

## XI SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE

### DEGRADAÇÃO VIA FOTÓLISE E ANÁLISE DE CONVERSÃO DO COT DO FENOL

*Léa Elias Mendes Carneiro Zaidan<sup>1</sup>; Daniella Carla Napoleão<sup>2</sup>; Sibéria Caroline Gomes de Moraes<sup>3</sup>; Glayciellen Guimarães<sup>4</sup>; Mohand Benachour<sup>5</sup> & Valdinete Lins da Silva<sup>6</sup>*

**RESUMO** - Os efluentes líquidos gerados de plantas industriais, tais como refinarias de petróleo e petroquímicas ao serem dispostos nos cursos de água, causam sérios problemas ambientais. A presença de derivados de petróleo no meio ambiente tem preocupado a comunidade científica de todo o mundo. Esforços consideráveis têm sido realizados no tratamento destes efluentes de modo a atingir rigorosos regulamentos ambientais para tornar as águas residuais adequadas para consumo ou descarga nos corpos receptores. Dentre estes poluentes orgânicos tóxicos presentes nestes efluentes, encontram-se concentrações consideráveis de fenol ( $50\text{-}200\text{ mg.L}^{-1}$ ), que apresentam um alto potencial carcinogênico e mutagênico com um alto risco para o meio ambiente, em especial, o aquático atingindo a flora e a fauna. Mesmo em concentrações em torno de  $1\text{ mg.L}^{-1}$ , já é o suficiente para provocar a morte de peixes. Técnicas estão sendo desenvolvidas para serem utilizadas, na maior parte, em combinação com processos biológicos convencionais. Alguns estudos indicam que o processo de degradação destes contaminantes poderá ocorrer em menor ou maior eficiência, dependendo do tipo de tratamento utilizado assim como a Fotólise ou Processos Oxidativos Avançados (POA). Neste trabalho foi realizado experimentos preliminares da utilização do processo (UV) avaliando a mineralização de COT e degradação do composto fenol.

**Palavras-Chave:** Fenol; Efluentes industriais; Fotólise.

**ABSTRACT** - The liquid effluents of industrial plants such as oil refineries and petrochemical plants to be placed in waterways, causing serious environmental problems. The presence of oil in the environment has concerned the scientific community worldwide. Considerable efforts have been made in the treatment of effluents in order to achieve stringent environmental regulations for making waste water suitable for consumption or unloading the receiving bodies. Among these toxic organic pollutants present in such effluent, there are considerable amounts of phenol ( $50\text{-}200\text{ mg L}^{-1}$ ), which have a high potential carcinogenic and mutagenic with a high risk for the environment, especially the water reaching flora and fauna. Even at concentrations around  $1\text{ mg L}^{-1}$ , is enough to cause the death of fish. Techniques have been developed to be used, mostly in combination with conventional biological processes. Some studies indicate that the degradation of contaminants may result in higher or lower efficiency, depending on the type of treatment used as well as photolysis and advanced oxidation processes (POA). This study was conducted preliminary experiments the use of the process (UV) evaluating the mineralization of TOC and degradation of this compound phenol.

**Keywords:** Phenol; industrial effluents; Photolysis.

1) Doutoranda em Engenharia Química; UFPE, DEQ; Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE; [leazaidan@yahoo.com.br](mailto:leazaidan@yahoo.com.br)

2) Doutoranda em Engenharia Química; UFPE, DEQ; Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE; [danicarlan@gmail.com](mailto:danicarlan@gmail.com)

3) Doutoranda em Engenharia Química; UFPE, DEQ; Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE; [siberiac@hotmail.com](mailto:siberiac@hotmail.com)

4) Graduanda em Engenharia Química; UFPE, DEQ; Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, PE; [glayciellenguimaraes@hotmail.com](mailto:glayciellenguimaraes@hotmail.com)

5) Professor Associado 2 da UFPE, DEQ; Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE; [mbena@ufpe.br](mailto:mbena@ufpe.br)

6) Professora Titular da UFPE, DEQ; Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE; [leaq\\_val@yahoo.com.br](mailto:leaq_val@yahoo.com.br)

## INTRODUÇÃO

Os efluentes gerados de uma refinaria de petróleo são provenientes de indústrias envolvidas no refino de petróleo bruto, fabricação de combustíveis, lubrificantes e de produtos intermediários petroquímicos. Estes efluentes são constituídos basicamente de óleos e graxas, compostos orgânicos altamente tóxicos, dentre outros [Abdelwahab (2009)].

Apesar de várias pesquisas terem sido realizadas para substituir os combustíveis fósseis, o petróleo continua a ser uma importante matéria-prima, mas, a crescente procura global de energia nas próximas duas décadas deverá subir em 44%, devido a esta demanda, volumes significativos de efluentes serão gerados, consequentemente consumindo grandes quantidades de água [Dogget *et al.* (2009)].

Essas atividades geram efluentes que apresentam grande diversidade de poluentes orgânicos e inorgânicos, incluindo fenóis, sulfetos, amônia, cianetos, hidrocarbonetos poliaromáticos e alifáticos que são tóxicos para diversos organismos [Alva-Argáez *et al.* (2007)].

Dentre estes poluentes, os fenóis representam uma ameaça significativa ao meio ambiente devido à sua extrema toxicidade, estabilidade de bioacumulação e a capacidade de permanecer no ambiente por longos períodos [Kavitha e Palanivelu (2004)]. Eles geralmente são cancerígenos, causando danos consideráveis, além de ameaçar o ecossistema em massas de água e a saúde humana [Abdelwahab *et al.* 2009; Lathasree *et al.* 2004; Pardeshi e Pereira, 2008; Yang *et al.* 2008)]. A Tabela 1 demonstra a presença de fenol nos efluentes provenientes de algumas refinarias de petróleo.

Tabela 1 - Presença de fenol em efluentes de refinaria de petróleo

| Fenol Composição (mg.L <sup>-1</sup> ) | Referência                       |
|----------------------------------------|----------------------------------|
| 13                                     | [Ma <i>et al.</i> (2009)]        |
| 50-260                                 | [Britto e Rangel (2008)]         |
| 20-200                                 | [Al zarooni e Eishorbagy (2006)] |
| 3,7                                    | [Santos (2006)]                  |
| 98-128                                 | [Coelho <i>et al.</i> (2006)]    |
| 0,85-3,75                              | [Rahman e Al-Malack (2006)]      |
| 30-30,6                                | [Jou e Huang(2003)]              |
| 80-123                                 | [Ghose (2002)]                   |
| 8                                      | [Demirci <i>et al.</i> (1997)]   |
| 30                                     | [Serafim (1979)]                 |
| 154                                    | [Braile (1979)]                  |

Fonte: [Diya`uddeen *et al.* (2011)].

O fenol (Figura 1) é um composto da classe dos hidrocarbonetos monossustituídos. Apresenta-se no estado sólido, é higroscópico, com aspecto cristalino e coloração fracamente rósea, com odor característico que pode ser detectado no ar em concentração de 0,04 mg.L<sup>-1</sup> [Timbani (2011)].

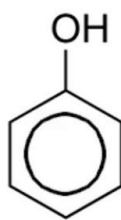


Figura 1 - Estrutura molecular do fenol

Por ser muito solúvel em água, constitui-se em um sério contaminante para o meio ambiente [Britto e Rangel (2008)]. São tóxicos ao meio ambiente aquático, podendo provocar a morte de peixes, mesmo em concentrações na faixa de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ . A presença deste composto em doses subletais afeta os sistemas nervoso e circulatório, com redução do crescimento de células sanguíneas.

Mesmo em concentrações extremamente baixas ( $0,002 \text{ mg.L}^{-1}$ ), o fenol produz um sabor identificável na água. Esta característica constitui-se em problemas operacionais em cervejarias, destilarias e unidades de engarrafamento de água mineral. Em concentrações inferiores a  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ , eles são tóxicos também a outras espécies biológicas, uma vez que destroem o delicado balanço ambiental aquático [CETESB (2004)].

Outra característica indesejável deste contaminante é o fato de que, no processo de cloração da água potável, a sua reação com cloro produz clorofenóis e policlorofenóis que são extremamente carcinogênicos e mutagênicos [Colarieti *et al.* (2002)].

Em efluentes industriais, podem ser encontrados mais de um tipo de poluente fenólico. Aqueles que apresentam estruturas mais complexas são freqüentemente mais tóxicos que o fenol, e na própria degradação natural do fenol, o mesmo gera compostos intermediários altamente tóxicos, assim como a hidroquinona, catecol, resorcinol e p-benzoquinona (Figura 2) [Mishra *et al.* (1995)].

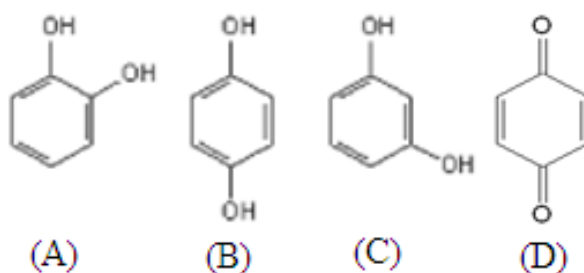


Figura 2 - Estruturas de alguns compostos fenólicos provenientes da degradação do fenol. A- catecol, B- hidroquinona, C- resorcinol e D- p-benzoquinona.

Os compostos fenólicos são considerados os principais contaminantes de efluentes industriais, assim como os hidrocarbonetos. O tipo e a quantidade dessas substâncias presentes no efluente dependem inteiramente do processo de refino utilizado [Mariano (2001)]. A toxicidade

destes compostos, em ambientes aquáticos, tem sido bastante estudada e está bem estabelecida que a presença destes contaminantes em níveis de  $\text{mg.L}^{-1}$ , podendo afetar significativamente as propriedades organolépticas da água [Zhou e Fang (1997)].

Devido a esta necessidade do restabelecimento das áreas contaminadas, evitando futuras contaminações, vem buscando-se o desenvolvimento de métodos para a remoção dos mesmos do ambiente aquático. O objetivo principal é alcançar uma completa mineralização do poluente a dióxido de carbono e água e, reduzir as concentrações de íons tais como os cloretos gerando uma redução da toxicidade dos compostos intermediários.

Para a fiscalização no meio ambiente, a publicação da Resolução CEPRAM 2113, em 1999, limitou a concentração de fenóis no efluente final, lançado pelas indústrias no meio ambiente, de 100 para  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430 publicada em 13 de Maio de 2011, define como padrão de lançamento para efluentes industriais o teor de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de fenóis totais, expresso como  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . Como a legislação ambiental e os padrões de qualidade de saúde tornam-se cada vez mais restritivos, surgem demandas para a definição de estratégias para o desenvolvimento de tecnologias limpas, melhoria dos processos existentes e desenvolvimento de sistemas industriais fechados de purificação e reciclagem de água.

Ambientes aquáticos contaminados com microorganismos patogênicos, hormônios e compostos orgânicos podem ser remediados por fotólise utilizando radiação de comprimento de onda da faixa do ultravioleta (UV) [Sirajuddin *et al.* (2007)].

O mecanismo da fotólise envolve o rompimento das ligações de moléculas através de radiação eletromagnética, a radiação de comprimento de onda incide sobre o efluente, resultando na formação de radical  $\bullet\text{OH}$ , espécie que oxida substâncias orgânicas a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  [Arslan (2005)]. Segundo Zhang *et al.* (2011), o fenol foi removido em até 99,4% após 12 horas e 12,3% da conversão do COT via processo UV, o que implica que a maior parte de fenol foi degradado para compostos intermediários, mas não a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

## OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o percentual de degradação do fenol e conversão de COT via fotólise utilizando reator anular de bancada.

## METODOLOGIA

### Identificação e quantificação do fenol via CLAE

O efluente utilizado na avaliação do reator consistiu em uma solução sintética preparada com fenol ( $C_6H_5OH$ ) na concentração de  $200\text{ mg.L}^{-1}$ .

A identificação e quantificação do fenol foram realizadas utilizando o equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) da Shimadzu, disponível no Departamento de Engenharia Química DEQ/UFPE (Figura 5). Para a determinação do composto, este equipamento utilizado possui uma coluna C18 de fase reversa ( $5\mu\text{m}$ ;  $4,6 \times 250\text{ mm}$ ) e detecção UV (SPD-20A) para comprimentos de onda de  $270\text{ nm}$ , a fase móvel consiste em uma solução de água acidificada com ácido fosfórico e metanol na razão de (90:10) com fluxo de  $0,75\text{ mL.min}^{-1}$  em modo isocrático. A fase estacionária é composta pelo grupo octadesyl.



Figura 5 – Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência

### Análise por COT

Para a análise quantitativa do processo de mineralização dos compostos aromáticos, empregar-se-á a análise de Carbono Orgânico Total (TOC), utilizando um equipamento de alta sensibilidade ( $4\text{ }\mu\text{gC.L}^{-1}$  –  $25.000\text{ mgC.L}^{-1}$ ) da Shimadzu modelo TOC-VCSH, com capacidade de quantificar os índices de COT; subtraindo-se o carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI).

A determinação do CT será obtida após injeção da amostra e condução da mesma por um tubo de combustão a  $680\text{ }^{\circ}\text{C}$  contendo platina suportada em alumina até a sua oxidação catalítica em  $\text{CO}_2$ . No que diz respeito à determinação do CI, a amostra após ser injetada entra em reação com o ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) a 25%, ocorrendo conversão completa do CI em  $\text{CO}_2$ . A quantificação do dióxido de carbono gerado pelos dois processos se dá por absorção no infravermelho não dispersivo.

Neste equipamento existe um diluidor de amostras próprios, não sendo necessária a preparação de diversas concentrações do padrão. Serão programadas diluições para as seguintes concentrações desejadas de Carbono. Dessa forma, são obtidas as concentrações de CT e CI utilizando a interpolação das curvas analíticas (área do pico versus concentração) [(NAPOLEÃO, 2011)].

### Configuração do reator anular de bancada

Os experimentos preliminares foram realizados no reator fotoquímico anular de fluxo ascendente, estrutura de vidro com um poço de quartzo, ambos encamisados; tanque de recirculação; banho ultratermostatizador. A lâmpada usada no reator é de vapor de mercúrio de média pressão de potência elétrica (Philips - HPLN), no qual é posicionada no eixo longitudinal do reator no interior da camisa constituída de quartzo, onde circula água com a finalidade de resfriar a lâmpada como mostra a Figura 6. A potência das lâmpadas utilizadas nos experimentos foram a de 80 e 125W. A Figura 7 demonstra o esquema do reator anular de bancada.



Figura 6 – Esquema da lâmpada utilizada  
Fonte – [Souza (2005)].



Figura 7 - Sistema operacional do Reator Anular Fotoquímico.

O reator tem capacidade para um volume líquido igual a 0,7 L, possuindo um tanque externo de recirculação acoplado que serve para retirada das amostras. Este reator é capaz de tratar um volume igual a 2 L de solução (efluente).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Processo (UV)

Para a remoção do contaminante fenol, via fotólise, a lâmpada de 80W demonstrou um maior desempenho, atingindo em até 28,20% e 6,84% de degradação e mineralização respectivamente, após 120 minutos. Apesar da radiação emitir fótons mais energéticos da lâmpada de 125W do que da lâmpada de 80W, o inverso aconteceu neste estudo, uma vez que a lâmpada de 80W obteve uma maior eficiência na formação de radicais hidroxilas, e conseqüentemente fazendo com que a reação ocorresse mais rapidamente, resultando numa maior remoção do composto. Nos resultados obtidos, observaram-se que a potência das lâmpadas utilizadas (80 e 125W) não obtiveram um efeito significativo nas respostas dos ensaios. A Tabela 2 apresenta os valores expressos deste comportamento.

Tabela 2 - Resultados da mineralização do COT e degradação do fenol por fotólise oxidativa durante 2 horas, utilizando lâmpadas com potências diferentes.

| Tempo (minutos)<br><br>De<br><br>Irradiação | Lâmpada 80 W |          | Lâmpada 125 W |          |
|---------------------------------------------|--------------|----------|---------------|----------|
|                                             | COT(%)       | Fenol(%) | COT(%)        | Fenol(%) |
| 30                                          | 4,2          | 12,47    | 2,26          | 1,44     |
| 75                                          | 5,93         | 21,1     | 3,86          | 9,1      |
| 120                                         | 6,83         | 28,2     | 4,59          | 17,89    |

Através da Tabela 2, é possível verificar que a degradação do composto fenol é sempre maior do que a mineralização do COT, nos mesmos tempos. Isto se deve ao fato do anel aromático da molécula ser mais resistente ao processo utilizado. Quanto as lâmpadas de potência 80 e 125W, não obtivemos resultados significativos tanto na mineralização do Carbono Orgânico Total, quanto na degradação do composto proposto. Novos estudos serão realizados para otimizarmos o processo a ser utilizado para a mineralização do COT e degradação do composto fenol.

## Análise por CLAE

Neste estudo, verificou-se que o fenol apresentou um tempo de retenção de 24,5 minutos no comprimento de onda de 270 nm.

Na Figura 8 apresenta-se o cromatograma obtido para o padrão do fenol numa concentração de 200mg. L<sup>-1</sup>, sendo representada pela área 3.235.747. O pico presente no cromatograma obteve um comportamento semelhante aos experimentos realizados por Zazo *et al.* (2006) e Timbani (2011).

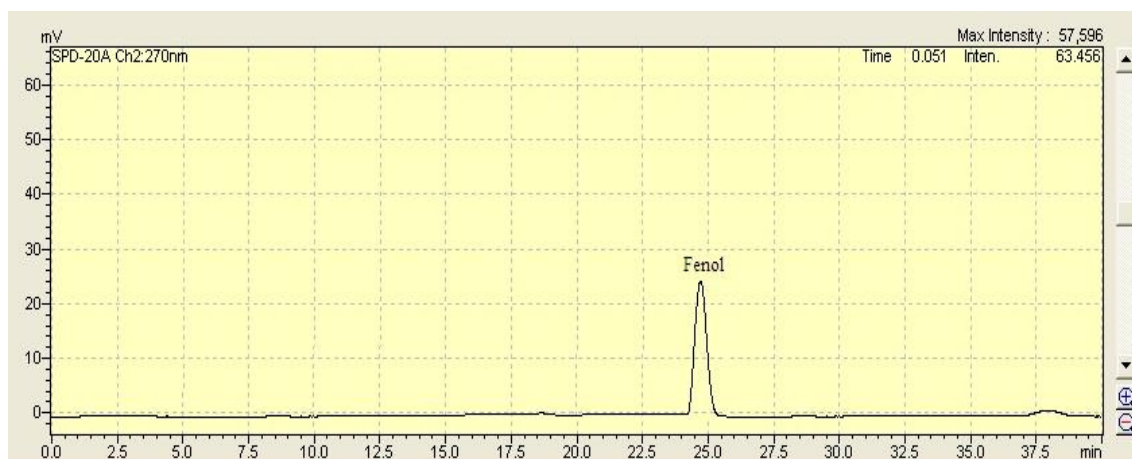


Figura 8 - Cromatograma obtido para o padrão fenol observado no comprimento de onda de 270 nm.

Nas Figuras 9 e 10 apresentam os cromatogramas ao processo UV com as lâmpadas de 80 e 125W, respectivamente. Foram observados as respectivas áreas do composto de 2.135.713 e 2.321.238, respectivamente, resultando assim uma maior remoção do composto com o processo UV utilizando a lâmpada de 80W.

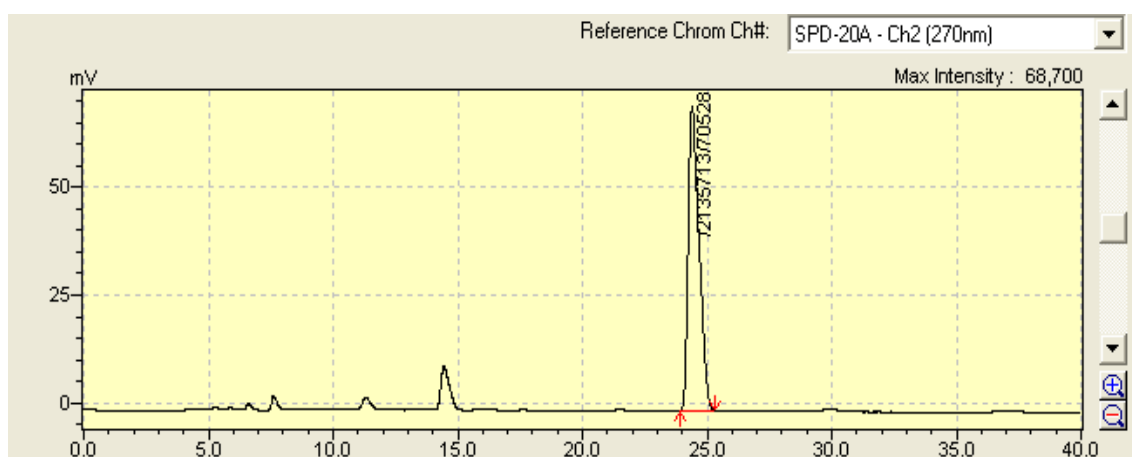


Figura 9 – Cromatograma do fenol obtido para após submetido ao processo UV com a lâmpada de 80W.



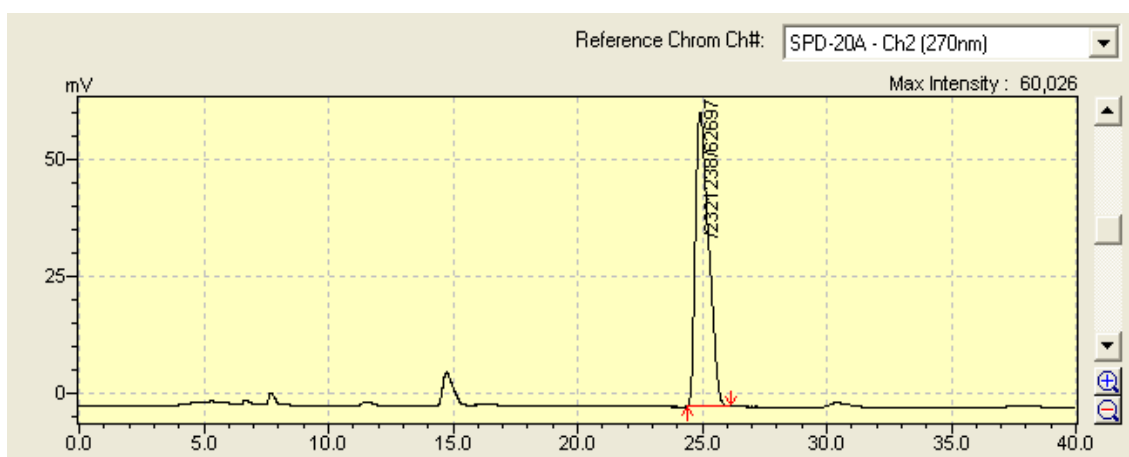


Figura 10 – Cromatograma do fenol obtido para após submetido ao processo UV com a lâmpada de 125W.

## CONCLUSÃO

Os ensaios de fotólise direta no reator anular de bancada em fluxo ascendente mostraram-se bastante ineficientes na redução da mineralização de COT e do fenol da solução do efluente, tendo apresentado redução máxima de 6,83 e 28,26% respectivamente, através do sistema com lâmpada de 80 W de potência.

Pretende-se continuar os experimentos de fotólise aplicando-se outras lâmpadas de potências diferentes (250W e 400W) podendo observar se há melhoria na eficiência quanto à remoção da mineralização do carbono orgânico total e degradação do fenol.

## BIBLIOGRAFIA

- Abdelwahab, N.K. Amin, E.S.Z. El-Ashtoukhy (2009). Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater **Journal Hazard Materials.**, v.163, p. 711–716.
- Alva-Argáez, A.; Kokossis, A.C.; Smith, R (2007). The design of waterusing systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, n. 1, p. 33-46.
- Arslan, G.; B. Yazici, B.; Erbil, M.;(2005). “The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol”, **Journal Hazard Materials.**, 124, p.37-43.
- Britto, J. M, Rangel, M. C.(2008). Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.1, p.114-122.
- CETESB (2004). **Relatório de Qualidade das Águas Litorâneas do Estado de São Paulo - Balneabilidade das Praias 2003**. Relatório Técnico CETESB. 226 p, 2004.
- Colarieti, M. L.; Toscano, G.; Greco, G.(2002); **Water Research**. v.36, p. 3015.
- Diya` uddeen, B. H.; Daud, W. M. A.W.; Aziz, A. R. A. (2011).Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, p.95-105.

- Doggett, T., Rascoe, A. (2009). **Global Energy Demand Seen up 44 Percent by 2030**. <http://www.reuters.com/articles/GCAGreenBusiness/id>.
- Kavitha V., Palanivelu, K.(2004).The role of ferrous ion in Fenton and photo Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, p. 1235–1243.
- Lathasree, S. Rao N., Sivashankar B., Sadasivam V., RengaraJ K.(2004). Heterogeneous photo catalytic mineralization of phenols in aqueous solutions. **Journal. Molecular Catalysis**, p. 101–105.
- Mariano, J. B.(2001). **Impactos ambientais do refino de petróleo**. Tese (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) - UFRJ, Rio de Janeiro.
- Mishra, B. K.; Lata, A. A. (1995). Optimization of a biological process for treating potato chips industry wastewater using a mixed culture of *Aspergillus foetidus* and *Aspergillus niger*. **Bioresource Technology**, v. 94, n. 1, p. 9-12.
- Napoleão, D.C. (2011). **Avaliação e Tratamento dos Contaminantes Emergentes (Ácido Acetilsalicílico, Diclofenaco e Paracetamol) utilizando Processos Oxidativos Avançados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFPE, Pernambuco.
- Pardeshi S.K., A.B. Patil. (2008). A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. **Solar Energy**. p. 700–705.
- Sirajuddin; Bhanger, M. I.; Niaz, A.; Shah, A.; Rauf, A.(2007). “**Ultra-trace level determination of hydroquinone in waste photographic solutions by UV-Vis spectrophotometry**”. *Talanta*, 72, 546-553.
- Souza, R. K. (2005). **Degradação de foto-Fenton de Carbono Orgânico Total em efluentes da indústria de beneficiamento de castanha de caju**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFRN, Rio Grande do Norte, 2005.
- Timbani, P. C. (2011). **Estudo da degradação de fenol e seus intermediários pelo processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), USP. São Paulo.
- Yang, S.; Zhu, W.; Wang, J.; Chen. Z.(2008). Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor. **Journal Hazardous Materials.**, p. 1248–1253.
- Zazo, J. A. , Casas, J. A. , Rodriguez, J.S.(2005). Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton’s reagent. **Environmental Science & Technology**, n.39, p. 9295-9302.
- Zhang Q.; Cheng, X.; Zheng. C.; Feng. X.; Qiu, G.; Tan.W.; Li. L. Roles of manganese oxides in degradation of phenol under UV-Vis irradiation: Adsorption, oxidation, and photocatalysis. **Journal of Environmental Sciences**, Volume 23, Issue 11, November 2011, Pages 1904-1910, 2011.
- Zhou, G. M.; Fang, H. P.(1997). **Bioresource Technology**, v. 61, p. 47.

## AGRADECIMENTOS

Ao PRH-28 pelo apoio financeiro