







Tese de doutorado

Integração dos Processos de Flotação e Foto-Fenton para Redução de Óleos e Graxas de Água Produzida em Campos de Petróleo

Syllos Santos da Silva

Natal, julho de 2013

SYLLOS SANTOS DA SILVA

INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE FLOTAÇÃO E FOTO-FENTON PARA REDUÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS DE ÁGUA PRODUZIDA EM CAMPOS DE PETRÓLEO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPGEQ/UFRN) como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho e coorientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

NATAL/RN JULHO/2013

Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / CT / DEQ Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nícolás Sólimo".

Silva, Syllos Santos da.

Integração dos processos de flotação e foto-Fenton para redução de óleos e graxas de água produzida em campos de petróleo / Syllos Santos da Silva. - Natal, 2013.

122 f.: il.

Orientador: Osvaldo Chiavone-Filho.

Co-orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Tecnologia química - Tese. 2. Flotação - Tese. 3. Foto-Fenton - Tese. 4. Água produzida - Indústria do petróleo - Tese. I. Chiavone-Filho, Osvaldo. II. Barros Neto, Eduardo Lins de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF CDU 66.06(043.2)

Silva, Syllos Santos – Integração dos Processos de Flotação e Foto-Fenton para Redução de Óleos e Graxas de Água Produzida em Campos de Petróleo. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Ambiental, Engenharia de Petróleo, Processos de Separação. Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho.

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

RESUMO: Durante a produção de óleo e gás, ocorre também à produção de uma corrente aquosa denominada água de produção de petróleo. Este subproduto apresenta em sua composição sais, compostos orgânicos, gases e metais pesados. Esta pesquisa buscou avaliar a integração dos processos de Flotação por Ar Induzido (FAI) e foto-Fenton para a redução do Teor de Óleos e Graxas (TOG) presente em águas produzidas, visando recuperar óleo presente na fase aquosa e mineralizar a carga orgânica remanescente. Os experimentos foram realizados com efluente sintético preparado a partir da dispersão de petróleo bruto em solução salina. O sistema foi agitado por 25 min a 33.000 rpm e depois deixado em repouso por 50 min para permitir a separação do óleo livre. A concentração inicial de óleo (TOG) no efluente sintético foi de 300 ppm e 35 ppm para as etapas de flotação e de foto-Fenton, respectivamente. Estes valores iniciais de concentração de óleo foram estabelecidos tomando com base a TOG médio do efluente nas unidades de processamento primário da bacia Potiguar. Os processos foram estudados individualmente e, em seguida, realizada a integração considerando as melhores condições experimentais encontrada em cada etapa individualmente. A separação por flotação apresentou elevada taxa de remoção de óleo com comportamento cinético de primeira ordem. A cinética de flotação foi dependente tanto da concentração quanto do Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL) do tensoativo. O melhor resultado foi obtido para a concentração de 4,06.10⁻³ mM (k = 0,7719 min⁻¹) do tensoativo EO 2, o que representa 86 % de redução do TOG após 4 min de flotação. Para a série de tensoativos estudada, a eficiência de separação mostrou-se melhorada com o uso de tensoativo com menores BHL. Com respeito à etapa de redução do TOG por foto-Fenton, a maior remoção de óleo alcançada foi de 84% após 45 min de reação, utilizando 0,44 mM e 10 mM de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, respectivamente. As melhores condições experimentais encontradas para os processos integrados foram 10 min de flotação seguida de 45 min de foto-Fenton, com redução global de TOG de 99%, o que representa 5 ppm de TOG no efluente tratado. A integração dos processos flotação e foto-Fenton mostrou ser altamente eficiente na redução de TOG em águas produzidas em campos de petróleo.

PALAVRAS-CHAVE: Flotação, foto-Fenton, tensoativo, água produzida, efluente.

SYLLOS SANTOS DA SILVA

INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE FLOTAÇÃO E FOTO-FENTON PARA REDUÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS DE ÁGUA PRODUZIDA EM CAMPOS DE PETRÓLEO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovado em 01/07/13.

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho Orientador - UFRN Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Co-orientador - UFRN

Prof^a. Dr^a. Magna Angélica dos S. B. Sousa

Membro Interno - UFRN

Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira

Membro Interno - UFRN

Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

Membro Externo - UFSM

Prof. Dr. André Luís Novais Mota

Membro Externo - UFERSA

Silva, Syllos Santos – Integration of Flotation and Photo-Fenton Processes to Reduce of Oil and Grease in Produced Water in oilfield. Doctor science exam, UFRN, Post-Graduation Program in Chemical Engineering. Concentration Area: Separation Processes, Petroleum Engineering, Environmental Engineering, Natal/RN, Brazil.

Supervisor: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho.

Co-supervisor: Prof. Dr. Eduardo Lins de B. Neto.

ABSTRACT: During production of oil and gas, there is also the production of an aqueous effluent called produced water. This byproduct has in its composition salts, organic compounds, gases and heavy metals. This research aimed to evaluate the integration of processes Induced Air Flotation (IAF) and photo-Fenton for reducing the Total Oils and Greases (TOG) present in produced water. Experiments were performed with synthetic wastewater prepared from the dispersion of crude oil in saline solution. The system was stirred for 25 min at 33,000 rpm and then allowed to stand for 50 min to allow free oil separation. The initial oil concentration in synthetic wastewater was 300 ppm and 35 ppm for the flotation and the photo-Fenton steps, respectively. These values of initial oil concentration were established based on average values of primary processing units in Potiguar Basin. The processes were studied individually and then the integration was performed considering the best experimental conditions found in each individual step. The separation by flotation showed high removal rate of oil with first-order kinetic behavior. The flotation kinetics was dependent on both the concentration and the hydrophilic-lipophilic balance (HLB) of the surfactant. The best result was obtained for the concentration of $4.06.10^{-3}$ mM (k = 0.7719 min⁻¹) of surfactant EO 2. which represents 86% of reduction in TOG after 4 min. For series of surfactants evaluated, the separation efficiency was found to be improved by the use of surfactants with low HLB. Regarding the TOG reduction step by photo-Fenton, the largest oil removal reached was 84% after 45 min of reaction, using 0.44 mM and 10 mM of ferrous ions and hydrogen peroxide, respectively. The best experimental conditions encountered in the integrated process was 10 min of flotation followed by 45 min of photo-Fenton with overall TOG reduction of 99%, which represents 5 ppm of TOG in the treated effluent. The integration of processes flotation and photo-Fenton proved to be highly effective in reducing TOG of produced water in oilfields.

KEYWORDS: Flotation, photo-Fenton, surfactant, produced water, effluent.

"Se o SENHOR não edificar a casa, em vão trabalham os que a edificam; se o SENHOR não guardar a cidade, em vão vigia a sentinela. Inútil vos será levantar de madrugada, repousar tarde, comer o pão de dores, pois assim dá Ele aos seus amados o sono."

Salmo 127:1-2

AGRADECIMENTOS

Ao Grande Eu Sou, vivo e verdadeiro Deus, acima de tudo e de todos, pela força e por estar sempre ao meu lado me encorajando a vencer este grande desafio. Afinal, muitas foram às batalhas ao longo deste período de doutorado, porém em todas elas, o Senhor mostrou o Seu poder e Sua fidelidade e garantiu a vitória (Salmo 125:1).

Aos meus pais, Izabel e Itamar, por toda a luta e investimentos na minha educação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Osvaldo Chiavone, pela atenção e empenho dedicados, desde a minha iniciação científica. Em especial, pela amizade e inúmeras contribuições dadas ao longo do desenvolvimento desta tese. Mas, principalmente, por me ensinar a andar nos caminhos de Deus e tomar Jesus como referência para a minha vida.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Eduardo Lins, pela amizade, motivação e contribuição dedicadas a este trabalho.

Aos meus alunos iniciação científica e amigos que, com empenho e dedicação ímpar, vestiram a camisa deste trabalho. Grande parte do êxito desta tese é devido à contribuição destas pessoas valorosas: Arlúcio, Filipe, Ingrid, Izana, Gustavo, João Paulo Almeida, João Paulo Amorim e Raphael.

A todos os membros da banca pela atenção e colaboração na correção do documento final.

Baaa....não posso deixar de destacar o grande amigo Tchê (Edson) pela amizade, ajuda e força singulares na reta final deste trabalho.

A Maria, pela amizade e ajuda nos encaminhamentos das atividades administrativas.

Ao Prof. Romualdo que, com muito amor e entusiasmo, é um dos grandes motivadores para seguirmos na área de petróleo.

Aos técnicos do Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) e "arredores", Francisco, Paulino, Thyrone, Batista, Vavá, William e Cristiane, pela grande ajuda no andamento das atividades experimentais.

A todos os amigos do NUPEG pelo apoio e momentos de descontração. Em especial, a Patrícia, Rony, André Martins, André Ezequiel e Zaniel.

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-ANP) e Universidade Petrobrás, pelo auxílio financeiro na aquisição de materiais e concessão de bolsa de doutorado, respectivamente.

A todos os membros da comissão gestora do PRH-14 que, com muito empenho e dedicação, lutam pelo êxito e continuidade deste programa.

SUMÁRIO

LIS	STA DE FIGURAS	viii
LIS	STA DE TABELAS	xii
NC	OMENCLATURA	xiv
1.	Introdução geral	2
	1.1. Objetivo geral	4
	1.2 Objetivos específicos	4
2	Revisão bibliográfica	6
	2.1 Petróleo	6
	2.2 Água produzida	7
	2.2.1 Impacto ambiental	12
	2.3Flotação	13
	2.4 Tensoativos	14
	2.5 Foto-Fenton	16
	2.5.1 Reatores fotoquímicos	17
	2.6 Planejamento experimental fatorial	18
	2.7 Referências	24
3	Estudo da remoção de óleo de água produzida por Flotação por Ar Induzido (F	AI) usando
um	na série de tensoativos não iônicos	31
	3.1 Introdução	31
	3.2. Materiais e metodologia experimental	32
	3.2.1 Reagentes	32
	3.2.2 Aparato e procedimento analítico	33
	3.3 Resultados e discussões	36
	3.3.1 Cinética de flotação	36
	3.3.2 Influência do BHL na separação O/A	39
	3.4. Conclusões	42
	3.5. Referências	42
4	Efeito da presença de uma mistura de ânions inorgânicos na mineralização de	o fenol por
Fo	to-Fenton	48
	4.1 Introdução	48
	4.2 Materiais e metodologia	49

	4.2.1 Materiais	49
	4.2.2 Aparato e procedimento analítico	50
	4.2.3. Planejamento experimental	51
	4.3 Resultados e discussões	53
	4.3.1 Cinética de mineralização do fenol	53
	4.3.2.Planejamento fatorial fracionário	54
	4.3.3 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)	62
	4.4. Conclusões	66
	4.5 Referências	67
5.	Fotodegradação de tensoativos não iônicos etoxilados em efluentes aquosos p	or foto-
Fe	nton	73
	5.1 Introdução	73
	5.2 Materiais e Metodologia experimental	75
	5.2.1 Materiais	75
	5.2.2 Aparato e procedimento analítico	75
	5.2.3. Planejamento experimental	76
	5.3. Resultados e discussões	78
	5.3.1 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)	78
	5.3.2 Influência do número de grupos etóxi	89
	5.4 Conclusões	92
	5.5 Referências	93
6	Redução de Óleos e Graxas de águas produzidas em campos de petróleo por con	ıjugação
de	flotação e foto-Fenton	98
	6.1. Introdução	98
	6.2. Materiais e metodologia experimental	100
	6.2.1 Reagentes	100
	6.2.2 Preparação do efluente sintético e procedimento analítico	100
	6.2.3 Procedimento experimental da Flotação por Ar Induzido (FAI)	101
	6.2.4 Procedimento experimental do foto-Fenton	101
	6.3. Resultados e discussões	103
	6.3.1 Redução do TOG por Flotação	103
	6.3.2 Redução do TOG por foto-Fenton	106
	6.3.3 Redução do TOG por integração da flotação com foto-Fenton	111
	6.4. Conclusões	114

6.5 Referências	114
7. Conclusões gerais	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Ilustração de um reservatório de petróleo	06
Figura 2.2. Mecanismo na Flotação por Ar Induzido (FAI): coesão, adesão e formação da bolha na superfície da partícula	14
Figura 2.3. Ilustração de um monômero de tensoativo	14
Figura 2.4. Micelas direta e inversa.	15
Figura 2.5. Reator fotoquímico de imersão.	17
Figura 2.6. Domínios espectrais da emissão de algumas lâmpadas	18
Figura 2.7. Esboço de um teste bilateral ou bi caudal, para a média de uma população normal	20
Figura 3.1. Ilustração do aparato empregado na flotação para redução de TOG de água produzida em campos de petróleo. (1) Tanque de mistura com efluente bruto; (2) compressor; (3) coluna de flotação; (4) placa porosa	34
Figura 3.2. Eficiência de redução de TOG por flotação para diferentes tensoativos não iônicos em função da concentração: (a) EO 3, (b) EO 7, (c) EO 10, (d) EO 23: Curva 1 - na ausência de tensoativo; Curva 2 - 9,53.10 ⁻³ mM, Curva 3 - 1,91.10 ⁻² mM, Curva 4 - 2,86.10 ⁻² Mm; Curva 5 - 6,82.10 ⁻² mM, Curva 6 - 1,21.10 ⁻¹ mM	36
Figure 3.3. Cinética de redução de TOG por flotação para diferentes tensoativos não iônicos em função da concentração: (a) EO 3, (b) EO 7, (c) EO 10, (d) EO 23: Curva 1 - na ausência de tensoativo; Curva 2 - 9,53.10 ⁻³ mM, Curva 3 - 1,91.10 ⁻² mM, Curva 4 - 2,86.10 ⁻² Mm; Curva 5 - 6,82.10 ⁻² mM, Curva 6 - 1,21.10 ⁻¹ mM.	38
Figura 3.4. Influência do BHL e da concentração de tensoativo sobre a constante cinética de redução de TOG	40
Figure 3.5. Tensão interfacial O/A e constante cinética de remoção de óleo em função da concentração de EO 3	41
Figura 4.1. Reator fotoquímico tubular parabólico. (Adaptado de Mota, 2010)	50

Figura 4.2. Eficiência de mineralização: (01) efluente sem sal; (02) efluente com 100 ppm de cada sal; (03) efluente com 500 ppm de cada sal	53
Figura 4.3. Eficiênica de mineralização do fenol em termos dos valores codificados do planejamento fatorial fracionário para as variáveis x ₁ , x ₂ , x ₃ , x ₄ e x ₅ : curva 0 (sem sal), curva 1 (-1,-1,-1,+1), curva 2 (+1,-1,-1,-1), curva 3 (-1,+1,-1,-1,-1), curva 5 (-1,-1,+1,-1,-1), curva 9 (-1,-1,-1,+1,-1) - concentração total de sais igual a	55
Figura 4.4. Eficiênica de mineralização do fenol em termos dos valores codificados do planejamento fracionário para as variáveis x_1 , x_2 , x_3 , x_4 e x_5 : curva 0 (sem sal), curva 4 (+1,+1,-1,-1,+1), curva 6 (+1,-1,+1,-1,+1), curva 7 (-1,+1,+1,-1,+1), curva 8 (+1,+1,+1,-1,-1), curva 10 (+1,-1,-1,+1,+1), curva 11 (-1,+1,-1,+1,+1), curva 12 (+1,+1,-1,+1,-1), curva 13 (-1,-1,+1,+1,+1), curva 14 (+1,-1,+1,+1,-1) e curva 15 (-1,+1,+1,+1,-1) - concentração total de sais igual a 1370	
ppm	56
Figura 4.5. Comparativo entre valores observados e preditos para a mineralização do fenol aplicando o planejamento fatorial fracionário	58
Figura 4.6. Gráfico de Pareto para a mineralização do fenol por foto-Fenton como função das concentrações de cloreto de sódio (x_1) , sulfato de sódio (x_2) , carbonato de sódio (x_3) , monofosfato de sódio (x_4) e nitrato de sódio (x_5)	59
Figura 4.7. Curvas de contorno da mineralização do fenol em função dos valores codificados das variáveis: sulfato (x ₂) <i>versus</i> cloreto (x ₁) (Fig. 4.7a), carbonato (x ₃) <i>versus</i> cloreto (x ₁) (Fig. 4.7b), carbonato (x ₃) <i>versus</i> sulfato (x ₂) (Fig. 4.7c), fosfato (x ₄) <i>versus</i> cloreto (x ₁) (Fig. 4.7d), fosfato (x ₄) <i>versus</i> sulfato (x ₂) (Fig. 4.7e), fosfato (x ₄) <i>versus</i> carbonato (x ₃) (Fig. 4.7f), nitrato (x ₅) <i>versus</i> cloreo (x ₁) (Fig. 4.7g), nitrato (x ₅) <i>versus</i> sulfate (x ₂) (Fig. 4.7h), nitrato (x ₅) <i>versus</i> carbonato (x ₃) (Fig. 4.7i), nitrato (x ₅) <i>versus</i> fosfato (x ₄) (Fig. 4.7j)	60
Figura 4.8. Comparativo entre valores observados e preditos para a mineralização do fenol aplicando o DCCR	64
Figura 4.9. Gráfico de Pareto para a mineralização do fenol por foto-Fenton como função das concentrações de cloreto de sódio (x ₁) e sulfato de sódio (x ₂)	64

Figura 4.10. Curvas de contorno da mineralização do fenol em função dos valores codificados das variáveis: cloreto de sódio (x_1) e sulfato de sódio (x_2)	66
Figura 5.1. Esquema do aparato experimental: (1) reator fotoquímico; (2) bomba peristáltica; (3) banho termostático	76
Figura 5.2. Comparativo entre valores observados e preditos para a mineralização dos tensoativos: (a) EO 7, (b) EO 10, (c) EO 23	80
Figura 5.3. Gráfico de Pareto para a mineralização dos tensoativos em função das concentrações de íons ferrosos (x ₁) e peróxido de hidrogênio (x ₂): (a) E7; (b) E10; (c) E23	81
Figura 5.4. Influência da concentração de peróxido de hidrogênio na mineralização de tensoativos (100 mg C.L ⁻¹) for [Fe II] = 0,27 mM: (a) EO 7; (b) EO 10; (c) EO 23	83
Figura 5.5. Influência da concentração de íons ferrosos na mineralização de tensoativos (100 mg C.L ⁻¹) for [Fe II] = 27 mM: (a) EO 7; (b) EO 10; (c) EO 23.	85
Figura 5.6. Superfície de resposta da eficiência de mineralização em função das concentrações de íons ferrosos (x ₁) e peróxido de hidrogênio (x ₂) para os tensoativos: (a) EO 7; (b) EO 10; (c) EO 23	88
Figura 5.7. Influência do número de grupos etóxi na cinética de mineralização	90
Figura 5.8. Micrografia óptica de soluções de EO 7 (ampliação de 500x): condições experimentais: 100 mg C.L^{-1} ; [Fe(II)] $_0 = 0.03 \text{ mM}$; [H $_2$ O $_2$] = 27 mM. (a) 0 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) 20 min; (e) 30 min; (f) 45 min	90
Figura 5.9. Cinética de mineralização nas condições otimizadas encontradas pela MSR: EO 7: 0,30 mM Fe(II) e 44 mM (H ₂ O ₂); EO 10: 0,09 mM Fe(II) e 31 mM (H ₂ O ₂); e EO 23: 0,09 mM Fe(II) e 37 mM (H ₂ O ₂)	92
Figura 6.1. Ilustração do processo integrado de flotação e foto-Fenton em Reator lâmpada anular de fluxo ascendente para redução de TOG da água produzida em campos de petróleo. (1) Tanque de mistura com efluente bruto; (2) compressor; (3) coluna de flotação; (4) placa porosa; (5) reator fotoquímico com lâmpada no poço interno; (6) agitador magnético; (7) bomba dosadora de peróxido de hidrogênio; (8)	
banho termostático; (9) efluente tratado; (A) Amostragem antes da flotação; (B) Amostragem após flotação; (C) Amostragem após foto-Fenton	102

Figura 6.2. Eficiência de remoção de TOG por FAI para diferentes concentrações	
de EO 2: curva 1 - ausência de tensoativo; curva 2 - 4,06.10 ⁻³ mM; curva 3 -	
$9,43.10^{-3}$ mM; curva $4 - 2,86.10^{-2}$ mM; curva $5 - 6,82.10^{-2}$ mM; curva $6 - 1,21.10^{-1}$	
mM	104
Figura 6.3. Cinética de remoção de TOG por FAI para diferentes concentrações de	
EO 2: curva 1 - ausência de tensoativo; curva 2 - 4,06.10 ⁻³ mM; curva 3 - 9,43.10 ⁻³	
mM; curva 4 - 2,86.10 ⁻² mM; curva 5 - 6,82.10 ⁻² mM; curva 6 - 1,21.10 ⁻¹	
mM	105
Figura 6.4. Constante cinética de remoção de TOG em 4 min de flotação e tensão	
interfacial (O/A) em função da concentração de EO 2 na fase óleo	106
Figura 6.5. Cinética de remoção de TOG por foto-Fenton de acordo com o	
planejamento experimental realizado: curva 1 - 0,10 mM [Fe(II)] e 44 mM [H ₂ O ₂];	
curva 2 - 0,10 mM [Fe(II)] e 10 mM [H ₂ O ₂]; curva 3 - 0,44 mM [Fe(II)] e 10 mM	
$[H_2O_2];$ curva 4 - 0,44 mM $[Fe(II)]$ e 44 mM $[H_2O_2];$ curve 5, 6 e 7 - 0,27 mM	
[Fe(II)] e 27 mM [H ₂ O ₂]	107
Figura 6.6. Gráfico de Pareto para redução de TOG por foto-Fenton como função	
de concentrações de íons ferrosos (x_1) e peróxido de hidrogênio (x_2)	109
Figura 6.7. Curva de contorno da redução de TOG por foto-Fenton como função de	
concentrações de íons ferrosos (x ₁) e peróxido de hidrogênio (x ₂)	110
Figura 6.8. Efeito da concentração de oxigênio dissolvido (OD) no efluente na	
redução de TOG durante a etapa foto-Fenton	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Faixa de diversos parâmetros físico-químicos de águas produzidas	
em campos de gás	08
Tabela 2.2. Faixa de parâmetros físico-químicos de águas produzidas em campos de óleo	09
Tabela 2.3. Descrição dos efeitos confundidos em função da resolução do planejamento	23
Tabela 3.1. Propriedades físico-químicas do petróleo bruto	33
Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas dos tensoativos não iônicos estudados	33
Tabela 3.3. Concentração de sais utilizada na água produzida sintética	35
Tabela 4.1. Planejamento fatorial fracionário 2 ⁵⁻¹ para mineralização do fenol	52
Tabela 4.2. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para mineralização do fenol	52
Tabela 4.3. Matriz do planejamento fatorial fracionário utilizado no estudo do efeito de íons inorgânicos na mineralização de fenol em 90 min de reação	57
Tabela 4.4. Análise de variância (ANOVA) para mineralização do fenol	62
Tabela 4.5. Valores codificados para o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para mineralização do fenol em 60 min de reação	63
Tabela 5.1. Propriedades físico-químicas dos álcoois laurílico etoxilados estudados	75
Tabela 5.2. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para a mineralização dos tensoativos.	77
Tabela 5.3. Valores codificados do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) aplicado a mineralização dos tensoativos em 45 min de reação em	
função da concentração dos reagentes de Fenton	79
Tabela 5.4. Análise de variância (ANOVA) para a mineralização dos tensoativos	87

Tabela	5.5.	Condições	otimizadas	para	a	mineralização	dos	
tensoativo	os			•••••				91
Tabela 6.	1. Propi	riedades do ter	nsoativo não iĉ	ònico uti	lizado	o na etapa de flota	ıção.	100
Tabela 6.	2. Plan	ejamento expe	erimental fator	rial aplic	ada à	redução de TO	G por	
foto-Fent	on							103
Tabela 6.	3. Valo	ores observado	os e preditos d	e reduçã	io de	TOG por foto-F	enton	
após 45	min en	n função das	concentrações	dos rea	agent	es de Fenton (va	alores	
codificad	os)	•••••						108
Tabela 6.	4. Anál	ise de variânc	ia (ANOVA)	da reduç	ão de	TOG por foto-F	enton	
em 45 mi	n de rea	ıção	•••••		•••••		•••••	110
Tabela 6.	5. Efici	iência dos pro	ocessos integra	idos de	flotaç	ão e foto-Fenton	para	
redução d	le óleo -	$TOG_0 = 300$	ppm		•••••			112

NOMENCLATURA

BHL = Balanço Hidrofílico-Lipofílico

BTEX = Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno

CONAMA = Conselho Nacional de Meio Ambiente

COD = Carbono Orgânico Dissolvido

COT = Carbono Orgânico Total

DBO = Demanda Bioquímica de Oxigênio

DCCR = Delineamento Composto Central Rotacional

DQO = Demanda Química de Oxigênio

ETAP = Estação de Tratamento de Água Produzida

ETE = Estação de Tratamento de Efluentes

FAI = Flotação por Ar Induzido

HPA = Hidrocarbonetos poliaromáticos

NFD = Naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno

OD = oxigênio dissolvido

POA = Processos de Oxidação Avançada

RAO = Razão água-óleo

SST = Sólidos Suspensos Totais

SDT = Sólidos Dissolvidos Totais

TOG = Teor de óleos e graxas

UO-RN/CE = Unidade Operacional do Rio Grande do Norte-Ceará

USEPA = United States Environmental Protection Agency

Capítulo 01

Introdução geral

1. Introdução geral

O processamento primário de petróleo compreende a primeira etapa, ainda na fase de produção, pela qual o petróleo é submetido após sair do reservatório e alcançar a superfície. Este processamento tem como principais objetivo promover a separação e o tratamento das fases oleosa, gasosa e aquosa. A corrente aquosa proveniente desta etapa do processo é denominada água produzida de petróleo e seu tratamento visa remover o óleo presente para descarte e/ou reinjeção, respeitando as regulamentações ambientais e os limites de sólidos em suspensão para evitar o fenômeno de filtração profunda.

Este efluente apresenta em sua composição diversos sais, compostos orgânicos, gases e metais pesados. Um agravante no tratamento da água produzida é o grande volume gerado ao longo da vida produtiva do poço. O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através de resolução 393/07, regula o descarte das águas produzidas e estabelece como parâmetro de controle o Teor de Óleos e Graxas (TOG) no efluente. De acordo com esta resolução, o TOG máximo deverá obedecer a concentração media aritmética simples mensal de TOG de até 29 mg.L⁻¹, com valor máximo diário de 42 mg.L⁻¹.

A literatura apresenta diversos métodos para separação óleo/água (O/A) em efluentes oleosos, dentre eles estão a filtração, adsorção, flotação, sedimentação, processos de oxidação avançada (POA), tratamento biológico, entre outros. Todavia, a presença e a concentração de sais, a faixa de TOG e a distribuição do diâmetro de gotas de óleo são fatores limitantes para as eficiências destas técnicas de tratamento. Na literatura, são escassos os trabalhos que apresentem a integração de processos visando aumentar a eficiência global no tratamento de efluentes.

Dentre os métodos apresentados anteriormente, a flotação tem sido amplamente empregada em virtude das elevadas taxas de separação, em curtos tempos de residência, e baixo custo operacional. Estas são características fundamentais na separação O/A aplicada ao tratamento água produzida considerando as elevadas vazões deste efluente. Na Unidade de Tratamento e Processamento de Fluido (UTPF), localizada no Estado do Rio Grande do Norte (Brasil), por exemplo, a vazão deste efluente alcança 100.000 m³.dia⁻¹.

Tradicionalmente, a flotação é auxiliada pelo uso de coagulantes metálicos ou polímeros. São raros os trabalhos com o emprego de tensoativos no tratamento de água produzida. Nesta pesquisa, foi avaliado o desempenho de uma série de tensoativos não iônicos na separação O/A por flotação, buscando compreender como a concentração e o Balanço

Hidrofílico-Lipofílico (BHL) interferem neste processo. Todavia, esta operação unitária apresenta baixa eficiência para a remoção de gotas de óleo de pequeno diâmetro. Assim, o foto-Fenton foi proposto como método complementar para redução do TOG residual da primeira etapa.

O foto-Fenton compõe os POA e apresenta a vantagem de promover a mineralização da carga orgânica, ao invés de transferência de fase comumente encontrada nos processos físico-químicos. A literatura apresenta resultados que evidenciam o elevado desempenho desta técnica na degradação de diversos compostos orgânicos. No entanto, pesquisadores estudaram o efeito de ânions inorgânicos, individualmente, e verificaram que estes podem atuar como inibidores no processo de fotodegradação. Considerando que a água produzida contém uma mistura de sais, o efeito de mistura multicomponente torna-se uma variável que merece atenção e seu efeito sobre o foto-Fenton não tem sido devidamente explorado.

Neste contexto, esta pesquisa propôs avaliar a integração dos processos de flotação e foto-Fenton para redução do TOG nas águas produzidas em campos de petróleo. A integração destes processos teve como intuito recuperar óleo disperso na fase aquosa, por flotação, e mineralizar a carga orgânica remanescente desta primeira etapa via foto-Fenton. Neste estudo, a flotação foi realizada em coluna, sendo a aeração realizada por ar induzido. A etapa fotoquímica foi realizada em reatores lâmpada dos tipos anular e tubular.

Para melhor compreensão do leitor, os resultados obtidos nesta tese estão divididos em 07 capítulos que tratam, de forma independente, cada um dos estudos realizados. Desta forma, os capítulos que tratam dos estudos experimentais apresentam uma breve introdução, a metodologia utilizada, apresentação e discussão dos resultados, as conclusões e, por fim, as referências utilizadas.

O capítulo 02 apresenta a revisão bibliográfica. Inicialmente, são abordados os conceitos que permeiam os potenciais impactos causados ao meio ambiente pelas águas produzidas em campos de petróleo. Em seguida, são apresentados os aspectos teóricos dos processos de tratamento e a fundamentação sobre os planejamentos experimentais utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

No capítulo 03, é apresentado o estudo da separação de emulsões Óleo-Água (O/A) através da Flotação por Ar Induzido (FAI), empregando uma série de tensoativos não iônicos como auxiliares. Neste estudo, buscou-se relacionar a concentração e o Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL) dos tensoativos empregados com a cinética de redução do TOG no efluente.

A literatura apresenta alguns trabalhos mostrando que a presença de ânions inorgânicos pode influenciar negativamente a mineralização de compostos orgânicos por foto-

Fenton. No capítulo 04, é apresentado o estudo do efeito inibidor dos principais ânions inorgânicos frequentemente encontrados nas águas produzidas sobre o foto-Fenton.

Durante etapa de flotação, parte da quantidade de tensoativo adicionada à emulsão pode continuar na fase aquosa. Assim, ensaios de fotodegradação dos tensoativos foram realizados para verificar se os auxiliares propostos para a etapa de flotação seriam mineralizados na etapa foto-Fenton. O capítulo 05 apresenta os planejamentos experimentais realizados para avaliar as concentrações dos reagentes de Fenton que conduzissem à máxima mineralização dos tensoativos por foto-Fenton.

O capítulo 06 apresenta o estudo da redução do TOG por processo foto-Fenton. Neste capítulo, a concentração dos reagentes de Fenton foi avaliada através de planejamento experimental a fim de determinar a concentração que conduzisse a maior eficiência de mineralização. Ainda neste mesmo capítulo, a partir das condições experimentais otimizadas das etapas de flotação e foto-Fenton, foi realizado o estudo da integração destes processos.

Por fim, o capítulo 07 apresenta as principais conclusões do trabalho onde estão relacionadas às conclusões de cada estudo com o objetivo geral desta pesquisa.

1.1.Objetivo geral

Avaliar a eficiência na redução de óleos e graxas presente nas águas de produção de petróleo a partir da integração dos processos de Flotação por Ar Induzido (FAI) e foto-Fenton.

1.2 Objetivos específicos

- ✓ Relacionar a concentração e o Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL) de uma série de tensoativos não iônicos (álcoois laurílicos etoxilados) com a cinética de redução do TOG da água produzida por Flotação por Ar Induzido (FAI);
- ✓ Determinar os efeitos de ânions inorgânicos (monofosfato, cloreto, nitrato, carbonato e sulfato) sobre a fotodegradação de orgânicos da água produzida;
- ✓ Verificar o desempenho do processo foto-Fenton na mineralização dos tensoativos empregados na etapa de flotação;
- ✓ Avaliar a eficiência de mineralização do óleo presente na água produzida através do processo foto-Fenton;
- ✓ Avaliar a integração dos FAI e foto-Fenton para a redução do TOG em águas produzidas em campos de petróleo.

Capítulo 02

Revisão bibliográfica

2 Revisão bibliográfica

2.1 Petróleo

Com registros de utilização que datam desde a antiga Babilônia, o petróleo pode se apresentar nos estados sólido, líquido ou gasoso dependendo das condições de temperatura e pressão do reservatório. A fração líquida é denominada de óleo e a fração que permanece na forma de gás sob as condições de superfície é chamada de gás natural.

As formações subterrâneas onde são acumulados óleo, gás e água são denominadas de reservatórios e estes são classificados em reservatórios de óleo, gás e água em função da proporção de explotação destes fluidos. Num modelo clássico de reservatório, é possível encontrar simultaneamente 03 camadas de fluidos distribuídos em função da diferença de suas massas específicas (Figura 2.1).

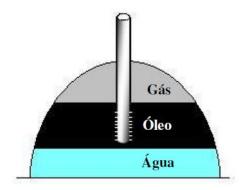


Figura 2.1. Ilustração de um reservatório de petróleo.

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos, com predominância de hidrocarbonetos. As propriedades físico-químicas do óleo variam de reservatório para reservatório, visto que estas dependem, essencialmente, da composição dos hidrocarbonetos, tipos e teores de impurezas. Os principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados e aromáticos, as resinas e os asfaltenos (Lake, 2006).

2.2 Água produzida

Ao longo da toda cadeia produtiva do petróleo, diversos efluentes são gerados com potencial poluidor ao meio ambiente (Pivel *et al.*, 2009; Ayotamuno *et al.*, 2007; Yana *et al.*, 2010). Na fase de explotação, em particular, o óleo produzido está misturado, em alguns casos, com água e, em virtude da maturação das jazidas, a proporção água/óleo cresce com o tempo, chegando a alcançar 95% da produção de um poço (Boesch & Rabalais, 1987). A fração aquosa que é retirada do poço juntamente com o óleo é denominada de água de produção de petróleo ou água produzida.

O volume total gerado de água produzida é oriundo da contribuição das seguintes parcelas: da água conata, que representa a fração de água aprisionada nos poros da rocha durante a sua formação – esta água está sem contato com a atmosfera por um longo período geológico (Collins, 1975); água de formação, a parcela de água que está presente na rocha imediatamente antes da perfuração; dos aquíferos provenientes das formações adjacentes ou ligada diretamente as rochas portadoras de hidrocarbonetos; e por fim, da água e/ou vapor injetados nos poços como mecanismo de recuperação.

O volume de água produzida gerado varia em função da tecnologia empregada na extração, das características do reservatório e da taxa de produção de hidrocarboneto (Campos *et al.*, 2002), sendo a qualidade relacionada, principalmente, à estrutura geológica e aos métodos de recuperação empregados (Lu *et al.*, 2006). Em geral, as características destas águas residuárias é o resultado dos efeitos combinados da composição da água conata, da água que migra através da formação durante a diagênese¹ e das reações que ocorrem entre a água aprisionada no poro e a matriz sólida da formação (Johnson *et al.*, 2008). Desta forma, há uma grande variação da composição das águas produzidas em virtude das formações, especialmente em se tratando de diferentes campos (Johnson *et al.*, 2008).

A composição da água produzida apresenta uma variação tanto qualitativa quanto quantitativa. As características deste efluente podem sofrer influência dos fluidos empregados na completação do poço e estimulação da produção e dos aditivos químicos utilizados como inibidores de corrosão e de incrustação (Johnson *et al.*, 2008). Este efluente contém, geralmente, alta salinidade, óleo, diversos compostos orgânicos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno (NFD), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), fenóis, gases e metais pesados (Neff, 2002).

¹Conjunto de fenómenos físicos e químicos que transformam os sedimentos móveis em rochas sedimentares compactas.

As Tabelas 2.1 e 2.2 apresentam exemplos de composição das águas produzidas para campos de gás e óleo, respectivamente.

Tabela 2.1. Faixa de diversos parâmetros físico-químicos de águas produzidas em campos de gás.

D	Faixa de concentração	D	Faixa de
Parâmetro	$(mg.L^{-1})$	Parâmetro	concentração (mg.L ⁻¹)
Alumíniob	< 0,50 - 83	Alcalinidade ^b	0 - 285
Bário ^b	9,65 - 1040	Brometo ^a	22
Cálcio ^a	30	Brometo ^b	150 - 1.149
Cálcio ^b	9.400 - 51.300	Cloreto ^b	81.500 - 160.448
Cobre ^b	0,02-5,0	Sulfato ^a	13
Ferro ^b	39 - 680	Sulfato ^b	< 1,0 - 47
Potássio ^a	44	Bicarbonato ^a	3.120
Potássio ^b	149 - 3.870	Benzeno ^a	15,8
Cádmio ^b	<0.02-1.21	Tolueno ^a	36,7
Lítio ^b	18,6 - 235	Etilbenzeno ^a	1,4
Magnésio ^a	6,4	p-xileno e m-xileno ^a	6,4
Magnésio ^b	1.300 - 3.900	o-xileno ^a	3,4
Sódio ^a	4.100	Tensoativo ^b	0,08 - 1.200
Sódio ^b	37.500 - 120.000	COT^a	1.000
Zinco ^b	< 0.02 - 5.0	SST^b	8 - 5.484
Chumbo ^b	< 0,2 - 10,2	$\mathbf{SDT}^{\mathrm{a}}$	11.792
pН ^b	3,1 – 6,47	SDT^b	139.000 – 360.000

Fonte: aRanck et al., 2005; bUSEPA, 2000.

SDT - Sólidos Dissolvidos Totais. SST - Sólidos Suspensos Totais. COT – Carbono Orgânico Total.

Tabela 2.2. Faixa de parâmetros físico-químicos de águas produzidas em campos de óleo.

	Faixa de concentração	_	Faixa de concentração (mg.L ⁻¹)	
Parâmetro	$(mg.L^{-1})$	Parâmetro		
Alumíniob	0,156 – 1,730	Lítio ^d	0,86	
Alumínio ^c	310 - 410	Magnésio ^a	126,6	
Alumínio d	0,025	Magnésio ^b	87 - 1.820	
Bário ^a	114,1	Magnésio ^c	8 - 6.000	
Bário ^b	0,04 - 670	Magnésio d	85,2	
Bário ^c	1,3 - 650	Sódio ^a	12.085	
Bário ^d	58	$S\'odio^b$	6 - 26.700	
Cálcio ^a	719	Sódio ^c	132 - 97.000	
Cálcio ^b	10 - 6.750	Sódio ^d	2.910	
Cálcio ^c	13- 25.800	Sódio ^e	8.800 - 9.600	
Cálcio d	1.220	Estrônico ^a	177,7	
Cobre ^b	0,015 - 0,264	Estrônico c	0,02	
Cobre ^c	<0,002 - 1,5	Estrônico d	0,102	
Cobre d	< 0,010	Zinco ^b	0,014 - 0,130	
Cobre e	0,001 - 0,001	Zinco ^c	0,01 - 35	
Ferro ^a	15	Zinco ^e	0,027 - 0,028	
Ferro ^b	3,97 - 140	Cromo ^c	0,02 - 1,1	
Ferro ^c	<0,1 - 100	Cromo ^d	< 0,01	
Ferro d	10,3	Chumbo ^b	0,0139 - 0,910	
Ferro ^e	4.310 - 4.770	Chumbo ^d	0,0012	
Ferro ^h	9,5-9,8	Chumbo ^e	0,003	
Potássio ^a	158,9	Cádmio ^b	0,0003 - 0,150	
Potássio ^c	24 - 4.300	Cádmio ^d	< 0,00002	
Potássio d	45,8	Fósforo ^d	0,05	
Potássio ^e	3100 - 4.900	Fósforo ^h	0,19 - 0,22	
Lítio ^b	0,273 - 3,660	Níquel ^d	< 0,020	
Lítio ^c	3 – 50			

Continuação da Tabela 2.2.

	Faixa de concentração		Faixa de concentração	
Parâmetro	$(mg.L^{-1})$	Parâmetro	$(mg.L^{-1})$	
Bicarbonato ^a	806,5	Etilbenzeno ^e	0,136 - 0,158	
Bicarbonato c	77 - 3.990	Xileno ^b	0,200 - 2,117	
Bicarbonato i	3.120	p- e m-xileno ^e	0,194 - 0,242	
Cloreto ^a	10.305	o-xileno ^e	0,089 - 0,103	
Cloreto ^b	6.350 - 63.700	o-xileno ^g	0,135	
Cloreto ^c	80 - 200.000	BTX^{c}	0,39 - 35	
Cloreto ^f	2.743,0	Fenóis ^b	0,028 - 0,875	
Cloretoi	4.400	Fenóis ^c	0,009 - 23	
Nitratof	12,6	Fenóis ^g	4,3	
Sulfato ^b	1,0 - 584	Naftaleno ^e	0,0099 - 0,0107	
Sulfato ^c	2 - 1.650	Naftalenos ^g	0,106	
$Sulfato^h$	36 - 38	Acenaftenoe	0,0016 - 0,0024	
Brometo ^b	57 - 538	Fenantreno ^e	0,0022 - 0,0024	
TOG^a	10 -20	Pireno ^e	0,0009 - 0,001	
TOG^b	2 - 565	Criseno ^e	0,0059 - 0,0099	
TOG^b	2,74 - 78	THP^h	24 - 28	
TOG^f	67,8	Antraceno ^e	0,0008 - 0,0017	
COT^{c}	0 - 1500	Fluoranteno ^e	0,0027 - 0,0062	
COT^g	386	Alcalinidade ^b	5,8 - 251	
COT^h	82 - 89	OD^f	3,2	
COT^{i}	1.000	SST^a	30 - 100	
Benzeno ^b	0,079 -3,236	SST^b	20 - 614	
Benzeno ^e	1,291 – 1,511	SDT^b	14.210 - 135.506	
Tolueno b	0,540 - 3,214	Tensoativo ^b	0,1-2,5	
Tolueno ^e	1,167 – 1,357	Condutividade (µS/cm) ^f	3702	
Tolueno ^g	0,990	Turbidez (NTU) ^f	204,0	
Etilbenzeno ^b	0,055 - 0,174	Temperatura(°C) ^a	53	

Parâmetro	Faixa de concentração (mg.L ⁻¹)	Parâmetro	Faixa de concentração (mg.L ⁻¹)
pH ^a	6,5	pH ^f	7,4
pH^b	5,2 – 7,4	pH^h	6,4-6,7
pH^c	4,3 - 10		

Fonte: ^aYou & Wang, 2011; ^bUSEPA, 2000; ^cAhmadun *et al.*, 2009; ^dYeung *et al.*, 2011; ^eDórea *et al.*, 2007; ^fCarvalho, 2011; ^gCampos *et al.*, 2002; ^hDong *et al.*, 2011. ⁱAltare *et al.*, 2007.

BTX – Bezeno, tolueno e xileno. OD – Oxigênio dissolvido. SDT - Sólidos Dissolvidos Totais. SST - Sólidos Suspensos Totais. THP – Total de Hidrocarbonetos de Petróleo. COT – Carbono Orgânico Total. TOG – Teor de Óleos e Graxas

A remoção do óleo é um das etapas mais importantes no tratamento deste resíduo da indústria do petróleo. O óleo presente na água produzida encontra-se em quatro formas distintas, sendo esta classificação em função do diâmetro da gota: livre, disperso, emulsionado e dissolvido (Cheryan & Rajagopalan, 1998; Veil *et al.*, 2004). A distribuição de óleo nestas fases é função da composição do óleo, pH, salinidade, Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), temperatura, razão água/óleo (RAO) e do tipo e quantidade de produtos no campo de petróleo (Ahmadun *et al.*, 2009).

Levando em consideração que o petróleo é composto por inúmeros hidrocarbonetos, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno (NFD), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e fenóis, é possível encontrar estes compostos também presentes nas águas de produção. No entanto, a distribuição destes orgânicos dissolvidos e dispersos na fase aquosa é função das solubilidades destes em água. De modo geral, os hidrocarbonetos, HPA e alguns alquilfenóis apresentam baixa solubilidade em água e, portanto, constituem o óleo disperso na água produzida. Por outro lado, os fenóis e os compostos do grupo BTEX representam a fase dissolvida do óleo em água, em virtude da elevada solubilidade destes orgânicos em água (Ekins *et al.*, 2007).

Variações na concentração dos compostos na água produzida são pequenas no decorrer do tempo. Entretanto, nos casos onde há injeção de água e/ou vapor como mecanismos de recuperação, estes podem alcançar o poço produtor e assim conduzir à diluição do efluente gerado.

2.2.1 Impacto ambiental

A concentração dos contaminantes na água produzida depende da região, da profundidade da zona produtora e da idade do poço (USEPA, 2000). Os principais efeitos do descarte de águas produzidas sobre o meio ambiente são: aumento da salinidade; presença de óleo acarretando, aumento da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e da toxicidade aguda e crônica; e dependendo da origem e formação geológica pode ocorrer a presença de radionuclídeo (Ahmadun *et. al.*, 2009). Um dos parâmetros que causa grande preocupação com este efluente é a elevada concentração de NaCl, tornando difícil os processos de tratamento, em especial, o biológico (Campos *et al.*, 2002).

Um fator que pode ajudar a atenuar os efeitos ambientais de condições anóxicas, temperatura e salinidade e potenciais efeitos tóxicos de metais e/ou de outras substâncias químicas, é a diluição que ocorre comumente na descarga (Yeung *et al.*, 2011). Embora acredita-se que a toxicidade aguda possa ser reduzida pela remoção de hidrocarbonetos e diluição, estudos recentes mostram a preocupação com os efeitos crônicos destas descargas e bioacumulação de contaminantes.

Yeung et al. (2011), com o intuito de identificar possíveis evidências dos efeitos da descarga de água produzida sobre uma comunidade bacteriana, analisou as concentrações de metais nos sedimentos de campo próximo (<500 m do ponto de descarga) de uma plataforma offshore e caracterizou a estrutura da comunidade bacteriana presente na água do mar e os sedimentos ao seu redor. Os resultados sugerem que a água produzida não teve efeito detectável sobre as populações microbianas no entorno da plaforma, visto que os perfis da comunidade bacteriana, em amostras da água do mar ao redor da plataforma (dentro de 250 m), foram muito semelhantes. Por outro lado, as análises do sedimento mostraram alteração dos perfis bacterianos de amostras coletadas a 250 m e em outros pontos mais afastados da plataforma, sugerindo que a água produzida pode exercer algum efeito detectável sobre as populações bacterianas em sedimento adjacente à descarga. Resultados semelhantes foram encontrados para a presença de metais nos sedimentos. Vale destacar que, as análises microbiológicas e de metais indicam que a influência da água produzida se limita a região adjacente da plataforma e ao nível do sedimento.

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (USEPA) estabelece como média mensal 29 ppm de TOG, sendo limite diário de 42 ppm; o limite na Austrália é de 30 ppm como valor médio diário, podendo alcançar pico de 50 ppm (Cobby, 2002). Nos países do mediterrâneo, a média mensal é de 40 ppm, podendo alcançar pico de 100 ppm (Barcelona Convention and Protocols, 1994). No Brasil, o CONAMA através da resolução 393/07, estabelece 29 ppm como valor máximo mensal, podendo alcançar valores máximos diários de 42 ppm.

2.3Flotação

A flotação é um dos processos de separação extensivamente empregado para recuperação do óleo presente nas fases dispersa e emulsionada de efluentes oleosos (Bensadok *et al.*, 2007; Lima et al., 2008; Xiao Bing *et al.*, 2007). Neste método, partículas hidrofóbicas são seletivamente adsorvidas na superfície da bolha de gás, normalmente ar, e arrastadas até a superfície onde são concentradas e assim removidas juntamente com a espuma (Nguyen & Schulze, 2004). Esta operação unitária apresenta simplicidade, alta eficiência na remoção de contaminantes, capacidade para médias e altas vazões, baixo custo operacional e tempo de residência curto, o que implica em menores espaços e economia na construção (Rubio *et al.*, 2002).

A probabilidade de uma partícula alcançar a superfície depende do sucesso de três etapas: colisão (P_C) , adesão (P_A) e transporte (P_T) (Yoon, 2000) (Equação 2.1):

$$P_F = P_C * P_A * P_T (2.1)$$

O termo de probabilidade de colisão refere-se a colisão entre a partícula e a bolha de ar. A probabilidade desta etapa é proporcional a razão entre os diâmetros da partícula (D_p) e da bolha de ar (D_b) (Equação 2.2).

$$P_C \propto \left(\frac{D_P}{D_b}\right)^2 \tag{2.2}$$

Após a colisão bolha-partícula, deverá ocorrer a formação de um agregado. Os agentes tensoativos atuam na redução do ângulo de contato formado durante a colisão através do decréscimo da tensão interfacial (Rubio *et al.*, 2002), favorecendo, desta forma, a flotação (Figura 2.2).

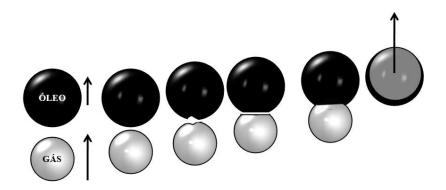


Figura 2.2. Mecanismo na Flotação por Ar Induzido (FAI): coesão, adesão e formação da bolha na superfície da partícula.

2.4 Tensoativos

Tensoativos ou surfatantes são moléculas anfifílicas cuja estrutura química apresenta uma região polar (hidrofílica) ligada a uma região apolar (hidrofóbica) (Figura 2.3). Estas substâncias tem tendência a adsorverem-se nas superfícies e interfaces e são amplamente aplicadas em detergentes domésticos, produtos de higiene pessoal, tintas, polímeros, formulações de pesticidas, farmacêutico, mineração, recuperação de óleo, celulose e papel, curtume e indústrias têxteis.

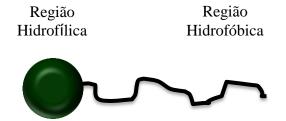


Figura 2.3. Ilustração de um monômero de tensoativo.

Os tensoativos são classificados tanto de acordo com a região hidrofílica quanto com a região hidrofóbica. Quanto à região apolar, os grupos hidrofóbicos mais utilizados são: álcoois alifáticos, alquilfenóis, olefinas e parafinas (Daltin, 2011). No tocante à região polar, são subdivididos em virtude do comportamento dos monômeros no meio aquoso em: catiônicos, aniônicos, não iônicos, zwitteriônicos e anfóteros (Holmberg *et al.*, 2007).

Os tensoativos não iônicos representam o grupo mais tolerante a águas duras, possui boa solubilidade em água, produz pouca espuma e representa cerca de 40% do consumo de tensoativo em todo o mundo (Schmit, 2001). Os surfatantes não iônicos, em soluções aquosas, não formam íons e possuem sua hidrofilia ocasionada pela presença de grupos polares do tipo etóxi, éter, álcool, carbonila e amina. A fórmula geral dos Álcoois Alifáticos Etoxilados (AAE) é representada pela Equação 2.3, onde x e n são os números de carbono e de grupos etóxi, respectivamente.

$$C_x H_{2x+1} (OCH_2 CH_2)_n OH \tag{2.3}$$

Em soluções diluídas, os tensoativos estão presentes na forma de monômeros e, a partir de uma dada concentração, formam agregados denominados de micelas. A concentração na qual as micelas começam a ser formadas é denominada Concentração Micelar Crítica (CMC). As micelas podem ser formadas com a cadeia apolar orientada para o centro, micela direta, ou com o grupamento polar orientado para o centro, micela inversa (Figura 2.4). As micelas diretas são formadas quando o meio contínuo é polar e as inversas quando a fase contínua é apolar.

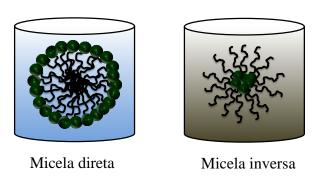


Figura 2.4. Micelas direta e inversa.

Griffin (1949) definiu o BHL com o intuito de quantificar e tornar mais funcional a afinidade do surfactante com a fase contínua. De acordo com Griffin (1949), para surfactantes não iônicos de álcoois e alquilfenóis etoxilados, o BHL é calculado pela Equação 2.4. O BHL é uma maneira de expressar maior afinidade do tensoativo pela fase aquosa ou pela fase oleosa. Quanto maior o BHL, mais hidrofílico é o tensoativo e, quanto menor, mais lipofílico.

$$BHL = \frac{fração\,mássica\,de\,óxido\,de\,etileno}{5} \tag{2.4}$$

2.5 Foto-Fenton

A preocupação com o descarte inadequado de efluentes industriais contendo poluentes tóxicos tem crescido nos últimos anos. Neste sentido, pesquisas vêm sendo realizadas para desenvolver e otimizar métodos de tratamento que promovam a redução da carga orgânica poluente no descarte de águas residuárias. Dentre eles, o processo foto-Fenton têm se destacado como uma alternativa para o tratamento de efluentes com compostos recalcitrantes.

O processo foto-Fenton consiste em duas etapas: na primeira, os radicais hidroxila são formados a partir da reação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio (Equação 2.5). Esta reação ocorre na ausência de luz e é chamada de reação de Fenton. Em seguida, com a incidência de radiação UV no meio reacional, ocorre a fotólise dos compostos hidrolisados com Fe³⁺, gerando mais radicais hidroxila e restaurando os íons ferrosos (Fe²⁺) (Equação 2.6). Dessa forma, ocorre a regeneração dos íons ferrosos e o aumento da eficiência devido à maior geração de radicais hidroxila. Por sua vez, estes radicais atacam a matéria orgânica levando a sua oxidação (Equação 2.7).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet}$$
 (2.5)

$$\left[Fe\ (OH)\right]^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} \tag{2.6}$$

$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow produtos \ oxidados \rightarrow CO_2 + H_2O$$
 (2.7)

Uma grande vantagem dos POA frente aos processos físico-químicos é a mineralização da carga poluente. Nestes processos, ocorre a degradação dos orgânicos, enquanto que nos tratamentos físico-químicos, eles são apenas removidos, ou seja, ocorre apenas transferência de massa e, por conseguinte, do problema. Por outro lado, um obstáculo para implantação destas técnicas é o elevado custo de instalação, operação e manutenção da fonte de radiação.

2.5.1 Reatores fotoquímicos

Os processos fotoquímicos precisam de uma fonte de luz (radiação) A radiação fornecida pode ser proveniente de uma fonte artificial, através de lâmpadas ou *lasers*, ou natural, através da luz solar. Diferentemente dos processos térmicos, no qual uma grande quantidade de fótons em qualquer comprimento de onda é utilizada para atingir um determinado faixa de temperatura, os processos fotoquímicos empregam fótons de alta energia e de curto comprimento de onda. Comprimentos de onda acima de 600 nm, normalmente, não são úteis para fotoquímica solar (Malato *et al.*, 2007).

O conceito mais simples de um reator fotoquímico seria a imersão de uma fonte de luz num reator convencional (Figura 2.5). No entanto, este reator apresenta uma série de desvantagens (Braun *et al.*, 1991): (1) a emitância da fonte; (2) absorbância do meio reacional; (3) tempo de vida das espécies em estado eletronicamente excitados.

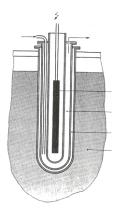


Figura 2.5. Reator fotoquímico de imersão.

Diversos tipos de fontes artificiais de luz podem ser utilizados nos reatores fotoquímicos (Braun *et al.*, 1991): lâmpadas arco, lâmpada incandescente, lâmpadas e tubos

fluorescentes e *lasers*. No entanto, é fundamental conhecer os comprimentos de onda de emissão de cada fonte luminosa (Figura 2.6), visto que algumas reações ocorrem em faixas específicas de comprimento de onda.

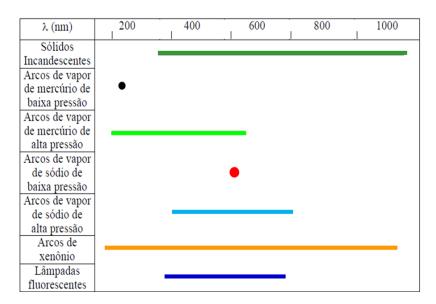


Figura 2.6. Domínios espectrais da emissão de algumas lâmpadas (Adaptado de Braun *et al.*, 1991).

Diversas configurações de reatores são apresentadas na literatura (Brandi *et al.*, 2002; Plata *et al.*, 2010). As principais vantagens dos reatores que empregam radiação artificial são alta eficiência por apresentar irradiação UV constante e controlada e maior conversão em menor volume irradiado. Por outro lado, apresentam alto custo de energia elétrica para as lâmpadas. Este insumo chega a alcançar 60% do custo de processo.

2.6 Planejamento experimental fatorial

Parece inerente ao pesquisador, a opção de avaliar um fator por vez com o intuito de "controlar" o processo. Neste caso, as variáveis passam a estar "amarradas" umas às outras e os efeitos sinergéticos entre elas não são explorados (Rodrigues & Iemma, 2009). Uma maneira bastante interessante de avaliar os efeitos sinergéticos de um conjunto de variáveis em estudo é através do emprego de planejamentos fatoriais. Nestes planejamentos, variáveis dependentes (respostas) podem ser correlacionadas com variáveis independentes (fatores) qualitativas ou quantitativas de forma matemática (Box *et al.*, 2005).

Experimentos delineados em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores (BOX *et al.*, 2005). Um planejamento será considerado completo quando possuir todas as combinações possíveis, entre todos os níveis de cada fator (Rodrigues & Iemma, 2009). Para avaliar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, precisamos fazê-lo variar de nível (manipulá-lo), e observar o resultado que esta variação produz sobre a resposta (Barros Neto *et al.*, 2007);

Denota-se o esquema fatorial completo por: N^K, onde N é o número de níveis da variável dependente e k o número de variáveis independentes (fatores). Um planejamento mais simples é aquele que envolve 02 níveis da variável independente. Quando o número de fatores é muito grande, sugere-se iniciar por um planejamento fracionário. As variáveis são codificadas em +1 e -1 para os níveis máximo e mínimo de cada variável independente, respectivamente.

O efeito principal produzido por uma variável sobre a resposta (*Ef*) pode ser calculado pela Equação 2.8.

$$Ef = \frac{\sum_{i=1}^{n/2} y_{i(+)} - \sum_{i=1}^{n/2} y_{i(-)}}{\frac{n}{2}}$$
(2.8)

Onde:

n = número total de ensaios totais

y = observações individuais (quando houver replicatas, considerar a média)

A realização de planejamentos experimentais visa encontrar modelos empíricos que representem a região estudada. Portanto, a todo tempo, busca-se avaliar quais efeitos são significativos sobre a resposta e, se ao final da construção do modelo, a equação obtida consegue prever satisfatoriamente os resultados experimentais.

Para avaliar os coeficientes, pode-se empregar o teste das hipóteses. De acordo com Rodrigues & Iemma (2009), pode formular duas hipóteses:

- ✓ Hipótese nula (H₀) é uma hipótese qualquer pré-fixada que está sendo posta a prova;
- ✓ Hipótese alternativa (H_a) é qualquer hipótese diferente daquela que foi definida, pré-fixada;

Desta forma, dois erros podem acontecer:

- ✓ Tipo $I H_0$ é rejeitada, mas deveria ter sido aceita;
- ✓ Tipo II H_0 é aceita, mas deveria ter sido rejeitada;

Define-se como nível de significância (α), a probabilidade de ser cometido o erro do tipo I (rejeitar H₀, quando o H₀ é verdadeiro) (Rodrigues & Iemma, 2009). Se, por exemplo, é escolhido um nível de significância 0,05 ou 5%, há então cerca de 5 chances em 100 da hipótese nula ser rejeitada, quando deveria ser aceita, isto é, há uma confiança de 95% de que se tomou uma decisão correta. Nesses casos, diz-se que a hipótese é rejeitada ao nível de significância 0,05, o que significa que a probabilidade de erro seria de 0,05 (Figura 2.7).

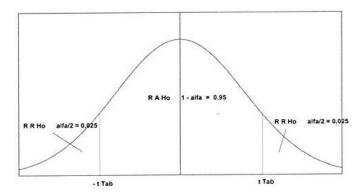


Figura 2.7. Esboço de um teste bilateral ou bi caudal, para a média de uma população normal.

A hipótese H_0 também pode ser avaliada a partir do emprego do teste *t-student* (Barros Neto *et al.*, 2007). O efeito será considerado significativo quando o valor de $t_{calculado}$ for maior que $t_{tabelado}$ (Equação 2.9), considerando os graus de liberdade (*GL*) e nível de significância (α). Os efeitos só poderão ser avaliados isoladamente se houver evidência que não há interação entre eles (Box *et al.*, 2005).

$$\frac{\hat{\theta}}{ep(\hat{\theta})} = t_{calculado} > \pm t_{(GL;\alpha/2)}$$
(2.9)

Onde:

 θ – efeito obtido experimentalmente

 $ep(\theta)$ – erro padrão

 $t_{tabelado}$ – em função do número dos graus de liberdade e nível de significância estabelecidos.

Pode-se assumir, desde o início do experimento, que o sistema estudado (domínio experimental) é regido por alguma função que é descrita pelas variáveis experimentais (Equação 2.10). Vale salientar que, estes modelos são semi-empírico e, portanto, sua aplicação está limitada a região compreendida entre os limites superior e inferior do planejamento experimental. O efeito sinergético entre as variáveis independentes sobre a resposta é expresso pelo produto $x_i x_j$.

$$y_{i} = \beta_{0} + \sum_{i=1}^{n} \beta_{i} x_{i} + \sum_{i=1}^{n} \beta_{ii} x_{i}^{2} + \sum_{i < j}^{n} \beta_{ij} x_{i} x_{j} + \varepsilon$$
(2.10)

Onde:

 y_i = resposta na condição i

 x_i = valores das variáveis codificadas

 β = parâmetros do modelo de regressão estimados através do método dos mínimos quadrados

 ε = erro aleatório associado a esta medida

A Equação 2.10 pode ser representada de forma simplificada através da matriz mostrada na Equação 2.11.

$$\hat{y}_i = X\beta + \varepsilon \tag{2.11}$$

Onde:

 \hat{y}_i = vetor das respostas estimadas pelo modelo

 β = vetor de regressão (coeficiente do modelo)

X = matriz dos coeficientes de contraste

A Equação 2.12 representa a solução da equação (Aslan, 2008):

$$\beta = (X^t \cdot X)^{-1} X^t \cdot y \tag{2.12}$$

Onde:

 X^{t} = transposta da matriz X

 $(X^t, X)^{-1}$ = inversa da matriz X^t, X

Para obtenção de um modelo de 2ª ordem, é necessária a realização de experimentos com, pelo menos, 3 níveis ou que se faça uma ampliação do fatorial através da introdução de pontos axiais. O número de experimentos para a realização de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) pode ser calculado pela Equação 2.13 (Teófilo & Ferreira, 2006):

$$N_{a} = 2^{k} + 2k + pc (2.13)$$

Onde:

 N_e = número de experimentos

k = número de fatores

pc = pontos centrais

O primeiro e segundo termo da Equação 2.13 representam os pontos fatoriais e axiais do planejamento, respectivamente. Recomenda-se a realização de 3 experimentos na condição central. As repetições no ponto central são fundamentais porque fornecem respostas para a estimativa do erro experimental (Aslan, 2008). Um planejamento experimental é rotacional se a variância das respostas preditas é uma função apenas da distância dos pontos experimentais ao ponto do centro do planejamento e não função da direção (Ciotti *et al.*, 2009).

No caso dos planejamentos rotacionais, os pontos axiais do planejamento são situados a uma distância $\pm \alpha$ da origem e formam a parte estrela do planejamento (Teófilo & Ferreira, 2006). A relação para os pontos axiais (α) é descrita pela Equação 2.14.

$$\alpha = (2^{k})^{1/4} \tag{2.14}$$

Onde:

 α = ponto axial

k = número de fatores

Um exemplo de planejamento fatorial incompleto são os fracionários. Estes planejamentos são constituídos por frações determinadas dos fatoriais completos e podem ser usados para auxiliar na seleção dos níveis e/ou dos fatores num determinado estudo

(Rodrigues & Iemma, 2009). Para a realização de um planejamento fatorial completo são necessários muitos experimentos quando se tem um grande número de fatores. Os efeitos de interação para planejamento com grande número de variáveis, principalmente com k > 4, são quase sempre não significativos e, portanto, a realização de ensaios para estimar tal interação pode ser irrelevante (Teófilo & Ferreira, 2006).

É possível, através da realização de uma fração do planejamento fatorial completo, obter as mesmas informações, na maioria dos casos, dos efeitos mais importantes com um número menor de ensaios. Este tipo de planejamento é denominado de fatorial fracionado e é genericamente representado por 2^{k-b} , onde k é o número de variáveis e b o tamanho da fração.

Certamente que há perda de informações quando se realizam os planejamentos fatoriais fracionários. Os efeitos principais são misturados com efeitos de interação e esta contaminação aumenta entre as interações, quando se aumenta a fração do planejamento. A resolução do planejamento fracionário define a ordem em que se negligenciam os efeitos (Teófilo & Ferreira, 2006) (Tabela 2.3).

Tabela 2.3. Descrição dos efeitos confundidos em função da resolução do planejamento.

Resolução	Descrição
III	Não confunde efeitos principais entre si, mas os confunde com efeitos de interação entre dois fatores.
IV	Não confunde efeitos principais entre si e nem com efeitos de interação entre dois fatores, mas confunde efeitos principais com efeitos de interação entre três variáveis e os efeitos entre duas variáveis se confundem com outros efeitos, inclusive entre eles.
V	Os efeitos principais são confundidos com efeitos de interação entre quatro variáveis e os efeitos de interação entre duas variáveis são confundidos com efeitos de interação entre três variáveis.

Assim, para um sistema com muitas variáveis dependentes, é possível a partir de um planejamento fracionário fazer uma espécie de triagem inicial para identificar quais variáveis tem efeito significativo sobre a resposta. Em seguida, com um menor número de variáveis, é possível realizar um planejamento fatorial completo com uma seleção mais adequada das variáveis reduzindo, o tempo gasto e custos com reagentes e/ou equipamentos.

2.7 Referências

AHMADUN, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.170, p.530-551, 2009.

ALTARE, C. R.; BOWMAN, R. S.; KATZ, L. E.; KINNEY, K. A.; SULLIVAN, E. J. Regeneration and long-term stability of surfactant-modified zeolite for removal of volatile organic compounds from produced water. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.105, p. 305–316, 2007.

ASLAN, N. Application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling and optimization of a multi-gravity separator for chromite concentration. *Powder Technology*, v.185, p. 80–86, 2008.

AYOTAMUNO, M. J.; OKPARANMA, R. N.; OGAJI, S. O. T.; PROBERT, S. D. Chromium removal from flocculation effluent of liquid-phase oil-based drill-cuttings using powdered activated carbon. *Applied. Energy*, v.84, p.1002–1011, 2007.

BARCELONA CONVENTION - Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution, 1976. Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea Against Pollution Resulting from Exploitation of the Continental Shelf and the Seabed and its Subsoil (14 October, 1994.)

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos:* Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3ª Ed. Campinas: Editora UNICAMP, 2007. p. 11 -303.

BENSADOK, K.; BELKACEM, M.; NEZZAL, G. Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation. *Desalination*, v.206, p.440–448, 2007.

BOESCH, D. F.; RABALAIS, N. N. Long-term effects of offshore oil and gas development — a synthesis. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society.*, v.27, 1987.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. Statistics for experimenters: Design, innovation, and discovery. 2^a Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., p. 173 – 205, 2005.

BRANDI, R. J.; RINTOUL, G.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Photocatalytic reactors Reaction kinetics in a flat plate solar Simulator. *Catalysis Today*, v.76, p.161–175, 2002.

BRAUN, A. M.; MAURETTE, M. T.; OLIVEIROS, E. *Photochemical Technology*. 3. ed. John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1991.

CAMPOS, J. C.; BORGES, R. M. H.; OLIVEIRA FILHO, A. M.; NOBREGA, R.; SANT'ANNA JR., G. L. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*, v.36, p.95–104, 2002.

CARVALHO, P. C. A. P. Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água. 2011.106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Membrane processing of oily streams: Wastewater treatment and waste reduction. *Journal Membrane Science*, v.151, p.13-18, 1998.

CIOTTI, C.; BACIOCCHI, R.; TUHKANEN, T. Influence of the operating conditions on highly oxidative radicals generation in Fenton's systems. *Journal of Hazardous Materials*, v.161, p.402–408, 2009.

COBBY, G.L. Changes to the environmental management of produced formation water, offshore Australia. *Appea Journal*, p.677-682, 2002.

COLLINS, A. G. *Geochemistry of oil field waters*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1975 .p.194.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007.

DALTIN, D. Tensoativos: Química, propriedade e aplicações. São Paulo. Blucher, 2011.

DONG, Z.; LU, M.; HUANG, W.; XU, X. Treatment of oilfield wastewater in moving bed biofilm reactors using a novel suspended ceramic biocarrier. *Journal of Hazardous Materials*, v.196, p.123–130, 2011.

DÓREA, H. S.; BISPO, J. R. L.; ARAGÃO, K. A. S.; CUNHA, B. B.; NAVICKIENE, S.; ALVES, J. P. H.; ROMÃO, L. P. C.; GARCIA, C. A. B. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. *Microchemical Journal*, v.85, p.234–238, 2007.

EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. *Journal of Cleaner Production*. v.15, p.1302-1315, 2007.

GRIFFIN, W. C. Classification of Surface Active Agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, v.1, p.311-326, 1949.

HOLMBERG, K; JONSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. 2ed. John Wiley & Sons: West Sussex, 2007.

JOHNSON, B. M.; KANAGY, L. E.; RODGERS JR., J. H.; CASTLE, J. W. Chemical, Physical, and Risk Characterization of Natural Gas Storage Produced Waters. *Water, Air and Soil Pollution*, v.191, p.33–54, 2008.

LAKE, L. W. Editor chefe. *Petroleum Engineering Handbook*. 2006.

LIMA, L. M. O.; SILVA, J. H.; PATRICIO, A. A. R.; BARROS NETO, E. L.; DANTAS NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C.; MOURA, M. C. P. A. Oily Wastewater Treatment through a Separation Process Using Bubbles without Froth Formation. *Petroleum Science and Technology*, v.26, p.994–1004, 2008.

LU, J.; WANG, X.; SHAN, B.; LI, X.; WANG, W. Analysis of chemical compositions contributable to chemical oxygen demand (COD) of oilfield produced water. *Chemosphere*, v. 62, p.322–331, 2006.

MALATO, S.; BLANCO, J.; ALARCON, D. C.; MALDONADO, M. I.; FERNANDEZ-IBAÑEZ, P.; GERNJAK, W. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, v. 122, p.137–149, 2007.

NEFF, J. M., *Bioaccumulation in marine organisms Effect of contaminants from oil well produced water.* Ed. Elsevier Science Ltd.: Amsterdam, pp. 1-34, 2002.

NGUYEN, A. V.; SCHULZE, H. J. In *Colloidal Science of flotation*. Ed. Marcel Dekker; New York, 2004; pp. 4-27.

PIVEL, M. A. G.; FREITAS, C. M. D. S.; COMBA, J. L. D. Modeling the discharge of cutting sand drilling fluids in a deep-water environment. *Deep-Sea Research II*, v.56, p.12–21, 2009.

PLATA, G. B. O.; ALFANO, M. A.; CASSANO, A. E. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst II: Reaction kinetics of the heterogeneous Fenton and photo-Fenton mechanisms. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 95, p.14–25, 2010.

RANCK, J. M.; BOWMAN, R. S.; WEEBER, J. L.; KATZ, L. E.; SULLIVAN, E. S. BTEX Removal from Produced Water Using Surfactant-Modified Zeolite. *Journal of Environmental Engineering*, p. 434 - 442. 2005.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. 2ª Ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009. p. 1 - 153.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R.W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, v.15, p.139-155, 2002.

SCHMIT, T. M. Analysis of surfactants. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2001.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v.29, n.2, p.338-350, 2006.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: Profile of the Oil and Gas Extraction Industry. EPA/310-R-99-006, 2000.

VEIL, J. A.; PUDER, M. G.; ELCOCK, D.; REDWEIK, R. J. Jr. A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane. Pittsburgh: US Department of Energy, *National Energy Technology Laboratory*. 79 pp., 2004.

XIAO-BING, L.; JIONG-TIAN, L.; YONG-TIAN, W.; CUN-YING, W.; XIAO-HUA, Z. Separation of Oil from Wastewater by Column Flotation. *Journal of China University of Mining & Technology*, v.17, p.546 – 551, 2007.

YANA, L.; MA, H.; WANG, B.; MAO, W.; CHENA, Y. Advanced purification of petroleum refinery wastewater by catalytic vacuum distillation. *Journal Hazardous Materials*, v.178, p.1120–1124, 2010.

YEUNG, C. W.; LAW, B. A.; MILLIGAN, T. G.; LEE, K.; WHYTE, L. G.; GREER, C. W. Analysis of bacterial diversity and metals in produced water, seawater and sediments from an offshore oil and gas production platform. *Marine Pollution Bulletin*, v.62, p. 2095–2105, 2011.

YOON, R. H., The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction, *International Journal of Mineral Processing*. v.58, 129-143, 2000.

YOU, G.; WANG, J. Laboratory study of the electrochemical pre-oxidation for improving thermodynamic stability of an oilfield produced water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 76, p. 51–56, 2011.

Capítulo 03

Estudo da remoção de óleo de água produzida por Flotação por Ar Induzido (FAI) usando uma série de tensoativos não iônicos

3 Estudo da remoção de óleo de água produzida por Flotação por Ar Induzido (FAI) usando uma série de tensoativos não iônicos

3.1 Introdução

Água produzida é uma fração aquosa gerada em campos de petróleo simultaneamente à produção de óleo e gás. Grandes volumes deste efluente são gerados em virtude da proporção de água/óleo crescer ao longo do tempo e alcançar valores de 95% do volume produzido (Boesch & Rabalais, 1987). A água produzida é oriunda da contribuição das seguintes parcelas: da água conata, que representa a fração de água aprisionada nos poros da rocha durante a sua formação – esta água está sem contato com a atmosfera por um longo período geológico (Collins, 1975); da água de formação, a parcela de água que está presente na rocha imediatamente antes da perfuração; dos aquíferos provenientes das formações adjacentes ou ligada diretamente às rochas portadoras de hidrocarbonetos; e por fim, da água e/ou vapor e soluções aquosas injetados nos poços como mecanismos de recuperação.

Este efluente apresenta óleo disperso, metais pesados e elevada concentração de sais inorgânicos (Dórea *et al.*, 2007). A separação do óleo é um das etapas mais importantes no tratamento destas águas residuárias, sendo o Teor de Óleos e Graxas (TOG) um dos principais parâmetros de controle para o descarte deste efluente em leito marinho. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (USEPA) estabelece como média mensal 29 ppm de TOG, sendo o limite diário de 42 ppm; o limite na Austrália é de 30 ppm como valor médio diário, podendo alcançar picos de 50 ppm (Cobby, 2002). Nos países do mediterrâneo, a média mensal é de 40 ppm, podendo alcançar picos de 100 ppm (Barcelona Convention and Protocols, 1994). No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece 29 ppm como valor máximo mensal, podendo alcançar valores máximos diários de 42 ppm.

Diversos métodos têm sido empregados para o tratamento de efluentes oleosos tais como biodegradação (Lu *et al.*, 2009), separação por membranas (Wandera *et al.*, 2011), adsorção (Okiel *et al.*, 2011), flotação (Al-Shamrani *et al.*, 2002) e eletroflotação (Nahui *et al.*, 2008). A vantagem do emprego da flotação está na transferência de fase e concentração

do óleo disperso e emulsionado para posterior refino. O processo de flotação é iniciado pela colisão entre a gota ou partícula dispersa na fase contínua e as bolhas de gás. Em seguida, deve ocorrer a adesão das gotas ou partículas às bolhas originando um agregado bolha-gota e transporte deste até a superfície do líquido. Por fim, seguem a drenagem e enriquecimento da espuma e remoção da polpa no topo da unidade de flotação (Oliveira *et al.*, 1999). Com isto, pode-se dizer que o sucesso da flotação depende de três etapas e pode ser representado pela probabilidade de flotação: (1) colisão entre a bolha de gás e a partícula dispersa; (2) formação de um agregado bolha-partícula; (3) transporte do agregado formado até a superfície, (Equação 3.1) (Yoon, 2000).

$$P_F = P_C * P_A * P_T \tag{3.1}$$

Onde P_C, P_A, P_T são as probabilidades de colisão, adesão e transporte, respectivamente. Além disso, sabe-se que a adição de coagulantes metálicos e polímeros auxiliam na flotação aumentado o tamanho da partícula dispersa, e assim, favorecendo a probabilidade de colisão (Painmanakul *et al.* 2010; Tansel &Pascual, 2011).

Esta etapa teve como objetivo avaliar a cinética de redução do TOG da água produzida por FAI empregando uma série de álcoois laurílicos etoxilados (C₁₂EO_n) como auxiliares de flotação. Além disto, foi avaliada a influência do Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL) dos diferentes tensoativos empregados sobre a cinética de separação.

3.2. Materiais e metodologia experimental

3.2.1 Reagentes

Para este tudo foi empregado petróleo bruto proveniente da Bacia Potiguar, situada no nordeste brasileiro. O óleo era livre de água e gás dissolvido e suas propriedades estão apresentadas na Tabela 3.1.

Propriedades físico-químicas	Valor
Densidade a 25 °C (g.mL ⁻¹)	0,88
${}^{\mathrm{o}}\mathrm{API}^{\mathrm{a}}$	27
Viscosidade (cP)	65,00
Tensão superficial (mN.m ⁻¹)	29,95
Tensão interfacial (água/óleo) (mN.m ⁻¹)	10,98

Tabela 3.1. Propriedades físico-químicas do petróleo bruto.

Os tensoativos empregados neste trabalho são derivados de álcoois etoxilados e foram fornecidos pela Oxiteno[®]. A Tabela 3.2 mostra a massa molar, BHL e Concentração Micela Crítica (CMC) para cada tensoativo. Os demais reagentes, com pureza mínima de 99%, foram adquiridos da VETEC: nitrato de sódio (NaNO₃), cloreto de sódio (NaCl), sulfato de sódio (Na₂SO₄), cloreto de potássio (KCl), cloreto de alumínio (AlCl₃), cloreto de magnésio (MgCl₂), cloreto de cálcio (CaCl₂) e clorofórmio (CHCl₃).

Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas dos tensoativos não iônicos estudados.

Tensoativo	Fórmula molecular	Massa molar	Balanço Hidrofílico-	CMC^1
	romuna molecular	$(g.mol^{-1})$	Lipofílico (BHL)	(mM)
EO 3	C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ H	318	8,3	-
EO 7	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_7H$	494	12,5	$5,0.10^{-02(a)}$
EO 10	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$	626	14,1	-
EO 23	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{23}H$	1198	16,8	9,0.10 ^{-02(b)}

¹Concentração micelar crítica; ^aSchick (1966); ^bHolmberg *et al.* (2007).

3.2.2 Aparato e procedimento analítico

Neste trabalho foi utilizada a aeração por ar difuso, onde a corrente de ar comprimido atravessou um filtro de placa porosa (16 - 40 µm) para promover a formação das bolhas. A coluna, com capacidade de 1L, possui as seguintes dimensões: 0,80 m de altura, 0,040 m e

^aCalculado de acordo com a seguinte relação $_{^{\circ}API=\left(\frac{141.5}{d_{opr}}\right)-131.5}$, onde d é a densidade relativa.

0,042 m de diâmetros interno e externo, respectivamente (Figura 3.1). Em todos os experimentos a vazão de ar foi mantida constante em 5,34.10⁻⁵ m³.s⁻¹ (3209 mL.min⁻¹), sendo a pressão manométrica de injeção de ar igual a 5 psi. O vazão de ar foi estabelecida com base em experimentos preliminares.

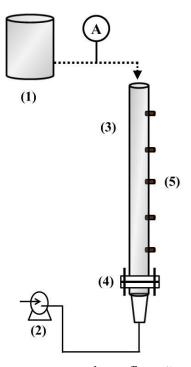


Figura 3.1. Ilustração do aparato empregado na flotação para redução de TOG de água produzida em campos de petróleo. (1) Tanque de mistura com efluente bruto; (2) compressor; (3) coluna de flotação; (4) placa porosa; (5) ponto de amostragem.

Foram realizados experimentos empregando efluente sintético preparado a partir da dispersão de petróleo bruto (1,1 g) em solução salina (1,8L). A Tabela 3.3 apresenta os sais e as concentrações utilizadas no preparo do efluente sintético, sendo a seleção e a concentração estabelecidas a partir dos valores médios encontrados na literatura para águas produzidas em campos de petróleo (You & Wang, 2011; USEPA, 2000; Ahmadun *et al.*, 2009; Yeung *et al.*, 2011; Campos *et al.*, 2002; Dong *et al.*, 2011). A mistura foi agitada mecanicamente por 25 min a uma rotação de 33.000 rpm e deixada em repouso por 50 min para permitir a separação e remoção do óleo livre. Em seguida, o tensoativo foi adicionado ao efluente e transferido para o flotador. Em todos os experimentos, o TOG inicial e o pH foram mantidos constantes em 300 ppm e 7,0, respectivamente.

Sal	Concentração de sal no efluente (mg.L ⁻¹)
NaCl	4429
$NaNO_3$	17
$Na_2(SO_4)$	204
KCl	1497
$MgCl_2$	1506
AlCl ₃	2,35
$CaCl_2$	4875

Tabela 3.3. Concentração de sais utilizada na água produzida sintética.

A eficiência de flotação (η) foi avaliada em função da redução do TOG no efluente (Equação 3.2), onde TOG₀ e TOG_t são as concentrações de óleos e graxas inicial (t = 0) e no tempo t, respectivamente.

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{TOG_t}{TOG_0}\right).100 \tag{3.2}$$

As amostras foram sempre coletadas na parte central da coluna (a 0,40 m da base da coluna) em tempos pré-estabelecidos (0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 e 20 min). Nos experimentos preliminares, foram coletadas amostras em 3 alturas diferentes da coluna simultaneamente e não foi observada variação da concentração. Isto comportamento é atribuído a elevada velocidade de ascensão das bolhas que impede a quantificação do gradiente da concentração em função da altura da coluna.

A determinação do TOG nas amostras aquosas foi realizada por extração líquidolíquido, empregando-se o clorofórmio como solvente, seguida da leitura do extrato em espectro de absorção molecular em $\lambda = 262$ nm (Varian, cary 50) (Lima *et al.*, 2008). Foi empregada a proporção de 1:3 de água produzida:clorofórmio e mistura por 1 min em agitador de tubos vortex (Modelo AP 56). A concentração de óleo no extrato foi determinada por espectroscopia de absorção molecular com base numa curva de calibração preparada gravimetricamente no intervalo de 0 a 110 ppm. A tensão interfacial óleo-água foi determinada pelo método da gota pendente (tensiômetro, DAS 100).

3.3 Resultados e discussões

3.3.1 Cinética de flotação

A Figura 3.2 mostra as curvas de eficiência de flotação para efluente sintético ($TOG_0 \approx 300\,$ ppm) em função da concentração de tensoativo. Foram avaliadas as seguintes concentrações para cada tensoativo: $9,53.10^{-3},\ 1,91.10^{-2},\ 2,86.10^{-2},\ 6,82.10^{-2}$ e $1,21.10^{-1}$ mM. Um experimento na ausência de tensoativo foi realizado para comparar o desempenho da flotação na presença dos mesmos. Os resultados para o EO 3 e EO 7 mostram uma elevada taxa de separação nos 8 min iniciais e, em seguida, ocorre uma tendência à estabilização.

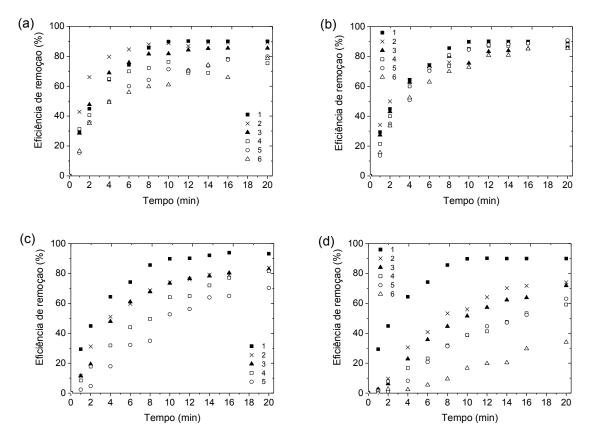


Figura 3.2. Eficiência de redução de TOG por flotação para diferentes tensoativos não iônicos em função da concentração: (a) EO 3, (b) EO 7, (c) EO 10, (d) EO 23: Curva 1 - na ausência de tensoativo; Curva 2 - 9,53.10⁻³ mM, Curva 3 - 1,91.10⁻² mM, Curva 4 - 2,86.10⁻² Mm, Curva 5 - 6,82.10⁻² mM, Curva 6 - 1,21.10⁻¹ mM.

Para o tensoativo com menor etoxilação (Figura 3.2a), o emprego de pequenas concentrações de tensoativo aumentou a taxa de separação. Também é possível observar, que o aumento da concentração de tensoativo conduziu à diminuição da taxa de separação para todas as condições avaliadas. Este efeito é atribuído à inibição da coalescência das gotas de óleo presentes na fase aquosa.

A descrição matemática da redução da concentração de óleo em função do tempo pode ser representada pela Equação 3.3. Em todos os experimentos foram mantidos constantes o fluxo de ar, a temperatura, o pH, o diâmetro das bolhas e o volume da coluna. O melhor ajuste dos dados experimentais foi encontrado supondo a cinética de primeira ordem (n = 1) (Equação 3.4).

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \tag{3.3}$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$$
(3.4)

Onde C₀ e C são as concentrações de óleo inicial e no tempo t, respectivamente; k é a constante cinética (min⁻¹), n é a ordem do processo de separação e t é o tempo de flotação (min). A Figura 3.3 mostra a linearização para a remoção de óleo em função da concentração para cada tensoativo estudado. O modelo cinético de primeira ordem assume que, no início do processo, a taxa de colisão bolha-partícula é de primeira ordem em relação ao número de partículas e, que a concentração de bolhas permanece constante ao longo do tempo (Polat & Chander, 2000). Cinética de primeira ordem para separação óleo/água tem sido encontrada por outros pesquisadores (Ramaswamy *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2012; Maruyama *et al.*, 2012).

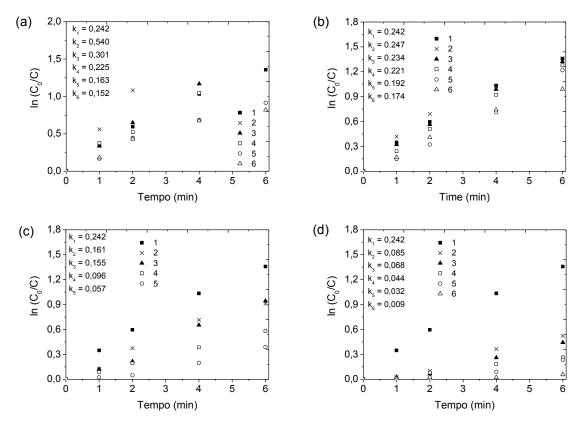


Figure 3.3. Cinética de redução de TOG por flotação para diferentes tensoativos não iônicos em função da concentração: (a) EO 3, (b) EO 7, (c) EO 10, (d) EO 23: Curva 1 - na ausência de tensoativo; Curva 2 - 9,53.10⁻³ mM, Curva 3 - 1,91.10⁻² mM, Curva 4 - 2,86.10⁻² Mm, Curva 5 - 6,82.10⁻² mM, Curva 6 - 1,21.10⁻¹ mM.

Na Figura 3.3a, observa-se que para as concentrações de 9,53.10⁻³ mM (k = 0,54 min⁻¹) e 2,86.10⁻² mM (k = 0,30 min⁻¹) de EO 3, ocorreu melhor desempenho da flotação quando comparado na ausência de tensoativo (k = 0,24 min⁻¹). Estes resultados mostram que a taxa de remoção de óleo, para os primeiros 6 min, para a concentração de 9,53.10⁻³ mM de EO 3 é superior ao dobro em relação a flotação sem o emprego de tensoativo. Para as condições de 0, 9,53.10⁻³ e 2,86.10⁻² mM de tensoativo foram obtidas remoções de óleo de 64%, 80% e 69% após 4 min de flotação, respectivamente. Por outro lado, os demais tensoativos (Figuras 3.3b, 3.3c e 3.3d) apresentaram eficiência de separação igual ou inferior à obtida na ausência de tensoativo. É possível observar também que, para todos os tensoativos avaliados, a constante cinética sofre redução com o aumento da concentração de tensoativo. Considerando as elevadas vazões de águas produzidas em campos maduros, o aumento da cinética é um fator

fundamental visto que possibilita menores tempos de residência nos equipamentos e, consequentemente, redução dos tamanhos e dos custos dos equipamentos.

A maior eficiência de flotação observada com o uso do EO 3 pode ser atribuído à baixa solubilidade deste tensoativo em água (BHL = 8,3). A maior afinidade do EO 3 pela fase oleosa provoca a migração das moléculas do tensoativo, adicionado na fase aquosa, para o óleo disperso, auxiliando na ruptura do filme líquido interfacial existente entre as gotas de óleo. Este fenômeno de ruptura do filme interfacial não foi verificado para os demais tensoativos da série, sendo este comportamento atribuído à solubilidade dos mesmos na fase aquosa, sendo o BHL uma variável de grande importância neste comportamento.

3.3.2 Influência do BHL na separação O/A

A hidrofilicidade dos tensoativos empregados neste trabalho é proveniente do número de grupos etóxi presente em suas moléculas. Quanto maior o número de grupos etóxi, mais hidrofílico é o tensoativo e quanto menor, mais lipofílico (Griffin, 1949). O efeito do BHL sobre a cinética de separação O/A para os tensoativos estudados é mostrado na Figura 3.4. É possível observar que quanto menor o BHL, maior é a eficiência de separação. Este resultado é atribuído à maior afinidade dos tensoativos, de menor BHL, pela fase óleo, corroborando os resultados apresentados por Roodbari e colaboradores (2011). O EO 3 é o tensoativo de menor BHL dentre a série estudada (Tabela 3.2) e, portanto, tem maior solubilidade na fase óleo. Devido à baixa solubilidade deste tensoativo na fase aquosa, ao ser adicionado no sistema, ele se desloca para o interior das gotas de óleo até atingir a CMC no óleo, onde a partir deste ponto, à medida que a concentração de tensoativo é aumentada, os monômeros passam a se posicionar na interface água-óleo. Inicialmente, este comportamento é favorável porque auxilia na ruptura do filme. Por outro lado, o excesso de tensoativo conduz à saturação da gota de óleo pelo tensoativo. A saturação da interface representa o ponto onde a gota de óleo está coberta com tensoativos com suas cabeças orientadas para fase aquosa tornando, portanto, a gota de óleo hidrofílica. Desta forma, a probabilidade de adesão (Equação 3.1) é reduzida e, consequentemente, a eficiência de flotação. A eficiência da desemulsificação provocada pelo excesso de tensoativo também foi observada por Goldszal & Bourrel (2000), e é atribuída ao aumento da rigidez do filme interfacial.

39

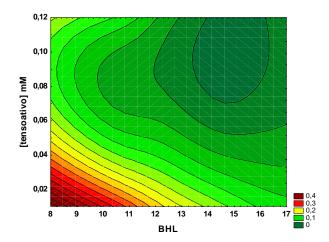


Figura 3.4. Influência do BHL e da concentração de tensoativo sobre a constante cinética de redução de TOG.

Considerando que a maior eficiência de flotação ocorreu para o EO 3, este foi escolhido para confirmar o comportamento do tensoativo na emulsão através da curva de tensão interfacial óleo-água. A Figura 3.5 mostra que, à medida que a concentração de tensoativo é aumentada, a tensão interfacial é reduzida até um valor constante, enquanto que, a constante cinética apresenta um pico e, em seguida, sofre um declínio acentuado. Este fato ocorre devido aos tensoativos tenderem a se posicionar na interface, reduzindo desta forma a tensão interfacial. Quando a superfície da gota de óleo está saturada com tensoativo, há a estabilização da tensão interfacial, confirmando o comportamento explicado anteriormente.

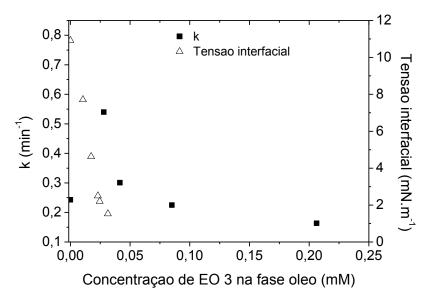


Figure 3.5. Tensão interfacial O/A e constante cinética de remoção de óleo em função da concentração de EO 3.

A probabilidade de adesão engloba o tempo, o afinamento e a ruptura do filme líquido durante o tempo de contato. Oliveira *et al.* (1999) observaram que o tempo de indução necessário para adesão bolha-gota e espalhamento do óleo na superfície da bolha é determinado pela afinidade do tensoativo em relação à fase em que ele está dissolvido. Os resultados mostraram que, ao adicionar um tensoativo de BHL baixo em fase aquosa, o aumento da concentração de tensoativo reduz o tempo de indução e eleva o tempo de estabilização. Os autores atribuíram isto ao aumento da transferência de moléculas de tensoativo através da interface, causando a ruptura do filme até o ponto de contato. Isto favorece a adesão e o espalhamento da gota de óleo sobre a bolha.

Para os demais tensoativos, mesmo para as menores concentrações usadas, o efeito do tensoativo foi inibitório sobre a cinética de separação. Este efeito pode ser atribuído a maior afinidade do EO 7, EO 10 e EO 23 pela fase aquosa, que adsorvendo na gota de óleo, impede sua coalescência e, portanto, estabiliza a emulsão (Kukizaki & Goto, 2008). O BHL destes tensoativos é o suficiente para emulsionar o óleo disperso em virtude da sua solubilização preferencial na fase aquosa. Desta maneira, é possível observar que existe um BHL ótimo que favorece a desestabilização da emulsão (Orafidiya & Oladimeji, 2007).

3.4. Conclusões

Os resultados mostraram que a eficiência de separação O/A por flotação obedeceu à cinética de primeira ordem e que esta depende da concentração e do BHL do tensoativo. Para todos os tensoativos da série estudada, foi verificado que o excesso de concentração de tensoativo foi prejudicial à cinética de separação. Para uma mesma concentração de tensoativo, a constante cinética (*k*) diminui à medida que se utiliza tensoativos com BHL maiores. Para a série estudada, a eficiência de separação obedeceu a seguinte ordem: EO 3 > EO 7 > EO 10 > EO 23. O melhor resultado foi obtido para a concentração de 9,53.10⁻³ mM (k = 0,54 min⁻¹) do EO 3 (BHL = 8,3), com remoção de 80% de TOG após 4 min de flotação.

3.5. Referências

AHMADUN, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal Hazardous Materials*, v.170, p.530-551, 2009.

AL-SHAMRANI, A. A.; JAMES, A.; XIAO, H., Separation of oil from water by dissolved air flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.209, p.15–26, 2002.

BARCELONA CONVENTION - Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution, 1976. Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea Against Pollution Resulting from Exploitation of the Continental Shelf and the Seabed and its Subsoil (14 October, 1994.)

BOESCH, D. F.; RABALAIS, N. N. Long term Effects of Offshore Oil and Gas Development, Taylor and Francis, London, 1987.

CAMPOS, J. C.; BORGES, R. M. H.; OLIVEIRA FILHO, A. M.; NOBREGA, R.; SANT'ANNA JR., G. L. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*, v.36, p.95–104, 2002.

COBBY, G.L. Changes to the environmental management of produced formation water, offshore Australia. *Appea Journal*, p.677-682, 2002.

COLLINS, A. G. *Geochemistry of Oil Field Waters*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, p.194, 1975.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007.

DONG, Z.; LU, M.; HUANG, W.; XU, X. Treatment of oilfield wastewater in moving bed biofilm reactors using a novel suspended ceramic biocarrier. *Journal of Hazardous Materials*, v.196, p.123–130, 2011.

DÓREA, H. S.; BISPO, J. R. L.; ARAGÃO, K. A. S.; CUNHA, B. B.; NAVICKIENE, S.; ALVES, J. P. H.; ROMÃO, L. P. C.; GARCIA, C. A. B. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. *Microchemical Journal*, v.85, p.234–238, 2007.

GOLDSZAL, A.; BOURREL, M. Demulsification of crude oil emulsions: correlation to microemulsion phase behavior. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.39, p.2746-2751, 2000.

GRIFFIN, W. C. Classification of Surface Active Agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, v.1, p.311-326, 1949.

HOLMBERG, K; JONSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. Surfactants and polymers in aqueous solution. 2ed. John Wiley & Sons: West Sussex, 2007.

KUKIZAKI, M.; GOTO, M. Demulsification of water-in-oil emulsions by permeation through Shirasu-porous-glass (SPG) membranes. *Journal of Membrane Science*, v.322, p.196–203, 2008.

43

LIMA, L. M. O.; SILVA, J. H.; PATRICIO, A. A. R.; BARROS NETO, E. L.; DANTAS NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C.; MOURA, M. C. P. A. Oily wastewater treatment through a separation process using bubbles without froth formation. *Petroleum Science and Technology*, v.26, n.9, p.994–1004, 2008.

LU, M.; ZHANG, Z.; YU, W.; ZHU, W. Biological treatment of oilfield-produced water: A field pilot study. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.63, p.316–321, 2009.

MARUYAMA, H.; SEKI, H.; SATOH, Y. Removal kinetic model of oil droplet from o/w emulsion by adding methylated milk casein in flotation. *Water research* v.46, p. 3094-3100, 2012.

NAHUI, F. N. B.; NASCIMENTO, M. R.; CAVALCANTI E. B.; VILAR, E. O. Electroflotation of emulsified oil in industrial wastes evaluated with a full factorial Design. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 25, n.3, p.435 - 442, 2008.

OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M. Y. Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egyptian Journal of Petroleum*, v.20, n.2, p.9-15, 2011.

OLIVEIRA, R. C. G.; GONZALEZ, G.; OLIVEIRA, J. F. Interfacial studies on dissolved gas flotation of oil droplets for water purification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.154, p127–135, 1999.

ORAFIDIYA, L. O.; OLADIMEJI, F. A. Determination of the required HLB values of some essential oil. *International Journal of Pharmaceutics*, v.237, p.241–249, 2007.

PAINMANAKUL, P.; SASTARAVET, P.; LERSJINTANAKARN, S.; KHAODHIAR S. Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by Induced Air Flotation (IAF) process. *Chemical Engineering Research and Design*, v.8 8, p.693-702, 2010.

POLAT, M.; CHANDER, S. First order flotation kinetics models and methods for estimation of the true distribution of flotation rate constants, *International Journal of Mineral Processing*. v.58, p.145-166, 2000.

RAMASWAMY, B.; KAR, D. D.; DE, S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. *Journal of Environmental Management*, v.85, p.150–154, 2007.

ROODBARI, N. H.; BADIEI, A.; SOLEIMANI, E.; KHANIANI, Y. Tweens demulsification effects on heavy crude oil/water emulsion. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011.

SCHICK, M. J. Organizador: *Nonionic Surfactant*. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1966, p.478-491.

SILVA, S. S.; CHIAVONE-FILHO, O.; BARROS NETO, E. L.; NASCIMENTO, C. A. O. Integration of processes induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene, *Journal of Hazardous Materials*. v.199, p.151–157, 2012.

TANSEL, B.; PASCUAL, B. Removal of emulsified fuel oils from brackish and pond water by dissolved air flotation with and without polyelectrolyte use: Pilot-scale investigation for estuarine and near shore applications. *Chemosphere*, v.85, p.1182–1186, 2011.

USEPA - http://www.epa.gov acessado em 01/07/2011.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: Profile of the Oil and Gas Extraction Industry. EPA/310-R-99-006, 2000.

45

WANDERA, D.; WICKRAMASINGHE, S. R.; HUSSON, S. M. Modification and characterization of ultrafiltration membranes for treatment of produced water. *Journal of Membrane Science*, v. 373, p.178–188, 2011.

YEUNG, C. W.; LAW, B. A.; MILLIGAN, T. G.; LEE, K.; WHYTE, L. G.; GREER, C. W. Analysis of bacterial diversity and metals in produced water, seawater and sediments from an offshore oil and gas production platform. *Marine Pollution Bulletin*, v.62, p. 2095–2105, 2011.

YOON, R. H., The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction, *International Journal of Mineral Processing*. v.58, 129-143, 2000.

YOU, G.; WANG, J. Laboratory study of the electrochemical pre-oxidation for improving thermodynamic stability of an oilfield produced water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.76, p.51–56, 2011.

Capítulo 04

Efeito da presença de uma mistura de ânions inorgânicos na mineralização do fenol por Foto-Fenton

4 Efeito da presença de uma mistura de ânions inorgânicos na mineralização do fenol por Foto-Fenton

4.1 Introdução

As águas produzidas em campos de petróleo representam um importante resíduo gerado pela indústria do petróleo nos campos de produção. O impacto ambiental destes resíduos está relacionado com os grandes volumes gerados e com a complexidade da composição do efluente. Estas águas residuárias contém, geralmente, alta salinidade, gases, metais pesados e óleo contendo diversos orgânicos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno (NFD), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e fenóis (Neff, 2002). Estes orgânicos são encontrados em diferentes faixas de concentração em virtude dos diferentes níveis de solubilidade em água. Os hidrocarbonetos, por exemplo, são amplamente insolúveis em água e, portanto, constituem a fração de óleo livre e dispersa na água produzida. Por outro lado, o grupo BTEX e os fenóis, por serem os mais solúveis em água, representam a maior parte da fração de óleo dissolvida (Ekins *et al.*, 2007).

A literatura apresenta técnicas alternativas para remoção da fração dissolvida como a ozonização e filtro de areia (Cha *et al.*, 2010), lodos ativados (Tellez *et al.*, 2002), zeólitas (Altare *et al.*, 2007) e foto-Fenton (Moraes *et al.*, 2004). O processo foto-Fenton tem sido amplamente aplicado na degradação de poluentes orgânicos (Masomboon *et al.*, 2010; Devi *et al.*, 2010; Navarro *et al.*, 2010; Silva *et al.*, 2012) e merece destaque por promover a mineralização de compostos recalcitrantes ao invés da transferência de fase. Neste processo, a geração de radicais hidroxila ocorre em duas etapas (Krutzler & Bauer, 1999): a etapa Fenton, que produz radicais hidroxila a partir da reação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio (Equação 4.1); e a etapa fotocatalítica, que compreende a fotólise dos compostos hidrolisados com Fe³⁺ (formado na primeira etapa), gerando mais radicais hidroxila e restaurando os íons ferrosos (Fe²⁺) (Equação 4.2 e 4.3). Os radicais hidroxila (E° = 2,8 V) formados atacam a matéria orgânica levando à sua oxidação (Equação 4.4).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet}$$
 (4.1)

$$\left[Fe\ (OH)\right]^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} \tag{4.2}$$

$$\left[Fe\ (COOCR)\right]^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet}$$

$$\tag{4.3}$$

$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow produtos \ oxidados \rightarrow CO_2 + H_2O$$
 (4.4)

No entanto, alguns pesquisadores apontam que a presença de alguns ânions inorgânicos podem inibir a eficiência da mineralização de poluentes orgânicos por foto-Fenton (Bacardit *et al.*, 2007; Machulek Jr. *et al.*, 2007; Ratanatamskul *et al.*, 2010). Considerando a diversidade de ânions presentes nas águas produzidas, o objetivo desta etapa do trabalho foi avaliar o efeito de uma mistura de ânions inorgânicos sobre a mineralização da carga orgânica por foto-Fenton. Este estudo foi realizado empregando-se a ferramenta estatística de planejamentos experimentais fracionários e fatoriais completos para melhor avaliar o efeito sinergético dos ânions sobre a variável resposta do processo.

4.2 Materiais e metodologia

4.2.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e adquiridos da VETEC: ácido sulfúrico (H₂SO₄); carbonato de sódio (Na₂CO₃); cloreto de sódio (NaCl); fenol (C₆H₅OH); fosfato monobásico de sódio (NaH₂PO₄); hidróxido de sódio (NaOH); iodeto de potássio (KI); nitrato de sódio (NaNO₃); sulfito de sódio anidro (Na₂SO₃); peróxido de hidrogênio 30% (H₂O₂); sulfato de sódio (Na₂SO₄) e sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O).

4.2.2 Aparato e procedimento analítico

Os experimentos foram realizados com efluente sintético preparado a partir da dissolução do fenol em solução salina contendo os seguintes sais: cloreto de sódio (NaCl), nitrato de sódio (NaNO₃), sulfato de sódio (NaSO₄), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e fosfato de sódio monobásico (NaH₂PO₄). Foram empregados como reagentes de Fenton o sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

A escolha pelo fenol como poluente modelo da fração dissolvida do óleo na água produzida foi em virtude de: (i) ser um contaminante normalmente encontrado neste efluente; (ii) alta solubilidade em água evitando assim problemas de *salting out*. A escolha e faixa de concentração dos ânions inorgânicos para os planejamentos experimentais foi estabelecida a partir de dados disponíveis na literatura (You & Wang, 2011; USEPA, 2000; Ahmadun *et al.*, 2009; Yeung *et al.*, 2011; Campos *et al.*, 2002; Dong *et al.*, 2011). A concentração final de sais no efluente esteve de acordo com a combinação linear prevista nas matrizes dos planejamentos experimentais empregados nesta etapa do trabalho.

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico tubular composto por quatro módulos ligados em série e conectados a um tanque de mistura (Figura 4.1). O tubo de quartzo, por onde circula o efluente, e a lâmpada estão localizados nos pontos focais dos refletores inferior e superior, respectivamente. Lâmpadas fluorescentes de luz negra (Sylvania, *black light*, 40 W) foram utilizadas como fonte de radiação UVA (320 - 400 nm) para cada módulo do reator. O volume de efluente preparado para cada experimento foi de 4 L. A circulação do efluente no sistema foi promovida por uma bomba centrífuga (6,2 L.min⁻¹).

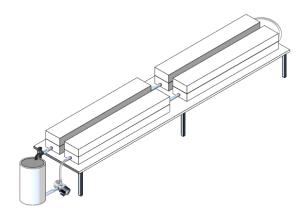


Figura 4.1. Reator fotoquímico tubular parabólico. (Adaptado de Mota, 2010).

O pH do efluente foi ajustado para valores entre 2,5 e 3,0, com uma solução de H₂SO₄ (Nogueira *et al.*, 2007). Em seguida, foi adicionado o sulfato ferroso ao meio reacional. A dosagem de peróxido de hidrogênio foi fracionada em três partes iguais, realizada após a coleta das amostras dos tempos de 0, 20 e 45 min. As amostras foram coletadas em tempos pré-determinados (0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 e 90 min) e, a estas, foi adicionada uma solução inibidora (NaOH, Na₂SO₃ e KI - 0,1 N) para interromper a reação. As amostras foram filtradas (0,45 μm, Millipore) e encaminhas para determinação da concentração de Carbono Orgânico Total (COT). Para todos os experimentos, foram mantidas constantes as concentrações de COT_{inicial}, Fe²⁺ e H₂O₂ em 200 ppm, 1 mM e 200 mM, respectivamente.

4.2.3. Planejamento experimental

Denota-se o planejamento fatorial completo por: N^K , onde N é o número de níveis da variável dependente, e k é o número de variáveis independentes (Box *et al.*, 2005). O domínio experimental é descrito pela Equação 4.5, onde y_i é a resposta na condição i; x_i são os níveis codificados para as variáveis independentes; β_0 , β_i , β_{ii} , e β_{ij} são os parâmetros do modelo de regressão; ϵ é o erro aleatório associado a esta medida (Trinh & Kang, 2011). A estimativa dos coeficientes do modelo polinomial é realizada pelo método dos mínimos quadrados.

$$y_{i} = \beta_{0} + \sum_{i=1}^{n} \beta_{i} x_{i} + \sum_{i=1}^{n} \beta_{ii} x_{i}^{2} + \sum_{i < j}^{n} \beta_{ij} x_{i} x_{j} + \varepsilon$$
(4.5)

É possível através da realização de uma fração do planejamento fatorial completo obter as mesmas informações, na maioria dos casos, dos efeitos mais importantes com um número menor de ensaios (Teófilo & Ferreira, 2006). Este tipo de planejamento é denominado de fatorial fracionado e é genericamente representado por 2^{k-b} , onde k é o número de variáveis e b é o tamanho da fração.

O estudo do efeito dos sais foi dividido em duas etapas: inicialmente, em virtude do elevado número de variáveis independentes, foi realizado um planejamento fatorial fracionário de resolução V (2⁵⁻¹) para identificar as variáveis independentes de maior influência sobre a resposta. Foram selecionadas como variáveis independentes para o planejamento fatorial fracionário 2⁵⁻¹ as concentrações de NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaH₂PO₄ e NaNO₃, sendo a variável resposta a eficiência de mineralização da carga orgânica. A Tabela

4.1 apresenta os níveis codificados das variáveis estudadas onde (-1) representa o nível inferior, (0) o ponto central e (+1) o nível superior.

Tabela 4.1. Planejamento fatorial fracionário 2	5-1	-1 para mineralização do fenol
---	-----	--------------------------------

Variável	Xi	-1	0	+1
[NaCl] ppm	\mathbf{x}_1	100	245	390
[Na ₂ SO ₄] ppm	\mathbf{x}_2	100	245	390
[Na ₂ CO ₃] ppm	X3	100	245	390
[NaH ₂ PO ₄] ppm	X_4	100	245	390
[NaNO ₃] ppm	X5	100	245	390

Na etapa seguinte, foi realizado um planejamento fatorial completo para ampliar a faixa de concentração dos ânions estudados e assim melhor avaliar os efeitos das variáveis independentes sobre a resposta. Um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foi realizado para avaliar o efeito das variáveis concentração dos sais NaCl e Na₂SO₄ sobre a eficiência de mineralização da carga orgânica. A Tabela 4.2 apresenta os valores codificados das variáveis independentes. Em todos os casos, a ordem de realização dos experimentos foi aleatória para evitar qualquer tipo de interferência nos resultados.

Tabela 4.2. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para mineralização do fenol.

Variável	Xi	-1,41	-1	0	+1	+1,41
[NaCl] ppm	\mathbf{x}_1	0,04	857,90	2928,95	5000	5857,86
[Na ₂ SO ₄] ppm	\mathbf{x}_2	0,04	857,90	2928,95	5000	5857,86

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Cinética de mineralização do fenol

Experimentos preliminares foram realizados para avaliar os efeitos da concentração de NaCl, NaNO₃, NaSO₄, Na₂CO₃ e NaH₂PO₄ na mineralização e para estabelecer os valores dos níveis das variáveis independentes no planejamento experimental. A Figura 4.2 apresenta as cinéticas de mineralização para as seguintes condições: (i) efluente isento de sal; (ii) efluente com 100 ppm de cada sal; (iii) efluente contendo 500 ppm de cada sal. A eficiência de mineralização (η) foi calculada pela Equação 4.6 onde COT₀ e COT são as concentrações de carbono orgânico total inicial e no tempo t, respectivamente.

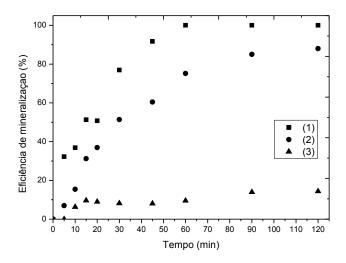


Figura 4.2. Eficiência de mineralização: (01) efluente sem sal; (02) efluente com 100 ppm de cada sal; (03) efluente com 500 ppm de cada sal.

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{COT}{COT_0}\right).100\tag{4.6}$$

Como pode ser visto na Figura 4.2, à medida que a concentração de sal aumenta, ocorre à diminuição da taxa de mineralização da matéria orgânica. Resultados similares foram encontrados por Bacardit *et al.* (2007). Na ausência de sais, uma eficiência de mineralização de 100% foi alcançada em 60 min de reação, porém na presença de 100 e 500 ppm de cada sal, a eficiência em 120 min de reação, foi reduzida para 85 e 14%, respectivamente. Este

efeito inibidor pode ser atribuído aos seguintes fatores (Laat *et al.*, 2004): (i) reações de complexação com os íons ferrosos e férricos podem alterar a distribuição das espécies reativas; (ii) reações de precipitação levam ao decaimento da concentração do ferro dissolvido; (iii) formação de radicais e íons-radicais com menor poder de oxidação (oxidação (Cl^{-*}, Cl₂^{-*} e SO₄^{-*}) e sequestro do radical hidroxila; (iv) reação de oxidação envolvendo estes radicais inorgânicos. (Equações 4.7 e 4.8).

$$^{\bullet}OH + A^{n-} \rightarrow A^{\bullet((n-1)-)} + ^{-}OH \tag{4.7}$$

$$Fe^{2+} + A^{\bullet((n-1)-)} \to Fe^{3+} + A^{n-}$$
 (4.8)

Onde: A^{n-} são os ânions inorgânicos e $A^{\bullet((n-1)-)}$ são os ânions-radicais.

4.3.2. Planejamento fatorial fracionário

A Figura 4.3 apresenta a cinética de mineralização para os experimentos 0, 1, 2, 3, 5 e 9 do planejamento fatorial fracionário (Tabela 4.3). Para estes experimentos, a concentração total de sal foi de 790 ppm. A curva 0 é a cinética de mineralização na ausência de sais. Nas curvas 1, 2, 3 e 5, a concentração de fosfato está no nível inferior (-1), enquanto que as demais variáveis alternam entre as condições de máximo e mínimo, de acordo com o planejamento experimental (Tabela 4.3). A curva 9 apresenta eficiência de mineralização inferior às demais condições, a qual corresponde a maior concentração de monofosfato de sódio (valor +1 no planejamento experimental). Comparando a curva 9 com as demais, fica evidente o efeito inibidor provocado pelo monofosfato na mineralização ao sair do nível (-1) para o (+1) de concentração.

54

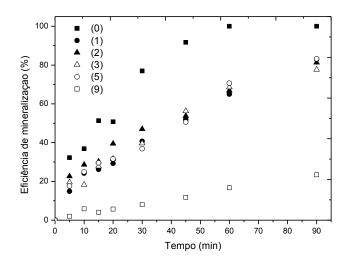


Figura 4.3. Eficiênica de mineralização do fenol em termos dos valores codificados do planejamento fatorial fracionário para as variáveis x_1 , x_2 , x_3 , x_4 e x_5 : curva 0 (sem sal), curva 1 (-1,-1,-1,-1,+1), curva 2 (+1,-1,-1,-1), curva 3 (-1,+1,-1,-1), curva 5 (-1,-1,+1,-1,-1), curva 9 (-1,-1,-1,+1,-1), Onde, x_1 = [NaCl], x_2 = [Na₂SO₄], x_3 = [Na₂CO₃], x_4 = [NaH₂PO₄] ppm, x_5 = [NaNO₃]. Em todos os casos a concentração total de sais igual a 790 ppm

As condições experimentais das corridas 4, 6, 7, 8 e 10-15 (Tabela 4.3) correspondem a concentração total de sal de 1370 ppm. Como pode ser observado na Figura 4.4, as corridas 4, 6, 7 e 8 (correspondentes ao nível -1 do monofosfato) apresentam maior eficiência de mineralização quando comparada à eficiência das corridas 10 - 15 (correspondentes ao nível +1 do monofosfato), confirmando que o aumento da concentração dos íons H₂PO₄⁻ afeta significativamente a mineralização do fenol em solução aquosa.

A Tabela 4.3 mostra um comparativo entre os valores observados de mineralização da carga orgânica em 90 min de reação. Os coeficientes da função resposta para as variáveis dependentes foram determinados correlacionando os dados experimentais com a função resposta usando o software Statistica 7.0. A função resposta está apresentada em termos de eficiência de mineralização da carga orgânica (y), com $R^2 = 0.95$. O modelo obtido foi descrito considerando as interações entre duas variáveis (Equação 4.9).

$$y = 54,89 + 1,91x_1 + 1,17x_2 + 0,11x_3 - 27,01x_4 - 4,46x_5 + 4,41x_1x_2 - 2,38x_1x_3 - 1,32x_1x_4 + 0,71x_1x_5 - 0,19x_2x_3 - 1,27x_2x_4 - 0,45x_2x_5 + 2,41x_3x_4 - 1,16x_3x_5 - 4,87x_4x_5$$

$$(4.9)$$

Onde: x_1 é a concentração de cloreto de sódio, x_2 a concentração de sulfato de sódio, x_3 a concentração de carbonato de sódio, x_4 a concentração de monofosfato de sódio e x_5 a concentração de nitrato de sódio, x_ix_i o efeito sinergético entre as variáveis i e j.

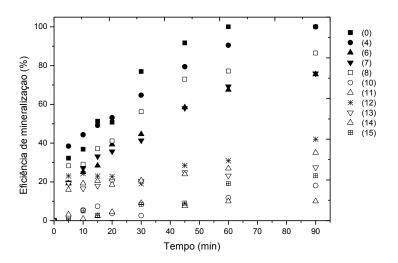


Figura 4.4. Eficiênica de mineralização do fenol em termos dos valores codificados do planejamento fracionário para as variáveis x_1 , x_2 , x_3 , x_4 e x_5 : curva 0 (sem sal), curva 4 (+1,+1,-1,-1,+1), curva 6 (+1,-1,+1,-1,+1), curva 7 (-1,+1,+1,-1,+1), curva 8 (+1,+1,+1,-1,-1), curva 10 (+1,-1,-1,+1,+1), curva 11 (-1,+1,-1,+1,+1), curva 12 (+1,+1,-1,+1,-1), curva 13 (-1,-1,+1,+1,+1), curva 14 (+1,-1,+1,+1,-1) e curva 15 (-1,+1,+1,+1,-1) Onde, x_1 = [NaCl], x_2 = [Na₂SO₄], x_3 = [Na₂CO₃], x_4 = [NaH₂PO₄] ppm, x_5 = [NaNO₃]. Em todos os casos a concentração total de sais igual a 1370 ppm.

Tabela 4.3. Matriz do planejamento fatorial fracionário utilizado no estudo do efeito de íons inorgânicos na mineralização de fenol em 90 min de reação.

Camila			Х3	X4	X 5	[total de sais]	Mineralização
Corrida	$\mathbf{x_1}$	X ₂				(ppm)	observada (%)
1	-1	-1	-1	-1	1	790	83,0
2	1	-1	-1	-1	-1	790	81,3
3	-1	1	-1	-1	-1	790	77,7
4	1	1	-1	-1	1	1370	100,0
5	-1	-1	1	-1	-1	790	83,2
6	1	-1	1	-1	1	1370	75,5
7	-1	1	1	-1	1	1370	76,0
8	1	1	1	-1	-1	1370	88,9
9	-1	-1	-1	1	-1	790	36,4
10	1	-1	-1	1	1	1370	18,1
11	-1	1	-1	1	1	1370	10,0
12	1	1	-1	1	-1	1370	42,0
13	-1	-1	1	1	1	1370	27,4
14	1	-1	1	1	-1	1370	35,1
15	-1	1	1	1	-1	1370	40,4
16	1	1	1	1	1	1950	23,8
17	0	0	0	0	0	1225	46,2
18	0	0	0	0	0	1225	61,4
19	0	0	0	0	0	1225	41,2
20	0	0	0	0	0	1225	67,4
21	0	0	0	0	0	1225	42,9
22	0	0	0	0	0	1225	47,9

De acordo com a Equação (4.9), os coeficientes negativos representam as variáveis que afetam negativamente a eficiência de mineralização, enquanto que os positivos favorecem este processo. A Figura 4.5 apresenta um comparativo entre valores observados e preditos (Equação 4.9), onde é possível observar um bom ajuste dos pontos experimentais pelo modelo.

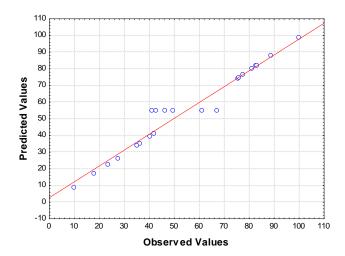


Figura 4.5. Comparativo entre valores observados e preditos para a mineralização do fenol aplicando o planejamento fatorial fracionário.

No gráfico de Pareto (Figura 4.6), os valores dos efeitos padronizados são exibidos em barras horizontais. Os fatores que ultrapassam a linha pontilhada representam as variáveis com efeito significante sobre a variável resposta com 95% de confiança. A partir do gráfico de Pareto (Figura 4.6), observa-se que apenas a variável x_4 ($H_2PO_4^-$ íons) é estatisticamente significativa. De acordo com os diagramas de especiação, a espécie $H_2PO_4^-$ predomina em pH 3 (Butler & Cogley, 1998). Este íon, por sua vez, reagirá com os íons de ferro dissolvidos levando a formação de complexos que reduzem a taxa de degradação (Equações 4.10 e 4.11).

$$Fe^{2+} + H_2PO_4^- \rightarrow FeH_2SO_4^{1+}$$
 (4.10)

$$Fe^{3+} + H_2PO_4^- \rightarrow FeH_2SO_4^{2+}$$
 (4.11)

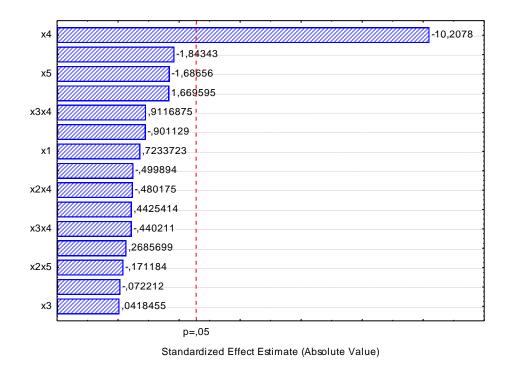


Figura 4.6. Gráfico de Pareto para a mineralização do fenol por foto-Fenton como função das concentrações de cloreto de sódio (x₁), sulfato de sódio (x₂), carbonato de sódio (x₃), monofosfato de sódio (x₄) e nitrato de sódio (x₅).

Com o intuito de encontrar a condição onde ocorre a menor eficiência de mineralização, ou seja, o maior efeito inibidor, as curvas de contorno foram plotadas com todas as combinações entre as variáveis independentes (Figura 4.7). As Figuras 4.7d, 4.7e, 4.7f e 4.7j mostram que o aumento na concentração de fosfato, do nível inferior (-1) para superior (+1), conduz a uma redução considerável da eficiência. Por outro lado, o efeito das concentrações dos demais sais não foi significativo para a variável resposta, conforme mostrado nas figuras 4.7a, 4.7b, 4.7c, 4.7g, 4.7h e 4.7i. O efeito mais acentuado do fosfato pode ser atribuído às reações de precipitação entre os íons de ferro e fosfato.

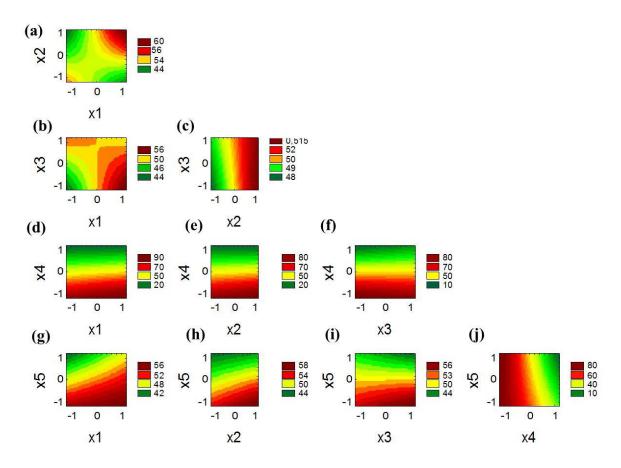


Figura 4.7. Curvas de contorno da mineralização do fenol em função dos valores codificados das variáveis: sulfato (x₂) *versus* cloreto (x₁) (Fig. 4.7a), carbonato (x₃) *versus* cloreto (x₁) (Fig. 4.7b), carbonato (x₃) *versus* sulfato (x₂) (Fig. 4.7c), fosfato (x₄) *versus* cloreto (x₁) (Fig. 4.7d), fosfato (x₄) *versus* sulfato (x₂) (Fig. 4.7e), fosfato (x₄) *versus* carbonato (x₃) (Fig. 4.7f), nitrato (x₅) *versus* cloreo (x₁) (Fig. 4.7g), nitrato (x₅) *versus* sulfate (x₂) (Fig. 4.7h), nitrato (x₅) *versus* carbonato (x₃) (Fig. 4.7i), nitrato (x₅) *versus* fosfato (x₄) (Fig. 4.7j).

A falta de significância estatística dos ânions NO₃-, Cl⁻, SO₄²⁻ e CO₃²⁻ significa que, dentro da faixa de concentração estudada, estes íons não tiveram efeito inibitório significativo sobre a eficiência de mineralização do fenol. Diferentemente dos íons monofosfato, NO₃⁻ e CO₃² não reagem com os íons de ferro para formar complexos e assim, seu principal efeito inibidor se deve ao sequestro de radicais hidroxila (Equações 4.12 e 4.13) (Riga *et al.*, 2007; Devi *et al.*, 2011). Desta forma, a reação entre os Fe(III) e peróxido de hidrogênio não é suprimida.

$$NO_3^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow NO_3^{\bullet} + {}^-OH$$
 (4.12)

$$CO_3^{2-} + {}^{\bullet}OH \rightarrow CO_3^{\bullet-} + {}^{-}OH$$
 (4.13)

A literatura reporta trabalhos onde os íons cloreto e sulfato levaram a redução da mineralização de corantes (Riga *et al.*, 2007; Devi *et al.*, 2011), e onde íons cloreto podem reduzir a eficiência de mineralização do fenol (Maciel *et al.*, 2004). Baseado nisto, um novo planejamento experimental foi realizado tendo como variáveis independentes as concentrações de cloreto e sulfato de sódio, de acordo com os níveis mostrados na Tabela 4.2.

O desvio padrão das respostas no ponto central observado nas corridas descritas na Tabela 4.3 foi de 10,7%. Esse valor pode ser atribuído ao procedimento experimental, uma vez que foi necessária diluição das amostras para leitura do COT em virtude do alto teor de salinidade. Além disso, nesse conjunto o sistema foi constituído de cinco espécies de sais, aumentando as operações de mistura e também contribuindo para o aumento no erro experimental, e que está coerente com o sistema com dois sais da Tabela 4.5, com desvio padrão de 1,7%. A análise de variância (ANOVA) indica a predição do modelo fatorial fracionário com nível de confiança de 95% (Tabela 4.4). A correlação entre os dados experimentais e o valor previsto pelo modelo foi satisfatória (R² = 0,9520). Foi aplicado o teste F (distribuição de Fisher) ao modelo obtido, com o qual foi possível verificar que o modelo foi significativo e preditivo para a faixa de concentração estudada.

61

Tabela 4.4. Análise de variância (ANOVA) para mineralização do fenol.

Planejamento	Fonte	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F-valor	$F_{tabelado}$
	Modelo	13038,02	15	869	7,94	3,94
	Resíduo	657,13	6	110	-	-
Fatorial	Falta de	96,95	1	97	0,87	6,61
fracionário	ajuste					
	Erro puro	560,17	5	112	-	-
	Total	13695,14	21			
	$R^2 = 0.952$	0				
	$R^2_{adj} = 0.8321$					
	Modelo	133,08	5	26,62	11,03	3,97
G.	Resíduo	10,30	7	1,47	-	-
Composto	Falta de ajuste	6,37	3	2,12	0,68	6,59
rotacional	Erro puro	4,42	4	1,11	-	-
	Modelo	143,38	12			
	$R^2 = 0.879$	8				
	$R^2_{adj} = 0.79$	939				

4.3.3 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

A Tabela 4.5 mostra os valores codificados do DCCR e as eficiências de mineralização observadas para cada condição em 60 min. As eficiências de mineralização variaram de 81 a 94%, sendo a menor e maior eficiência observada quando utilizadas a maior e menor concentração de cloreto de sódio, respectivamente. Os dados de mineralização

obtidos através do planejamento foram correlacionados a fim de se obter os coeficientes da função resposta para as variáveis dependentes (Equação 4.14).

$$y = 90,07 - 3,81x_1 - 1,14x_1^2 - 0,23x_2 - 0,68x_2^2 + 1,64x_1x_2$$
(4.14)

Onde: x_1 é a concentração de cloreto de sódio, x_2 é a concentração de sulfato de sódio e x_1x_2 é o efeito sinergético entre as variáveis x_1 e x_2 .

Tabela 4.5. Valores codificados para o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para mineralização do fenol em 60 min de reação.

Corrida	X ₁	X2	Mineralização Observada (%)
1	-1,41	0	93,6
2	1,41	0	81,0
3	-1	1	89,8
4	-1	-1	94,1
5	1	-1	84,5
6	1	1	86,8
7	0	-1,41	88,1
8	0	1,41	88,2
9	0	0	89,4
10	0	0	88,5
11	0	0	88,6
12	0	0	91,9
13	0	0	92,0

A Figura 4.8 apresenta um comparativo entre valores observados e preditos (Equação 4.14), onde é possível observar um bom ajuste dos pontos experimentais pelo modelo.

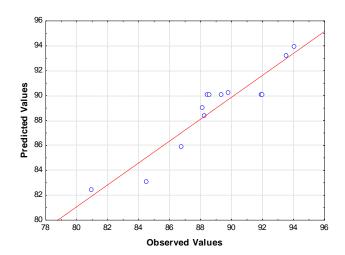


Figura 4.8. Comparativo entre valores observados e preditos para a mineralização do fenol aplicando o DCCR.

A partir do gráfico de Pareto mostrado na Figura 4.9, é observado que apenas a concentração de cloreto de sódio foi estatisticamente significativa, sendo que o efeito desta variável é negativo sobre a eficiência de mineralização.

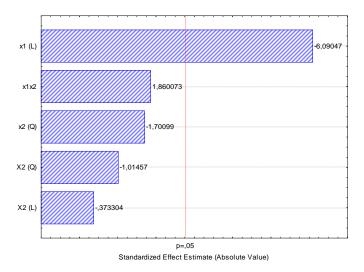


Figura 4.9. Gráfico de Pareto para a mineralização do fenol por foto-Fenton como função das concentrações de cloreto de sódio (x_1) e sulfato de sódio (x_2) .

Os ânions sulfato e cloreto atuam na inibição da reação tanto na formação de complexos com os íons de ferro quanto no sequestro de radicais hidroxila (Equações 4.15 - 4.24). Os radicais formados Cl* (E° = 2,41 V), SO₄*- (E° = 2,43 V) e HO₂* (E° = 1,80 V) também são espécies oxidantes, mas reduzem a taxa de degradação devido ao menor potencial de oxidação em relação ao radical hidroxila (Siedlecka *et al.*, 2007).

$$SO_4^{2-} + HO^{\bullet} \rightarrow SO_4^{-\bullet} + HO^{-}$$
 (4.15)

$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow Fe SO_4$$
 (4.16)

$$Fe^{3+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow Fe SO_4^+ \tag{4.17}$$

$$SO_4^{2-} + {}^{\bullet}OH \rightarrow SO_4^{\bullet-} + {}^{-}OH \tag{4.18}$$

$$SO_4^{\bullet-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + HO_2^{-\bullet} + H^+$$
 (4.19)

$$Cl^- + {}^{\bullet}OH + H^+ \rightarrow Cl^{\bullet} + H_2O$$
 (4.20)

$$Cl^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + Cl^- + H^+$$
 (4.21)

$$Cl^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow [ClOH]^{-\bullet}$$
 (4.22)

$$Fe^{2+} + Cl^- \leftrightarrow FeCl^+$$
 (4.23)

$$Fe^{3+} + Cl^- \longleftrightarrow FeCl^{2+}$$
 (4.24)

A curva de contorno na Figura 4.10 mostra que o aumento na concentração de cloreto, do nível inferior (-1,41) para superior (+1,41), conduz a uma redução considerável da eficiência. Por outro lado, o efeito da concentração de sulfato é bastante inferior.

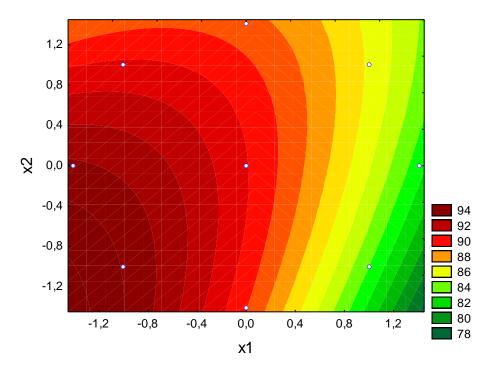


Figura 4.10. Curvas de contorno da mineralização do fenol em função dos valores codificados das variáveis: cloreto de sódio (x_1) e sulfato de sódio (x_2) .

Os resultados da análise de variância (ANOVA), que indica a predição do modelo DCCR com nível de confiança de 95%, são apresentados na Tabela 4.4. A correlação entre os dados experimentais e o valor predito pelo modelo foi satisfatória ($R^2 = 0.8798$). Aplicando a distribuição de Fisher (teste F) ao modelo, foi possível observar que o modelo foi significativo e preditivo. Desta forma, este modelo pode ser utilizado para estimar a eficiência de mineralização em outras condições experimentais dentro do domínio estudado neste trabalho.

4.4. Conclusões

Os resultados do planejamento experimental mostraram que a mineralização do fenol por foto-Fenton pode ser fortemente comprometida na presenta de uma mistura de sais inorgânicos. A eficiência de mineralização variou de 10 a 100% em função da concentração e do ânion presente. A ordem na inibição da mineralização é a seguinte: $H_2PO_4^- >> CI^- > SO_4^{2^-} > NO_3^- \approx CO_3^2$. Dentre os sais avaliados, o monofosfato de sódio e o cloreto de sódio

apresentaram maior influência sobre a queda da eficiência de mineralização da carga orgânica e foram os fatores estatisticamente significativos. O primeiro planejamento realizado mostrou que apenas o monofosfato teve efeito inibidor sobre a mineralização do fenol, enquanto que os resultados do segundo planejamento (DCCR) mostraram que o cloreto apresenta comportamento inibitório. A falta de significância do cloreto no primeiro planejamento é atribuída a maior intensidade da inibição do monofosfato, na mineralização do fenol, quando comparada aos demais ânions que compõem a mistura. Desta forma, o efeito do monofosfato mascara o efeito dos demais ânions e, para a mistura avaliada, foi o principal responsável pela redução da mineralização do fenol por foto-Fenton. A análise de variância ANOVA revelou: (i) bom ajuste entre os valores observados e preditos (R² = 0,95 e R² = 0,88 para delineamento experimental fracionário e DCCR, respectivamente), (ii) de acordo com a distribuição de Fisher, o modelo obtido foi considerado significativo e preditivo.

4.5 Referências

AHMADUN, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.170, p.530-551, 2009.

ALTARE, C. R.; BOWMAN, R. S.; KATZ, L. E.; KINNEY, K. A.; SULLIVAN, E. J. Regeneration and long-term stability of surfactant-modified zeolite for removal of volatile organic compounds from produced water. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.105, p. 305–316, 2007.

BACARDIT, J.; STÖTZNER, J.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Effect of salinity on the photo-Fenton process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v.46, p.7615–7619, 2007.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. *Statistics for Experimenters*: Design, Innovation, and Discovery. 2^a Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. p. 173 – 205.

BUTLER, J. N.; COGLEY, D. R. *Ionic Equilibrium:* solubility and pH calculations. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1998. p. 166 - 169.

CAMPOS, J. C.; BORGES, R. M. H.; OLIVEIRA FILHO, A. M.; NOBREGA, R.; SANT'ANNA JR., G. L. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*, v.36, p.95–104, 2002.

CHA, Z.; LIN, C.; CHENG, C.; HONG, P. K. Removal of oil and oil sheen from produced water by pressure-assisted ozonation and sand filtration. *Chemosphere*, v.78, p.583–590, 2010.

DEVI, L. G.; KUMAR, S. G.; RAJU, K. S. A.; RAJASHEKHAR, K. E. Photo-Fenton and photo-Fenton-like processes for the degradation of methyl orange in aqueous medium: Influence of oxidation states of iron. *Chemical Papers*, v.64, n.3, p. 378–385, 2010.

DEVI, L. G.; RAJU, K. S. A.; KUMAR, S. G.; RAJASHEKHAR, K. E. Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.42, p.341–349, 2011.

DONG, Z.; LU, M.; HUANG, W.; XU, X. Treatment of oilfield wastewater in moving bed biofilm reactors using a novel suspended ceramic biocarrier. *Journal of Hazardous Materials*, v.196, p.123–130, 2011.

EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. *Journal of Cleaner Production*. v.15, p.1302-1315, 2007.

KRUTZLER, T.; BAUER, R. Optimization of a photo-Fenton prototype reactor. *Chemosphere*, v.38, n.11, pp. 2517-2532, 1999.

LAAT, J.; LE, G. T.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/ H₂O₂ and Fe(III)/ H₂O₂. *Chemosphere*, v. 55, p. 715–723, 2004.

MACHULEK JR., A.; MORAES, J. E. F.; VAUTIER-GIONGO, C.; SILVERIO, C. A.; FRIEDRICH, L. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GONZALEZ, M. C.; QUINA, F. H. Abatement of the inhibitory effect of chloride anions on the photo-Fenton process, *Environmental Science & Technology*. v.41, p. 8459-8463, 2007.

MACIEL, R.; SANT'ANNA JR., G. L.; DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reaction. *Chemosphere*, v. 57, p.711-719, 2004.

MORAES, J. E. F.; QUINA, F. H.; NASCIMENTO, C. A. O.; SILVA, D. N.; CHIAVONE-FILHO. O. Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. *Environmental Science Technology*. v.38, p.1183–1187, 2004.

MOTA, A. L. N. Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. 2010.159f. Tese (Tese em Engenharia Química) — Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

NAVARRO, R. R.; ICHIKAWA, H.; TATSUMI, K. Ferrite formation from photo-Fenton treated wastewater. *Chemosphere*, V.80, P. 404–409, 2010.

NOGUEIRA; R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton, *Química Nova*, v.30, p. 400–408, 2007.

NEFF, J. M. Bioaccumulation in marine organisms Effect of contaminants from oil well produced water. Ed. Elsevier Science Ltd.: Amsterdam, p.1-34, 2002.

RATANATAMSKUL, C.; CHINTITANUN, S.; MASOMBOON, N.; LUB, M. Inhibitory effect of inorganic ions on nitrobenzene oxidation by fluidized-bed Fenton process. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.331, p101–105, 2010.

RIGA, A.; SOUTSAS, K.; NTAMPEGLIOTIS, K.; KARAYANNIS, V.; PAPAPOLYMEROU, G. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H2O2/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO2/UV and TiO2/UV/H2O2 processes. *Desalination*, v.211, p. 72–86, 2007.

SIEDLECKA, E. M.; WIECKOWSKA, A.; STEPNOWSKI, P. Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, v.147, p.497–502, 2007.

SILVA, S. S., CHIAVONE FILHO, O., BARROS NETO, E. L., NASCIMENTO, C. A. O. Integration of processes induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene. *Journal of Hazardous Materials*, v. 199, p.151–157, 2012.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v.29, n.2, p.338-350, 2006.

TELLEZ, G. T.; NIRMALAKHANDAN, N.; GARDEA-TORRESDEY, J. Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water. *Advanced in Environmental Research*, v.6, p.455-470, 2002.

TRINH, T. K.; KANG, L. S. Response surface methodological approach to optimize the coagulation–flocculation process in drinking water treatment. *Chemical Engineering Research and Design.* v.89, p.1126–1135, 2011.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: Profile of the Oil and Gas Extraction Industry. EPA/310-R-99-006, 2000.

70

YEUNG, C. W.; LAW, B. A.; MILLIGAN, T. G.; LEE, K.; WHYTE, L. G.; GREER, C. W. Analysis of bacterial diversity and metals in produced water, seawater and sediments from an offshore oil and gas production platform. *Marine Pollution Bulletin*, v.62, p. 2095–2105, 2011.

YOU, G.; WANG, J. Laboratory study of the electrochemical pre-oxidation for improving thermodynamic stability of an oilfield produced water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 76, p. 51–56, 2011.

Capítulo 05

Fotodegradação de tensoativos não iônicos etoxilados em efluentes aquosos por foto-Fenton

5. Fotodegradação de tensoativos não iônicos etoxilados em efluentes aquosos por foto-Fenton

5.1 Introdução

Tensoativos não iônicos possuem uma vasta aplicação, tais como na fabricação de detergentes domésticos, na formulação de herbicidas, indústria têxtil, entre outros (Cretier *et al.*, 2000). A produção mundial anual de tensoativo vem crescendo ao longo dos últimos anos, sendo de aproximadamente 18 milhões de toneladas (Cirelli *et al.*, 2008). O vasto emprego deste produto gera como consequência o descarte de grandes quantidades de tensoativos nas estações de tratamento de efluentes ou mesmo, de forma inadequada, diretamente em corpos d'água sem o tratamento adequado. Os principais problemas causados pelos tensoativos em corpos d'água estão relacionados com sua característica anfifílica, isto é, apresentam em sua estrutura molecular uma região hidrofílica e outra hidrofóbica. Esta característica permite sua bioacumulação em sedimentos de solos e lamas, provocando assim riscos ao meio ambiente (Olmez-Hanci *et al.*, 2011).

A solubilidade é um aspecto fundamental para obter-se uma taxa de biodegradabilidade satisfatória (Kaczorek *et al.*, 2013). A bioacumulação pode ocorrer a partir tanto dos produtos da biodegradação primária quanto dos tensoativos intactos. Isto se deve à redução da solubilidade dos tensoativos na água em virtude da degradação da região hidrofílica (Venhuis & Mehrvar, 2004). Quando o tensoativo tem sua solubilidade em água reduzida, ele passa a ser adsorvido na gordura dos organismos e é quebrado muito lentamente (Holmberg *et al.*, 2007).

A literatura apresenta diferentes métodos para o tratamento de tensoativos, como por exemplo, ultrafiltração, troca iônica, foto-Fenton, TiO₂/UV, coagulação e eletrocoagulação (Amat *et al.*, 2004; Aloui *et al.*, 2009; Kowalska, 2008; Eng *et al.*, 2010). Dentre estes métodos, o processo foto-Fenton possui comprovada eficiência na oxidação de compostos orgânicos (Sakkas *et al.*, 2010; Silva *et al.*, 2012). De acordo com Krutzler & Bauer (1999), no processo foto-Fenton, radicais hidroxila (OH) são formados a partir da reação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio (Equação 5.1). Em seguida, os complexos férricos formados são regenerados a ferrosos pela ação da luz. (Equações 5.2 e 5.3). Os radicais

hidroxilas presentes no meio reacional oxidam a matéria orgânica, podendo conduzir à sua mineralização (Equação 5.4).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet}$$
 (5.1)

$$[Fe\ (OH)]^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet}$$

$$(5.2)$$

$$\left[Fe\ (COOCR)\right]^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet}$$
(5.3)

$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow produtos oxidados \rightarrow CO_2 + H_2O$$
 (5.4)

Os tensoativos de álcool etoxilado (AE) e alquilfenol etoxilado (APE) representam a maior parte dos tensoativos não iônicos produzidos (Voogt *et al.*, 1997). No entanto, os membros da Convenção para a Proteção do Meio Marinho do Atlântico Nordeste (Convenção OSPAR) decidiram eliminar progressivamente os usos dos nonilfenóis etoxilados (NPE) desde o ano 2000, devido à formação de compostos metabólitos persistentes no meio ambiente (OSPAR, 2009). Na Europa Ocidental e nos Estados Unidos, os NPE vêm sendo substituídos completamente pelos AE (Voogt *et al.*, 1997). Em virtude do elevado potencial poluidor dos APE, vários estudos têm sido realizados visando a degradação destes compostos (Ning *et al.*, 2007; Nagarnaik & Boulanger, 2011; Li *et al.*, 2013). Entretanto, trabalhos avaliando o desempenho na degradação de AE são escassos.

Neste contexto, esta etapa do trabalho visa avaliar a mineralização de AE com diferentes números de grupos etóxi (C₁₂EO_n) por foto-Fenton. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) foi aplicada neste estudo a fim de otimizar a concentração dos reagentes de Fenton para cada um dos tensoativos estudados.

5.2 Materiais e Metodologia experimental

5.2.1 Materiais

Os tensoativos empregados neste trabalho são derivados de álcoois laurílico etoxilados (C₁₂EO_n) e foram fornecidos pela Oxiteno[®]. A Tabela 5.1 apresenta o BHL e a massa molar para cada tensoativo. Os demais reagentes foram fornecidos pela VETEC: sulfato ferroso (FeSO₄·7H₂O), peróxido de hidrogênio (H₂O₂; 30%, v/v), ácido sulfúrico (H₂SO₄) e hidróxido de sódio (NaOH).

Tabela 5.1. Propriedades físico-químicas dos álcoois laurílico etoxilados estudados.

Tensoativo	Fórmula molecular	Massa molar	Balanço Hidrofílico-	
	Formula molecular	$(g.mol^{-1})$	Lipofílico (BHL)	
EO 7	C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₇ H	494	12,5	
EO 10	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$	626	14,1	
EO 23	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{23}H$	1198	16,8	

5.2.2 Aparato e procedimento analítico

Para este estudo, o efluente sintético foi preparado a partir da dissolução do tensoativo em água destilada com concentração inicial de carbono de 100 mg.L⁻¹. Em seguida, foi realizado o ajuste de pH para valores entre 2,5 e 3,0, com solução concentrada de H₂SO₄ (Nogueira *et al.*, 2007). Sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30%) foram empregados como reagentes de Fenton. Em tempos prédeterminados de 0, 5, 10, 15, 20, 30 e 45 min, foram coletadas amostras e a estas, foi adicionada uma solução de NaOH (0,1 M) para precipitar o ferro e interromper a reação. As amostras foram filtradas (0,45 μm, Millipore) e encaminhadas para análise de Carbono Orgânico Total (V-CPH, Shimadzu). Os resultados foram expressos em termo de percentual de Carbono Orgânico Total Removido (COT_r), para monitoramento da cinética de mineralização.

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico anular com capacidade de 0,6 L (Figura 5.1). A radiação foi proveniente de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W de alta pressão (FLZ) posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de um poço encamisado de quartzo, com circulação de água refrigerada. O reator é dotado de uma jaqueta externa para evitar o sobreaquecimento e estabilizar a temperatura do meio reacional. A temperatura do sistema foi mantida constante em 20 °C. O sistema foi operado em modo semi-contínuo com dosagem de peróxido de hidrogênio realizada de forma contínua através de bomba peristáltica (1,42 mL.min⁻¹).

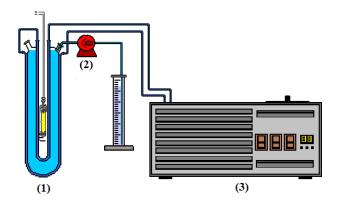


Figura 5.1. Esquema do aparato experimental: (1) reator fotoquímico; (2) bomba peristáltica; (3) banho termostático.

5.2.3. Planejamento experimental

A abordagem clássica de mudar de nível uma variável por vez e avaliar o efeito sobre a resposta é um método que apresenta as seguintes desvantagens: (i) consome muito tempo, em particular, para sistemas multivariáveis; (ii) custos envolvidos na execução de cada uma das combinações; (iii) não é possível analisar efeitos interativos entre as variáveis independentes. Por outro lado, os planejamentos estatísticos atendem as limitações mencionadas e permitem otimizar os valores das variáveis independentes de sistemas multivariáveis.

Um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foi executado para avaliar o efeito das variáveis [Fe²⁺] e [H₂O₂] sobre a eficiência de mineralização para cada um dos tensoativos. A Tabela 5.2 apresenta os níveis codificados das variáveis estudadas. Os

experimentos foram realizados a fim de se obter a máxima eficiência de mineralização. A ordem de realização dos experimentos foi aleatória para evitar qualquer tipo de interferência nos resultados. Os limites do planejamento foram estabelecidos com base nos valores estequiométricos, sendo as concentrações dos limites inferior e superior iguais ao valor estequiométrico e quatro vezes o valor estequiométrico, respectivamente (Equação 5.5). A concentração dos íons ferrosos 1/100 do valor do peróxido de hidrogênio, conforme mostrado na Tabela 5.2 (Mota, 2010). Desta maneira, a concentração de Fe²⁺ no ponto central é o valor limite de descarte deste metal em corpos d'água.

$$C + 2H_2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \tag{5.5}$$

Tabela 5.2. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para a mineralização dos tensoativos.

Variável	Xi	-1,41	-1	0	+1	+1,41
[Fe ²⁺] mM	\mathbf{x}_1	0,03	0,10	0,27	0,44	0,51
$[H_2O_2]$ mM	\mathbf{x}_2	2,96	10	27	44	51

Para a realização de um DCCR com duas variáveis independentes (n=2), são necessários 11 experimentos no total, sendo 4 pontos fatoriais, 4 pontos axiais e 3 repetições no ponto central. O modelo matemático que descreve a função resposta (y) em função das variáveis dependentes (x_i) pode ser aproximado pela Equação 5.6, onde y_i é a resposta na condição i; x_i são os níveis codificados para as variáveis independentes; β_0 , β_i , β_{ii} , e β_{ij} são os parâmetros do modelo de regressão; ε é o erro aleatório associado a esta medida (Trinh & Kang, 2011). A estimativa dos coeficientes do modelo polinomial foi realizada pelo método dos mínimos quadrados.

$$y_{i} = \beta_{0} + \sum_{i=1}^{n} \beta_{i} x_{i} + \sum_{i=1}^{n} \beta_{ii} x_{i}^{2} + \sum_{i < i}^{n} \beta_{ij} x_{i} x_{j} + \varepsilon$$
(5.6)

A metodologia de superfície de resposta é uma ferramenta estatística que pode ser aplicada no desenvolvimento e otimização de processos, em que a resposta de interesse é função de uma série de variáveis independentes, e deseja-se otimizar a resposta (Myers *et al.*,

2009). Neste trabalho, as superfícies de resposta e Análise de Variância (ANOVA) foram realizadas usando o software Statistica 7.0.

5.3. Resultados e discussões

5.3.1 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

A eficiência do processo foto-Fenton na degradação dos tensoativos foi avaliada em termos de mineralização da carga orgânica inicial. A eficiência de mineralização (η) foi calculada pela Equação 5.7, onde COD_0 e COD_t são as concentrações de carbono orgânico dissolvido inicial e no tempo t, respectivamente.

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{COD_{t}}{COD_{0}}\right).100$$
(5.7)

A Tabela 5.3 apresenta a eficiência de mineralização em 45 min de reação para cada uma das condições do planejamento experimental. Os coeficientes da função resposta para as variáveis dependentes foram determinados correlacionando os dados experimentais com a função. As Equações 5.8, 5.9 e 5.10 apresentam os modelos obtidos para a mineralização dos tensoativos EO 7, EO 10 e EO 23, respectivamente.

Tabela 5.3. Valores codificados do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) aplicado a mineralização dos tensoativos em 45 min de reação em função da concentração dos reagentes de Fenton.

	X ₂		Mineralização (%)	
X 1		EO 7	EO 10	EO 23
-1,00	1,00	92	80	87
-1,00	-1,00	57	57	63
1,00	-1,00	67	52	62
1,00	1,00	96	100	100
0,00	0,00	77	89	95
0,00	0,00	74	86	93
0,00	0,00	77	85	88
-1,41	0,00	97	81	100
1,41	0,00	85	100	91
0,00	-1,41	31	26	31
0,00	1,41	89	91	100
	-1,00 1,00 1,00 0,00 0,00 0,00 -1,41 1,41 0,00	-1,00 1,00 -1,00 -1,00 1,00 -1,00 1,00 1,00 1,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 -1,41 0,00 1,41 0,00 0,00 -1,41	FO 7 -1,00 1,00 92 -1,00 -1,00 57 1,00 -1,00 67 1,00 1,00 96 0,00 0,00 77 0,00 0,00 74 0,00 0,00 77 -1,41 0,00 97 1,41 0,00 85 0,00 -1,41 31	EO 7 EO 10 -1,00 1,00 92 80 -1,00 -1,00 57 57 1,00 -1,00 67 52 1,00 1,00 96 100 0,00 0,00 77 89 0,00 0,00 74 86 0,00 0,00 77 85 -1,41 0,00 97 81 1,41 0,00 85 100 0,00 -1,41 31 26

Onde: $x_1 = [Fe^{2+}] e x_2 = [H_2O_2]$

$$y = 79,31 - 0,41x_1 + 6,42x_1^2 + 18,28x_2 - 8,95x_2^2 - 1,51x_1x_2$$
 (5.8)

$$y = 86,38 + 5,21x_1 + 1,53x_1^2 + 20,41x_2 - 14,51x_2^2 + 6,11x_1x_2$$
(5.9)

$$y = 92,07 + 0,03x_1 + 0,97x_1^2 + 19,80x_2 - 13,83x_2^2 + 3,37x_1x_2$$
(5.10)

Os coeficientes negativos das Equações 5.8 a 5.10 representam as variáveis que afetam negativamente a eficiência de mineralização, enquanto que os positivos são favoráveis ao processo. A Figura 5.2 apresenta um comparativo entre valores observados e preditos a partir

das Equações 5.8, 5.9 e 5.10 para os surfactantes EO 7, EO 10, EO 23, respectivamente. A partir da Figura 5.2 é possível observar um bom ajuste dos pontos experimentais pelo modelo.

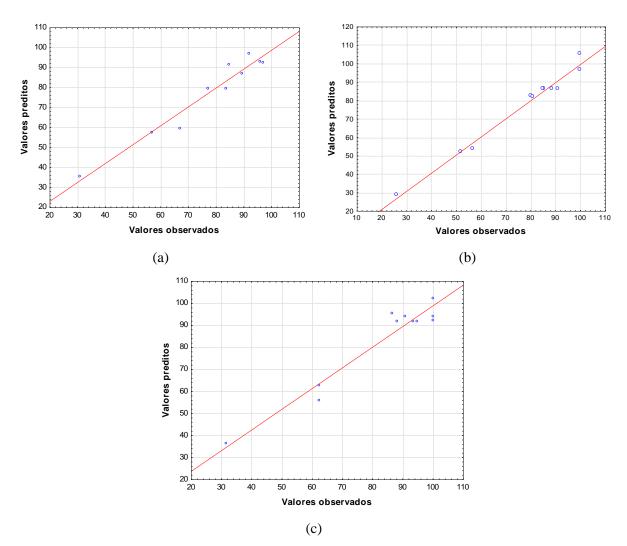


Figura 5.2. Comparativo entre valores observados e preditos para a mineralização dos tensoativos: (a) EO 7, (b) EO 10, (c) EO 23.

O gráfico de Pareto (Figura 5.3) apresenta as variáveis independentes que foram estatisticamente significativas sobre a eficiência de mineralização, com 95% de confiança. Como pode ser observado na Figura 5.3, a concentração de peróxido de hidrogênio (x₂) foi estatisticamente significativa e com coeficiente positivo para todos os tensoativos. Este efeito pode ser melhor visualizado nas curvas de cinéticas de mineralização (Figura 5.3). Para avaliar a variação da cinética em função do aumento da concentração de peróxido de hidrogênio, a concentração de ferro foi mantida constante em 0,27 mM (ponto central) e a

concentração do peróxido foi avaliada em 3 mM (-1,41), 27 mM (0) e 51 mM (+1,41) referentes às corridas 10, 5 e 11 do planejamento experimental, respectivamente (Tabela 5.3). Este procedimento foi repetido para cada um dos tensoativos.

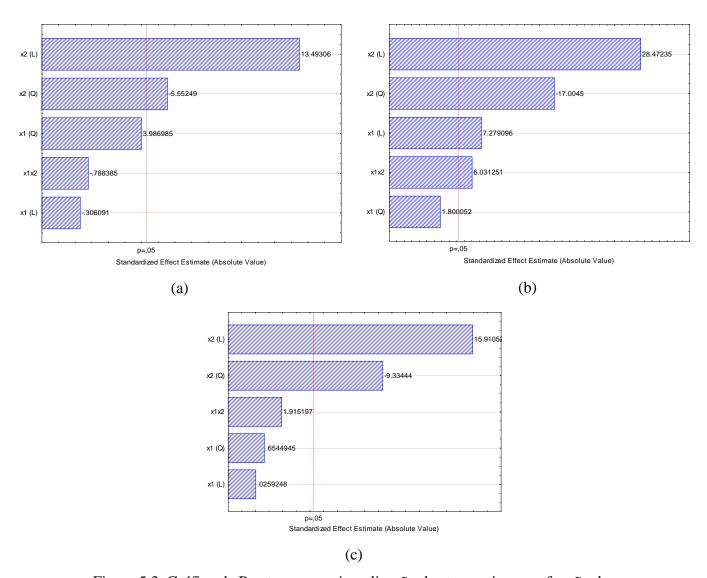


Figura 5.3. Gráfico de Pareto para a mineralização dos tensoativos em função das concentrações de íons ferrosos (x_1) e peróxido de hidrogênio (x_2) : (a) EO 7; (b) EO 10; (c) EO 23.

Em todos os casos, pode ser visto que o aumento da concentração de peróxido favorece a cinética. Isto se deve a maior concentração de radicais hidroxila que são gerados para atacar a matéria orgânica. Na Figura 5.4, é possível observar ainda que o aumento de peróxido de 3 para 27 mM conduz a um aumento expressivo na taxa de mineralização. O baixo rendimento para a concentração de 3 mM é devido a quantidade de peróxido ser de

81

aproximadamente 1/3 do valor estequiométrico necessário para mineralizar toda a carga orgânica (Equação 5.5). Ao aumentar a concentração de peróxido para 27 mM, o sistema já passa a operar com aproximadamente 3 vezes a quantidade prevista pela estequiometria (Equação 5.5). No entanto, ao aumentar a concentração de 27 para 51 mM, o ganho é pequeno. A literatura mostra que há uma região de concentração ótima de peróxido de hidrogênio e que quantidades excessivas conduzem a redução da eficiência de degradação de compostos (Dionysiou et al., 2000; Chu and Wong, 2004). O domínio experimental avaliado chegou próximo à condição de excesso. Isto pode ser observado nas equações dos modelos (Equações 5.8 a 5.10), em que o termo quadrático referente à concentração de peróxido (x_2) tem sinal negativo.

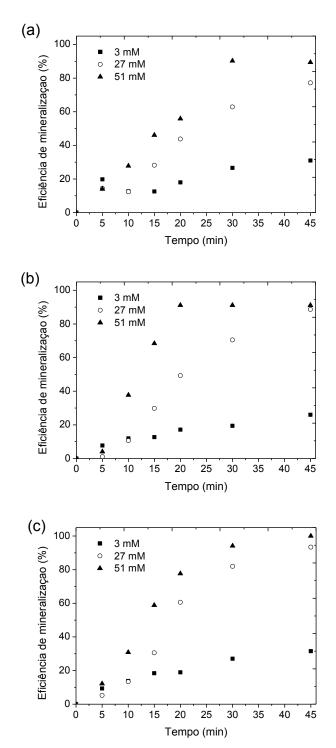


Figura 5.4. Influência da concentração de peróxido de hidrogênio na mineralização de tensoativos (100 mg C.L⁻¹) para [Fe ²⁺] = 0,27 mM: (a) EO 7; (b) EO 10; (c) EO 23.

Com relação ao tensoativo EO 10, o aumento da eficiência de mineralização provocado pelo aumento da concentração de peróxido não pode ser atribuído apenas ao incremento da variável (x_1) . O gráfico de Pareto para a degradação do EO 10 (Figura 5.3b) mostra que o efeito interativo x_1x_2 para este tensoativo foi estatisticamente significativo. Desta

forma, a resposta obtida experimentalmente depende do nível tanto da variável x_1 quanto da x_2 , ou seja, das concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, respectivamente.

A Figura 5.5 mostra a influência da concentração de íons ferrosos na taxa de mineralização dos tensoativos EO 7, EO 10 e EO 23. Para avaliar a variação da cinética em função do aumento da concentração de íons ferrosos, a concentração de peróxido de hidrogênio foi mantida constante em 27 mM (ponto central) e a concentração do Fe (II) foi avaliada em 0,03 mM (-1,41), 0,27 mM (0) e 0,51 mM (+1,41), referentes às corridas 8, 5 e 9 do planejamento experimental, respectivamente (Tabela 5.3). Observa-se nas Figuras 5.5a e 5.5c que o aumento da concentração de íons ferrosos não alterou significativamente a cinética de mineralização. A falta de significância desta variável sobre o processo pode estar relacionada com a faixa de concentração estabelecida no planejamento experimental. Por outro lado, a partir da Figura 5.5b é observada uma diferença significativa nos perfis de mineralização do EO 10.

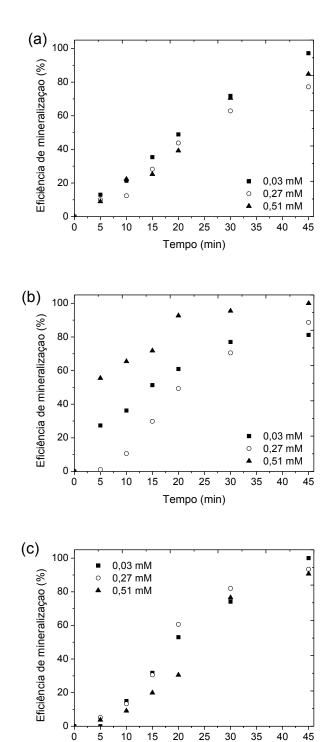


Figura 5.5. Influência da concentração de íons ferrosos na mineralização de tensoativos (100 mg $C.L^{-1}$) for $[Fe^{2+}] = 27$ mM: (a) EO 7; (b) EO 10; (c) EO 23.

Tempo (min)

Como mencionado anteriormente, em virtude da significância do efeito sinergético, a análise das variáveis independentes não devem ser realizadas de forma independente. De acordo com a Figura 5.3b, os parâmetros lineares referentes às variáveis x_1 e x_2 possuem coeficientes positivos que favorecem a cinética de mineralização. A partir das Figura 5.4 b e Figura 5.5b, pode-se observar que o aumento das concentrações de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos conduz a um aumento expressivo da taxa de mineralização. Isto se deve a maior disponibilidade de íons ferrosos para reagir com o peróxido de hidrogênio e, assim, originar mais radicais hidroxila (Equação 5.1).

A Análise de Variância (ANOVA) foi aplicada para avaliar o modelo da mineralização dos tensoativos (Tabela 5.4). O teste F, definido como a razão entre as médias quadráticas da regressão (MQ_{Regrassão}) e dos resíduos (MQ_{resíduos}) (MQ_R/MQ_r = Fcalculado), permite avaliar a significância dos modelos matemáticos obtidos. Quando este valor é superior a 1, pode-se dizer que o modelo proposto é estatisticamente significativo e que os pontos experimentais são descritos satisfatoriamente pelo modelo. No entanto, para avaliar se o modelo é preditivo, um novo teste F deve ser realizado relacionando os desvios em função da falta de ajuste e do erro puro: MQ_{falta de ajuste}/MQ_{erro puro}. Quando esta razão é inferior a 1, o modelo proposto é preditivo e todo o domínio estudado é representado pela função encontrada.

Ambos os testes foram aplicados para os modelos obtidos e os resultados mostraram que as funções matemáticas são significativas e preditivas dentro do domínio experimental estudado. A Figura 5.6 apresenta as superfícies de resposta obtidas para a mineralização dos tensoativos EO 7, EO 10 e EO 23. A partir destas superfícies, é possível identificar a combinação dos níveis das variáveis x_1 e x_2 que conduz a maior eficiência. O formato parabólico da superfície obtida demonstra que a condição ótima foi encontrada para o domínio estudado. Na Figura 5.6, é possível observar que, ao variar o valor da variável x_2 do nível -1,41 para +1,41, há uma variação significativa da eficiência de mineralização, evidenciando assim, o forte efeito desta variável sobre a função resposta.

Tabela 5.4. Análise de variância (ANOVA) para a mineralização dos tensoativos.

Tensoativo EO 7	Fonte Regressão Resíduo Falta de ajuste	Soma quadrática (SQ) 3370,58 485,50 181,79	Graus de liberdade 5 5 3	Média quadrática (MQ) 674,12 97,10 60,60	F-valor 6,94 - 4,13
	Erro puro Total $R^2 = 0.9452$	29,37 3856,08	2 10	14,69	-
	$R^2_{adj} = 0,8905$				
	Regressão	4901,11	5	980,22	17,33
	Resíduo	282,87	5	56,57	-
EO 10	Falta de ajuste	79,83	3	26,61	6,47
EO 10	Erro puro	8,22	2	4,11	-
	Total $R^2 = 0.9830$ $R^2_{adj} = 0.9660$	5183,98	10		
	Regressão	4268,74	5	853,75	9,82
	Resíduo	434,72	5	86,94	-
EO 23	Falta de ajuste	258,39	3	86,13	6,95
	Erro puro	24,79	2	12,40	-
	Total $R^2 = 0.9398$ $R^2_{adj} = 0.8796$	4703,47	10		

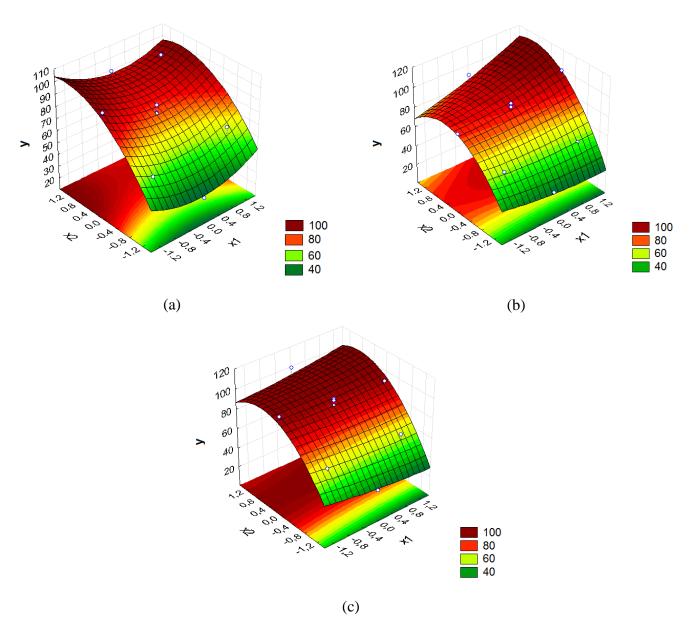


Figura 5.6. Superfície de resposta da eficiência de mineralização em função das concentrações de íons ferrosos (x₁) e peróxido de hidrogênio (x₂) para os tensoativos: (a) EO 7; (b) EO 10; (c) EO 23

Por outro lado, aplicando a mesma variação para x_1 para os tensoativos EO 7 e EO 23, não se observa o mesmo impacto. Isto se deve a falta de significância desta variável sobre a resposta. O gráfico de Pareto para o EO 10 (Figura 5.4b) mostra como significativa a interação das variáveis x_1x_2 . Este comportamento pode ser visualizado na superfície de resposta (Figura 5.6b). Ao variar o nível de x_1 de -1,41 para +1,41, diferentes níveis de influência são observados. Considerado o nível de x_2 de -0,5 para baixo, a variação de ferro

não apresenta influência sobre a mineralização. No entanto, quando x_2 está acima de -0,5, é possível verificar que o aumento da concentração de ferro aumenta a eficiência de mineralização. Desta forma, fica evidente o efeito interativo destas variáveis, isto é, o efeito sobre a resposta de uma variável é dependente do nível em que a outra se encontra.

Considerando a concavidade das superfícies de resposta mostradas na Figura 5.6, concentrações de peróxido de hidrogênio (x_2) acima dos níveis estabelecidos no planejamento experimental realizado provocaria o declínio da eficiência de mineralização. Isto poderia ser atribuído às reações indesejáveis como o ataque do radical hidroxila ao próprio peróxido de hidrogênio, efeito este também verificado por Philippopoulos & Poulopoulos (2003).

5.3.2 Influência do número de grupos etóxi

A Figura 5.7 mostra o comparativo da cinética de degradação dos tensoativos EO 7, EO 10 e EO 23 nas condições do ponto central do DCCR, mantendo constantes as concentrações de peróxido de hidrogênio e de Fe (II) em 27 e 0,27 mM, respectivamente. As curvas cinéticas de mineralização dos tensoativos mostram que o aumento do número de grupos etóxi foi favorável à mineralização. Chen et al. (2007) e Szymanski et al. (2002) verificaram resultados similares quando degradaram o nonilfenol com 10 grupos etóxi e oxoálcool etoxilado por fotólise e lodo ativado, respectivamente. Eles verificaram o desaparecimento mais rápido dos tensoativos mais etoxilados. A solubilidade dos álcoois alifáticos etoxilados depende do número de grupos etóxi por mol de tensoativo. Quanto mais etoxilado, mais polar e, consequentemente, maior a sua solubilidade. No experimento 10 realizado com o EO 7 (Tabela 5.3), o qual é o tensoativo com menor solubilidade da série estudada, foi verificada a ocorrência de flocos insolúveis durante a reação usada (Figura 5.8). Esta condição é referente à menor concentração de peróxido de hidrogênio (-1,41). A formação de flocos pode ser atribuída à quebra da molécula na junção das cadeias alquílica e oxietilênica, ou ainda, ao ataque do radical hidroxila a algum grupo etóxi próximo a cadeia hidrocarbônica, conduzindo à quebra da molécula (Franska et al., 2003). Em virtude disto, pode ocorrer a formação de tensoativos menos etoxilados (Brand et al., 1998; Nagarnaik & Boulanger, 2011). Este último tem baixa solubilidade em água e com isto, ocasionaria a formação dos flocos. A formação destes intermediários insolúveis é indesejável visto que provoca a transferência de fase da carga poluente ao invés da sua degradação. Além disso, são

substâncias passivas de serem adsorvidas nos microrganismos, provocando prejuízos aos corpos d'água.

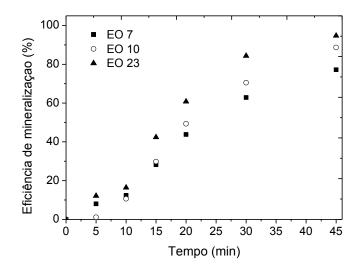


Figura 5.7. Influência do número de grupos etóxi na cinética de mineralização.

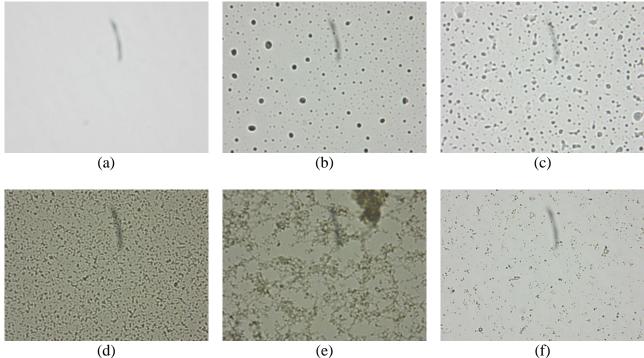


Figura 5.8. Micrografia óptica de soluções de EO 7 (ampliação de 500x): condições experimentais: 100 mg C.L^{-1} ; [Fe(II)] $_0 = 0.03 \text{ mM}$; [H $_2$ O $_2$] = 27 mM. (a) 0 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) 20 min; (e) 30 min; (f) 45 min.

A Figura 5.8 apresenta imagens da formação dos flocos em função do tempo reacional, obtidas através do microscópio óptico (BX 51, Olympus), com ampliação de 500x. É possível observar na Figura 5.8 que no instante inicial (t= 0, Figura 5.8a) não há a presença de flocos e, portanto, todo tensoativo encontra-se solubilizado na fase aquosa. Em 10 min de reação (Figura 5.8b), pode ser verificada a presença de partículas insolúveis. Com o andamento da reação (Figuras 5.8c e 5.8d), o número de flocos aumenta, indicando a formação de compostos menos etoxilados e, portanto, menos solúveis em água. Após 30 min de reação (Figura 5.8e e 5.8f), a quantidade de flocos começa a reduzir. Este comportamento pode ser atribuído às reações de oxidação entre os radicais hidroxila e as partículas insolúveis.

A partir dos modelos obtidos (Equações 5.8 a 5.10), foram determinadas as condições otimizadas de mineralização dos tensoativos estudados nesta etapa do trabalho (Tabela 5.5). A partir dos dados da Tabela 5.5, é possível observar que à medida que aumenta o número de grupos etóxi por molécula de tensoativo, é necessária uma menor quantidade de reagentes de Fenton para mineralizar estes compostos. Este resultado indica que quanto maior a etoxilação do tensoativo, mais rápida é sua mineralização e, consequentemente, menor o consumo de reagentes. Entretanto, a concentração de peróxido para o tensoativo EO 10 se afasta do comportamento esperado devido ao efeito interativo das variáveis x₁ e x₂, como mostrado na Figura 5.3b e discutido anteriormente.

 $[Fe^{2+}]$ mM Variável $[H_2O_2]$ mM \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 EO 7 0,15 1,00 0,30 44 EO 10 -1,050,24 0,09 31 EO 23 0,09 -1,03 0,58 37

Tabela 5.5. Condições otimizadas para a mineralização dos tensoativos.

Na Figura 5.9 são apresentadas as cinéticas de mineralização para os tensoativos EO 7, EO 10 e EO 23 nas concentrações otimizadas dos reagentes de Fenton, conforme mostrados na Tabela 5.5. A partir da Figura 5.9, o comportamento da cinética de mineralização é similar para os três tensoativos estudados, com mineralização superior a 95% após 45 min de reação. Para todas as condições otimizadas, não foi detectada a formação de flocos.

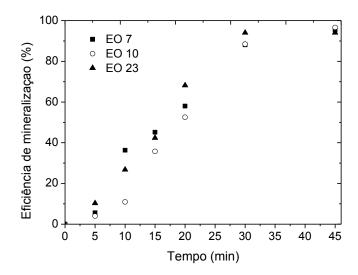


Figura 5.9. Cinética de mineralização nas condições otimizadas encontradas pela MSR: EO 7: 0,30 mM Fe(II) e 44 mM (H₂O₂); EO 10: 0,09 mM Fe(II) e 31 mM (H₂O₂); e EO 23: 0,09 mM Fe(II) e 37 mM (H₂O₂).

5.4 Conclusões

O processo foto-Fenton se apresentou eficiente para a mineralização dos álcoois alifáticos lineares estudados neste trabalho. A análise de variância ANOVA mostrou bom ajuste entre os valores observados e preditos para o DCCR realizado e, de acordo com a distribuição de Fisher, o modelo obtido foi considerado significativo e preditivo. Apenas para baixas concentrações dos reagentes de Fenton (0,10 mM Fe²⁺ e 2,96 mM H₂O₂) foi observada a formação de partículas insolúveis no meio reacional. A partir do emprego da RMS foi possível obter as concentrações ótimas de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos para mineralização de cada tensoativo estudado. Para as mesmas concentrações dos reagentes de Fenton, a eficiência de mineralização foi dependente do grau de etoxilação do tensoativo, sendo as taxas de mineralização favorecidas pelo aumento da etoxilação do tensoativo.

5.5 Referências

ALOUI, F.; KCHAOU, S.; SAYADI, S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: effect on aerobic biodegradability. *Journal of Hazardous Materials*, v.164, p.353-359, 2009.

AMAT, A., M.; ARQUES, A.; MIRANDA, M. A.; SEGUÍ, S. Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant. *Solar Energy*, v. 77, p.559-566, 2004.

BRAND, N.; MAILHOT, G.; BOLTE, M. Degradation Photoinduced by Fe(III): Method of Alkylphenol Ethoxylates Removal in Water. *Environmental Science & Technology*, v.32, p.2715-2720, 1998.

CIRELLI, A.F.; OJEDA, C.; CASTRO, M.J.L.; SALGOT, M., Surfactant in sludge-amended agricultural soils: a review. *Environmental Chemistry*, v.6, p.135–148, 2008.

CHU, W.; WONG, C. C. The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations, *Water Research*, 38, p.1037–1043, 2004.

CHEN, L.; ZHOU, H-Y; DENG, Q-Y. Photolysis of nonylphenol ethoxylates: The determination of the degradation kinetics and the intermediate products, *Chemosphere*, v.68, p.354–359, 2007.

CRETIER, G.; PODEVIN, C.; ROCCA, J.-L. Analysis of aliphatic alcohol ethoxylates in terms of alkyl and ethylene oxide chain lengths by reversed-phase liquid chromatography with evaporative light scattering detection. *Journal of Chromatography A*, v.874, p.305–310, 2000.

DIONYSIOU, D. D.; SUIDAN, M. T.; BEKOU, E.; BAUDIN, I.; LAINÉ, J. M. Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, v.26, p. 153–71, 2000.

ENG, Y. Y.; SHARMA, V. K.; RAY, A. K. Photocatalytic degradation of nonionic surfactant, Brij 35 in aqueous TiO₂ suspensions. *Chemosphere* v. 79, p.205-209. 2010.

FRANSKA, M.; FRANSKI, R.; SZYMANSKI, A.; LUKASZEWSKI, Z. A central fission pathway in alkylphenol ethoxylate biodegradation. *Water Research*, v.37, p.1005–1014, 2003.

HOLMBERG, K; JONSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. 2. ed. John Wiley & Sons: West Sussex, p. 24 - 32, 2007.

KACZOREK, E.; SAŁEK, K.; GUZIK, U.; JESIONOWSKI, T.; CYBULSKI, Z. Biodegradation of alkyl derivatives of aromatic hydrocarbons and cell surface properties of a strain of Pseudomonas stutzeri. *Chemosphere*, v.90, p.471–478, 2013.

KOWALSKA, I. Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange. *Desalination*, v.221, p.351-357. 2008.

KRUTZLER, T.; BAUER, R. Optimization of a photo-Fenton prototype reactor. *Chemosphere*, v.38, n.11, pp. 2517-2532, 1999.

LI, Y.; DUAN, X.; LI, X.; ZHANG, D. Photodegradation of nonylphenol by simulated sunlight. *Marine Pollution Bulletin*, v.66, p.47–52, 2013.

MOTA, A. L. N. Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. 2010. 159f. Tese (Tese em Engenharia Química) — Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; COOK, C. M. A., *Response Surface Methodology*: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, 3^a ed., John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2009.

NAGARNAIK, P. M.; BOULANGER, B. Advanced oxidation of alkylphenol ethoxylates in aqueous systems. *Chemosphere*, v.85, p.854–860, 2011.

NING, B.; GRAHAM, N. J. D.; ZHANG, Y. Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone – Part I: Direct reaction. *Chemosphere*, v.68, p.1163–1172, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v.30, n.2, p.400-408, 2007.

OLMEZ-HANCI, T.; ARSLAN-ALATON, I.; BASAR, G. Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H2O2/UV-C process by using the capabilities of response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v.185, p.193–203, 2011.

OSPAR documents. Hazardous Substances Serie - Background Document on nonylphenol/nonylphenol ethoxylates, Update 2009.

PHILIPPOPOULOS, C. J.; POULOPOULOS, S. G. Photo-assisted oxidation of oily wastewater using hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Material*, v.98, p. 201-210, 2003.

SAKKAS, V. A.; ISLAM, M. A.; STALIKAS, C.; ALBANIS, T. A. Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *Journal of Hazardous Materials* v. 175, p.33-44, 2010.

SILVA, S. S.; CHIAVONE FILHO, O.; BARROS NETO, E. L.; NASCIMENTO, C. A. O. Integration of processes induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene. *Journal of Hazardous Materials*, v.199, P.151–157, 2012.

SZYMANSKI, A.; WYRWAS, B.; BUBIEN, E.; KUROSZ, T.; HRECZUCH, W.; ZEMBRZUSKI, W.; LUKASZEWSKI, Z. Biodegradation of oxo-alcohol ethoxylates in the continuous flow activated sludge simulation test. *Water Research*, v.36, p.3378–3386, 2002.

TRINH, T. K.; KANG, L. S. Response surface methodological approach to optimize the coagulation–flocculation process in drinking water treatment. *Chemical Engineering Research and Design.* v.89, p.1126–1135, 2011.

VENHUIS, S. H.; MEHRVAR, M. Health effects, environmental impacts, and photochemical degradation of selected surfactants in water. *International Journal Of Photoenergy*, v.6, p.115-125, 2004.

VOOGT, P.; BEER, K.; WIELEN, F. V. Determination of alkylphenol ethoxylates in industrial and environmental samples. *Trends in analytical chemistry*, v.16, n.10, p. 584-595, 1997.

Capítulo 06

Redução de Óleos e Graxas de águas produzidas em campos de petróleo por conjugação de flotação e foto-Fenton

6 Redução de Óleos e Graxas de águas produzidas em campos de petróleo por conjugação de flotação e foto-Fenton

6.1. Introdução

Ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo ocorre, geralmente, a produção simultânea de gás, óleo e água. No entanto, o interesse econômico é centrado na produção de hidrocarbonetos (óleo e gás) tornando assim necessária a separação destes três fluidos. O tratamento da água produzida (corrente aquosa) visa recuperar o óleo disperso e emulsionado e enquadrar o efluente final para fins de reuso ou descarte. No Brasil, a concentração máxima do Teor de Óleos e Graxas (TOG) em efluentes aquosos para descarte em leito marinho é 29 ppm (CONAMA).

Diversos métodos são aplicados para a redução de TOG em efluentes aquosos como, por exemplo, extração líquido-líquido (Moraes *et al.*, 2011), hidrociclones (Amini *et al.*, 2012), flotação (Santo *et al.*, 2012) e o tratamento biológico (Lu *et al.*, 2009). Dentre estes métodos, a flotação é amplamente empregada em virtude das elevadas taxas de separação em curtos tempos de residência e baixo custo operacional (Watcharasing *et al.*, 2008; Rattanapan, *et al.*, 2011; Le *et al.*, 2013). Esta operação unitária se baseia nas diferenças de hidrofobicidade entre as substâncias que se deseja separar (Ding, 2010) e consiste nas seguintes etapas (El-Kayar *et al.*, 1993): (1) geração das bolhas; (2) contato entre a bolha gerada e a gotícula dispersa; (3) formação de um agregado bolha-gota; (4) transporte do agregado.

A probabilidade de flotação é definida como o produto das probabilidades de colisão, adesão e transporte (Yoon, 2000). A Equação 6.1 mostra que a probabilidade de colisão entre a gota de óleo e a bolha de ar é menor para pequenas gotas de óleo.

$$P_{c} \alpha \left(\frac{D_{g}}{D_{b}}\right)^{2} \tag{6.1}$$

Onde D_g e D_b são os diâmetros da gota de óleo e bolha de ar, respectivamente. Esta limitação é relevante no tratamento das águas produzidas visto que nestes efluentes, o óleo encontra-se presente em 4 fases: óleo livre (gotas de óleo > 150 μ m), disperso (gotas de óleo > 50 μ m), emulsionado (gotas de óleo < 50 μ m) e dissolvido (Santander *et al.*, 2011).

Por outro lado, a degradação de orgânicos em efluentes aquosos por Processos Oxidativos Avançados (POA) tem apresentado elevada eficiência mesmo quando estes estão presentes em baixas concentrações (Philippopoulos & Poulopoulos, 2003; Masomboon *et al.*, 2010; Paz *et al.*, 2013). Dentre os POA, o foto-Fenton é uma das técnicas mais largamente utilizada (Nogueira *et al.*, 2008; Sakkas *et al.*, 2010; Nagarnaik & Boulanger, 2011). Este processo pode ser dividido em 3 etapas principais (Krutzler & Bauer, 1999) (Equações 6.2 a 6.5): (1) geração dos radicais hidroxila (OH); (2) regeneração dos íons ferrosos pela ação da luz; (3) oxidação da matéria orgânica pelos radicais hidroxilas presentes no meio reacional.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet}$$
 (6.2)

$$\left[Fe\ (OH)\right]^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} \tag{6.3}$$

$$\left[Fe\ (COOCR)\right]^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet}$$
(6.4)

$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow produtos \ oxidados \rightarrow CO_2 + H_2O$$
 (6.5)

Desta forma, uma etapa de fotodegradação subsequente à flotação pode auxiliar na redução do TOG de efluente oriundo da produção de petróleo. Atualmente, alguns autores apontam a integração de processos como sendo a solução mais adequada para o tratamento de diversos efluentes industriais (Zak, 2009; Sena *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2012). A partir do exposto, o objetivo deste trabalho é avaliar a integração dos processos de Flotação por Ar Induzido (FAI) e foto-Fenton para redução do TOG de águas produzidas em campos de petróleo. Com esta integração, pretende-se recuperar o máximo de óleo por flotação e, em seguida, degradar a fração de óleo remanescente na fase aquosa por processo foto-Fenton.

6.2. Materiais e metodologia experimental

6.2.1 Reagentes

Para este estudo foi empregado petróleo bruto proveniente da Bacia Potiguar, situada no nordeste brasileiro. O óleo foi livre de água e gás dissolvido e suas propriedades estão apresentadas na Tabela 3.1. O tensoativo empregado nesta etapa do trabalho é derivado de álcool laurílico com dois grupos etóxi (EO2) e foi fornecido pela Oxiteno[®] (Tabela 6.1). Os demais reagentes foram adquiridos da VETEC: nitrato de sódio (NaNO₃), cloreto de sódio (NaCl), sulfato de sódio (Na₂SO₄), cloreto de potássio (KCl), cloreto de alumínio (AlCl₃), cloreto de magnésio (MgCl₂), cloreto de cálcio (CaCl₂), clorofórmio (CHCl₃), sulfato ferroso (FeSO₄·7H₂O) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂ ,30%).

Tabela 6.1. Propriedades do tensoativo não iônico utilizado na etapa de flotação.

Tongostivo	Fórmula molecular	Massa molar	Balanço Hidrofílico-	
Tensoativo	Formula molecular	$(g.mol^{-1})$	Lipofílico (BHL)	
EO 2	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_3H$	274	6,3	

6.2.2 Preparação do efluente sintético e procedimento analítico

Foram realizados experimentos empregando efluente sintético. O efluente sintético foi preparado a partir da dispersão de petróleo bruto em solução salina: 17 ppm (NaNO₃), 4229 ppm (NaCl), 204 ppm (Na₂SO₄), 1497 ppm (KCl), 2,35 ppm (AlCl₃), 1506 ppm (MgCl₂) e 4875 ppm (CaCl₂). A seleção e a concentração dos sais para o efluente sintético usado neste trabalho foi estabelecida a partir dos valores médios encontrados na literatura para águas produzidas em campos de óleo (You & Wang, 2011; USEPA, 2000; Ahmadun *et al.*, 2009; Yeung *et al.*, 2011; Campos *et al.*, 2002; Dong *et al.*, 2011). O sistema foi agitado por 25 min a 33.000 rpm e depois deixado em repouso por 50 min para permitir a separação do óleo livre. A concentração inicial de óleo (TOG) no efluente sintético foi de 300 ppm e 35 ppm para as etapas de flotação e foto-Fenton, respectivamente. Estes valores iniciais de concentração de óleo foram estabelecidos tomando com base o TOG médio do efluente nas unidades de processamento primário da bacia Potiguar.

100

A determinação do TOG nas amostras aquosas foi realizada por extração líquidolíquido, empregando-se o clorofórmio como solvente, seguida da leitura do extrato em espectro de absorção molecular, em $\lambda = 262$ nm (Varian, cary 50) (Lima *et al.*, 2008). A eficiência (η) de cada etapa individualmente foi avaliada em função da redução do TOG (Equação 6.6), onde TOG₀ e TOG_t são as concentrações de óleos e graxas inicial (t = 0) e no tempo t, respectivamente. As medidas de tensão interfacial óleo/água foram realizadas pelo método da gota (tensiômetro, DAS 100).

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{TOG_t}{TOG_0}\right) \cdot 100 \tag{6.6}$$

6.2.3 Procedimento experimental da Flotação por Ar Induzido (FAI)

Os experimentos de flotação foram realizados em coluna de flotação empregando a aeração por ar induzido como sistema de geração de bolhas (Figura 6.1). A aeração utilizada foi por ar difuso, onde a corrente de ar comprimido atravessou um filtro de placa porosa (16 - 40 µm) para promover a formação das bolhas. A coluna com capacidade de 0,9 L possui as seguintes dimensões: 0,80 m de altura, 0,040 m e 0,042 m de diâmetros interno e externo, respectivamente. Para todos os experimentos foram mantidos constantes o pH inicial em 7,0, a vazão de ar em 5,34.10⁻⁵ m³.s⁻¹ (3209 cm³.min⁻¹) e a pressão manométrica de injeção em 5 psi. A adição do tensoativo ao efluente foi realizada imediatamente antes do início da flotação. Em tempos pré-determinados, amostras foram coletadas do centro da coluna para fins de determinação do TOG. Nesta etapa do trabalho, foi utilizado o tensoativo EO 2 em virtude dos resultados obtidos no Capítulo 3 mostrarem que tensoativos com menor BHL serem mais favoráveis a separação por flotação.

6.2.4 Procedimento experimental do foto-Fenton

Os experimentos de degradação fotoquímica foram realizados em reator anular com capacidade de 0,6 L. A radiação foi proveniente de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W de alta pressão (FLZ), posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de um poço encamisado de quartzo, com circulação de água refrigerada (Figura 6.1). O reator é dotado de

101

uma jaqueta externa para evitar o sobreaquecimento e estabilizar a temperatura do meio reacional. A temperatura do sistema foi mantida constante em 20 °C. O sistema foi operado com dosagem de peróxido de hidrogênio realizada de forma contínua através de bomba peristáltica (1,42 mL min⁻¹). O pH do efluente foi ajustado para valores entre 2,5 e 3,0, com solução concentrada de H₂SO₄. Foram empregados como reagentes de Fenton: sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30%).

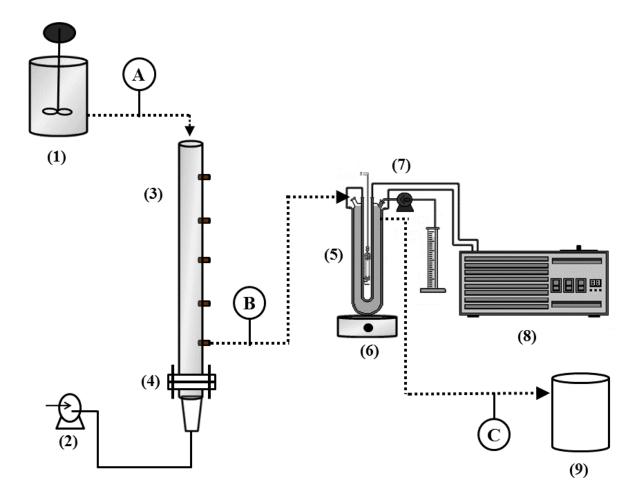


Figura 6.1. Ilustração do processo integrado de flotação e foto-Fenton em Reator lâmpada anular de fluxo ascendente para redução de TOG da água produzida em campos de petróleo. (1) Tanque de mistura com efluente bruto; (2) compressor; (3) coluna de flotação; (4) placa porosa; (5) reator fotoquímico com lâmpada no poço interno; (6) agitador magnético; (7) bomba dosadora de peróxido de hidrogênio; (8) banho termostático; (9) efluente tratado; (A) Amostragem antes da flotação; (B) Amostragem após flotação; (C) Amostragem após foto-Fenton.

Um planejamento fatorial completo foi realizado para avaliar a influência da concentração dos reagentes de Fenton na redução do TOG. Para a realização de um planejamento com duas variáveis independentes (n=2), são necessários 7 experimentos no total, sendo 4 pontos fatoriais e 3 repetições no ponto central. A Tabela 6.2 apresenta os níveis codificados das variáveis estudadas. Os experimentos foram realizados a fim de se obter as condições onde ocorre a máxima eficiência de mineralização. A ordem de realização dos experimentos foi aleatória para evitar qualquer tipo de interferência nos resultados.

Tabela 6.2. Planejamento experimental fatorial aplicada à redução de TOG por foto-Fenton.

Variável	Xi	-1	0	+1
[Fe(II)] mM	\mathbf{x}_1	0,10	0,27	0,44
$[H_2O_2]$ mM	\mathbf{x}_2	10	27	44

6.3. Resultados e discussões

6.3.1 Redução do TOG por Flotação

A Figura 6.2 mostra as curvas de eficiência da flotação na separação óleo-água (O/A) em função da concentração do tensoativo, onde é possível observar que a presença deste pode contribuir para o aumento da taxa de remoção de óleo. Para todas as concentrações avaliadas, nos primeiros 4 min foi verificada uma elevada taxa de separação seguida de uma tendência à estabilização (Figura 6.2). Os dados de concentração foram melhores ajustados para uma cinética de separação de primeira ordem (Equação 6.7), corroborando com outras pesquisas na separação O/A por flotação (Kelebek & Nanthakumar, 2007; Uçurum, 2009; Silva *et al.*, 2012).

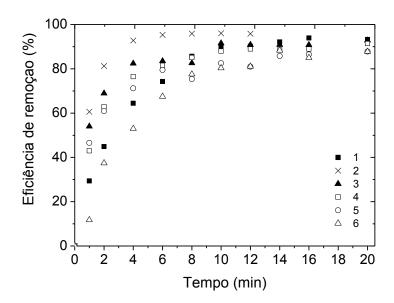


Figura 6.2. Eficiência de remoção de TOG por FAI para diferentes concentrações de EO 2: curva 1 - ausência de tensoativo; curva 2 - 4,06.10⁻³ mM; curva 3 - 9,43.10⁻³ mM; curva 4 - 2,86.10⁻² mM; curva 5 - 6,82.10⁻² mM; curva 6 - 1,21.10⁻¹ mM.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$$
(6.7)

Onde C_0 e C são as concentrações $(mg.L^{-1})$ de óleo inicial e no tempo t, respectivamente; k é a constante cinética (min^{-1}) e t é o tempo de flotação (min). A cinética de primeira ordem considera que a taxa de colisão bolha-partícula é de primeira ordem em relação ao número de partículas e, que, a concentração de bolhas permanece constante ao longo do tempo (Polat & Chander, 2000). A Figura 6.3 mostra a linearização para a remoção de óleo para todas as concentrações empregadas do tensoativo.

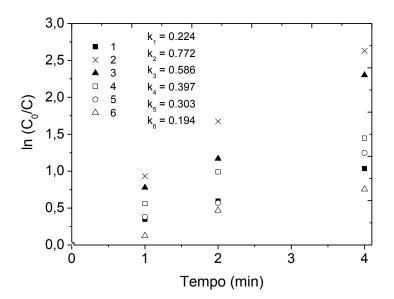


Figura 6.3: Cinética de remoção de TOG por FAI para diferentes concentrações de EO 2: curva 1 - ausência de tensoativo; curva 2 - 4,06.10⁻³ mM; curva 3 - 9,43.10⁻³ mM; curva 4 - 2,86.10⁻² mM; curva 5 - 6,82.10⁻² mM; curva 6 - 1,21.10⁻¹ mM.

A cinética de separação pode ser correlacionada com a tensão interfacial O/A (Figura 6.4). É possível observar que a adição de pequena quantidade de EO 2 contribuiu para o aumento significativo da constante cinética, porém o excesso provocou redução da taxa de separação. A tensão interfacial O/A diminui à medida que a concentração de EO 2 aumenta até um valor constante. Os tensoativos tendem a se posicionar na interface, reduzindo desta forma a tensão interfacial. Para a flotação de substâncias hidrofóbicas, este fenômeno não é desejável, pois estabiliza a interface das gotículas, dificultando assim a coalescência. No caso de tensoativos de baixa hidrofília, ocorre a migração destes para a gotícula de óleo, em virtude da maior solubilidade na fase óleo, o que promove a ruptura do filme interfacial gota de óleo/ar antes de saturar a interface. Desta forma, a flotação é favorecida quando os tensoativos estão presentes em baixas concentrações. No entanto, quando presente em excesso, os monômeros migram para a interface, saturando a gota de óleo e, assim, a tornando-a hidrofílica.

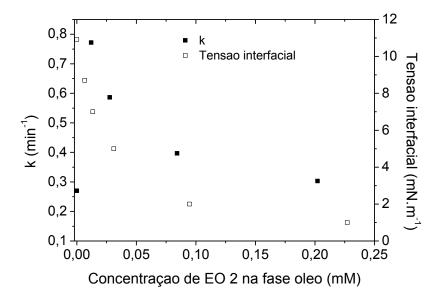


Figura 6.4. Constante cinética de remoção de TOG em 4 min de flotação e tensão interfacial (O/A) em função da concentração de EO 2 na fase óleo.

A probabilidade de adesão engloba o tempo, o afinamento e a ruptura do filme líquido durante o tempo de contato. Oliveira *et al.* (1999) observaram que o tempo de indução necessário para adesão bolha-gota e espalhamento do óleo na superfície da bolha é determinado pela afinidade do tensoativo em relação a fase em que ele está dissolvido. Os resultados mostraram que ao adicionar um tensoativo de baixo BHL, em fase aquosa, o aumento da concentração de tensoativo reduziu o tempo de indução e aumentou o tempo de estabilização. Os autores atribuíram isto ao aumento da transferência de moléculas de tensoativo através da interface causando a ruptura do filme até o ponto de contato. Isto favorece a adesão e espalhamento da gota de óleo sobre a bolha.

6.3.2 Redução do TOG por foto-Fenton

A cinética da etapa foto-Fenton foi expressa em termos de redução do TOG (Equação 6.6). A Figura 6.5 apresenta as curvas cinéticas de remoção de TOG por foto-Fenton de acordo com as condições estabelecidas no planejamento experimental (Tabela 6.2). A curva 3 (0,44 mM Fe(II) e 10 mM H₂O₂) apresentou a melhor eficiência com redução de 84% do

TOG₀ em 45 min de reação, enquanto a curva 1 (0,10 mM Fe(II) e 44 mM H₂O₂) mostrou a condição de menor eficiência. O modelo matemático que descreve a função resposta (y) em função das variáveis dependentes (x_i) pode ser aproximado pela Equação 6.8, onde y_i é a resposta na condição i; x_i são os níveis codificados para as variáveis independentes; β_0 , β_i , e β_{ij} são os parâmetros do modelo de regressão; ε é o erro aleatório associado a esta medida (Trinh & Kang, 2011). Neste caso, a estimativa dos coeficientes do modelo polinomial foi realizada pelo método dos mínimos quadrados.

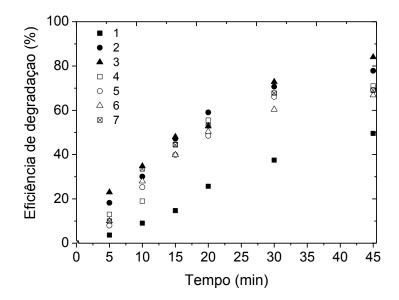


Figura 6.5. Cinética de remoção de TOG por foto-Fenton de acordo com o planejamento experimental realizado: curva 1 - 0,10 mM [Fe(II)] e 44 mM [H₂O₂]; curva 2 - 0,10 mM [Fe(II)] e 10 mM [H₂O₂]; curva 3 - 0,44 mM [Fe(II)] e 10 mM [H₂O₂]; curva 4 - 0,44 mM [Fe(II)] e 44 mM [H₂O₂]; curve 5, 6 e 7 - 0,27 mM [Fe(II)] e 27 mM [H₂O₂].

$$y_{i} = \beta_{0} + \sum_{i=1}^{n} \beta_{i} x_{i} + \sum_{i < j}^{n} \beta_{ij} x_{i} x_{j} + \varepsilon$$
(6.8)

A função resposta (y) está apresentada em termos de eficiência de redução do TOG. Os coeficientes da função resposta para as variáveis dependentes foram determinados correlacionando os dados experimentais com a função resposta usando o software Statistica 7.0 (Equação 6.9).

$$y = 69,71 + 6,80x_1 - 10,21x_2 + 3,7x_1x_2 \tag{6.9}$$

107

A Tabela 6.3 mostra um comparativo entre os valores observados e os preditos da mineralização da carga orgânica após 45 min de reação. A partir do gráfico de Pareto (Figura 6.6), observa-se que todas as variáveis (x_1 , x_2 e x_1x_2) do modelo são estatisticamente significativas. O sinal positivo da variável x_1 no gráfico de Pareto significa que o aumento da concentração de ferro favorece a remoção do óleo. Isto se deve a maior disponibilidade de íons ferrosos no meio racional para reagirem com o peróxido de hidrogênio e assim, formar mais radicais hidroxila. Para verificar que não houve arraste de óleo na amostragem por coagulação, no tempo zero foram coletadas amostras antes e após a adição do sulfato ferroso ao efluente. Os resultados mostraram que a variação do TOG₀ foi desprezível nos testes realizados.

Tabela 6.3. Valores observados e preditos de redução de TOG por foto-Fenton após 45 min em função das concentrações dos reagentes de Fenton (valores codificados).

Corrida	\mathbf{x}_1	\mathbf{x}_2	Redução observada (%)	Redução predita (%)
1	-1	+1	50	49
2	-1	-1	78	77
3	+1	-1	84	83
4	+1	+1	71	70
5	0	0	69	70
6	0	0	67	70
7	0	0	69	70

A concentração de peróxido de hidrogênio apresentou coeficiente negativo no gráfico de Pareto (Figura 6.6) e, portanto, o aumento desta variável desfavorece a remoção de óleo. Este efeito pode ser atribuído ao excesso de peróxido de hidrogênio que conduz ao ataque do radical hidroxila ao próprio peróxido de hidrogênio, originando o radical hidroperoxila (E° = 1,8 V), que possui potencial de oxidação menor que o radical hidroxila (E° = 2,8 V) (Equação 6.10) (Dionysiou *et al.*, 2000; Chu & Wong, 2004).

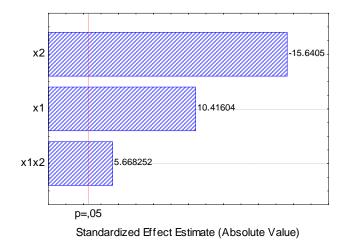


Figura 6.6. Gráfico de Pareto para redução de TOG por foto-Fenton como função das concentrações de íons ferrosos (x₁) e peróxido de hidrogênio (x₂).

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet}$$
 (6.10)

A Tabela 6.4 apresenta a Análise de Variância (ANOVA) dos resultados experimentais. A partir do teste da distribuição de Fisher foi possível verificar que o modelo proposto é significativo e preditivo. A superfície de contorno (Figura 6.7) descreve o domínio experimental avaliado e permite identificar a combinação dos níveis das variáveis x_1 e x_2 que conduz a uma maior eficiência. É possível observar que a variação da concentração de íons ferrosos (x_1) do nível -1 para +1 favorece a eficiência de redução do TOG para ambos os níveis da variável x_2 . Por outro lado, a mesma variação para a concentração de peróxido de hidrogênio (x_2) conduz à redução de até 24% na eficiência. O efeito sinergético entre as variáveis mostrado como significativo no gráfico de Pareto (Figura 6.6) é evidenciado na superfície de contorno (Figura 6.7). Na superfície de contorno também é possível observar que o efeito obtido pela variação do nível -1 para +1 de uma variável, é dependente do nível da outra.

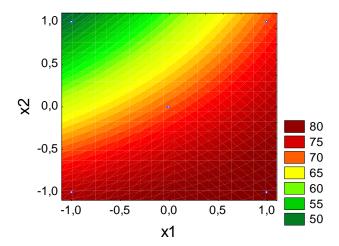


Figura 6.7. Curva de contorno da redução de TOG por foto-Fenton como função das concentrações de íons ferrosos (x_1) e peróxido de hidrogênio (x_2) .

Tabela 6.4. Análise de variância (ANOVA) da redução de TOG por foto-Fenton em 45 min de reação.

Fonte	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F-value	$F_{calculado}$
Modelo	657,41	3	219,14	51,15	9,28
Resíduo	12,85	3	4,28	-	-
Falta de ajuste	9,44	1	9,44	5,53	18,51
Erro puro	3,41	2	1,71	-	-
Total	670,26	6			
$R^2 = 0,9808$					
$R^2_{adj} = 0.9616$					

6.3.3 Redução do TOG por integração da flotação com foto-Fenton

A integração dos processos foi realizada utilizando as concentrações dos reagentes que conduziram a maior eficiência de redução de TOG, de cada etapa individualmente: na etapa de flotação, a concentração de EO 2 foi igual a $4,06.10^{-3}$ mM, e para a etapa de fotodegradação foram utilizados 0,44 mM Fe(II) e 10 mM H_2O_2 . O efluente foi inicialmente submetido à flotação e o clarificado, coletado da parte inferior da coluna, foi encaminhado ao reator fotoquímico (Figura 6.1). Foram realizadas corridas integrando os processos e buscando avaliar o melhor tempo de redução de TOG para cada etapa. O tempo da flotação variou entre 2 e 10 min e a fotodegradação constante em 45 min para todas as condições avaliadas (Tabela 6.5). A eficiência global do processo foi calculada de acordo com a Equação 6.11, onde TOG_0 e $TOG_{a,FF}$ são o TOG inicial e o TOG após a etapa foto-Fenton, respectivamente. O tempo dos processos integrados foi determinado pela Equação 6.12, onde t_F e t_{FF} são os tempos das etapas de flotação e foto-Fenton, respectivamente.

$$\eta_{global}(\%) = \left(1 - \frac{TOG_0 - TOG_{a,FF}}{TOG_0}\right).100$$
(6.11)

$$t_{processointegrado} = t_F + t_{FF} \tag{6.12}$$

A Tabela 6.5 mostra que quanto maior o tempo de flotação, maior é a eficiência dos processos conjugados. Para 10 min de flotação, a eficiência global dos processos integrados foi de 99%, o que representa um TOG final para descarte de 5 ppm. Para a condição de 2 min de flotação, a eficiência desta etapa foi de 74%, o que implica numa elevada concentração de óleo que permanece no clarificado (19 ppm) devido a uma cinética mais lenta da etapa fotoquímica. Para as demais condições, 4 e 6 min de flotação, a eficiência global foi de 95%, o que corresponde a 15 e 14 ppm de TOG, respectivamente. Embora após 10 min de flotação (condição 4 - Tabela 6.5) o efluente já esteja de acordo com a legislação quanto ao TOG, a quantidade absoluta de óleo descartada quando considerada a vazão total de efluente, é considerável e alcança 20 bbl.dia⁻¹ aproximadamente. Desta forma, a etapa fotoquímica é aplicada como uma etapa de polimento e evita assim o descarte desta fração dissolvida de

petróleo no meio ambiente. Além disto, o TOG final para a condição 4 foi de 5 ppm e o que pode vir a possibilitar o reuso deste efluente.

Tabela 6.5. Eficiência dos processos integrados de flotação e foto-Fenton para redução de óleo - $TOG_0 = 300$ ppm.

Corrida	Tempo de flotação (min)	Eficiência da flotação (%)	TOG após flotação (ppm)	Tempo de Foto- Fenton (min)	Eficiência do foto- Fenton (%)	Tempo de processo (min)	TOG final (ppm)	Eficiência dos processos integrados (%)
1	2	74	78	45	76	47	19	94
2	4	84	49	45	69	49	15	95
3	6	86	39	45	62	51	14	95
4	10	90	30	45	85	55	5	99

Apesar da diferença entre as eficiência globais dos processos das condições 1 e 4 serem pequenas em termos percentuais, a flotação é a etapa de recuperação do óleo disperso que poderá ser encaminhado para destilação sem perdas do valor agregado e de menor custo operacional. Aumentar o tempo de flotação de 2 para 10 min representa aumentar a recuperação de 48 ppm de óleo (Tabela 6.5). Considerando o volume de água produzida gerado num campo de produção de petróleo, recuperar esta quantidade de óleo pode representar significativos ganhos econômicos e ambientais.

Por outro lado, a fotoquímica é uma etapa de conversão química a qual transforma o óleo em produtos como CO₂ e H₂O, nos casos onde a reação é completa (Equação 6.5). No entanto, a flotação é limitada pelo diâmetro das gotas, ou seja, a flotação é dificultada para as gotas muito pequenas (fração de óleo dissolvido). Desta forma, o uso da etapa fotoquímica é justificável porque a mesma pode remover o TOG remanescente da etapa de flotação. Neste contexto, a etapa fotoquímica é proposta como etapa de polimento no tratamento da água produzida. Com o emprego do foto-Fenton, foi possível reduzir o TOG ao nível estabelecido pela legislação ambiental brasileira (CONAMA).

Experimentos de fotodegradação foram realizados para verificar a influência da concentração de Oxigênio Dissolvido (OD) e os resultados são mostrados na Figura 6.8. Em

todos os casos, o TOG inicial foi mantido constante em 30 ppm, 0,44 mM Fe(II) e 10 mM H_2O_2 . As concentrações de OD foram de 2,46, 6,46 e 9,55 ppm e são referentes ao valor médio encontrado na água produzida, concentração no efluente sintético (próximo ao limite de saturação a 30°C (Millero *et al.*, 2002) e concentração após a etapa de flotação, respectivamente.

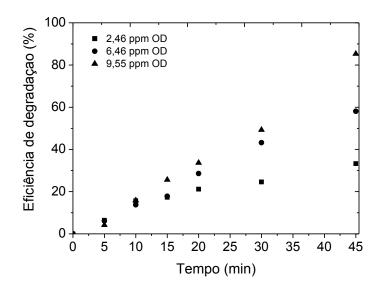


Figura 6.8. Efeito da concentração de oxigênio dissolvido (OD) no efluente na redução de TOG durante a etapa foto-Fenton.

Na Figura 6.8 observa-se que o aumento da concentração de OD favorece a etapa fotoquímica e, portanto, mostra que o efeito sinergético da integração é favorável à redução do TOG nas águas produzidas. Em função da estrutura do contaminante orgânico, as reações com os radicais hidroxila podem ser desencadeadas por diferentes caminhos: (i) abstração de átomo de hidrogênio, (ii) adição eletrofílica à substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos e (iii) transferência eletrônica e reações radical-radical (Legrini *et al.*, 1993). A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos, onde os radicais hidroxila oxidam compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 6.5). Posteriormente, ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 6.13), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação a CO₂, água e sais inorgânicos (Legrini *et al.*, 1993).

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet} \tag{6.13}$$

113

6.4. Conclusões

Os resultados experimentais de remoção do óleo por flotação foram descritas pela cinética de primeira ordem. Para as concentrações de tensoativo avaliadas, a maior taxa de remoção (k = 0,7719 min⁻¹) foi obtida para 4,06.10⁻³ mM e representa 86 % de redução do TOG após 4 min de flotação. Com respeito à etapa foto-Fenton, a maior remoção de óleo alcançada foi de 84% após 45 min de reação, utilizando 0,44 mM e 10 mM de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, respectivamente. As melhores condições experimentais encontradas para os processos integrados foram 10 min de flotação seguida de 45 min de foto-Fenton, com redução global de TOG de 99%, o que representa 5 ppm de TOG no efluente tratado. A integração dos processos flotação e foto-Fenton mostrou ser bastante eficiente na redução de TOG em efluentes oleosos.

6.5 Referências

AHMADUN, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal Hazardous Materials*, v.170, p.530-551, 2009.

AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). *Chemical engineering research and design*, v.90, p.2186–2195, 2012.

CAMPOS, J. C.; BORGES, R. M. H.; OLIVEIRA FILHO, A. M.; NOBREGA, R.; SANT'ANNA JR., G. L. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*, v.36, p.95–104, 2002.

CHU, W.; WONG, C. C. The photocatalytic degradation of dicamba in TiO2 suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations, *Water Research*, v.38, p. 1037–1043, 2004.

114

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007.

DING, L. P. Effect of Collector Interfacial Tension on Coal Flotation of Different Particle Sizes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.49, p. 3769–3775, 2010.

DIONYSIOU, D. D.; SUIDAN, M. T.; BEKOU, E.; BAUDIN, I.; LAINÉ, J. M. Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, v.26, p. 153–71, 2000.

DONG, Z.; LU, M.; HUANG, W.; XU, X. Treatment of oilfield wastewater in moving bed biofilm reactors using a novel suspended ceramic biocarrier. *Journal of Hazardous Materials*, v.196, p.123–130, 2011.

El-KAYAR, A; HUSSEIN, M; ZATOUT, A; HOSNY, A; AMER, A. Removal of oil from stable oil-water emulsion by induced air flotation technique. *Separation Technology*, v. 3, 1993.

KELEBEK, S.; NANTHAKUMAR, B. Characterization of stockpile oxidation of pentlandite and pyrrhotite through kinetic analysis of their flotation. *International Journal of Mineral Processing*, v.84, p.69–80, 2007.

KRUTZLER, T.; BAUER, R. Optimization of a photo-Fenton prototype reactor. *Chemosphere*, v.38, n.11, pp. 2517-2532, 1999.

LE, T. V.; IMAIN, T.; HIGUCHI, T.; YAMAMOTO, K.; SEKINE, M.; DOI, R.; VO, H. T.; WEI, J. Performance of tiny microbubbles enhanced with normal cyclone bubbles in separation of fine oil-in-water emulsions. *Chemical Engineering Science*, v.94, p.1-6, 2013.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*. v.93, p.671-698, 1993.

LIMA, L. M. O.; SILVA, J. H.; PATRICIO, A. A. R.; BARROS NETO, E. L.; DANTAS NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C.; MOURA, M. C. P. A. Oily wastewater treatment through a separation process using bubbles without froth formation. *Petroleum Science and Technology*, v.26, n.9, p.994–1004, 2008.

LU, M.; ZHANG, Z.; YU, W.; ZHU, W. Biological treatment of oilfield-produced water: A field pilot study. International *Biodeterioration & Biodegradation*, v.63, p.316–321, 2009.

MASOMBOON, N.; CHEN, C-W.; ANOTAI, J; LU, M-C. A statistical experimental design to determine o-toluidine degradation by the photo-Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, v.159, p. 116–122, 2010.

MILLERO, F. J.; HUANG, F.; LAFERIERE, A. L. Solubility of oxygen in the major sea salts as a function of concentration and temperature. *Marine Chemistry*, v.78, p.217 – 230, 2002.

MORAES, N. A.; PAULO, J. B. A.; MEDEIROS, G. S. Influence of main process variables on the treatment of wastewaters using a new technology (MSPI). *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v.5, n.2, p.75-85, 2011.

NAGARNAIK, P. M.; BOULANGER, B. Advanced oxidation of alkylphenol ethoxylates in aqueous systems. *Chemosphere*, v.85, p.854-860, 2011.

NOGUEIRA, K. R. B.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDANI, R. Use of solar energy in the treatment of water contaminated with phenol by photochemical processes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 25, n.4, p.671 - 682, 2008.

OLIVEIRA, R. C. G.; GONZALEZ, G.; OLIVEIRA, J. F. Interfacial studies on dissolved gas flotation of oil droplets for water purification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.154, p. 127–135, 1999.

PAZ, D. S.; FOLETTO, E. L.; BERTUOL, D. A.; JAHN, S. L.; COLLAZZO, G. C.; SILVA, S. S.; CHIAVONE-FILHO, O.; NASCIMENTO, C. A. O. CuO/ZnO coupled oxide films obtained by the electrodeposition technique and its photocalytic activity in phenol degradation under solar irradiation. *Water science and technology*. Aceito para publicação, 2013.

PHILIPPOPOULOS, C. J.; POULOPOULOS, S. G. Photo-assisted oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v.98, p.201-210, 2003.

POLAT, M.; CHANDER, S. First order flotation kinetics models and methods for estimation of the true distribution of flotation rate constants, *International Journal of Mineral Processing*, v.58, p.145-166, 2000.

RATTANAPAN, C.; SAWAIN, A.; SUKSAROJ, T.; SUKSAROJ, C. Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. *Desalination*, v.280, p.370–377, 2011.

SAKKAS, V. A.; ISLAM, M. A.; STALIKAS, C.; ALBANIS, T. A. Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *Journal of Hazardous Materials* v. 175, p.33-44, 2010.

SANTANDER, M.; RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.375, p.237–244, 2011.

SANTO, C. E.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; BOAVENTURA, R. A. R. Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluentfrom a Portuguese plant. *Chemical Engineering Journal*, v.183, p. 117–123, 2012.

SENA, R. F.; TAMBOSI, J. L.; GENENA, A. K.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRÖDER, H. F.; JOSÉ, H. J. Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC–MS and LC–MS. *Chemical Engineering Journal*, v.152, p.151–157, 2009.

SILVA, S. S.; CHIAVONE-FILHO, O.; BARROS NETO, E. L.; NASCIMENTO, C. A. O. Integration of processes induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene, *Journal of Hazardous Materials*, v.199, p.151–157, 2012.

TRINH, T. K.; KANG, L. S. Response surface methodological approach to optimize the coagulation–flocculation process in drinking water treatment. *Chemical Engineering Research and Design*. v.89, p.1126–1135, 2011.

UÇURUM, M. Influences of Jameson flotation operation variables on the kinetics and recovery of unburned carbon. *Powder Technology*, v.191, p.240–246, 2009.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: Profile of the Oil and Gas Extraction Industry. EPA/310-R-99-006, 2000.

WATCHARASING, S.; ANGKATHUNYAKUL, P.; CHAVADEJ, S. Diesel oil removal from water by froth flotation under low interfacial tension and colloidal gas aphron conditions. *Separation and Purification Technology*, v.62, p.118–127, 2008.

YEUNG, C. W.; LAW, B. A.; MILLIGAN, T. G.; LEE, K.; WHYTE, L. G.; GREER, C. W. Analysis of bacterial diversity and metals in produced water, seawater and sediments from an offshore oil and gas production platform. *Marine Pollution Bulletin*, v.62, p. 2095–2105, 2011.

YOON, R. H. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction, *International Journal of Mineral Processing*, v.58, p.129-143, 2000.

YOU, G.; WANG, J. Laboratory study of the electrochemical pre-oxidation for improving thermodynamic stability of an oilfield produced water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.76, p.51–56, 2011.

ZAK, S. Application of pressurized floatation process aided by hydrogen peroxide in organic sewage treatment. *Ecological Chemistry and Engineering*. v. 16, p. 42 – 49, 2009.

119

Capítulo 07

Conclusões gerais

7. Conclusões gerais

De maneira geral, as principais conclusões obtidas a partir desta pesquisa foram as seguintes:

- ✓ Tensoativos não iônicos podem ser empregados com sucesso para aumentar cinética de redução do TOG por FAI, sendo a concentração e o BHL variáveis de grande influência neste processo. Os resultados mostraram que a eficiência de separação é maior para tensoativos de menor BHL e que a concentração ótima de tensoativo está relacionada com a ação deste no filme interfacial gás-líquido. A taxa de remoção obedeceu a cinética de primeira ordem com o melhor desempenho para 4,06.10⁻³ mM do tensoativo EO 2 (k = 0,7719 min⁻¹), o que representa 86 % de separação após 4 min de flotação.
- ✓ O tratamento de água produzida por foto-Fenton pode apresentar redução de eficiência em decorrência da presença de ânions inorgânicos, com redução de até 90% da eficiência quando comparado ao tratamento na ausência sais. Este estudo foi realizado com o emprego da ferramenta estatística de planejamentos experimentais. Para a série estudada, a ordem de inibição da mineralização da carga orgânica foi a seguinte: H₂PO₄⁻ >> Cl⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻ ≈ CO₃². De acordo com a ANOVA e o teste da distribuição de Fisher, o modelo obtido foi considerado significativo e preditivo.
- ✓ O estudo da degradação por foto-Fenton dos tensoativos não iônicos mostrou que estas moléculas podem ser mineralizadas utilizando baixas concentrações dos reagentes de Fenton. A ferramenta de planejamentos experimentais foi utilizada para avaliar as concentrações ótimas de íons ferrosos (Fe²+) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na degradação de cada tensoativo. A análise de variância ANOVA mostrou bom ajuste entre os valores observados e preditos para o DCCR realizado e, de acordo com a distribuição de Fisher, os modelos obtidos foram considerados significativos e preditivos. Apenas para baixas concentrações dos reagentes de Fenton (0,10 mM Fe²+ e 2,96 mM H₂O₂) foi observada a formação de partículas insolúveis no meio reacional. Para as mesmas concentrações dos reagentes de Fenton, a eficiência de mineralização

foi dependente do grau de etoxilação do tensoativo, sendo as taxas de mineralização favorecidas pelo aumento da etoxilação do tensoativo.

✓ Com respeito à etapa foto-Fenton, a maior remoção de óleo alcançada foi de 84% após 45 min de reação, utilizando 0,44 mM e 10 mM de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, respectivamente.

✓ Os experimentos de integração foram realizados considerando as melhores condições obtidas nas etapas de flotação e foto-Fenton individualmente. Os resultados experimentais mostraram que o foto-Fenton precedido de flotação favorece ao processo em virtude do aumento de oxigênio dissolvido no efluente oriundo desta etapa. Desta forma, a integração destes processos contribui para o aumento da eficiência global de redução do TOG. A melhor condição encontrada neste estudo sugere 10 min para a etapa de flotação seguida de 45 min de foto-Fenton, com redução global de TOG de 99%, o que representa 5 ppm de TOG no efluente tratado.