCESSO FOTO-FENTON

Arthur Gomes Trellese¹; José Luiz Fejfar²; Daniel Stefan Pourrat Feingold³;
Felipe Monari Hernanz³; Muriel Galvão³; Rafael Stefano Dias³

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

³ Aluno da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. Neste trabalho investigamos a eficiência da aplicação do processo foto-Fenton na remoção da carga orgânica em água poluída com gasolina tipo C contendo 20% de etanol empregando-se três matrizes aquosas: água destilada, água de rio salobro e água do mar. A contaminação foi simulada em laboratório. Dois reatores diferentes foram empregados no estudo, um reator contínuo e um reator batelada com recirculação, ambos equipados com lâmpadas germicidas. O uso de processo foto-Fenton em batelada combinado com “stripping” de voláteis por corrente de ar também foi estudado. Foi possível remover até $(92,8,8 \pm 0,0)\%$ da carga orgânica inicial (COT) empregando-se o reator contínuo ($C_{0H_2O_2} = 680 \text{ mg L}^{-1} / C_{0Fe}^{2+} = 40 \text{ mg L}^{-1}$) e até $(89,8 \pm 0,0)\%$ da carga orgânica inicial em reator batelada ($C_{0H_2O_2} = 680 \text{ mg L}^{-1} / C_{0Fe}^{2+} = 80 \text{ mg L}^{-1}$) no estudo empregando-se água destilada. A presença de haletos na água salobra e na água do mar prejudica a remoção da carga orgânica decorrente da contaminação. Em reator batelada por meio de processo combinado com “stripping” foi possível atingir $(31,3 \pm 0,1)\%$ de remoção da carga orgânica inicial quando se empregou água do mar contaminada com hidrocarbonetos da gasolina em comparação a $(12,3 \pm 0,6)\%$ sem o uso de stripping.

Introdução

Hidrocarbonetos derivados do petróleo podem contaminar o solo, a água e o ar durante a sua produção, a partir dos processos de separação e transformação, durante seu transporte, armazenamento e distribuição de derivados. Dependendo da forma de contaminação e da matriz contaminada, os hidrocarbonetos podem se apresentar em fase livre (ou móvel), adsorvidos, dissolvidos, vaporizados ou em fase condensada (sólida) (Forte et al., 2007), fig. 1. A solubilidade dos hidrocarbonetos em água diminui com o aumento da sua massa molar, porém aumenta com o número de insaturações ou se a estrutura for aromática (Neff et al., 2011).

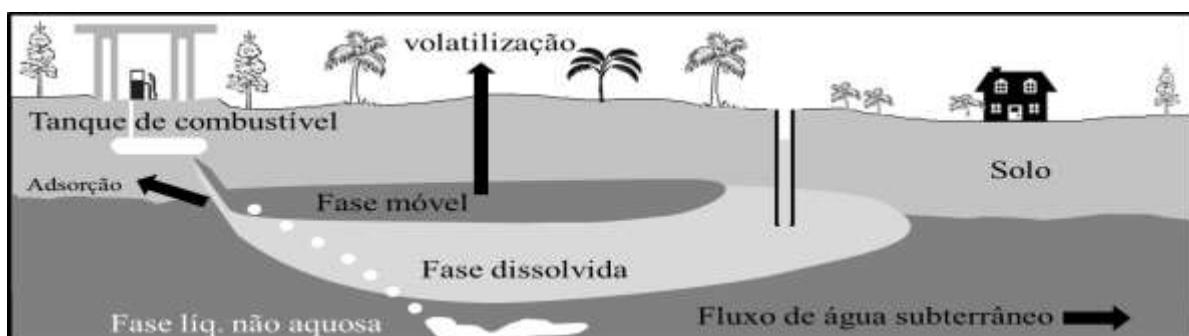


Fig. 1. Contaminação por hidrocarbonetos a partir de vazamento de combustível (adap. de Forte et al., 2007)

Os hidrocarbonetos são os compostos orgânicos mais abundantes em água produzida - água contaminada resultante do processo de extração do petróleo. No caso da água produzida a poluição se apresenta em duas formas: como gotículas insolúveis dispersas no meio aquoso, removidas facilmente por meio de processos envolvendo centrifugação, e como matéria orgânica dissolvida (Neff; Lee e Deblois, 2011).

Vazamento de tanques de armazenamento subterrâneos de combustível apresenta grande fonte de poluição de aquíferos consistindo em sério risco à saúde humana, fig. 1. Os principais contaminantes que causam danos ao meio ambiente, nesse caso, são os hidrocarbonetos monoaromáticos (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e isômeros dos Xilenos - BTEX) e policíclicos aromáticos como o naftaleno e o benzopireno (Forte et al., 2007). Os danos a saúde provocados pela exposição aos BTEX variam de acordo com o tempo de exposição, a quantidade do poluente, assim como de acordo com o modo de exposição. O benzeno é sabidamente cancerígeno e o mais tóxico desses compostos sendo fácil e rapidamente absorvido e distribuído pelo corpo humano. A exposição ao tolueno pode causar fadiga e danos ao cérebro e sistema nervoso central. O etilbenzeno é suspeito de ser cancerígeno. A inalação dos isômeros do xileno pode causar desde desorientação até danos no sistema nervoso. É possível que, em forma de mistura, os BTEX tenham efeitos cumulativos (Sharon Wilbur e Stephen Bosh, 2004).

A presença de etanol na gasolina brasileira altera o seu comportamento quanto à solubilidade e a biodegradabilidade dos hidrocarbonetos em água e, potencialmente, altera o modo como esses hidrocarbonetos são removidos do meio aquoso por processos físico-químicos. Nunes e Corseuil (2007) observaram que os BTEX não são naturalmente removidos da água subterrânea antes que todo etanol seja biodegradado e que, porém, sua biodegradação gera uma barreira biológica que impede o avanço da pluma de contaminação do BTEX. Segundo Lee (2008) a presença de 10% de metanol ou etanol no meio aquoso aumenta muito a solubilidade do benzeno e do tolueno no meio aquoso tendo menos efeito nos xilenos e no etilbenzeno. Várias metodologias têm sido empregadas na remoção da carga orgânica oriunda de contaminação por hidrocarbonetos: processos oxidativos avançados (Tiburtius, 2009) (Mota et al., 2008), processos adsorptivos (Aivalioti, 2010), processos biológicos (Farhadian, 2008) e processos combinados (Oller, 2011), dentre outros (Diya'uddeen et al., 2011).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido empregados na degradação parcial ou completa conversão em dióxido de carbono - mineralização - de compostos orgânicos e constituem alternativa aos métodos usuais, principalmente no caso de substâncias pouco biodegradáveis e de elevada toxicidade. A degradação da matéria orgânica ocorre por meio de oxidação pela ação dos radicais hidroxila (HO^{\cdot}) que são muito reativos e pouco seletivos (Nogueira et al., 2009).

A geração de radicais hidroxila por meio da reação entre íons ferrosos e o peróxido de hidrogênio constitui o processo denominado Fenton. A eficiência da geração de radicais hidroxila por esse método pode ser aumentada pela ação de irradiação eletromagnética (UV-Vis.) o que denomina-se processo foto-Fenton. Uma vez gerados os radicais hidroxila sofrem reações em cadeia de diversos modos dependendo da estrutura do contaminante orgânico. Hidrocarbonetos são suscetíveis à abstração de átomos de hidrogênio formando radicais na cadeia carbônica que se ligam ao oxigênio molecular dissolvido formando radicais peroxila que continuam sofrendo reações em cadeia podendo, em casos fortuitos, serem mineralizados.

As principais reações responsáveis pela geração e consumo dos radicais hidroxila são mostradas na fig. 2. Reações que promovam o consumo dos radicais hidroxila na ausência da matéria orgânica ou que gerem radicais de maior estabilidade são prejudiciais ao POA, por exemplo, as reações nas equações 2, 3 e 6, fig. 2. A reação mostrada na equação 5, fig. 2, é importante no processo foto-Fenton por gerar radicais hidroxila, sem consumir o peróxido de hidrogênio, e provocar a redução dos íons férricos fechando o ciclo catalítico. Após sua geração os radicais hidroxila podem sofrer reações de adição eletrofílica, equações 7 e 8; abstrair átomos de hidrogênio dos substratos orgânicos, equação 9 ou participar de reações de transferência de elétrons, equação 10. Compostos orgânicos contendo ligações π , como os BTEX, sofrem reações eletrofílicas de adição ou de substituição, gerando radicais orgânicos (Tang, 2003).

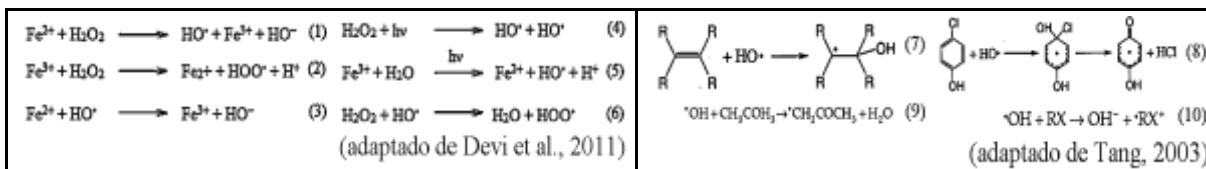


Fig. 2. Processo foto-Fenton, equações 1 a 6, e possíveis mecanismos de reação entre substratos orgânicos e os radicais hidroxila, equações 7 a 10.

Segundo as especificações da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2013) a gasolina tipo C no Brasil pode conter no máximo 35% em volume de compostos aromáticos e 25% em volume de compostos olefínicos; sendo que deve apresentar no máximo 1% de benzeno. O teor de etanol anidro adicionado à gasolina depende da legislação em vigor, em 2011 este foi baixado de 25 para 20% devido à escassez do biocombustível; em maio de 2013 o teor de 25% em volume de etanol anidro foi estipulado pelo governo. A presença de compostos aromáticos na gasolina, juntamente com o etanol, que atua como co-solvente em soluções aquosas, torna a gasolina um potencial poluidor de nossas matrizes aquosas. A degradação de compostos aromáticos por meio de processos oxidativos avançados gera compostos fenólicos (Tiburtius, 2009), podendo estes continuar a serem oxidados dependendo das condições do POA.

No presente trabalho estudamos a influência da quantidade empregada do reagente de Fenton na degradação fotoquímica dos compostos orgânicos presentes em água poluída artificialmente com gasolina do tipo C contendo 20% de etanol. A influência da matriz aquosa (água destilada, água de rio salobro e água do mar) e do tipo de reator empregado (batelada com recirculação e contínuo) também foi estudada. O uso de processo combinado, foto-Fenton e *stripping* também foi objeto de estudo.

Materiais e Métodos

Reagentes

A gasolina tipo C, sem aditivos e contendo 20% de etanol, usada neste trabalho foi fornecida pelo Laboratório de Motores e Veículos do Instituto Mauá de Tecnologia sendo de origem da Ipiranga Produtos de Petróleo S.A.. O peróxido de hidrogênio 30-32% Suprapuro e o sulfato ferroso P.A. usados foram comprados da empresa Vetec Quimica Fina Ltda. Para a obtenção da curva de calibração de BTEX, foram empregados: benzeno e tolueno P.A. Vetec (a 99,5%), etilbenzeno Sigma-Aldrich P.A. e os isômeros do xileno (Riedel-de-Haën) P.A., sendo que os isômeros m-xileno e p-xileno foram destilados antes de sua utilização. O ácido sulfúrico concentrado (Sigma-Aldrich, P.A.) foi utilizado para o ajuste do pH do meio reacional. Na determinação do peróxido de hidrogênio por espectrofotometria foi empregado o metavanatado de amônio da marca Sigma-Aldrich P.A. Para abater as reações radicalares foram empregados o sulfito de sódio P.A. (Riedel-de-Haën) e o metanol (Sigma-Aldrich, grau HPLC). O persulfato de sódio (Sigma-Aldrich, P.A.), o biftalato de potássio (Merck S.A., P.A.) e o ácido fosfórico (Vetec, P.A.) foram usados no analisador de carbono total. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional, excetuando-se quando mencionado.

Determinações analíticas

Carbono orgânico total (COT)

Os valores do carbono orgânico total (COT) foram obtidos empregando-se o Analisador de Carbono Orgânico Total Sievers InnovOx 900, GE Water & Process Technologies Analytical Instruments usando-se como agente oxidante o persulfato de sódio em meio aquoso ácido (condições padrão do aparelho: 1% (v/v) de ácido fosfórico 6M e 30% (v/v) de persulfato de sódio 30% (m/v) são adicionados à amostra da solução a ser analisada, a

oxidação sendo feita no estado supercrítico da água). O aparelho foi calibrado usando-se soluções padrão de biftalato de potássio seco em estufa a 110 °C até peso constante.

Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas / headspace

As análises foram efetuadas em cromatógrafo Agilent modelo 7890A acoplado a um espectrômetro de massas Agilent modelo 5975C com sistema de injeção automático CTC PAL com sistema de aquecimento para determinação por *Headspace* sendo a metodologia adaptada de Sakata et al. (2004). Para a separação empregou-se uma coluna Agilent HP-5MS (30 m × 250 μ m × 0,25 μ m) e vazão de hélio de 1,3 mL min⁻¹. A programação de temperatura foi de 40°C inicialmente e por dois minutos, aumentando-se a temperatura 3°C min⁻¹ até 65°C e mantendo-se essa temperatura por 1 minuto e, em seguida, aumentando-se a temperatura 3°C min⁻¹ até 120°C e mantendo-se por 3 minutos. As análises foram realizadas com o injetor no modo Split a 250°C (split ratio: 1:14). A linha de transferência foi mantida a 230°C. O espectrômetro de massas foi operado em modo SIM (*Selected Ion Monitoring*, impacto de elétrons a 70 eV, 1129 V) e os íons monitorados foram 52,00, 77,00 e 78,00 u.m.a., inicialmente, para o benzeno; 65,00, 91,00 e 92,10 u.m.a. após 3,5 minutos de análise para o tolueno; e 77,00, 91,00 e 106,10 u.m.a. para o etilbenzeno e os xilenos após 5,0 minutos de análise, até o final da análise. A preparação da amostra para a análise de *Headspace* foi feita adicionando-se exatamente 10 mL de uma mistura contendo 50% em volume de metanol (grau CLAE) e 50% em volume de água contaminada com gasolina em um vial de 20 mL e aquecendo-se o vial, devidamente fechado, a 80°C por 20 minutos agitando-se a 500 rpm. A seringa usada para transferir a amostra foi aquecida a 85 °C e 400 μ L da fase vapor foram injetados.

Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio

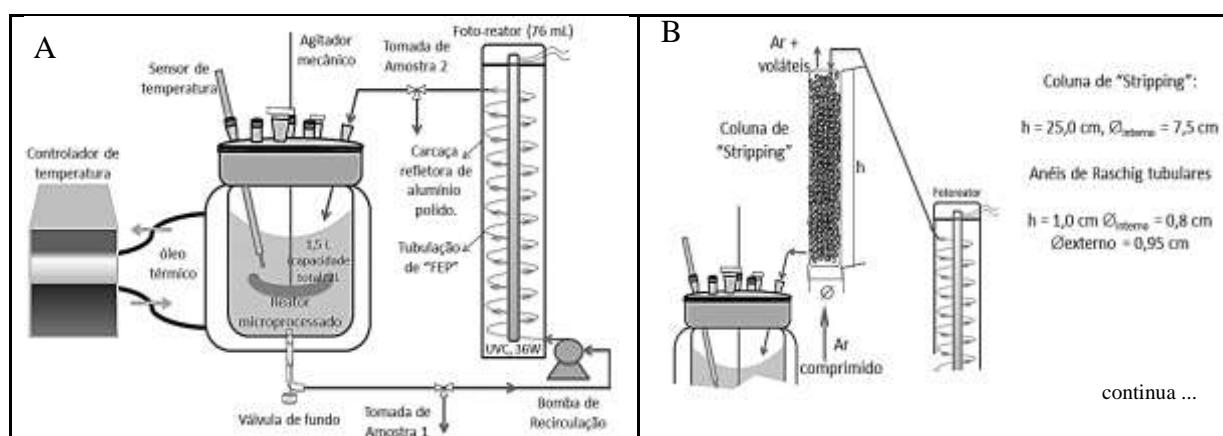
A concentração do peróxido de hidrogênio foi efetuada por método espectrofotométrico (espectrofotômetro de feixe simples LaMotte®, marca SmartSpectro®) pelo método do vanadato de amônio (Nogueira, Oliveira e Paterlini, 2005).

Determinação do pH

A variação do pH do meio reacional foi medida por meio de pHmetro Tecnal modelo Tec 2 munido de eletrodo de vidro.

Reatores fotoquímicos

Neste trabalho foram utilizados dois diferentes tipos de reatores: reator batelada com recirculação e reator contínuo, fig. 3.



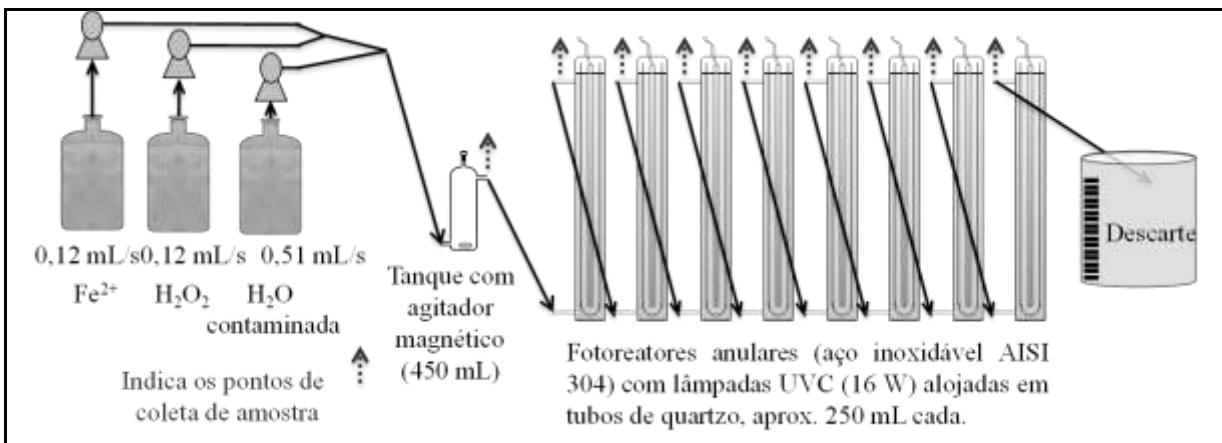


Fig. 3. Esquema dos reatores fotoquímicos: batelada com recirculação (A), Conjunto do reator acoplado à coluna de *Stripping* (B) e reator contínuo (C).

Reator fotoquímico contínuo

O reator operado em modo contínuo foi montado empregando-se três tanques de armazenamento, um para a água contaminada com gasolina, um para o peróxido de hidrogênio e um para a solução acidificada de sulfato ferroso. As soluções empregadas foram bombeadas empregando-se bombas de diafragma ProMinent, modelo beta/4. Um tanque de mistura agitado de 450 mL foi empregado para homogeneizar a mistura antes da alimentação dos fotoreatores anulares. A irradiação do meio reacional foi feita a partir de 8 fotoreatores anulares sequenciais, cada um acoplado a uma lâmpada germicida de 18 W (emissão de 6 W UVC por actnometria) alojada em um tubo de quartzo contido em uma carcaça de aço inox 304. O volume aproximado de cada um dos fotoreatores é de 250 mL. Segundo Oppenländer (2003) esta configuração é denominada fotoreator anular de fluxo contínuo.

Reator batelada

O reator batelada empregado neste trabalho é um reator microprocessado de 2 L encamisado da marca Atlas Potassium da Syrris Brasil. Para a recirculação do meio reacional foi utilizada uma bomba de diafragma, marca ProMinent, modelo Beta/4. Neste reator acoplou um fotoreator de 75,8 mL constituído de uma lâmpada germicida de 36 W (emissão de 13 W UVC por actnometria) envolvida por um tubo de FEP (copolímero de hexafluoropropileno e tetrafluoroetileno transparente à radiação UV – 70% de transmitância em relação ao quartzo; dimensões: 6,35 x 4,76 x 4270 mm), Fig. 3A. O conjunto da lâmpada UVC e do tubo de FEP foi contido em uma carcaça de alumínio polido. Em experimentos selecionados conectou-se uma coluna de “*stripping*” conforme a fig. 3B, empregando-se um fluxo de ar para auxiliar na remoção de voláteis. A temperatura da reação foi mantida constante durante os experimentos. As amostras destinadas à determinação da carga orgânica (COT), da concentração de peróxido de hidrogênio e do pH foram retiradas a partir da tomada de amostra 1, fig. 3A, durante os experimentos.

Matrizes aquosas e metodologia de preparo da água contaminada com gasolina

Três matrizes aquosas foram testadas quanto à eliminação da carga orgânica por meio de processo foto-Fenton após a contaminação com gasolina: água destilada, água de rio salobro e água do mar. A água de rio salobro (latitude 23°49'22"S longitude 46°08'42"O) e a água do mar (latitude 23°51'16"S longitude 46°07'21"O) foram coletadas em Bertioga, São Paulo – Brasil.

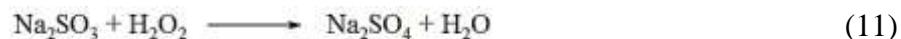
Para a simulação da água contaminada com hidrocarbonetos derivados da gasolina foram adicionados 20 litros de água e 20 ml de gasolina tipo C (sem aditivos e contendo 20% de etanol) a um tanque de mistura de 25 litros aberto. A mistura foi agitada por 30 minutos a 750 RPM (agitador tipo ancora); deixando-se em repouso por 30 minutos. Retirou-se, por meio de válvula de fundo, cerca de 18 L de solução aquosa contaminada com hidrocarbonetos derivados da gasolina, evitando-se contaminação da amostra com a fase insolúvel sobrenadante, que transferida para uma bobona de polietileno hermeticamente fechada, para armazenamento. O procedimento foi efetuado para cada uma das matrizes aquosas estudadas.

Procedimento geral

Reator contínuo

Nos ensaios empregando-se o reator contínuo, fig. 3C, as vazões da solução contendo íons ferrosos e da solução contendo peróxido de hidrogênio foram fixas em $0,12 \text{ mL s}^{-1}$; a vazão da matriz aquosa contaminada com a gasolina foi fixa em $0,51 \text{ mL s}^{-1}$. Em todos os ensaios as lâmpadas UVC foram ligadas e aguardou-se o reator entrar em regime estacionário para a coleta de amostras – cerca de 2 horas. A solução contendo íons ferrosos sempre foi acidificada empregando-se uma solução aquosa de ácido sulfúrico (1:3 V/V $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$) na proporção de 4,4 mL de solução para cada litro de solução preparada. A quantidade do reagente de Fenton foi variada por meio da mudança das concentrações dos íons ferrosos e do peróxido de hidrogênio nos tanques de armazenamento do reator. Testes foram efetuados empregando-se cada uma das matrizes aquosas citadas. Amostras para a análise do COT, da concentração de peróxido de hidrogênio e do pH foram retiradas a partir dos pontos de amostragem indicados na fig. 3C.

Os experimentos para a avaliação da remoção da carga orgânica (COT) foram efetuados empregando-se amostras de 40 mL e o processo oxidativo foi interrompido pelo uso de sulfito de sódio em massa suficiente para reagir com o peróxido de hidrogênio residual, equação 11, impedindo a continuidade do POA sem contribuir para o aumento da carga orgânica.



Reator batelada

Nos ensaios empregando-se o reator batelada o volume do afluente foi fixado em 1,5 L e a temperatura mantida em 25 °C em todos os experimentos. Para simular a diluição que ocorre no reator contínuo, a partir da mistura dos reagentes, pelo bombeamento destes, empregou-se 1,02 L da matriz aquosa contaminada com hidrocarbonetos da gasolina e 0,48 L de água destilada para compor o volume de afluente ao reator. A agitação do meio reacional foi fixa em 300 rpm empregando-se um agitador tipo âncora. No reator fotoquímico a lâmpada UVC permaneceu ligada em todos os ensaios. O meio reacional sempre foi acidificado para que o pH inicial atingisse cerca de 2,3 empregando-se 1,0 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico (1:3 V/V $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$). A recirculação foi fixada em $28,6 \text{ L h}^{-1}$. Quando se empregou a coluna de *stripping* a vazão de ar foi fixada em 526 L h^{-1} sendo o ar filtrado em carvão ativo antes de ser usado no processo. As quantidades empregadas do peróxido de hidrogênio e dos íons ferrosos – reagente de Fenton – foram variadas para verificar sua influência no abatimento da carga orgânica presente no afluente, assim como a matriz aquosa empregada. Amostras para a análise do COT (adição de sulfito - equação 11 – e volume amostrado como descrito para o reator contínuo, amostras ao longo do tempo de reação), da concentração de peróxido de hidrogênio e do pH foram retiradas a partir da tomada de amostra 1, fig. 3A.

Condições de reação empregadas

A tabela 1 lista as condições iniciais empregadas nos experimentos efetuados.

Tabela 1. Condições empregadas no estudo da remoção dos hidrocarbonetos da gasolina em matrizes aquosas diversas por meio do processo foto-Fenton.

Exp.	Matriz aquosa	Reator	$C_{H_2O_2}$ (mg L ⁻¹)	$C_{Fe^{2+}}$ (mg L ⁻¹)	pH ₀ ^a	Stripping	Exp.	Matriz aquosa	Reator	$C_{H_2O_2}$ (mg L ⁻¹)	$C_{Fe^{2+}}$ (mg L ⁻¹)	pH ₀ ^a	Stripping
1	Destilada	Batelada	340,0	40,0	2,3	Não	10	Destilada	Contínuo	680,0	40,0	2,6	-
2	Destilada	Batelada	340,0	80,0	2,4	Não	11	Destilada	Batelada	680,0	40,0	2,3	Não
3	Destilada	Batelada	510,0	60,0	2,3	Não	12	Rio salob.	Batelada	680,0	40,0	2,3	Não
4	Destilada	Batelada	680,0	40,0	2,3	Não	13	Marinha	Batelada	680,0	40,0	2,5	Não
5	Destilada	Batelada	680,0	80,0	2,3	Não	14	Destilada	Contínuo	680,0	40,0	2,6	-
6	Destilada	Contínuo	340,0	40,0	2,6	-	15	Rio salob.	Contínuo	680,0	40,0	2,7	-
7	Destilada	Contínuo	340,0	80,0	2,4	-	16	Marinha	Contínuo	680,0	40,0	3,0	-
8	Destilada	Contínuo	510,0	60,0	2,4	-	17	Marinha	Batelada	680,0	40,0	2,4	Sim
9	Destilada	Contínuo	680,0	80,0	2,5	-							^a Batelada: em linha; contínuo amostragem após tanque de mistura.

Resultados e Discussão

Análise das matrizes aquosas naturais

A partir de amostras de água do rio salobro e de água do mar foram determinados o COT, teor de carbono inorgânico (CI), a salinidade e o pH, tabela 2.

Tabela 2. Resultados das determinações efetuadas empregando-se as matrizes aquosas naturais.

Matriz aquosa	COT (mg de C L ⁻¹)	(CI) (mg de C L ⁻¹)	Salinidade (%)	pH
Rio salobro	0,6 ± 0,3	3,0 ± 0,1	1,3	6,63
Mar	n.d.	19,6 ± 0,4	31,3	8,00

O valor calculado para a salinidade foi obtido a partir da clorinidade (conteúdo de halatos obtidos por meio da titulação com íons de prata - método de Mohr) empregando-se fator de correção de 1,80655.

Análise das matrizes aquosas após contaminação por gasolina

Na fig. 4 são mostrados os resultados da análise da água destilada contaminada por gasolina por meio de GC-MS comparada a um padrão de BTEX.

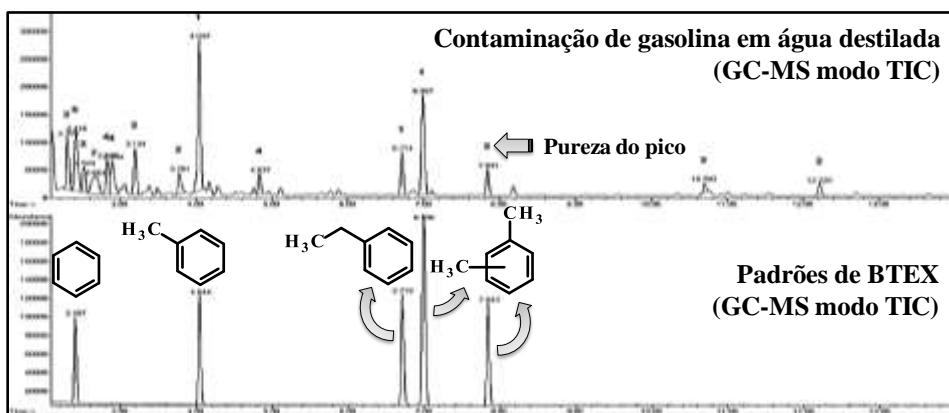


Fig. 4. Contaminação de água destilada por gasolina em comparação com padrão de BTEX.

Na tabela 3 são mostrados os valores iniciais médios do COT e CI medidos após contaminação das matrizes aquosas estudadas com gasolina.

Tabela 3. Resultados das determinações efetuadas empregando-se as matrizes aquosas após contaminação por gasolina tipo C contendo 20% de etanol. Valores médios.

Matriz aquosa	COT (mg de C L ⁻¹)	CI (mg de C L ⁻¹)
Água destilada	88,9 ± 1,2	0,6 ± 0,1
Rio salobro	96,1 ± 5,8	2,8 ± 1,0
Mar	89,9 ± 5,0	13,5 ± 6,0

Determinação da influência do reagente de Fenton na eficiência do POA empregando-se água destilada

Para verificar em qual condição reacional a remoção da carga orgânica ocorre com maior eficiência foram efetuados os experimentos 1 a 5 em reator batelada e os exp. 6 a 10 em reator contínuo empregando-se água destilada contaminada por gasolina. A variação do COT e da concentração de peróxido de hidrogênio ao longo dos experimentos foi monitorada. Os resultados obtidos quanto à variação do COT são mostrados nas fig. 5 e 6.

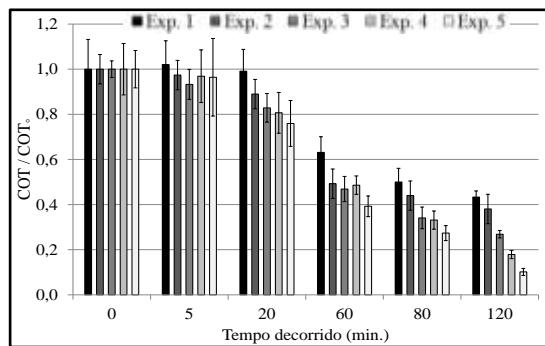


Fig. 5. Resultados obtidos nos exp. 1 a 5 em água destilada contaminada com gasolina por meio do processo foto-Fenton em reator batelada variando-se as quantidades iniciais do reagente de Fenton.

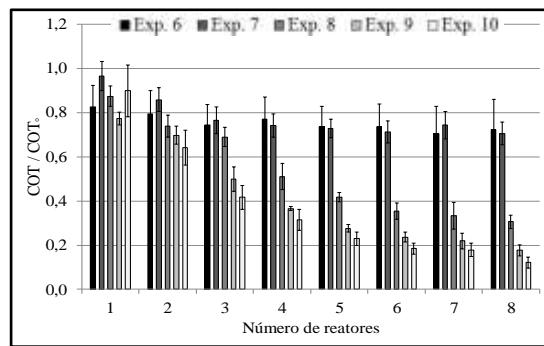


Fig. 6. Resultados obtidos nos exp. 6 a 10 em água destilada contaminada com gasolina por meio do processo foto-Fenton em reator contínuo variando-se as quantidades iniciais do reagente de Fenton.

Em todos os experimentos o peróxido de hidrogênio foi totalmente consumido ao final do POA. As melhores condições de reação, quanto ao emprego do reagente de Fenton, foram: Reator batelada $C_{0H_2O_2} = 680 \text{ mg L}^{-1}$ e $C_{0Fe}^{2+} = 80 \text{ mg L}^{-1}$; reator contínuo $C_{0H_2O_2} = 680 \text{ mg L}^{-1}$ e $C_{0Fe}^{2+} = 40 \text{ mg L}^{-1}$; em que a remoção do COT foi de $(89,8 \pm 0,0)\%$ e $(92,8 \pm 0,0)\%$, respectivamente. Existe a possibilidade de que no reator contínuo o uso de concentrações mais elevadas de íons ferrosos possa diminuir a transmitância do meio reacional de modo mais significativo que no reator batelada devido ao seu projeto. Os demais ensaios foram feitos fixando-se a concentração do reagente de Fenton como no ensaio 14.

Influência da matriz aquosa no POA

A presença de íons Cl^- , CO_3^{2-} e HCO_3^- afeta negativamente os POA já que ocorre reação entre o radical hidroxila e esses íons (Luna et al., 2006) (Buxton, 1988). Isso constitui um problema já que esses íons estão presentes em muitas matrizes aquosas naturais, principalmente em água marinha, tabela 2. Para verificar a eficiência da remoção de hidrocarbonetos da gasolina, tabela 3, em diferentes matrizes aquosas e comparar a eficiência dos reatores empregados foram efetuados os exp. 11 a 16, nas condições padrão para o reagente de Fenton, fig. 7 e 8.

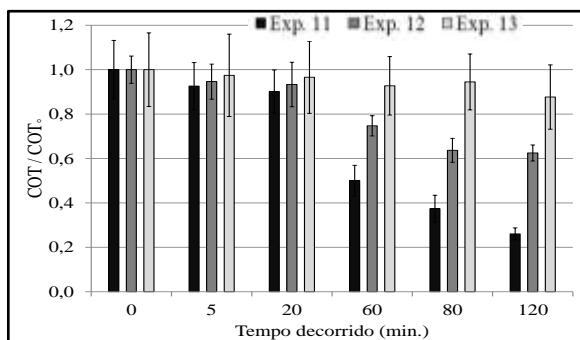


Fig. 7. Resultados obtidos nos exp. 11 a 13. Influência da matriz aquosa na remoção dos hidrocarbonetos derivados de contaminação por gasolina. Reator batelada, $C_{0H_2O_2} = 680 \text{ mg L}^{-1}$ e $C_{0Fe}^{2+} = 40 \text{ mg L}^{-1}$.

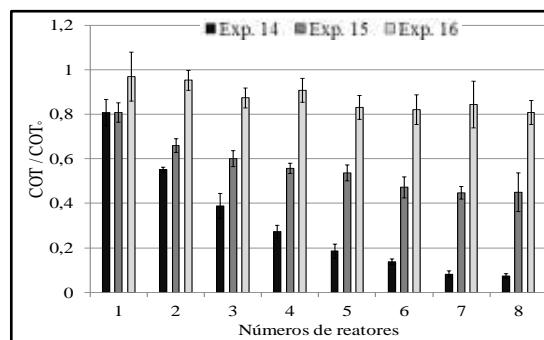


Fig. 8. Resultados obtidos nos exp. 14 a 16. Influência da matriz aquosa na remoção dos hidrocarbonetos derivados de contaminação por gasolina. Reator contínuo, $C_{0H_2O_2} = 680 \text{ mg L}^{-1}$ e $C_{0Fe}^{2+} = 40 \text{ mg L}^{-1}$.

Emprego de processo combinado “stripping” e foto-Fenton

Consideramos a possibilidade de obter maior remoção de voláteis no POA empregando o reator batelada pelo acoplamento de uma coluna de “stripping” no experimento 17 em comparação ao exp. 13, sem “stripping”. Para o teste do processo combinado foi escolhida a matriz aquosa marinha já que, devido à presença de haletos, esta resultou em menor remoção da carga orgânica durante este estudo, exp. 13. O exp. 17 foi feito na condição padrão de $C_{0H2O2}=680\text{ mg L}^{-1}$ e $C_{0Fe^{2+}}=40\text{ mg L}^{-1}$ para podermos comparar este resultado com o do reator contínuo, fig. 9.

Conclusões

Na fig. 10 apresentamos um resumo dos resultados obtidos ordenados de acordo com o % de remoção do COT ao final do POA, aos 120 min. no reator batelada ou após o oitavo fotoreator no processo contínuo.

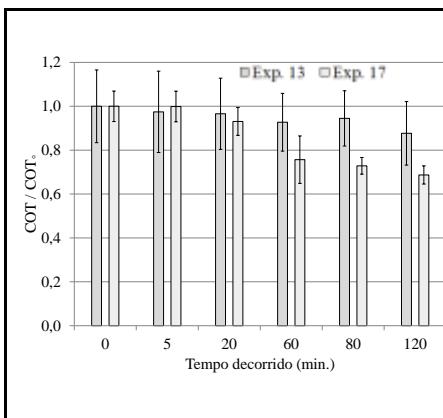


Fig. 9. Resultados obtidos nos exp. 13 e 17 empregando-se matriz aquosa marinha contaminada com hidrocarbonetos derivados da gasolina. Reator batelada, Exp. 13 e Exp. 17: $C_{0H2O2}=680\text{ mg L}^{-1}$ e $C_{0Fe^{2+}}=40\text{ mg L}^{-1}$. Exp. 17 empregando-se “stripping”.

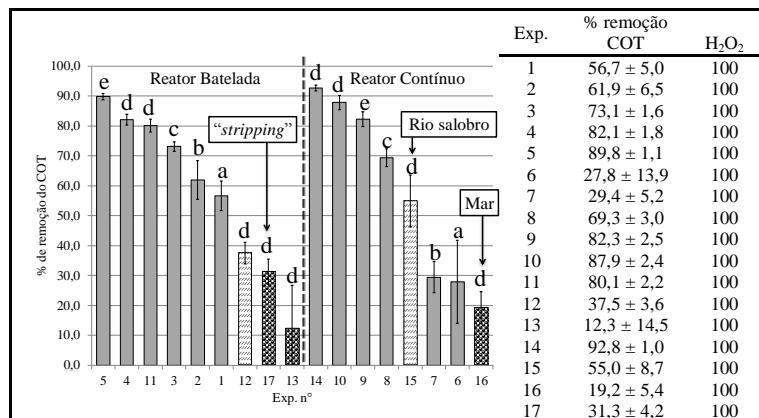


Fig. 10. Comparação dos resultados obtidos ao final do POA. Quando não indicado, a matriz aquosa corresponde à água destilada. Condições experimentais: a. $C_{0H2O2}=340\text{ mg L}^{-1}$ / $C_{0Fe^{2+}}=40\text{ mg L}^{-1}$; b. $C_{0H2O2}=340\text{ mg L}^{-1}$ / $C_{0Fe^{2+}}=80\text{ mg L}^{-1}$; c. $C_{0H2O2}=510\text{ mg L}^{-1}$ / $C_{0Fe^{2+}}=60\text{ mg L}^{-1}$; d. $C_{0H2O2}=680\text{ mg L}^{-1}$ / $C_{0Fe^{2+}}=40\text{ mg L}^{-1}$; e. $C_{0H2O2}=680\text{ mg L}^{-1}$ / $C_{0Fe^{2+}}=80\text{ mg L}^{-1}$. Exp. 17 com o uso de “stripping”.

Nos POA pode haver acúmulo de matéria orgânica parcialmente oxidada e de menor massa molecular que os poluentes originais e que não é removida do reator por mineralização. O resultado do aumento da remoção da carga orgânica em água marinha, exp. 13 comparado ao 17, quando aplicamos o processo combinado (POA + “stripping”) pode ser explicado desse modo.

A remoção da matéria orgânica é $\text{HO} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HOCl} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}_2^-$ eq. 11

dificultada em matrizes aquosas em que haletos estão presentes como observado. Uma explicação para esse fato experimental é dada por Luna et al (2006) em que foi observada reação entre o radical hidroxila e o íon cloreto, eq. 11. É possível haver também interferência devido à presença de carbonato e bicarbonato, eq. 12 e 13.

Na ausência de cloreto o processo foto-Fenton pode ser aplicado em matrizes aquosas contaminadas por hidrocarbonetos derivados da gasolina com elevada remoção ($\geq 90\%$) da carga orgânica, empregando-se $C_{0H2O2}=680\text{ mg L}^{-1}$. A quantidade de íons ferrosos a ser empregada no POA depende do tipo de reator usado.

Avaliaremos a formação de compostos orgânicos halogenados, em matrizes aquosas contendo haletos e hidrocarbonetos, submetidas à POA em trabalho futuro por meio de GC-MS. A avaliação da cinética de decomposição dos BTEX por meio de POA também será tema de trabalho futuro.

Referências Bibliográficas

- Aivalioti, M.; Vamvasakis, I. e Evangelos Gidarakos, E. (2010), BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite, *Journal of Hazardous Materials*, 178(1 -3), 136–143.
- ANP (2013), Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Legislação. Resolução ANP nº 40, de 25.10.2013 – DOU 28.10.2013 – Republicada DOU 30.10.2013. Disponível em <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/outubro/ranp%2040%20-%202013.xml> acessado em 10/11/2013.
- Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P. e Ross, A.B. (1988), Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O^-) in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 17(2), 513-886.
- Diya'uddeen, B. H.; Daud, W. M. A. W. e Abdul Aziz, A.R. (2011), Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, 89(2), 95–105.
- Farhadian, M.; Duchez, D.; Vachelard, C. e Larroche, C. (2008), Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors - A review, *Water Research*, 42(6-7), 1325-1341.
- Forte, E. J.; AZEVEDO, M. Soares; Oliveira, R. C. e Almeida, R. de. (2007), Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho - Rondônia. *Química Nova.*, 30(7), 1539-1544.
- Lee, K. Y. (2008), Phase partitioning modeling of ethanol, isopropanol, and methanol with BTEX compounds in water, *Environmental Pollution*, 154(2), 320-329.
- Mota, A. L. N.; Albuquerque, L.F.; Beltrame, L. T. C.; Chiavone-Filho, A.; Machulek Jr., A. e Nascimento, C. A. O. (2008), Advanced Oxidation Processes and their Application in the Petroleum Industry: A review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 2, 122-142.
- Neff, J.; Lee, K.; Deblois, E. M. (2011), Produced Water: Overview of composition, fates, and effects. New York, Springer Science.
- Nogueira, R. F. P., Oliveira, M. C. e Paterlini, W. C. (2005), Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 66, 86 – 91.
- Nogueira, R. F. P.; Melo, S. A. S.; Trovó, A. G. e Bautitz, I. R. (2009), Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, 32(1), 188 – 197.
- Nunes, C. C. e Corseuil, H. X. (2007), Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina. *Eng. Sanit. Ambient.*, 12(3) 259-265.
- Oller, I.; Malato, S. e Sánchez-Pérez, J.A. (2011), Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review, *Science of The Total Environment*, 409(20), 4141–4166.
- Oppenländer, T. (2003), Process Engineering and Reactor Concepts. In: Oppenländer, T. Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co., Cap. 8. p. 239-277.
- Sharon Wilbur, M. A. e Stephen Bosh, B. S. (2004), Interaction Profile for: Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and xylene (BTEX). U.S. Department of Health and Human Services - Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/interactionprofiles/IP-btex/ip05.pdf>> acessado em 09/11/2013.
- Tang, W. Z. (2003), *Physicochemical treatment of hazardous wastes*. 1st ed. Boca Raton, Florida, CRC Press.
- Tiburtius, E. R. L.; Peralta-Zamora, P. e Emmel, A. (2009), Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. *Química Nova*, 32(8), 2058-2063.