

II-010 - TRATAMENTO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE XISTO POR OXIDAÇÃO AVANÇADA COM REAGENTE DE FENTON

André Rodrigues Pereira⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela UFRJ. Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química – UFRJ. Doutorando em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química – UFRJ.

Lídia Yokoyama⁽²⁾

Engenheira Química pela UFPA. Mestre em Engenharia Metalúrgica - PUC-RJ. Doutora em Química - PUC-RJ. Professor Adjunto do Depto de Processos Inorgânicos – Escola de Química - UFRJ.

Juacyara Carbonelli Campos⁽³⁾

Engenheira Química pela UFRJ, Doutora em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Professor Adjunto do Depto de Processos Inorgânicos – Escola de Química - UFRJ.

Fabiana Valéria da Fonseca Araújo⁽⁴⁾

Engenheira Química pela UFRJ. Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química – UFRJ. Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química – UFRJ. Professor Adjunto do Depto de Processos Inorgânicos – Escola de Química - UFRJ.

Vânia Maria Junqueira Santiago⁽⁵⁾

Engenheira Química pela UFRJ, com especialização em Engenharia Ambiental pelo IHE, Holanda, atuando há 30 anos na área de tratamento de efluentes hídricos do Centro de Pesquisas da PETROBRAS- RJ

Endereço⁽¹⁾: Av. Athos da Silveira Ramos, 149 – Cidade Universitária - Escola de Química Bloco I SI I-124. Rio de Janeiro- Brasil - CEP 21941-909 Tel.: (21) 2562-7346 - e-mail: andrerpereir@yahoo.com.br

RESUMO

Este trabalho visou estudar a viabilidade de uma rota tecnológica para o tratamento de um efluente industrial de processamento de óleo de xisto. Em decorrência da elevada DQO e características recalcitrantes (relação DBO/DQO = 0,05), o estudo envolveu a aplicação de um processo de oxidação avançada (POA) visando a remoção de DQO e aumento da biodegradabilidade do efluente. A amostra usada foi a resultante da mistura da corrente efluente da torre de *stripping* para a remoção de amônia e sulfeto, com a corrente oleosa, após a remoção de óleos e graxas por gravidade e flotação por ar dissolvido. A remoção de DQO foi de até 83% com o processo oxidativo utilizando o reativo de Fenton (12,7 g/L de peróxido de hidrogênio e 1.300 mg/L de Fe²⁺). A biodegradabilidade do efluente aumentou em dez vezes (acompanhado através da relação DBO/DQO que aumentou de 0,05 para 0,5) com o processo Fenton.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente Industrial, Xisto, Remoção de DQO, Reativo de Fenton.

INTRODUÇÃO

Uma maior demanda por matérias primas e insumos energéticos tem sido notada no contexto mundial, principalmente a partir do ano de 2003, com o crescimento de algumas economias, como China e Índia. Por conta desta realidade, as empresas petrolíferas tem procurar investir em outras fontes energéticas.

Um dos insumos energéticos que voltou a ser considerado como uma opção ao petróleo é o aproveitamento das reservas de folhelos pirobetuminosos, mais conhecidos como xistos pirobetuminosos. A exploração de xisto é anterior à exploração de petróleo, porém problemas inerentes à mineração impediram a expansão da atividade.

Os efluentes do processamento do óleo de xisto são complexos e variados, pois dependem diretamente da composição química do xisto e do seu processamento. De forma geral apresenta compostos orgânicos solúveis (ácidos carboxílicos, nitrogenados, fenólicos) tendo pH alcalino e elevada concentração de sais (cloretos e sulfatos) e sulfetos. Atualmente, este efluente é reutilizado principalmente na etapa de selagem hidráulica do xisto cru, como água de retorta gerando um efluente de elevada alcalinidade, DQO, teor de sólidos, entre outros, com características de recalcitrância a biodegradabilidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostra utilizada neste estudo foi obtida pela combinação de duas correntes geradas pela indústria de xisto – denominada neste trabalho de água de mistura – sendo uma proveniente da separação de água e óleo por flotação por ar dissolvido e a outra, da remoção de sulfeto e amônia em torres de *stripping* como pode ser observado na figura 1. A água de mistura é composta de 37% em volume do efluente da remoção de óleos e graxas e de 63% em volume do efluente oriundo da remoção de sulfeto e amônia e possuía uma DQO de aproximadamente 4.000 mg/L

Após a obtenção da água de mistura, foram realizados os ensaios de oxidação avançada utilizando o processo Fenton sendo avaliadas as principais variáveis que influenciam no processo, tais como, pH, concentração de peróxido de hidrogênio e relação mássica Fe/H₂O₂.

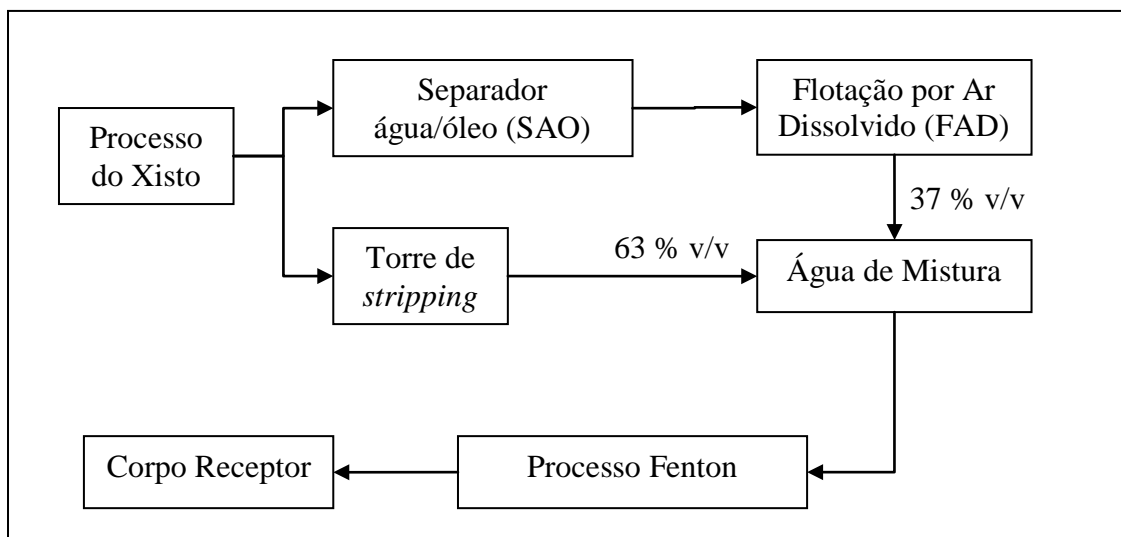


Figura 1 – Diagrama do tratamento realizado no efluente de xisto

Os ensaios com reativo de Fenton foram conduzidos em béquer de vidro com 500mL de amostra com agitação durante 60 minutos. O ferro foi adicionado usando uma solução de sulfato ferroso e o pH era ajustado e controlado com soluções 50% de NaOH ou H₂SO₄ de acordo com a necessidade. O peróxido de hidrogênio (comercial a 50%) foi adicionado levando-se em consideração a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, onde para cada mol de peróxido de hidrogênio (34 mg) decomposto é gerado 0,5 mol de O₂ (16 mg), portanto a concentração de peróxido de hidrogênio no sistema é proporcional a demanda de oxigênio do efluente, e é dada pela Equação 1.

$$X = 2,12 * DQO * E \quad \text{equação (1)}$$

Onde:

X – Concentração de peróxido de hidrogênio que será adicionada no meio reacional (mg/L)

DQO – Demanda química de oxigênio do efluente (mg/L)

E – Fator estequiométrico (igual a 1,0 para peróxido de hidrogênio em quantidade estequiométrica na reação)

A investigação das variáveis se deu na seguinte ordem:

- O pH foi investigado na faixa de 2,0 a 5,0;
- A faixa de concentração de peróxido de hidrogênio utilizada foi de 4.707,0 mg/L a 18.828,0 mg/L (equivalente a 0,5 a 2,0 vezes a quantidade estequiométrica da demanda química de oxigênio – fator “E” variou de 0,5 a 2,0);
- As relações mássicas de Fe²⁺/H₂O₂ testadas neste estudo foram na faixa de 1/1 a 1/22.

Os ensaios foram realizados sempre fixando as demais variáveis e alterando a variável de interesse. Para avaliar a influência do pH, as variáveis concentração de peróxido de hidrogênio e relação mássica de Fe²⁺/H₂O₂ foram mantidas respectivamente em 9.413 mg/L e 1/22. Para avaliar o efeito da concentração de

peróxido de hidrogênio, o pH foi mantido em 3,0 (melhor remoção no ensaio anterior) e a relação mássica de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ novamente igual a 1/22. Finalmente, mantendo-se o pH em 3,0 e concentração de peróxido de hidrogênio igual a 12.750 mg/L foi possível investigar a relação mássica $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Ao final de uma hora de reação, alíquotas foram reservadas para a análise da DQO e da concentração de peróxido de hidrogênio residual. Nas condições que apresentaram os melhores resultados de remoção da DQO, a DBO foi analisada.

A concentração de peróxido de hidrogênio foi determinada por colorimetria através da reação do peróxido de hidrogênio com o metavanadato de amônia que gera um complexo avermelhado com absorção máxima em 460 nm. O procedimento da análise consistia em construir uma curva $[\text{H}_2\text{O}_2]$ x Absorvância (Tabela 1) pela adição de 4 mL de amostra e 1,6 mL de metavanadato de amônia.

Tabela 1 - Curva de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ x Absorvância para a determinação de peróxido de hidrogênio residual

$[\text{H}_2\text{O}_2]$	ABSORVÂNCIA
0	0
12	0,064
24	0,115
60	0,268
120	0,518
240	1,041

As metodologias analíticas utilizadas para a análise de DQO e DBO neste estudo seguiram os procedimentos descritos em SMWW (2005). Método do refluxo fechado para a DQO (5220-D) e Método potenciométrico para a DBO (5210-B).

RESULTADOS OBTIDOS

RESULTADOS DA INFLUÊNCIA DO pH

Os resultados da DQO residual na Tabela 1 mostram que em pH 3,0 obteve-se a melhor remoção de DQO que foi de 71,9 %. Esses resultados indicam que houve produção do radical hidroxila entre pH 2 e 3, corroborando assim com as informações da literatura sobre assunto (CHEN et al, 2007; CATRINESCU, C. *et al.* 2003)

RESULTADOS DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A concentração de peróxido de hidrogênio foi variada de 0,5 a 2,0 (de 4.707 a 18.828 mg/L) vezes a quantidade estequiométrica da demanda química de oxigênio. A concentração de peróxido de hidrogênio que ocasionou maior remoção de DQO e ao mesmo tempo a que gerou menor residual de peróxido de hidrogênio foi de 12.750,0 mg/L (equivalente a 1,5 vezes a quantidade estequiométrica). Na Tabela 2 pode-se observar a variação da DQO.

RESULTADOS DA INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Foi investigada a relação $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ variando-se de 1/22 até 1/1, mantendo-se constantes as melhores condições de pH (3,0) e concentração de peróxido de hidrogênio (12.750 mg/L) definidas nos ensaios anteriores. Os resultados mostram que tanto na relação 1/5 quanto na 1/1, as condições de sedimentabilidade do lodo não foram boas, apesar de apresentarem uma remoção de DQO levemente superior em relação as outras mostradas na Tabela 2. Por esta razão, optou-se pela relação de 1/10 pois foi a que apresentou as melhores condições de sedimentabilidade do lodo após a reação de Fenton.

Portanto, nas condições da reação de Fenton já otimizadas em: pH igual a 3,0; concentração de peróxido de hidrogênio igual a 12.750 mg/L; e a relação mássica entre o íons ferroso e o peróxido de hidrogênio igual a 1/10, foram realizadas análises de DBO, para avaliar a biodegradabilidade do efluente tratado.

Tabela 2 - Resumo dos resultados obtidos em termos de remoção de DQO na investigação das variáveis no Processo Fenton

VARIÁVEL	ENSAIO	DQO (mg/L)		REMOÇÃO (%)
		INICIAL	FINAL	
pH	2	3.957	1.313	66,8
	3	3.957	1.113	71,9
	4	3.957	2.158	45,5
	5	3.957	2.629	33,6
Concentração de H_2O_2 (mg/L)	4.707	3.957	1.777	55,1
	7.531	3.957	1.400	64,6
	12.750	3.957	968	75,5
	18.828	3.957	824	78,2
Relação Fe/ H_2O_2	1/22	3.957	968	75,5
	1/15	3.957	1067	73,0
	1/10	3.957	910	77,0
	1/5	3.957	868	78,1
	1/1	3.957	665	83,2

Tabela 3 - Concentração de peróxido de hidrogênio residual e sua equivalência em DQO em cada ensaio na investigação das variáveis do processo Fenton

VARIÁVEL	ENSAIO	PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL (mg/L)	DQO EQUIVALENTE (mg/L)
pH	2	16	15
	3	-	0
	4	3.120	1.382
	5	6.280	2.774
Concentração de H_2O_2 (mg/L)	4.707	101	53
	7.531	37	24
	12.750	109	56
	18.828	2.830	1.255
Relação Fe/ H_2O_2	1/22	68	38
	1/15	0	0
	1/10	97	51
	1/5	0	0
	1/1	0	0

Pode-se observar que na Tabela 3 que o peróxido de hidrogênio é fortemente influenciado pelo pH do meio reacional, onde no valor de pH 3,0 obteve-se melhor eficiência de remoção da DQO. Na medida em que a concentração de peróxido de hidrogênio varia, a quantidade de peróxido de hidrogênio residual começa aumentar somente quando o valor adicionado passa a ser o dobro da quantidade estequiométrica (fator "E" igual a 2,0). Entretanto, não é verificado a mesma relação quando as variáveis relação de Fe/ H_2O_2 e temperatura são avaliadas.

Os resultados da DBO, DQO e da relação DBO/DQO da melhor condição de remoção de DQO, são apresentados na Tabela 4.

Os resultados são apresentados na Tabela 4 onde se pode notar o aumento da relação DBO/DQO de 0,05 a 0,5 da amostra bruta e da amostra após oxidação com reagente de Fenton, indicando um aumento substancial da biodegradabilidade do efluente, provavelmente decorrente da transformação das moléculas complexas, não biodegradáveis, em moléculas mais simples, podendo ser passíveis de oxidação biológica. Entretanto, testes de biodegradabilidade serão necessárias para esta comprovação.

Tabela 4 - Biodegradabilidade do efluente após processos oxidativos e de adsorção em carvão ativado

EFLUENTE	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DBO/DQO
Bruto	4.000	180	0,05
Após Fenton	1.008	468	0,5

CONCLUSÕES

Com tratamento da mistura das correntes oleosa pelo reagente de Fenton foi possível remover 77% da DQO nas seguintes condições: pH 3; 12.750 mg/L de Peróxido de Hidrogênio; 1.270 mg/L de Fé²⁺. Nestas condições, a concentração da DQO diminuiu 3.957 mg/L para 910 mg/L.

Foi obtido um aumento significativo da biodegradabilidade somente com o processo Fenton, aumentando-se a relação DBO/DQO de 0,05 para 0,5.

É necessário fazer a avaliação da viabilidade de um tratamento biológico e a toxicidade no efluente com relação DBO/DQO de 0,5. Avaliar a combinação de outros processos oxidativos avançados ou não com o tratamento biológico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CENPES/PETROBRAS pelo fornecimento das amostras e pela bolsa de concedida.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CATRINESCU, C. *et al.* **Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared bidellite.** Water Research, v.37,1154-1160, 2003.
2. CHEN, W. R.; WU, C.; ELOVITZ, M.; *et al.* **Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals.** Water Research, v. 42, n. 1-2, 137-144, 2007.
3. ECKENFELDER, W. W.; **Industrial water pollution control.** 3ª ed. USA: Editora McGraw-Hill Ltda., 2000
4. HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z.; **“Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment”**, Waste Management, v. 31, pp. 361-377, 1993
5. METCALF e EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.** McGraw-Hill, 4th edition, Boston, 2003.
6. SMWW, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** (Eds: L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, A. D. Eaton, E. W. Rice), American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, Washington, DC 2005.