

Estudo do Efeito do Excesso de Ar e da Potência Dissipada do Queimador sobre as Capacidades do Processo DiCTT no Tratamento de Efluentes Líquidos Fenólicos

¹Yana Brandão*, ¹Jailson Teodosio, ¹Mohand Benachour**, ¹Julierme Oliveira, ¹Idayana Marinho,

¹Fernando Figueirêdo, ²Pedro Anselmo-Filho

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco

²Escola Politécnica de Pernambuco, Universidade de Pernambuco

Recife, PE, Brasil

*email: yanabatista@yahoo.com.br

**email: mbenaf@ufpe.br

RESUMO

O presente trabalho de pesquisa envolve a remoção de poluentes fenólicos por oxidação termoquímica em fase aquosa, aplicando-se a técnica de Tratamento Térmico por Contato Direto (Direct Contact Thermal Treatment – DiCTT). Os estudos experimentais foram realizados em uma estação semi-industrial, operando com uma vazão de líquido (Q_L) de 170 L/h, uma concentração inicial de fenol (C_{ph_0}) de 500 ppm e uma razão molar estequiométrica Fenol/Peróxido de Hidrogênio (R) de 50%, avaliando-se a degradação de fenol, a conversão de Carbono Orgânico Total (COT) e o pH do meio reacional (formação de ácidos), com monitoramento das concentrações de fenol, catecol e hidroquinona por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), dos indícios de Carbono Orgânico Total (COT) com analisador de COT e do potencial hidrogeniônico usando um pH-metro, respectivamente. As investigações envolveram a análise do efeito da potência dissipada do queimador (19,3; 29,0 e 38,6 kW) e do excesso de ar (10 e 40%). Foram então identificadas as condições ótimas para a degradação do fenol e a conversão de COT, são as seguintes: potência dissipada do queimador 38,6 kW e excesso de ar de 40%, alcançando-se assim valores de degradação de fenol de 100% e conversões de COT de 35%.

Palavras-chave: Fenol; Gás Natural, DiCTT; Oxidação Termoquímica; Radicais Hidroxila; COT.

1. INTRODUÇÃO

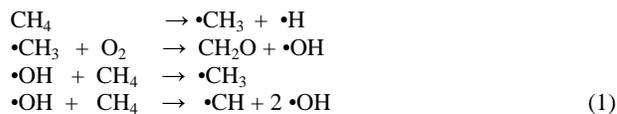
Atualmente, diversas pesquisas desenvolvidas na área ambiental têm dado atenção especial à remoção de compostos orgânicos tóxicos presentes nos efluentes líquidos domésticos e industriais. Compostos orgânicos têm sido alvo de estudos em razão das crescentes exigências por parte da opinião pública mundial e das legislações ambientais dos países, cada vez mais rigorosas, com respeito à qualidade dos recursos hídricos. A elevada toxidez e o odor desagradável fazem com que estes compostos sejam considerados como de alto risco para a saúde do homem e a preservação do ecossistema [1].

Várias técnicas têm sido desenvolvidas no tratamento de efluentes líquidos visando a degradação completa de compostos orgânicos. O tratamento biológico se destaca pela sua aplicação na maioria dos casos, entretanto, para resíduos concentrados, este se torna inadequado. Adicionalmente, os efluentes líquidos podem conter componentes que sejam não biodegradáveis ou tóxicos para os microorganismos devido à natureza dos

poluentes ou a sua presença em altas concentrações, acima de 500 mg/L [2]. Uma alternativa ao tratamento biológico é a incineração, todavia seu uso se encontra limitado quando a demanda química de oxigênio é baixa, abaixo 200 g/L, devido à quantidade de energia requerida [3]. Nestes últimos anos, foram investigados processos alternativos, são: a oxidação catalítica [4], a foto-oxidação [5] e oxidação eletroquímica [6], ultrafiltração [7] e métodos combinados [8]. Outros métodos alternativos secundários de remoção também podem ser necessários, tais como a adsorção [9, 10] que depende dos materiais adsorptivos envolvidos.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido um método alternativo viável para o tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos tóxicos e refratários, em concentrações muito diluídas para ser incinerados, de um lado, e em concentrações suficientemente altas para ser aplicado o método biológico, de outro lado. Os POAs são estudados em várias combinações e se baseiam principalmente nas reações intermediárias dos radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), uma espécie instável e muito reativa, resultando na degradação do contaminante orgânico tóxico devido ao seu alto poder oxidante de 2,8 V em meio ácido. Estes processos são capazes de degradar quase todos os compostos orgânicos em dióxido de carbono e água, a partir da oxidação-redução, como também através das reações envolvendo outros radicais livres, com exceção dos compostos orgânicos mais simples, tais como, o ácido oxálico, ácido maléico e a acetona [11]. Nesses métodos de tratamento usa-se ozônio (O_3), radiação ultravioleta (UV), ozônio com peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), e métodos combinados O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, respectivamente, como também processos Fenton e foto-Fenton [12].

Atualmente, um novo POA não convencional está sendo desenvolvido, trata-se da oxidação termoquímica em meio aquoso, sendo a geração os radicais livres $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{CH}_3$ e $\bullet\text{CHO}$ decorrente da combustão de gás natural (metano) segundo o mecanismo reacional descrito no conjunto da Eq. (1) seguinte [13]:



Denominada de “Direct Contact Thermal Treatment - DiCTT” ou Tratamento Térmico por Contato Direto, esta se baseia no contato direto entre o efluente líquido contaminado e a chama

do gás natural. O efluente é injetado tangencialmente no reator para produzir um fluxo helicoidal nas suas paredes internas. O fluxo helicoidal permite um contato mais íntimo entre o efluente líquido e os radicais livres da chama, resultando numa oxidação na fase líquida, ao mesmo tempo evitando a incineração da mesma. A temperatura elevada da chama contribui para o aumento do desempenho da oxidação em presença de radicais livres, bem como favorece que o processo de oxidação se realize completamente na fase líquida, através da transferência de uma parte do excesso de oxigênio presente na chama. Um esquema sucinto do reator é ilustrado na Figura 1.

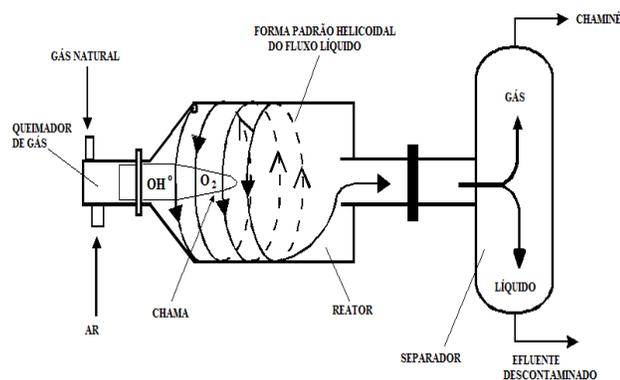


Figura 1: Princípio da tecnologia “DiCTT” [14].

O DiCTT apresenta custos de capital e operacional sensivelmente mais baixos que os apresentados pela técnica tradicional de Oxidação Úmida com Ar (Wet Air Oxidation - WAO) e pela Oxidação Elétrica de Plasma (Electric Plasma Oxidation - EPO). Em termos percentuais, estes custos são 2,5 menores que as da WAO e 4,1 que os do EPO [14, 2].

Nesta pesquisa, o fenol foi escolhido como poluente modelo para estudo do processo DiCTT. O fenol é um dos mais comuns poluentes orgânicos e é considerado prejudicial para os organismos vivos, pois apresenta bastante toxicidade mesmo em baixas concentrações [1]. Muitas vezes, o fenol contamina os resíduos líquidos industriais e tem sido considerado um intermediário no processo de oxidação de compostos aromáticos de maior peso molecular [15]. É muito solúvel em álcool etílico, éter, e em vários solventes polares e hidrocarbonetos, tais como o benzeno. E, na água apresenta um limite de solubilidade de 8.2 g/100 g na temperatura ambiente, como também se comporta como um ácido fraco [3].

Neste presente trabalho de investigação, foram realizados estudos experimentais do processo de tratamento de efluentes líquidos fenólicos adotando o método DiCTT em uma estação semi-industrial, analisando-se a oxidação termoquímica do fenol e de seus intermediários aromáticos até a sua mineralização em dióxido de carbono e água. A análise envolve a quantificação do efeito do excesso de ar e da potência dissipada do queimador de gás natural sobre o desempenho do processo DiCTT na degradação do fenol, na mineralização de compostos orgânicos e na formação de ácidos, com o monitoramento das concentrações de fenol, catecol e hidroquinona por Cromatografia em fase Líquida de Alta Eficiência (CLAE), medições do teor de Carbono Orgânico Total (COT) com um analisador de COT e do potencial hidrogeniônico (pH), utilizando-se um medidor de pH, respectivamente. Os estudos experimentais foram realizados,

operando com uma vazão de efluente líquido de 170 L/h, uma concentração inicial de fenol de 500 ppm e uma razão estequiométrica molar Fenol/Peróxido de Hidrogênio de 50%.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Aparelho e procedimento experimental

A unidade experimental utilizada neste trabalho é composta principalmente de um reator vertical de aço inoxidável, sendo 1,359 mm de altura e 203 mm de diâmetro interno, um separador gás-líquido, um primeiro tanque (Tanque 1) para preparação de soluções sintéticas de fenol, de 400L de volume, um segundo tanque (Tanque 2) para alimentação em águas poluídas, também de 400 L de volume, e um queimador de gás natural de 50 kW de potência máxima.

Os tanques, as tubulações, o separador e o reator foram confeccionados em aço inox AISI-316. O reator apresenta uma ranhura interna helicoidal de formato retangular, com largura de aproximadamente 9,5 mm e profundidade 3,18 mm, no sentido axial por onde escoo o efluente líquido. A chama é difusa e os reagentes são alimentados radialmente. Após o conjunto queimador, segue-se uma zona refratária imediatamente após a zona de recirculação. O ar de combustão é fornecido por um ventilador axial com potência de 0,3 cv. O reator dispõe ainda de 3 termopares instalados em intervalos regulares ao longo de seu comprimento para medição das temperaturas longitudinais dos gases de combustão, bem como termopares instalados em sua parede que são interligados ao um sistema de proteção. A coleta dos compostos fenólicos presentes nos gases de exaustão é realizada através da utilização de um condensador, resfriado com água a temperatura ambiente.

A Figura 2 mostra uma representação esquemática da estação semi-industrial utilizada na condução dos ensaios experimentais. A solução de fenol, para simular os padrões de efluentes reais a serem encontradas em situações no campo é preparada em um tanque (Tanque 1) provido de um agitador mecânico e uma bomba de recirculação (Bomba 3). Após a estabilização operacional do sistema, o líquido é transferido para o tanque de alimentação (Tanque 2), que serve também como um tanque de recirculação durante o processo. Outra bomba de recirculação (Bomba 2) é prevista para assegurar a homogeneização da fase líquida no Tanque 2 ao longo do processo. Do Tanque 2 a solução é conduzida, com uso de uma bomba de deslocamento positivo (Bomba 1), ao reator onde ocorre a oxidação termoquímica de compostos fenólicos. Os gases de combustão são rejeitados na atmosfera através de uma chaminé, tendo uma fração destes, ajustada pelo controle de uma válvula aberta a 50%, injetada logo em seguida no Tanque 2. O objetivo do procedimento de recirculação dos resíduos térmicos da combustão é aquecer mais rapidamente a solução presente no tanque de recirculação e dissolver uma fração do oxigênio residual da combustão no meio reacional líquido, portanto, induzir o processo de oxidação termoquímica dos compostos fenólicos.

A estação semi-industrial para o tratamento de líquidos é operado no modo manual, fazendo uso de um software para monitorar e controlar as variáveis do processo. As vazões são medidas e controladas através de medidores de vazão mássica e por medidores de área variável em conjunto com válvulas de controle acionadas remotamente por um sistema supervisor. A pressão de saída da alimentação do gás natural é de 2,0 kgf/cm², seguido de uma redução para 1,0 kgf/cm² para combustão no

queimador. Em paralelo, a medição das vazões dos gases é efetuada por meio de rotâmetros analógicos. Durante a operação do sistema, a temperatura e o pH do efluente líquido no Tanque 2 são monitorados ao longo do tempo de operação do processo.

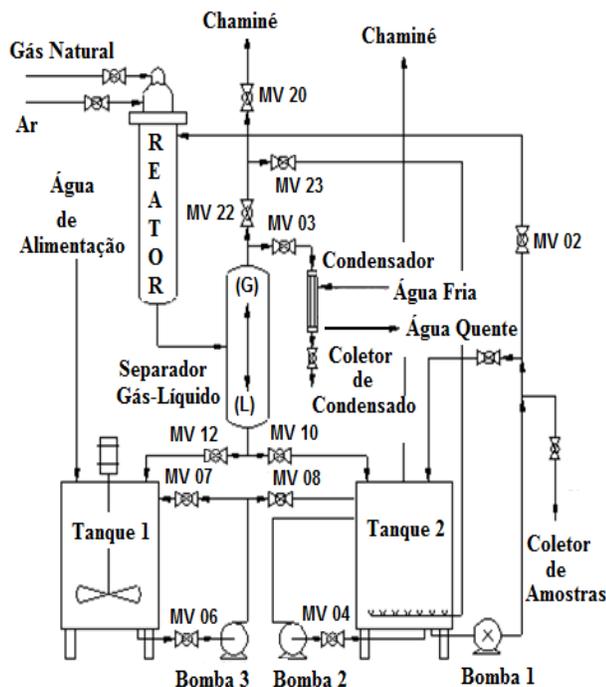


Figura 2: Esquema Sucinto da Estação Semi-Industrial de Tratamento de Efluentes Líquidos Fenólicos por Oxidação Termoquímica Usando a Técnica DiCTT.

O volume do efluente líquido sintético preparado nos experimentos foi de 250 L. Para cada ensaio, foram coletadas em diferentes tempos amostras em triplicadas com aproximadamente 250 mL de solução recolhidas em vasilhames plásticos e escuros e colocadas sob refrigeração. Uma amostra de 250 mL de água tratada e sem fenol (água da Companhia Pernambucana de Saneamento - COMPESA), foi também coletada a fim de representar o branco das soluções de fenol. Uma pequena fração da razão molar estequiométrica Fenol/Peróxido de Hidrogênio de 50% foi introduzido, no tanque de alimentação (Tanque 1) para iniciar a reação de oxidação de fenol na fase aquosa. A estação opera em circuito fechado para a fase líquida, sendo que o efluente orgânico injetado a partir do Tanque 2 retorna para o mesmo após passar pelo reator e separador Gás/Líquido. A coleta das amostras líquidas para análise foi efetuada através de um coletor situado logo no início da tubulação ligando o Tanque 2 de alimentação e a entrada do reator (Figura 2).

Métodos analíticos

Cromatografia líquida de alta eficiência:

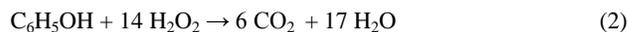
Concentrações de compostos orgânicos (fenol) e intermediários aromáticos instáveis (catecol e hidroquinona) foram monitoradas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE, modelo Shimadzu (bomba LC-20AT, sistema de degaseificador DGU-20AS), com dados de aquisição integrados, usando um detector UV e coluna CLC-ODS (M)/(C-18) de (150 mm de comprimento e 4,6 de diâmetro, Shimadzu). O modo de eluição usado é isocrático e aplicado nas seguintes

condições: temperatura do forno 40 °C, volume de injeção 20 µL, vazão da fase móvel 1,0 mL/min, comprimento de onda do detector UV (270 nm) para identificar o fenol, catecol e hidroquinona e composição da fase móvel 20% acetonitrila e 80% água ultra pura (Milli-Qui). Os reagentes utilizados foram: fenol (99% P.A., marca DINÂMICA), peróxido de hidrogênio (35% P.A., marca DINÂMICA) e acetonitrila UV/HPLC (99,9% P.A., marca VETEC).

Carbono orgânico total: Para avaliação quantitativa do processo de mineralização do fenol, medidas de teores de Carbono Orgânico Total (COT) foram monitoradas usando um analisador de COT, modelo COT-Vcsh da Shimadzu, com catalisador de alta sensibilidade (4 ppb - 25.000 ppm). O COT é a subtração de Carbono Total (TC) e Carbono Inorgânico (IC). Na determinação de Carbono Total, a amostra é injetada e conduzida para um tubo de combustão a 680 °C contendo platina suportada em alumina até a sua oxidação catalítica em CO₂. Durante a determinação de carbono inorgânico, a amostra injetada reage com o ácido fosfórico (H₃PO₄) a 25%, e todo o carbono inorgânico é convertido em CO₂. O dióxido de carbono produzido, tanto na oxidação catalítica como proveniente de carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo [16].

Definições de parâmetros operacionais

A razão molar estequiométrica (R) Fenol/Peróxido de Hidrogênio de 100% corresponde à completa mineralização de fenol de acordo com a estequiometria da reação descrita na Eq.(2) seguinte:



Razões molares de R (diferentes de 100%) são calculadas proporcionalmente conforme previsto pela estequiometria da reação na Eq. (2).

Para cada mol de gás natural (metano) a ser oxidado por processo de combustão, é necessário, em condições estequiométricas, 9,881 moles de ar, conforme a reação apresentada na Eq. (3) seguinte:



permitindo assim avaliar o excesso de ar (E) na combustão do gás natural e sua respectiva razão equivalente (Φ) de acordo com as Eq. (4) e Eq. (5) seguintes:

$$E = \frac{1}{9,881} \left(\frac{Q_{AR}}{Q_{GN}} \right) - 1 \quad (4)$$

$$\phi = 9,881 \left(\frac{Q_{GN}}{Q_{AR}} \right) \quad (5)$$

Sendo:

Q_{GN} : Vazão volumétrica do gás natural;

Q_{AR} : Vazão volumétrica do ar.

A potência dissipada pelo queimador (P) pode ser avaliada de acordo com a Eq. (6) seguinte:

$$P=Q_{GN}.PCM \quad (6)$$

Sendo:

PCM: Poder Calorífico Médio de Gás Natural = 34740 kJ/m³ [17].

Definições das Grandezas Calculadas

A degradação do fenol (X_F), em %, e a conversão do COT (X_T), em %, foram avaliadas conforme as Eq. (7) e Eq. (8) seguintes:

$$X_F = \left(\frac{Q_L \cdot C_{Ph_0} - Q_L \cdot C_{Ph} - F_G \cdot C_{Phv}}{Q_L \cdot C_{Ph_0}} \right) \cdot 100 \quad (7)$$

$$X_T = \left(\frac{Q_L \cdot COT_0 - Q_L \cdot COT - F_G \cdot COT_v}{Q_L \cdot (COT_0 - COT_B)} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

Sendo:

Q_L: Vazão volumétrica do efluente líquido;

F_G: Vazão mássica de ar seco;

C_{ph0}: Concentração inicial do fenol no efluente líquido;

C_{ph}: Concentração do fenol no efluente líquido no ponto de amostragem no determinado instante;

C_{phv}: Concentração do fenol do condensado no determinado instante;

COT₀: Carbono orgânico total inicial no efluente líquido;

COT: Carbono orgânico total no efluente líquido no ponto de amostragem no determinado instante;

COT_v: Carbono orgânico total do condensado no determinado instante;

COT_B: Carbono orgânico total da água pura, antes da sua poluição sintética pelo fenol (Branco).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na quantificação do efeito do excesso de ar e da potência dissipada do queimador sobre a eficiência do processo de oxidação termoquímica DiCTT no tratamento de efluentes líquidos fenólicos são apresentados a seguir:

Efeito do excesso de ar

Para avaliar o efeito do excesso de ar (E) sobre a eficiência do processo de oxidação termoquímica, este foi variado de 10 a 40%. As variáveis das condições operacionais utilizadas neste estudo estão apresentadas na Tabela 1.

A Figura 3 apresenta os resultados da evolução do perfil temporal da temperatura e do pH do líquido presente no Tanque 2 nas condições operacionais indicadas na Tabela 1.

Tabela 1: Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência do excesso de ar.

P (kW)	E (%)	Φ (-)	Q _L (L/h)	C _{ph0} (ppm)	R (%)
38,6	40	0,71	170	500	50
38,6	10	0,91	170	500	50
29,0	40	0,71	170	500	50
29,0	10	0,91	170	500	50

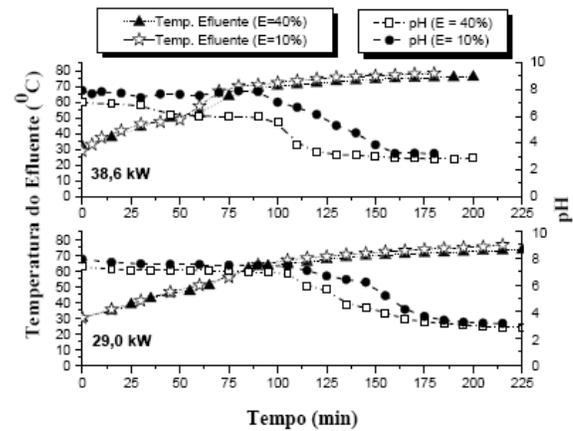


Figura 3: Evolução da temperatura e pH do efluente líquido presente no Tanque 2 em função do tempo operacional, para diferentes excessos de ar e potência do queimador. P = 38,6 e 29,0 kW; E = 10% (Φ = 0,91) e 40% (Φ = 0,71); (Q_L) = 170 L/h; C_{ph0} = 500 ppm; (R) = 50 %.

A Figura 3 mostra que a elevação do excesso de ar de 10% (Φ=0,91) a 40% (Φ=0,71) não exerce influência significativa no aquecimento da fase líquida presente no Tanque 2, alcançando uma temperatura final de aproximadamente 345 K (72°C), independente da potência do queimador utilizada, 29 ou 38,6 kW. Observa-se também que o referido perfil apresenta duas etapas, uma primeira, de aproximadamente de 100 min, caracterizada por uma elevação rápida da temperatura em função do tempo e uma segunda, após 100 min de operação, apresentando uma taxa de aumento temporal da temperatura baixa. A evolução do pH no Tanque 2 identifica também as duas mesmas etapas observadas no tempo operacional de 100 min. As curvas de evolução do pH com o tempo operacional mostram que os valores de pH obtidos com excesso de ar de 40% são menores em comparação aos de 10% e que esta diferença aumenta com o aumento da potência do queimador. Tudo indica que o intervalo de tempo de 100 min corresponde ao período de indução da reação durante o qual a temperatura do líquido não é suficientemente elevada para provocar degradação significativa do fenol e produção de ácidos orgânicos (pH praticamente constante).

A Figura 4 apresenta os resultados da evolução da degradação do fenol ao longo do tempo nas condições operacionais representadas na Tabela 1. Esta mostra que o aumento do excesso de ar 10% (Φ=0,91) a 40% (Φ=0,71) não afetou o perfil de degradação de fenol, para a potência do queimador de 29 kW. No entanto, para a potência de 38,6 kW, ocorreu uma elevação significativa na taxa de oxidação do fenol, quando o

excesso de ar passou de 10 a 40%. Todavia, a completa degradação do fenol, aproximadamente 99%, pode ser alcançada independentemente do excesso de ar (10 ou 40%) e da potência do queimador (29 ou 38,6 kW), respectivamente, num tempo operacional em torno de 225 min.

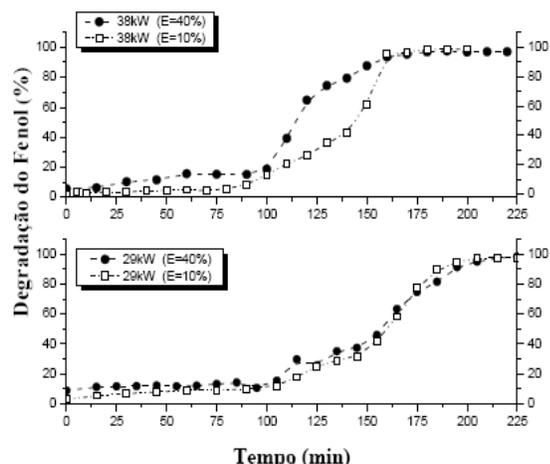


Figura 4: Evolução da degradação do fenol em função do tempo operacional. P = 38,6 e 29,0 kW; E = 10% ($\Phi = 0,91$) e 40% ($\Phi=0,71$); (Q_L) = 170 L/h; C_{ph_0} = 500 ppm; (R)= 50 %.

A Figura 5, apresentando os resultados da evolução da conversão do COT ao longo do tempo operacional, evidencia que a diminuição do excesso de ar de 40 a 10% permite a obtenção de valores de conversão do COT um pouco maiores a partir de um tempo operacional de aproximadamente 180 min, em particular na potência de queimador de 29 kW.

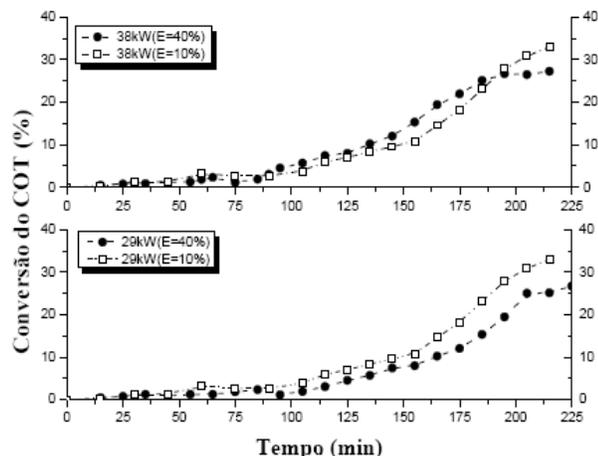


Figura 5: Evolução da conversão do COT em função do tempo operacional. P = 38,6 e 29,0 kW; E = 10% ($\Phi = 0,91$) e 40% ($\Phi=0,71$); (Q_L) = 170 L/h; C_{ph_0} = 500 ppm; (R)= 50 %.

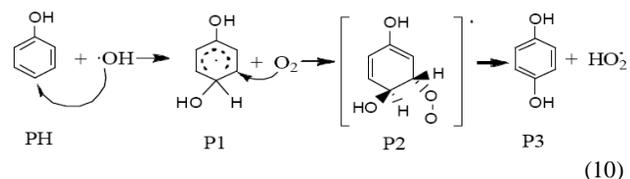
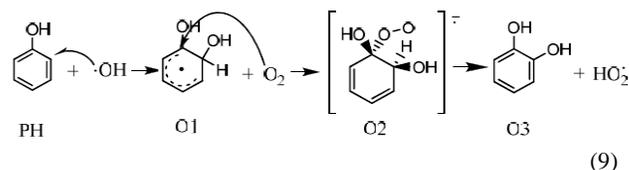
Isto pode encontrar a sua explicação na quantidade de oxigênio transferida para a fase líquida após certo tempo de contato (em torno de 180 min) e seu ataque preferencial dos compostos orgânicos. Pois para um excesso de ar de 10%, o fluxo de oxigênio transferido é menor em comparação com 40%, sendo assim, a tendência de oxigênio é de atacar os ácidos, mais fáceis de converter, compostos de fim da linha das reações de oxidação do fenol [18], com conseqüente mineralização, formação de CO_2 e H_2O , e aumento da conversão do COT. Todavia, para excessos de ar maiores, 40%, a quantidade de

oxigênio transferida para a fase líquida se torna elevada com possibilidade de ataque dos anéis dos compostos aromáticos (fenol, catecol, hidroquinona, orto e para-benzoquinona, principalmente) aumentando assim a taxa de degradação do fenol, porém sem preferência grande de converter os não aromáticos.

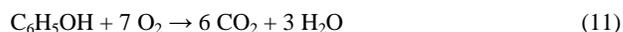
Vale ressaltar agora que num primeiro tempo operacional de aproximadamente 100 min, tanto a degradação do fenol quanto a conversão do COT não apresentaram valores significativos, indicando que este tempo corresponde de fato ao período de indução da reação, corroborando assim com as observações feitas com a elaboração dos perfis da temperatura e do pH do meio líquido (Figura 3).

A presença do excesso de ar, o qual é usado como um oxidante tem sido um parâmetro fundamental para a reação de formação de radicais. Além disso, a combinação do excesso de ar com o peróxido de hidrogênio contribui tanto na oxidação química quanto na degradação de contaminantes orgânicos resistentes ao tratamento de águas poluentes, conforme evidenciado por Tatibouet; Guerloua, Fournier [19].

A primeira etapa do mecanismo de adição orto ao anel aromático envolve a conversão do fenol a catecol, em seguida na adição para ao anel envolve a formação de hidroquinona, dependendo da posição do ataque do radical hidroxila ao anel aromático. Mecanicamente, as etapas dessas reações são bastante similares, conforme as reações nas Eq. (9) e Eq. (10) seguintes [20]:



Uma concentração equivalente de peróxido de hidrogênio é essencial para evitar efeitos destrutivos do excesso deste oxidante durante a etapa reacional com o fenol, pois espécies adultas podem reagir com intermediários, tais como radicais hidroxilas, que são responsáveis por uma oxidação direta do fenol. A reação de oxidação de fenol com oxigênio molecular é dada pela reação na Eq. (11) seguinte:



A saturação com oxigênio molecular utilizados em alguns processos de tratamento de efluentes líquidos orgânicos pode produzir novos radicais através de uma variação de reações de recombinação. No sistema de Oxidação Úmida Catalítica de Peróxido (Catalytic Wet Peroxide Oxidation – CWPO), por exemplo, radicais $\cdot\text{OH}$ adicionais podem ser gerados a partir do oxigênio molecular ativado com hidrogênio [2]. Conseqüentemente, a presença de oxigênio pode então aumentar as etapas de propagação das reações radiculares, propiciando a

elevação da taxa de degradação do fenol. Contudo, outros tipos de gases nem sempre são importantes nas etapas reacionais. A degradação do fenol e a conversão do COT, por exemplo, permanece baixo na presença de nitrogênio atmosférico, resultado inverso encontrado na degradação do fenol quando foi utilizado o ar atmosférico para as mesmas condições reacionais [21]. As seguintes reações nas Eq. (12) e Eq. (13) podem ser consideradas na etapa inicial da produção de radicais livres a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio [4]:



As Figuras 6 e 7 mostram que as concentrações de hidroquinona e catecol tornam-se quantificáveis após a primeira etapa, o período de indução, cerca de 100 min, previamente identificados em estudos da evolução da temperatura e pH do efluente, da degradação de fenol e da conversão do Carbono Orgânico Total em função do tempo operacional.

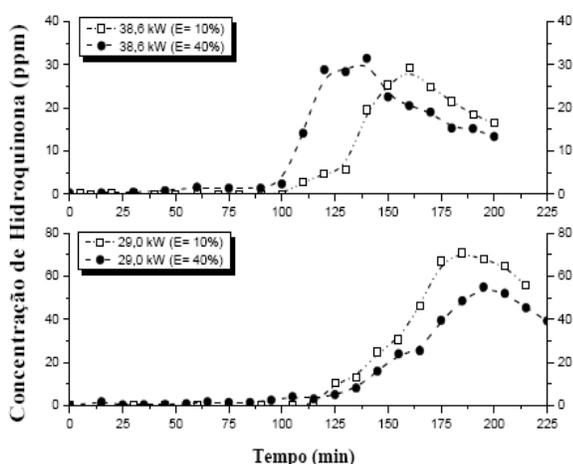


Figura 6: Evolução da concentração de hidroquinona em função do tempo operacional. P = 38,6 e 29,0 kW; E = 10% ($\Phi = 0,91$) e 40% ($\Phi=0,71$); (Q_L) = 170 L/h; C_{ph_0} = 500 ppm; (R)= 50 %.

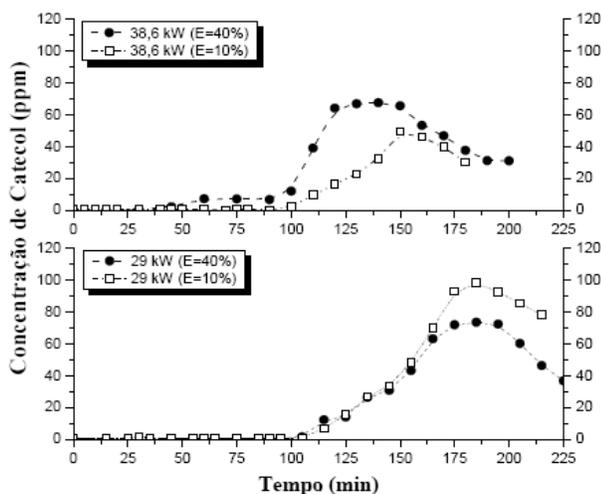


Figura 7: Evolução da concentração de catecol em função do tempo operacional. P = 38,6 e 29,0 kW; E = 10% ($\Phi = 0,91$) e 40% ($\Phi=0,71$); (Q_L) = 170 L/h; C_{ph_0} = 500 ppm; (R)= 50 %.

Depois do período de indução, ocorre a segunda etapa da reação termoquímica de oxidação do fenol com velocidade alta. Após registro do máximo das concentrações da hidroquinona e catecol, observa-se imediatamente a redução, não desprezível, destas em todas as condições operacionais de excesso de ar e da potência de queimador experimentadas. Outro resultado que merece a atenção é que as quantidades de hidroquinona e catecol formadas na condição da potência de queimador de 29 kW são maiores em comparação com aquelas obtidas com 38,6 kW, visto que nessa última condição operacional partes da hidroquinona e catecol foram convertidas em produtos que não sejam ácidos, pois o pH se estabilizou no valor de 3.

Efeito da potência dissipada do queimador

Para investigar o efeito da potência dissipada do queimador sobre a eficiência do processo de oxidação termoquímica, esta foi variada em 19,3; 29,0 e 38,6 kW. As variáveis das condições operacionais utilizadas neste estudo estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência da potência do queimador.

P (kW)	E (%)	Φ (-)	Q_L (L/h)	C_{ph_0} (ppm)	R (%)
38,6	10	0,91	170	500	50
29,0	10	0,91	170	500	50
19,3	10	0,91	170	500	50

A Figura 8 apresenta os resultados da evolução da temperatura e pH do efluente líquido presente no Tanque 2 ao longo do tempo nas condições operacionais representadas na Tabela 2.

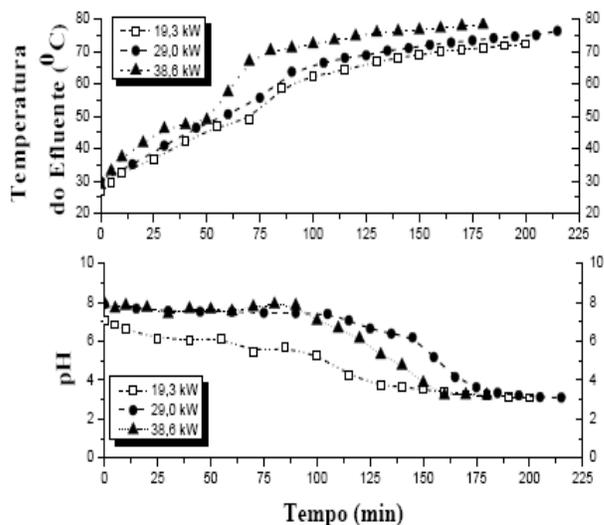


Figura 8: Evolução da temperatura e pH do efluente líquido em função do tempo operacional, para diferentes potência do queimador. P = 19,3; 29,0 e 38,6 kW; E = 10% ($\Phi = 0,91$); (Q_L)= 170 L/h; C_{ph_0} = 500 ppm; (R)= 50 %.

Esta mostra que a potência dissipada pelo sistema de combustão não exerce influência significativa no aquecimento da fase líquida presente no Tanque 2 para valores de 19,3 e 29,0 kW. Todavia, nota-se que para uma potência de 38,6kW, a velocidade de aquecimento do líquido apresenta um perfil um

pouco mais pronunciado, porém, alcançando no final do processo a mesma temperatura de aproximadamente 350 K (77°C). Já a evolução do pH envolve um mecanismo diferenciado, conduzindo, contudo, ao mesmo valor no final do processo (pH = 3).

A redução do pH apresentada pela Figura 8 é uma forte indicação que o tratamento por oxidação termoquímica do efluente contaminado por fenol, inicialmente com pH = 8, conduziu a formação de espécies químicas de natureza ácida, levando a um valor de pH final de 3. Tal hipótese encontra o seu apoio pela elaboração dos perfis de degradação do fenol com taxas elevadas, quase 100% (Figura 9 a seguir), porém a conversão de Carbono Orgânico Total no final do processo apresenta ainda valores baixos, na faixa de 30 a 35% (Figura 10 a seguir). Isso sugere que grande parte do teor de fenol é convertida em outros compostos orgânicos que não sejam CO₂ e H₂O, visto que a taxa de mineralização não passou de 35%.

Ficou também evidenciado pelas Figuras 9 e 10 que a elevação da potência dissipada no processo reacional gás/líquido exerce um efeito não desprezível na velocidade de degradação do fenol e conversão do COT.

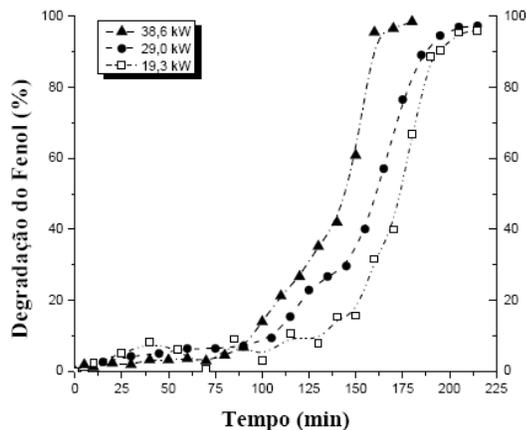


Figura 9: Evolução da degradação do fenol em função do tempo operacional para três diferentes potências fornecidas pelo queimador. P = 19,3; 29,0 e 38,6 kW; E = 10% ($\Phi = 0,91$); (Q_L)= 170 L/h; Cph₀= 500 ppm; (R)= 50 %.

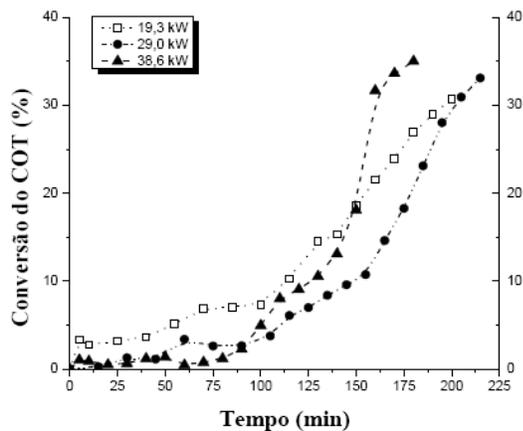


Figura 10: Evolução da conversão do COT em função do tempo operacional para três diferentes potências fornecidas pelo queimador. P = 19,3; 29,0 e 38,6 kW; E = 10% ($\Phi = 0,91$); (Q_L)= 170 L/h; Cph₀= 500 ppm; (R)= 50 %.

As Figuras 11 e 12 mostram que o pH afeta a duração do período de indução, primeira etapa do processo reacional, e a velocidade de formação dos intermediários.

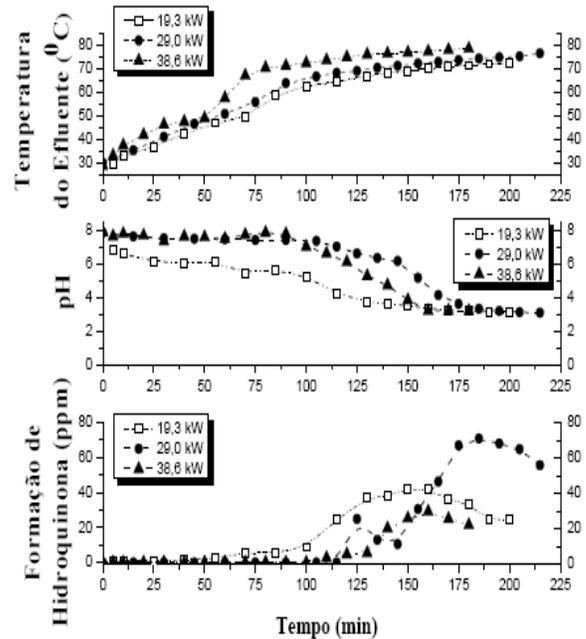


Figura 11: Evolução da concentração de hidroquinona, pH e temperatura do efluente líquido em função do tempo operacional, para três diferentes potências fornecidas pelo queimador. P = 19,3; 29,0 e 38,6 kW; E = 10% ($\Phi = 0,91$); (Q_L)= 170 L/h; Cph₀= 500 ppm; (R)= 50 %.

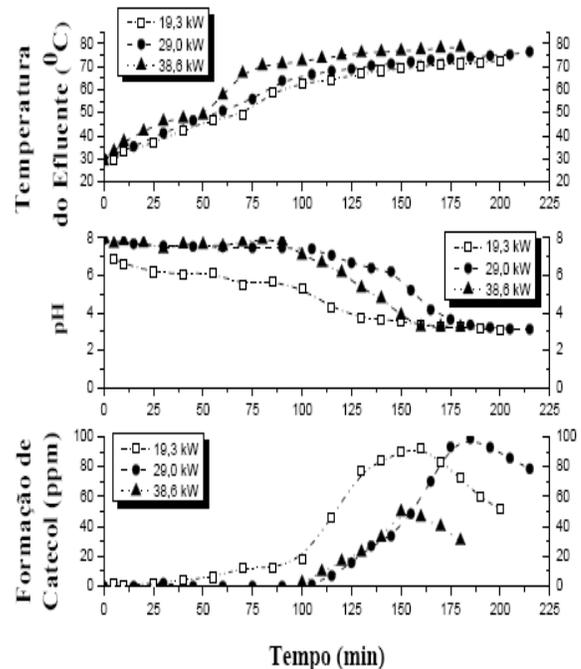


Figura 12: Evolução da concentração de catecol, pH e temperatura do efluente líquido em função do tempo operacional, para três diferentes potências fornecidas pelo queimador. P = 19,3; 29,0 e 38,6 kW; E = 10% ($\Phi = 0,91$); (Q_L)= 170 L/h; Cph₀= 500 ppm; (R)= 50 %.

Constate-se que o processo de tratamento do fenol com uso de uma potência de queimador de 19,3 kW envolve um pH inicial das soluções reacionais em torno de 7 conduzindo no começo a uma velocidade de reação lenta que se torna rápida a partir de um tempo operacional de aproximadamente 70 min, correspondendo ao fim da etapa de indução, com um valor de pH de 6,2, iniciando a formação significativa de hidroquinona (Figura 11) e catecol (Figura 12) cuja parte deles é transformada em ácidos reduzindo, por sua vez, o pH das soluções reacionais até 3 e auto-favorecendo a velocidade de produção de hidroquinona e catecol. Após um tempo em torno de 150 min para as potências de 19,3 e 38,6 kW, e 175 min para as potências de 29,0 kW, ocorre o início da redução de produção de hidroquinona e catecol e a estabilização do valor de pH em 3.

Isto é uma indicação da transformação da hidroquinona e catecol em produtos que não sejam ácidos, provavelmente aldeídos (glicoxal, por exemplo, no caso da hidroquinona e catecol) e alcenos (1,4 dioxo 2-buteno, por exemplo, no caso da hidroquinona).

4. CONCLUSÃO

A avaliação das capacidades do processo DiCTT no tratamento de efluentes líquidos fenólicos desenvolvido na estação semi-industrial, com análise do efeito do excesso de ar de combustão e da potência dissipada pelo queimador de gás natural, permite concluir que:

- A degradação completa do fenol pode ser atingida, após 225 min de operação do processo, independentemente do valor do excesso do ar (10 ou 40%) e da potência do queimador (29 ou 38,6 kW);

- A conversão de COT apresenta valores pouco maiores com a diminuição do excesso de ar de 40 a 10%, para as potências de queimador usadas, 29 e 38,6 kW, após um tempo operacional em torno de 180 min. A conversão mais elevada do COT, 35%, é obtida com o excesso de ar de 10% e a potência de 38,6 kW após um tempo de aproximadamente 180 min;

- A redução do excesso de ar de 40 para 10%, para uma potência do queimador de 29 kW, permite a elevação da taxa de formação da hidroquinona, resultado inverso ao obtido com a potência de 38,6 kW. Um comportamento análogo é observado em relação à produção do catecol;

- A elevação da potência dissipada do queimador de 19,3 a 38,6 kW permite a redução do tempo operacional do processo para uma degradação do fenol de 100% e uma conversão do COT de 35%, aproximadamente de 225 a 180 min;

- O início da formação da hidroquinona e do catecol é obtido a partir de aproximadamente 70 min de operação com uso da potência de 19,3 kW e excesso de ar de 10%, enquanto que o início da redução de produção desses intermediários aromáticos é observado após um tempo de aproximadamente 150 min;

- As concentrações de formação da hidroquinona e catecol obtidas com uso da potência de 38,6 kW são menores em comparação às quantificadas com a potência de 29 kW, para o mesmo excesso de ar de 10%. Conforme já observado para a potência de 19,3 kW, as concentrações desses intermediários aromáticos começam também a diminuir, após um tempo

operacional aproximadamente idêntico, de 150 min, mantendo um valor de pH também constante e igual a 3;

- Por fim, foram identificadas as condições ótimas do processo DiCTT na degradação do fenol, acima de 99%, e na conversão de COT, aproximadamente 35%, e são as seguintes: potência do queimador 38,6 kW e excesso de ar de 40%, para uma vazão do efluente líquido de 170L/h, uma concentração inicial de fenol de 500 ppm e uma razão molar estequiométrica Fenol/Peróxido de Hidrogênio de 50%.

Agradecimentos

Os autores desejam expressar seus agradecimentos à Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP/Ministério da Ciência e Tecnologia MCT-Brasil e a PETROBRÁS para o apoio financeiro no desenvolvimento desta pesquisa e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq do Brasil pela concessão de bolsas de pesquisa.

5. REFERÊNCIAS

[1] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, "Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments", **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 160, 2008, pp. 265-288.

[2] M. Benali, C. Guy, "Thermochemical oxidation of phenolic-laden liquid effluent models", **Journal of Environmental Engineering Science**, Vol. 6, 2007, pp. 543-552.

[3] S.T. Kolaczowski, F.J. Beltran, D.B. McLurgh, F.J. Rivas, "Wet air oxidation of phenol: Factors that may influence global kinetics", **Process Safety and Environmental Protection, Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part B**, Vol. 75, No. 4, 1997, pp. 257-265.

[4] R.-M. Liou, S.-H. Chen, M.-Y. Hung, C.-S. Hsu, J.-Y. Lai, "Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol", **Chemosphere**, Vol. 59, 2005, pp. 117-125.

[5] S.G. Pouloupoulos, F. Arvanitakis, C.J. Philippopoulos, "Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide", **Journal of Hazardous Materials**, Vol. B129, 2006, pp. 64-68.

[6] P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Sáez, "Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes", **Water Research**, Vol. 39, 2005, pp. 2687-2703.

[7] J. L. Acero, F.J. Benitez, A.I. Leal, F.J. Real, "Removal of phenolic compounds in water by ultrafiltration membrane treatments", **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, Vol. 40, 2005, pp. 1585-1603.

[8] P. Cañizares, F. Martínez, J. García-Gómez, M.A. Rodrigo, "Combined electrooxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes", **Journal of Applied Electrochemistry**, Vol. 32, 2002, pp. 1241-1246.

- [9] S.K. Srivastava, R. Tyagi, "Competitive adsorption of substituted phenols by activated carbon developed from the fertilizer waste slurry", **Water Research**, Vol. 29, 1995, pp. 483-488.
- [10] S. Chen, Z.P. Xu, Q. Zhang, G.Q.M. Lu, Z.P. Hao, S. Liu, "Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide", **Separation and Purification Technology**, Vol. 67, 2009, pp. 194-200.
- [11] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review", **Applied Catalysis B: Environmental**, Vol. 47, 2004, pp. 219-256.
- [12] Jr.A. Machulek, J.E.F. Moraes, C. Vautier-Giongo, C.A. Silverio, L.C. Friedrich, C.A.O. Nascimento, M.C. Gonzalez, F.H. Quina, "Abatement of the inhibitory effect of chloride anions on the photo-Fenton process", **Environmental Science and Technology**, Vol. 41, No. 24, 2007, pp. 8459-8463.
- [13] C. Guy, M. Benali, E. Ostiguy, "Free radical oxidation process and installation for treating liquid effluents contaminated by organic substances", **Canadian Patent**, No. 2187982, 2002.
- [14] M. Benali, I. Hugron, M. Morin, C. Guy, "A novel gas technology for treatment of hazardous aqueous waste streams", **Symposium on Energy Engineering**, 2000, pp. 9-13.
- [15] O. Primo, M.J. Rivero, I. Ortiz, A. Irabien, "Mathematical modelling of phenol photooxidation: Kinetics of the process toxicity", **Chemical Engineering Journal**, Vol. 134, 2007, pp. 23-28.
- [16] J.C.L. Fonseca, M.R.A. Silva, I.R. Bautitz, R.F.P. Nogueira, M.R.R. Marchi, "Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT)", **Ecletica Química**, Vol. 31, No. 3, 2006, pp. 47-52.
- [17] COPERGÁS (Companhia Pernambucana de Gás). 2009. Disponível em: <<http://www.copergas.com.br/site/ctudo-conteudo.asp?idsecao=4>>. Acesso em: 03 abr. 2009.
- [18] H.R. Devlin, I.J. Harris, "Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Vol. 23, 1984, pp. 387-392.
- [19] J.-M. Tatibouet, E. Guerloua, J. Fournier, "Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect", **Topics in Catalysis**, Vol. 33, 2005, pp. 225-232.
- [20] B. Ramos, "Aplicação de modelagem molecular em engenharia química: investigação do mecanismo de degradação do fenol em processos oxidativos avançados", **Dissertação Mestrado**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009. pp. 126-134.
- [21] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majeste, J.M. Tatibouet, A. Louloui, N. Papayannakos, N.H. Gangas, "Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays", **Applied Catalysis B: Environmental**, Vol. 27, 2000, pp. 225-230.