

# OTIMIZAÇÃO DA DEGRADÇÃO DO FENOL EM ÁGUA PRODUZIDA POR RADIAÇÃO UV - EFEITO SINÉRGICO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE POLUENTES EM SiO

**Dulcimara Alves Pereira da Silva**

Graduanda em Engenharia do Petróleo e Gás, Universidade Potiguar (UnP).  
E-mail: dulcimara@unp.edu.br

**Silas de Freitas Rocha**

Graduando em Engenharia do Petróleo e Gás, Universidade Potiguar (UnP).  
E-mail: silasfreitas25@hotmail.com

**Victor Hugo Delgado**

Graduando em Engenharia do Petróleo e Gás, Universidade Potiguar (UnP).  
E-mail: victorhugodelgado@hotmail.com

**Fabio Pereira Fagundes**

Doutor em Química. Professor da Universidade Potiguar (UnP).  
E-mail: fabiofagundes\_unp@yahoo.com.br

**ENVIO EM:** Novembro de 2014

**ACEITE EM:** Novembro de 2014

**RESUMO:** Devido ao crescente volume de resíduos em todo o mundo, o resultado e o efeito da descarga de água produzida no ambiente ultimamente tem se tornado uma preocupação ambiental. Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido amplamente utilizados para degradar poluentes orgânicos em água produzida. Basicamente, POAs são definidos como processos que geram radicais hidroxila (-OH) e de ataque posterior sobre os compostos poluentes, conseqüentemente, melhorando as taxas de degradação. Entre os vários poluentes nocivos e tóxicos derivados de água produzida, a concentração de fenol representa um dos mais importantes a serem eliminados do meio ambiente. Por essa razão, o uso de radiações UV tem sido considerado como uma das principais alternativas para o tratamento da água produzida. Além disso, a literatura refere-se à utilização de materiais porosos para remover o fenol a partir de águas residuais. Os porosos mais comuns são polímeros sintéticos, nanoesferas de carbono e de carbono activado, no entanto, algumas desvantagens foram observadas, tais como: baixa capacidade de adsorção e custo elevado. Nesse contexto, uma alternativa seria a utilização de sílica (SiO<sub>2</sub>) como material adsorvente, devido à sua distribuição de tamanho de poro; à presença de grupos funcionais de superfície; e a um custo mais baixo, em comparação com outros materiais. Assim, um desafio-chave refere-se à otimização e à compreensão dos principais fatores que afetam os mecanismos de degradação de fenol em água produzida em associação à sílica como material adsorvente - efeito sinérgico. Nesse contexto, o presente estudo tem por objetivo otimizar o processo para a degradação de fenol em água produzida pela radiação UV, avaliando as principais variáveis: temperatura, salinidade, concentração de sílica e fenol.

**Palavras-Chave:** Degradação do Fenol. Superfície de resposta fenol/SiO<sub>2</sub> Cinética de adsorção. Água Produzida.

#### **OPTIMIZATION OF PHENOL DEGRADATION IN PRODUCED WATER BY UV IRRADIATION – SYNERGISTIC EFFECT OF PHENOL /SiO<sub>2</sub> ADSORPTION KINETIC**

**ABSTRACT:** Due to the increasing volume of waste all over the world, the outcome and effect of discharging produced water on the environment has lately become an environmental concern. In recent years, advanced oxidation processes (AOPs) have been extensively used to degrade organic pollutants in produced water. Basically, AOPs are defined as the processes to generate hydroxyl radicals (-OH) and subsequent attack on the pollutant compounds, consequently, improving the rates of degradation. Among several harmful and toxic pollutants derived from produced water, concentration of phenol represents one of the most important pollutants to be eliminated from environment. For this reason, the use of UV radiations has been considered as one of the main alternatives for produced water treatment. Besides, the literature has reported the use of porous materials to remove phenol from wastewater. The most common porous adsorbents are synthetic polymers, carbon nanospheres and activated carbon, although, some disadvantages have been observed, such as: low adsorption capacity and high cost. In this context, an alternative would be the use of silica (SiO<sub>2</sub>) as adsorbent material, due to its pore size distribution, presence of surface functional groups and lower cost compared to others materials. So, one key challenge refers to optimization and understanding of main factors that affect the degradation mechanisms of phenol, benzene and toluene in produced water in association to silica as adsorbent material – Synergistic effect. In this context, this study aims to optimize the process for degradation of phenol in produced water by UV radiation, evaluating the main variables: Temperature, salinity, concentration of silica and phenol.

**Keywords:** Degradation of Phenol. phenol/SiO<sub>2</sub> adsorption kinetic and response surface methodology. Water Produced.

## 1 INTRODUÇÃO

Desde que ocorreu a implementação e consolidação do petróleo como matriz energética mundial, a indústria do petróleo procura otimizar os seus processos com objetivo de manutenção do lucro e do meio ambiente. Apesar dos imensos avanços ocorridos no setor petrolífero, quanto à inovação de seus processos tecnológicos, ainda existem alguns gargalos preocupantes, um exemplo disso é a água produzida (AHMADUN et al, 2013). Esta consiste em toda água presente na exploração e produção de hidrocarbonetos contaminada por metais pesados, óleo e gás emulsionado além de outros compostos. O tratamento/descarte da água produzida tem se tornado um dos maiores desafios da indústria do petróleo atual. A problemática consiste na dificuldade de degradação de todos os compostos presentes na água produzida até a um nível adequado que permita o descarte seguro dessa água no meio ambiente.

A caracterização da água produzida acarreta uma problemática; isso se deve ao fato de que a natureza dessa água muda de um poço de petróleo para outro (ZHANG et al, 2013). Diversos estudos se mostraram extremamente consistentes na metodologia utilizada para a degradação de água produzida por um determinado poço de petróleo, no entanto, essa metodologia se revelou igualmente ineficiente, quando aplicada a outra água produzida por outro poço.

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido amplamente utilizados para degradar poluentes orgânicos em água produzida (NEJMEDDINE et al, 2013). Nesses processos, radicais livres hidroxilas são gerados, objetivando a degradação dos poluentes orgânicos presentes na água produzida. Além da geração de radicais livres, existe a implementação de adsorventes porosos sólidos que permitem a otimização da degradação dos poluentes presentes na água produzida.

Dos diversos poluentes presentes na água produzida, o Fenol é o mais preocupante, por causa de sua natureza altamente tóxica. Devido a isso, encontra-se, na literatura, uma busca no desenvolvimento de metodologias que permitam a degradação otimizada do Fenol; a maior parte dessa literatura enfatiza a análise dessa degradação frente a alguns parâmetros, tais como: temperatura; quantidade de suporte sólido; tempo de exposição da matéria orgânica à luz; porosidade do adsorvente sólido; e quantidade de sais em solução, em relação à natureza do sal (AHMADUN et al, 2009).

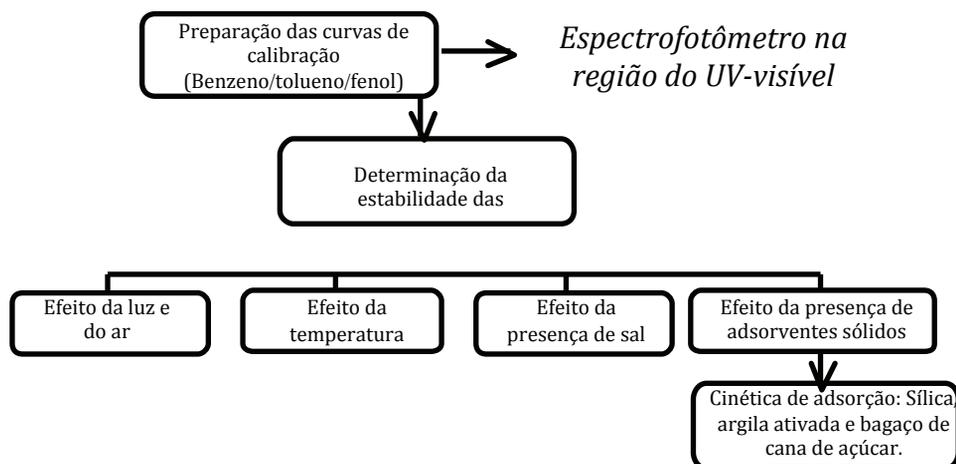
A metodologia deste trabalho consiste em otimizar os parâmetros para que haja uma degradação “ideal” do fenol presente na água produzida.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma, a seguir, mostra a metodologia a ser utilizada durante o desenvolvimento deste trabalho.



Figura 1 - Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.



Fonte: Autor

## 2.1 CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Soluções com diferentes concentrações de benzeno em álcool metílico e etílico foram utilizadas para a preparação das curvas de calibração. De acordo com a literatura, a absorção máxima do benzeno em meio alcóolico ocorre em torno de 222 nm. Os ensaios foram realizados em um espectrofotômetro de absorção na região do UV-visível. A Tabela 1, a seguir, mostra a metodologia utilizada na preparação das soluções para a determinação da absorbância.

Tabela 1 - Procedimento experimental adotado para construção das curvas de calibração do benzeno em álcool metílico e etílico.

Volume de benzeno a ser adicionado ( $\mu\text{L}$ )	Volume total (mL) – benzeno + Álcool metílico/etílico	Concentração de benzeno na solução (%)
0.01 (10 $\mu\text{L}$ )	5	0.2
0.02 (20 $\mu\text{L}$ )	5	0.4
0.03 (30 $\mu\text{L}$ )	5	0.6
0.04 (40 $\mu\text{L}$ )	5	0.8
0.05 (50 $\mu\text{L}$ )	5	1
0.06 (60 $\mu\text{L}$ )	5	1.2
0.07 (70 $\mu\text{L}$ )	5	1.4
0.08 (80 $\mu\text{L}$ )	5	1.6
0.09 (90 $\mu\text{L}$ )	5	1.8
0.10 (100 $\mu\text{L}$ )	5	2
0.15 (150 $\mu\text{L}$ )	5	3
0.20 (200 $\mu\text{L}$ )	5	4

Fonte: Autor - Fabio Pereira Fagundes.

## 2.2 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS SOLUÇÕES A BASE DE BENZENO

Os testes de estabilidade foram realizados com base na cinética de degradação da amostra ao longo de tempos pré-estabelecidos, em presença do ar atmosférico e da luz, inicialmente. Alíquotas de 3 ml eram removidas da solução inicial (Benzeno/álcool) e avaliadas no espectrofotômetro de UV (222 nm) por um período de 24 horas.

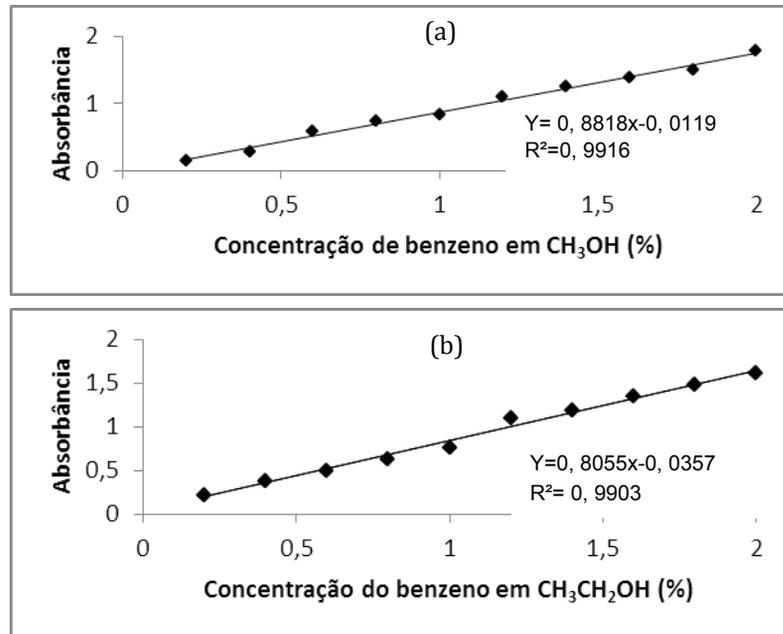
**Tabela 2 – Valores de concentração do Benzeno e suas respectivas absorbâncias.**

Concentração de benzeno na solução (%)	Absorbância (222 nm) CH <sub>3</sub> OH	Absorbância (222 nm) CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
0.2	0.141	0.218
0.4	0.282	0.380
0.6	0.578	0.493
0.8	0.744	0.631
1	0.824	0.764
1.2	1.094	1.092
1.4	1.250	1.190
1.6	1.390	1.354
1.8	1.500	1.485
2	1.777	1.611

Fonte: Autores

### 3 RESULTADOS PARCIAIS

Figura 2- Curvas de calibração do Benzeno em presença do álcool metílico e etílico.



Fonte: Autores - Silas Freitas e Dulcimar Alves.

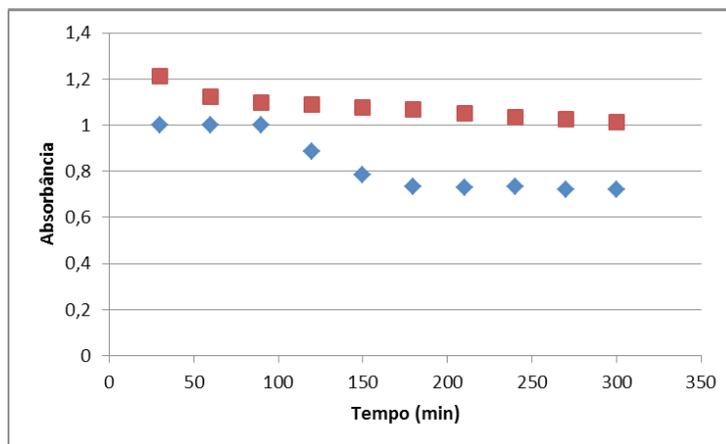
De acordo com os resultados, as curvas de calibração de absorbância versus concentração de benzeno mostraram coeficientes de correlação de regressão linear ( $R^2$ ) próximos de 1 para ambos os meios (Álcool metílico e etílico). Evidenciou, portanto, a possibilidade de quantificação desse poluente durante o processo de degradação.

#### 3.1 ESTABILIDADE DAS SOLUÇÕES A BASE DE BENZENO E FENOL

Os resultados apontam que a taxa de degradação do benzeno foi influenciada pelo ar atmosférico e pela luz. Esse fato pode ser atribuído ao maior número de sítios ativos disponíveis para a indução de luz e dos gases atmosféricos, o que resulta na reação eficaz entre as moléculas do benzeno e a de radicais hidroxila gerados.

A Figura 3 mostra o efeito da luz e do ar atmosférico na degradação do benzeno ao longo do tempo.

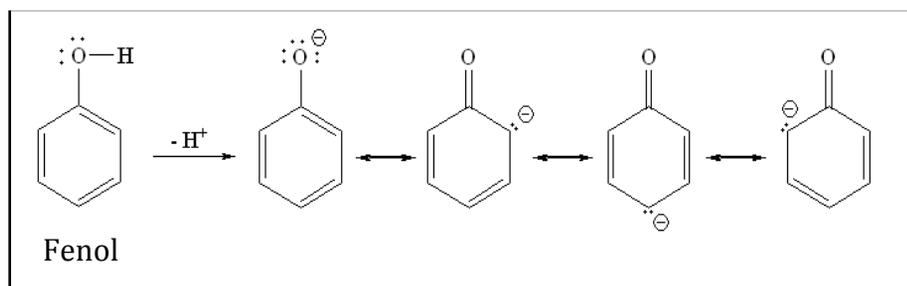
Figura 3 - Absorbância em função do tempo para diferentes constituintes.



Fonte: Autores

O fenol apresentou uma maior estabilidade à degradação, comparado ao benzeno, quando ambos foram submetidos à mesma variação de tempo, temperatura e incidência de luz. Esse efeito pode ser justificado em decorrência das 3 estruturas de ressonância possíveis para estabilizar a molécula. Logo, quanto maior o número de estruturas possíveis e a acidez da molécula, maior será sua estabilidade. A Figura 4 ilustra a estrutura de ressonância do fenol e como a mesma se comporta.

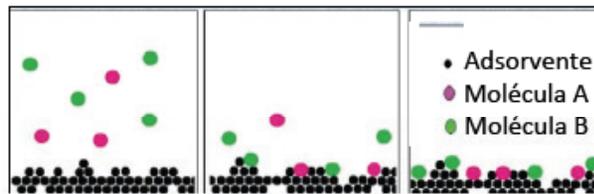
Figura 4- Estrutura de Ressonância do Fenol.



Fonte: site ([www.angelo.edu/faculty/kboudrea/molecule\\_galle](http://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/molecule_galle)).

O fenômeno de adsorção é simplesmente uma transferência física de um ou mais componentes, chamado de soluto, presente em fase fluida, em que o mesmo, através de força de interação molecular de um determinado sólido (adsorvente), é atraído, migrando para a superfície desse sólido. Devido aos sítios ativos presentes no adsorvente, as moléculas do soluto ficam, espontaneamente, aderidas à superfície do sólido, conforme as interações microscópicas entre as moléculas do soluto e os componentes que formam o adsorvente em busca da estabilização energética. O mecanismo inverso à adsorção é a desadsorção, em que os componentes retidos na superfície do sólido irão migrar de forma espontânea para a fase fluida. A figura 5 ilustra esse mecanismo.

Figura 5- Fenômeno de adsorção de moléculas em superfícies porosas.



Fonte: Autores



## REFERÊNCIAS

AHMADUN, Fakhru'l-Razia, et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, 530–551, 2009.

NEJMEDDINE, Rabaoui, et al.; Anodic oxidation of nitrobenzene on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. **Separation and Purification technology**, 318-323, 2013

ZHANG, Thao, et al. Preparation of hydrophobic granular silica aerogels and adsorption of phenol from water. **Applied Surface Science**, 806– 811, 2013.

