

II-019 - TRATAMENTO DE ÁGUA ÁCIDA RETIFICADA VISANDO O REUSO: PEROXIDAÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Mirthys Cozzett Gasparini

Bacharel em Química Tecnológica pela Pontifícia Universidade Católica de Campinas (2002) e mestre em Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Campinas (Departamento de Saneamento e Ambiente).

Milena Guedes Maniero

Pesquisadora colaboradora da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP.

Carlos Gomes da Nave Mendes

Professor associado da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP.

José Roberto Guimarães⁽¹⁾

Professor titular da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP.

Endereço⁽¹⁾: Rua Albert Einstein, 951 – FEC/UNICAMP – Caixa Postal 6021 - Campinas - SP - CEP: 13083-852 - Brasil - Tel: (19) 3521-2378 - e-mail: jorober@fec.unicamp.br.

RESUMO

Nesse trabalho foi avaliada a aplicação dos processos de fotólise (UV), peroxidação (H_2O_2) e peroxidação assistida por radiação ultravioleta (UV/ H_2O_2) no tratamento de água ácida retificada, proveniente de uma refinaria de petróleo (Replan/Petrobras/Paulínia-SP/Brasil), visando seu reuso. Para avaliação da eficácia dos processos, a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) foi monitorada durante todo o período de reação. A fotólise foi responsável por uma redução de 17% do valor de COD após 210 minutos de ensaio, enquanto que a peroxidação não foi capaz de reduzir a concentração de COD. A máxima redução de COD atingida pelo processo de peroxidação assistida por radiação ultravioleta foi de aproximadamente 94% a partir de 150 minutos de reação, quando utilizadas as proporções de COD: H_2O_2 de 1:5, 1:6 e 1:7. Dos três processos avaliados, o melhor processo a ser aplicado visando o tratamento/reuso do efluente foi a peroxidação assistida por radiação ultravioleta.

PALAVRAS-CHAVE: Água ácida retificada, POA, refinaria de petróleo, reuso, UV/ H_2O_2 .

INTRODUÇÃO

A água ácida é uma das correntes mais preocupantes em uma refinaria de petróleo, principalmente pela sua composição e seu caráter corrosivo. É formada a partir de diversas unidades de processo e, por este motivo, possui composição variável. Essa água contém sulfeto de hidrogênio, amônia, fenóis, cianetos, óleos dissolvidos, mercaptanas, hidrocarbonetos, sólidos em suspensão, além de altos teores de carbono orgânico dissolvido (COD) e elevada demanda química de oxigênio (DQO) (USEPA, 1995).

Normalmente, as águas ácidas não são tratadas juntamente com os efluentes da refinaria; elas são segregadas e passam por uma retificação, para que sejam removidos o sulfeto e a amônia, para que possam ser reutilizadas no processo de refino. Porém, a água ácida retificada da Replan/Petrobras/Paulínia-SP, apesar de apresentar um teor bem reduzido de H_2S , apresenta teores notáveis de amônia, mercaptanas e hidrocarbonetos, além de óleos e graxas.

A indústria de refino de petróleo é demandadora intensiva do insumo água no seu processo produtivo, gerando um grande volume de efluente. Dessa forma, nas indústrias e nos polos petroquímicos, existe um grande interesse na melhoria da gestão das águas residuais, por meio da otimização do uso da água e da introdução de tecnologias que possibilitem o reuso das mesmas nas unidades de produção (Saen e Nejati, 2007).

Os processos oxidativos avançados (POA) são tecnologias que envolvem a geração de radicais hidroxila ($\bullet OH$), os quais são altamente oxidantes e não seletivos. Devido à alta reatividade, esses radicais podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos recalcitrantes, oxidando-os a moléculas simples, ou até mesmo mineralizando-os.

Esse trabalho teve por objetivo avaliar a redução do teor de carbono orgânico dissolvido (COD) de uma corrente de água ácida retificada, proveniente da refinaria de Paulínia (Replan/Petrobras), por fotólise (UV), peroxidação (H_2O_2) e peroxidação assistida por radiação ultravioleta (UV/ H_2O_2), visando seu posterior reuso no processo de refino.

MATERIAL E MÉTODOS

O sistema experimental utilizado nesse trabalho era formado por um reator fotoquímico, um agitador magnético, um reservatório de 600 mL e uma bomba peristáltica (com vazão de aproximadamente 207 mL/min) para recirculação da solução (Figura 1). Os ensaios foram realizados em batelada. Este sistema foi baseado em trabalhos de Guimarães *et al.* (2010) e da Silva *et al.* (2011).

O reator fotoquímico de bancada era composto por um cilindro de vidro de borossilicato de 4 cm de diâmetro interno, 42,5 cm de comprimento com uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (15 W, $\lambda_{\max} = 254$ nm e 2,5 cm de diâmetro interno) inserida concentricamente. O volume interno de trabalho do reator era de 273 mL.

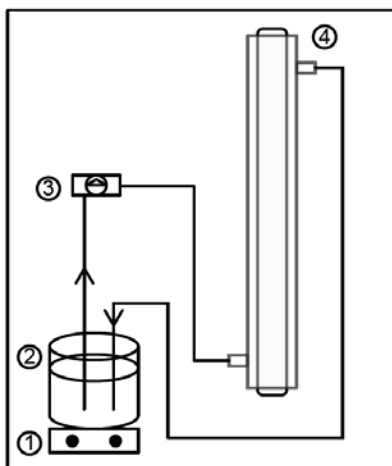


Figura 1: Esquema do sistema experimental: 1) agitador magnético, 2) reservatório, 3) bomba peristáltica e 4) reator fotoquímico.

A intensidade de radiação (I) emitida pela lâmpada ultravioleta de $8,3 \text{ mW/cm}^2$, foi obtida por um radiômetro Cole Parmer modelo VLX 3Wr, calibrado em 254 nm.

Nos ensaios de peroxidação e UV/ H_2O_2 , realizou-se uma adição única de oxidante em diferentes relações mássicas de COD: H_2O_2 : 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 e 1:7, correspondendo às concentrações de H_2O_2 de 360, 540, 720, 900, 1080 e 1260 mg L^{-1} . Todos os ensaios foram realizados no pH original da amostra (9,5).

Para avaliação da eficácia dos processos, foram retiradas alíquotas da solução nos primeiros 15 minutos e, a partir desse tempo, a cada 30 minutos de ensaio para o monitoramento da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD). Para tanto, utilizou-se um analisador de carbono orgânico total, da marca Shimadzu, modelo 5000A. Após o tempo total de reação (210 min), foram também realizadas análises de DQO, cor, turbidez e condutividade elétrica. Foram monitoradas também as concentrações de oxidante, a fim de acompanhar o consumo desse reagente ao longo do tempo de reação.

As análises de DQO e DBO foram realizadas segundo metodologia padrão da APHA/AWWA/WEF (2005). As medições do potencial hidrogeniônico (pH) foram realizadas pelo método eletrométrico, segundo metodologia ASTM D1293 (1999), utilizando-se um pHmetro da marca Thermo Orion 410A. As análises de turbidez foram baseadas na metodologia APHA/AWWA/WEF (2005), seção 2130 B, utilizando-se um turbidímetro marca HACH, modelo 2100N. As medições de condutividade elétrica foram realizadas segundo APHA/AWWA/WEF (2005) seção 2510 B, em um condutivímetro Micronal B330. As análises de cor foram realizadas de acordo com a metodologia de APHA/AWWA/WEF (2005) seção 2120 C, utilizando-se um espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR4000.

Para a determinação do peróxido de hidrogênio foi adotado um método analítico colorimétrico baseado em reações de óxido-redução entre a solução que contém H_2O_2 e uma solução ácida do íon metavanadato, que possui coloração amarela. Devido à formação do cátion peroxovanádio de coloração vermelho-alaranjada, que apresenta máximo de absorvância em 450 nm, foi possível obter a concentração de peróxido de hidrogênio por meio de espectrofotometria UV-VIS (Nogueira *et al.*, 2005).

RESULTADOS

FOTÓLISE

Foi observado que após 210 minutos de exposição da solução à radiação ultravioleta, houve uma redução de 17% do valor de COD (Figura 2), a qual se deve à possível degradação de compostos presentes na amostra, como também à volatilização de certos compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis devido ao aumento da temperatura da solução durante o ensaio. A eficiência na redução do valor de DQO (16,4%) foi semelhante à de COD. Os valores de eficiência de redução de cor e turbidez foram 58 e 29%, respectivamente. A redução dos valores desses dois últimos parâmetros pode ser explicada pelo efeito da temperatura na solubilidade e a própria atuação da radiação UV, modificando a estrutura de um conjunto de moléculas sensíveis que absorvem radiação eletromagnética de comprimento de onda próximo a 254 nm.

O pH inicial do efluente era de 9,5 e diminuiu até estabilizar-se em 7,4 em 60 minutos. Isso deve-se provavelmente à mineralização dos compostos que absorveram a radiação ultravioleta no comprimento de onda emitido pela lâmpada. Com isso, o ácido carbônico, resultante da degradação/oxidação dos compostos orgânicos, reage com os ânions hidroxila presentes em solução aquosa, formando os íons bicarbonato e carbonato, reações essas que são responsáveis pela redução do pH da amostra. A formação de ácidos orgânicos intermediários, como por exemplo, ácidos carboxílicos, também pode ser responsável pelo decaimento do pH durante o ensaio.

PEROXIDAÇÃO

A concentração de COD permaneceu praticamente a mesma durante todo o tempo de ensaio, mostrando que os compostos presentes no efluente não foram oxidados pelo H_2O_2 , conforme pode ser observado na Figura 2. Resultados similares de redução de COD em efluentes aquosos foram encontrados na literatura. Coelho *et al.* (2006) obtiveram uma redução de apenas 8% do COD durante a peroxidação de água ácida de uma refinaria de petróleo.

Na Tabela 1 são apresentados os valores de eficiência de redução alcançados para os parâmetros cor, turbidez e DQO no processo químico de peroxidação nas diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio aplicadas. Nota-se que a redução nos valores do parâmetro cor variaram de 15 a 21%, não obedecendo a um comportamento linear. Tanto os valores de eficiência de redução de turbidez, quanto os de DQO, foram praticamente nulos.

Tabela 1: Valores de eficiência alcançados após o processo de peroxidação (H_2O_2) com água ácida retificada.

		Eficiência (%)					
Relação COD: H_2O_2							
Parâmetros	Unidades	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7
Cor	PtCo	15,0	21,5	17,3	20,2	16,0	17,3
Turbidez	UT	n.d.	3,3	2,3	n.d.	4,3	5,6
DQO	mg L ⁻¹ O ₂	2,4	3,3	1,5	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: redução não detectada

PEROXIDAÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Devido à baixa redução na concentração do COD presente na água ácida retificada pelos processos de fotólise e peroxidação, avaliou-se a combinação de ambos para o tratamento desse efluente. Na Figura 2 é mostrada a variação dos valores de COD ao longo do tempo de ensaio para os três processos avaliados: UV, H_2O_2 e UV/ H_2O_2 (relação COD: H_2O_2 de 1:2 a 1:7).

Conforme relatado anteriormente, os processos de peroxidação (Figura 2a) e fotólise (Figura 2b) foram pouco eficientes na degradação dos compostos orgânicos presentes na água ácida retificada. Por outro lado, o processo combinado UV/ H_2O_2 foi altamente eficaz na redução do COD. Quando aplicadas as relações mássicas COD: H_2O_2 de 1:2 e 1:3 (Figura 2c e 2d), a redução de COD foi de 47,5 e 60,6%, respectivamente, em 210 min de reação. Empregando a relação mássica COD: H_2O_2 de 1:4 (Figura 2e), alcançou-se uma eficiência de degradação de 82% para esse mesmo tempo de reação (210 minutos). Dessa forma, verificou-se que quanto maior a concentração de H_2O_2 aplicada, mais acentuada é a curva de decaimento da concentração de COD, ou seja, maior a velocidade de degradação dos compostos orgânicos. No entanto, não foram observadas diferenças significativas na eficiência de redução dos valores de COD entre as maiores relações mássicas COD: H_2O_2 aplicadas (1:5 a 1:7, Figuras 2f, 2g e 2h). Nota-se que se atingiu um valor máximo na redução de carbono orgânico em torno de 94% a partir de 150 minutos de reação, quando utilizadas as proporções de COD: H_2O_2 de 1:5, 1:6 e 1:7.

Abramovic *et al.* (2010) verificaram o mesmo comportamento durante a degradação do inseticida tiaclopride: um rápido aumento na taxa de degradação foi observado para concentrações de oxidante variando de 0 a 45 mmol L⁻¹, ou seja, 0 a 1530 mg L⁻¹; quando a concentração aumentou de 45 a 162 mmol L⁻¹ (1530 a 5508 mg L⁻¹), somente um pequeno incremento na eficiência de degradação foi observado, a qual manteve-se praticamente constante utilizando-se maiores concentrações de H_2O_2 , estando de acordo com os resultados obtidos.

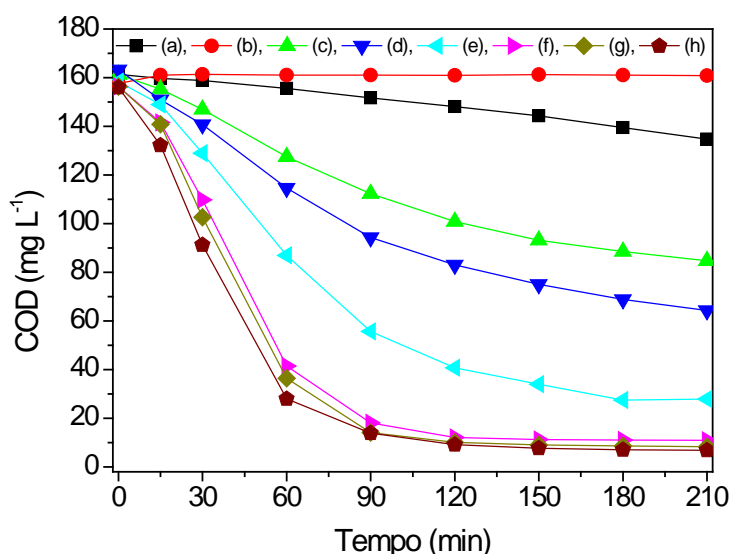
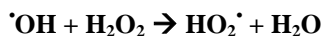
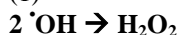


Figura 2: Variação dos valores de COD em função do tempo de ensaio durante o tratamento por (a) H_2O_2 , (b) UV, (c) UV/ H_2O_2 (COD: H_2O_2 1:2), (d) UV/ H_2O_2 (COD: H_2O_2 1:3), (e) UV/ H_2O_2 (COD: H_2O_2 1:4), (f) UV/ H_2O_2 (COD: H_2O_2 1:5), (g) UV/ H_2O_2 (COD: H_2O_2 1:6) e (h) UV/ H_2O_2 (COD: H_2O_2 1:7).

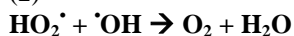
De acordo com Silva *et al.* (2010) e Daneshvar *et al.* (2004), quando há excesso de H_2O_2 , podem ocorrer reações de competição pelos radicais hidroxila (Equações 1 a 3). Os $\cdot OH$ reagem com o H_2O_2 (Equação 1), podem se recombinar e formar H_2O_2 novamente (Equação 2) ou podem reagir com os radicais hidroperoxila (Equação 3). Como resultado, o aumento na concentração de peróxido de hidrogênio não proporciona um aumento na degradação de COD devido à competição entre o oxidante e os compostos orgânicos pelos $\cdot OH$. Dessa forma, há uma concentração ótima deste oxidante onde a taxa de foto-oxidação é máxima.



(1)



(2)



Equação (3)

Equação

Equação

Nas condições avaliadas, ou seja, variando-se a relação mássica COD:H₂O₂ de 1:2 a 1:7, os valores de eficiência de remoção de cor variaram de 31,4 a 42,3%. Os valores de turbidez obtidos foram relativamente baixos, variando de 1,3 a 4,0%, mostrando que o processo de UV/H₂O₂ não foi eficaz na redução dos valores deste parâmetro. Os valores de condutividade elétrica nos efluentes tratados variaram entre 457 a 571 µS/cm.

Durante os experimentos avaliados, os valores de pH caíram rapidamente de aproximadamente 9,0 (t = 0 min) para uma faixa de 6,3 – 5,7 (t = 30 min), e então foram aumentando lentamente até o final do ensaio (t = 210 min). No entanto, em relação às diferentes concentrações de H₂O₂, a queda dos valores de pH aconteceu gradualmente, isto é, quanto maior era a concentração de H₂O₂, maior foi o decaimento destes valores. Isso se deve a própria característica ácida do peróxido de hidrogênio, bem como da formação de ácidos orgânicos intermediários e pela completa mineralização destes compostos a ácido carbônico (dióxido de carbono e água) (Rojas *et al.*, 2010; Hu *et al.*, 2008).

Na Figura 3 são mostrados os efluentes antes e após o processo de peroxidação assistida por radiação UV, nas relações mássicas COD:H₂O₂ de 1:5, 1:6 e 1:7. Pode-se observar que houve significativa redução da cor do efluente.

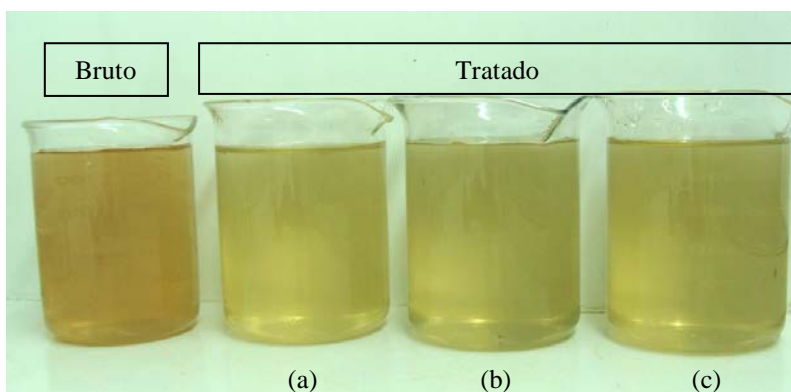


Figura 3: Foto dos efluentes antes e após o processo de peroxidação assistida por radiação UV, nas relações mássicas COD:H₂O₂ de (a) 1:5, (b) 1:6 e (c) 1:7.

Pelos dados apresentados na Figura 2, visando o reuso de água ácida retificada no processo industrial, provavelmente, o melhor processo de tratamento a ser aplicado, dentre os estudados nesse trabalho, seria a peroxidação assistida por radiação ultravioleta na relação mássica COD:H₂O₂ de 1:5. Essa proposição leva em consideração a economia de peróxido de hidrogênio, uma vez que os valores de eficiência obtidos para o processo UV/H₂O₂, nas condições COD:H₂O₂ de 1:5 a 1:7, foram muito semelhantes. Entretanto, essa afirmação não pode ser conclusiva, pois, dependendo do reuso proposto, pode haver a necessidade de conjugação de outros processos de tratamento (físico-químicos ou biológicos) visando o atendimento dos limites recomendados. Essa possibilidade envolve uma análise de custos rigorosa para que o tratamento possa se tornar viável.

REUSO DO EFLUENTE TRATADO

Uma possibilidade de reuso da água ácida retificada tratada pelo processo de peroxidação assistida por luz ultravioleta poderia ser como água de reposição nas torres de resfriamento, uma vez que esta é responsável pelo consumo de 49% da água captada pela refinaria de Paulínia (Replan/Petrobras) no rio Jaguari.

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros analisados no efluente bruto e tratado pelo processo UV/H₂O₂ na relação mássica COD:H₂O₂ de 1:5, comparando-se com os valores encontrados na literatura recomendados para água de alimentação de torres de resfriamento.

Comparando-se os valores dos parâmetros analisados com os limites recomendados para água de reposição em torres de resfriamento (USEPA, 2004; Metcalf and Eddy, 2003), pode-se concluir que o único parâmetro que não se enquadra é o valor de turbidez, o qual se encontra muito acima do recomendado (Tabela 2). Dessa forma, para viabilizar o reuso da água ácida retificada tratada pelo processo UV/H₂O₂ como água de reposição nas torres de resfriamento, seria necessária a realização de um pré-tratamento visando à redução dos valores de turbidez.

Tabela 2: Caracterização da água ácida retificada antes e após tratamento pelo processo UV/H₂O₂ e valores recomendados para água de reposição em torres de resfriamento (adaptado de Oenning Jr. e Pawlowsky, 2007).

Parâmetros	Unidades	Resultados		Limites recomendados na Água de Resfriamento
		Bruta	Tratada	
DQO	mg O ₂ /L	553	15	≤ 75 ⁽¹⁾
DBO	mg O ₂ /L	147	n.r.	≤ 30 ⁽²⁾
COD	mg/L	160,5	10,9	n.e.
CE	μS/cm	396	520	800 - 1200 ⁽³⁾
pH		9,5	8,2	6 – 9 ⁽²⁾
Turbidez	UT	30	29,8	≤ 3,0 ⁽⁴⁾
Cor Aparente	PtCo	624	428	n.e.

n.r.: análise não realizada, n.e.: especificação não encontrada, Fonte: ⁽¹⁾ Metcalf and Eddy, 2003, ⁽²⁾ USEPA, 2004, ⁽³⁾ USEPA, 2004 cidade de San Francisco, and ⁽⁴⁾ USEPA, 2004 estado do Texas.

CONCLUSÕES

A aplicação do processo oxidativo, ou seja, do peróxido de hidrogênio, não se mostrou eficiente na oxidação dos compostos orgânicos presentes na água ácida retificada em qualquer das concentrações estudadas (360 a 1260 mg L⁻¹). O processo físico de fotólise, radiação ultravioleta, proporcionou redução de apenas 17% do carbono orgânico presente na amostra; no entanto, alcançou 58% de eficiência na redução da cor do efluente após 210 minutos de ensaio.

No entanto, o processo oxidativo avançado de peroxidação assistida por radiação ultravioleta (UV/H₂O₂) foi altamente eficiente na redução do valor do COD da água ácida retificada quando utilizadas as relações mássicas COD:H₂O₂ de 1:5, 1:6 e 1:7, atingindo eficiências de aproximadamente 94% após o tempo de ensaio de 150 minutos.

Finalmente, conclui-se que a peroxidação assistida por radiação ultravioleta mostrou-se bastante adequada para o tratamento da água ácida retificada visando seu posterior reuso como água de reposição nas torres de resfriamento, após o tratamento da mesma para redução dos valores de turbidez.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRAMOVIC, B.F., BANIC, N.D.; ŠOJIC, D.V. Degradation of thiacloprid in aqueous solution by UV and UV/H₂O₂ treatments, *Chemosphere* v. 81, p. 114-119, 2010.
2. APHA/AWWA/WEF. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 21^a ed. Washington DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2005.
3. ASTM D1293. Standard Test Methods for pH of Water. American Society for Testing and Materials, 1999.
4. COELHO, A., CASTRO, A.V., DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR., G.L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 178-184, 2006.

5. DA SILVA, C.R., MANIERO, M.G., RATH, S., GUIMARÃES, J.R. Antibacterial activity inhibition after the degradation of Flumequine by UV/H₂O₂. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 14, n.1, p. 106-114, 2011.
6. GUIMARÃES, J.R., SANTOS, L.U., ASSALIN, M., FIGUEIREDO, R.F. Inativação de *Escherichia coli* por Fotólise e Fotocatálise Heterogênea. *Revista DAE*, v. 184, p. 35-42, 2010.
7. HU, Q., ZHANG, C., WANG, Z., CHEN, Y., MAO, K., ZHANG, X., XIONG, Y., ZHU, M. Photodegradation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 795-803, 2008.
8. METCALF AND EDDY, INC. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 2003.
9. NOGUEIRA, R.F.P., OLIVEIRA, M.C., PATERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, p. 86-91, 2005.
10. OENNING JR., A., PAWLOWSKY, U. Avaliação de tecnologias avançadas para o reuso de água em indústria metal-mecânica. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n. 3, p. 305-316, jul/set 2007.
11. ROJAS, M.R., PÉREZ, F., WHITLEY, D., ARNOLD, R.G., SÁEZ, A.E. Modeling of advanced oxidation of trace organic contaminants by hydrogen peroxide photolysis and Fenton's reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 11331-11343, 2010.
12. SAIEN, J., NEJATI, H. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions, *Journal of Hazardous. Materials*, v. 148, p. 491–495, 2007.
13. USEPA, United States Environmental Protection Agency. *Guidelines for water reuse*. Washington D.C., 2004. Disponível em: <www.epa.gov>. Acesso em: 29/09/2010.
14. USEPA, United States Environmental Protection Agency. *Profile of the Petroleum Refining Industry*. Washington D.C.: Office of Compliance Sector Notebook Project, September 1995. Disponível em: <www.epa.gov>. Acesso em: 01/03/2009.