

## AVALIAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NO TRATAMENTO DE BORRA DE PETRÓLEO

Otidene R. S. da Rocha<sup>1</sup> (UFRN,UFPE), Rogério F. da Silva (UFPE), Maurício A. M. Sobrinho (UFPE), Márcia M. L. Duarte<sup>2</sup> (UFRN), Valdinete L. da Silva<sup>3</sup> (UFPE)

<sup>1,2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
Departamento de Engenharia Química - DEQ / Centro de Tecnologia – CT. Av. Sen. Salgado Filho 3000 -  
Campus Universitário CEP 59.072-970 - Natal/RN - Brasil, e-mail: <sup>1</sup> [otidene@eq.ufrn.br](mailto:otidene@eq.ufrn.br), <sup>2</sup> [marcia@eq.ufrn.br](mailto:marcia@eq.ufrn.br) .

<sup>1,3</sup> Universidade Federal de Pernambuco – UFPE/ Departamento de Engenharia Química/ Laboratório de  
Engenharia Ambiental e da Qualidade. Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE - CEP:  
50670-901 , e-mail: <sup>1</sup> [otidene.rocha@ufpe.br](mailto:otidene.rocha@ufpe.br), <sup>3</sup> [leaq\\_val@yahoo.com.br](mailto:leaq_val@yahoo.com.br).

A indústria de petróleo lida com problemas de difícil solução principalmente em relação às atividades voltadas para a proteção ambiental, quando ligadas a águas superficiais, subterrâneas e solo. O aumento no volume de óleo cru produzido e processado, como consequência do desenvolvimento da indústria do petróleo e das demandas da sociedade moderna, tem acumulado resíduos oleosos que são gerados durante a produção, armazenagem, transporte e refino de petróleo. Por apresentarem risco à saúde humana, os hidrocarbonetos de petróleo tem sido motivo de preocupação. Dentre eles encontram-se os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, sendo em sua maioria carcinógenos e mutagênicos. Nas últimas duas décadas, os Processos de Oxidação Avançada (POA) têm emergido como uma nova e promissora tecnologia para a degradação de poluentes orgânicos principalmente os refratários. Neste trabalho foi utilizado um POA (Fotocatálise heterogênea  $H_2O_2$ /UV/ $TiO_2$ ) com a finalidade de tratamento de borra de petróleo. Para tanto foi elaborado um planejamento experimental fatorial  $2^3$ , empregando-se um reator de luz branca. Foram avaliados os efeitos das variáveis: concentração do peróxido de hidrogênio, massa do  $TiO_2$  e tempo, tendo como variável de resposta a porcentagem de degradação do COT (Carbono Orgânico Total). A metodologia utilizada para determinação do COT foi o método Walkley-Black modificado (Embrapa, 1997). A borra foi caracterizada através de análises físico-químicas e encontrou-se grande quantidade de ferro, 34.500 mg/kg. A fotocatalise heterogênea proporcionou uma degradação eficiente com mineralização de grande parte do material. Pôde-se observar que através do cálculo dos efeitos e posterior gráfico de Pareto das variáveis, que o efeito da variável tempo é maior (mais importante) que o da variável concentração do oxidante, sendo a concentração de  $TiO_2$  a que apresenta um menor efeito na eficiência do tratamento. Pôde-se também observar que o percentual de degradação de COT variou entre 70,13% e 85,70%. Dessa forma, este processo mostrou-se tecnicamente viável para o tratamento dessa matriz sólida e a consequente proteção do meio ambiente.

*Borra de Petróleo, Fotocatálise Heterogênea, Hidrocarbonetos*

### 1. INTRODUÇÃO

As preocupações internacionais com o desenvolvimento do planeta datam da década de 60, quando começaram as discussões sobre os riscos de degradação ambiental, ocasionada principalmente pelo aumento do número de indústrias e a consequente carga poluidora gerada.

Grande parte dos produtos orgânicos é proveniente da indústria de petróleo. Na maior bacia de exploração de petróleo (Bacia de Campos) responsável por cerca de 75% do petróleo produzido no Brasil (Petrobrás, 2000) são geradas cerca de 80 toneladas/mês de um resíduo oleoso denominado borra de petróleo. Este resíduo é proveniente da separação, do óleo cru bruto de impurezas sólidas e líquidas nas plataformas marítimas e continentais.

Dentre os contaminantes do petróleo, encontram-se os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) que são considerados como poluentes prioritários uma vez que possuem potencial carcinogênico e mutagênico. Devido à habilidade destes compostos de poderem migrar em solo e em água, existe contaminação de águas de superfícies e subterrâneas pelos HPA. Mesmo estando presentes diluídos em ambiente aquático, representam um grande perigo ao homem e à animais de vida aquática.

Atualmente as técnicas de controle de poluição estão tendo um grande progresso em vários ramos de indústrias de extração e de transformação, entretanto o quadro atual está distante do ideal. Diante disso, tem crescido a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes, que sejam mais inovadoras, menos onerosas e que priorizem a componente ambiental.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA), onde há mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos vêm sendo estudado, com o objetivo de degradar hidrocarbonetos de petróleo em solo. Estes processos destacam-se como uma tecnologia alternativa para tratamento de contaminantes orgânicos recalcitrantes. A grande vantagem desse processo é o fato de ser um tipo de tratamento destrutivo, onde o contaminante é degradado através de reações químicas.

São definidos como processos de oxidação em que os intermediários altamente reativos, como por exemplo, radicais hidroxilas, são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos. Devido a sua alta reatividade, os radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos orgânicos.

Dentre os vários POA, a fotocatalise heterogênea tem despontado como uma tecnologia bastante promissora no tratamento de poluentes ambientais.

Neste trabalho foi utilizado um Processo Oxidativo Avançado (Fotocatalise heterogênea  $H_2O_2$ /UV/ $TiO_2$ ) com a finalidade de tratamento de borra de petróleo.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

A contaminação do solo por compostos de fase líquida não aquosa, especificamente os hidrocarbonetos de petróleo tem sido motivo de grande preocupação. Isto porque estes hidrocarbonetos principalmente os aromáticos e poliaromáticos apresentam risco a saúde humana por conta do seu caráter carcinogênico e mutagênico (Cerniglia, 1992). No solo os HPA são considerados como um importante poluente.

A persistência desses poluentes orgânicos no solo se dá pela hidrofobicidade e a interação com o solo ocorre por forças atrativas tais como dipolo-dipolo, dipolo induzido e pontes de hidrogênio (Pignatello & Xing, 1996).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem 2 ou mais anéis aromáticos condensados. Estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais. A exposição humana aos HPA se dá principalmente através da contaminação ambiental da água e solo. De maneira geral, tanto os HPA quanto seus derivados estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de cânceres no homem. A composição e a complexidade das misturas de HPA dependem das fontes emissoras. Em geral essas misturas são bastante complexas, contêm uma grande variedade de HPA em diferentes níveis de concentração.

Devido à composição e complexidade das misturas de HPA em função dos diferentes processos de geração, não foi possível, até o momento, o seu detalhamento, o que justifica o crescente aporte nos estudos em relação a esses compostos liberados no meio ambiente (Faria & Rosa, 2004).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais. A grande vantagem desses processos reside no fato deles ser um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação com carvão ativo, filtração, injeção de vapor e dessorção térmica, mas sim, degradados através de uma série de reações químicas.

Estes processos podem ser classificados em dois grandes grupos: sistemas homogêneos e heterogêneos, os homogêneos ocorrem em uma fase e envolvem reações com ozônio ( $O_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) com ou sem luz UV; os sistemas heterogêneos, empregam semicondutores como catalisadores. A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos radicais hidroxilas e a conseqüente oxidação do efluente.

Os POA são tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação e, muitas vezes, presentes em baixas concentrações. Podem ser consideradas tecnologias limpas, pois não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes.

Dentre os Processos Oxidativos avançados, destaca-se a fotocatalise heterogênea, que envolve a irradiação de um fotocatalizador (semicondutor inorgânico). O  $TiO_2$  é um fotocatalizador bastante utilizado devido a sua eficiência, estabilidade, toxicidade e insolubilidade em água.

A classe de compostos que são degradados, embora não necessariamente sejam completamente mineralizados pelo semicondutor na fotocatalise incluem alcanos, haloalcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos, alcenos, aromáticos, haloaromáticos, polímeros, surfactantes, herbicidas, pesticidas e corantes.

Para aplicação prática o  $TiO_2$  pode ser usado em suspensão ou como fotocatalizador suportado.

A fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens em relação aos outros processos oxidativos avançados, pois incluem: ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados elimina adição de oxidantes químicos, reuso do catalisador, processo de baixo custo.

### 3. METODOLOGIA

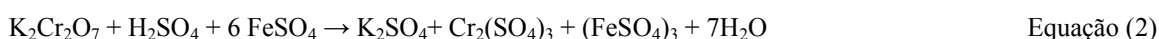
A borra de petróleo utilizada no presente estudo é proveniente do fundo dos tanques de petróleo, do terminal de Guamaré – RN (Petrobras), durante a parada para limpeza dos mesmos. Estes tanques recebem a produção de óleo de toda região terrestre e marítima do Rio Grande do Norte.

A caracterização da borra de petróleo consistiu em identificar o pH e metais. A quantificação dos metais inclusive o ferro foi realizada segundo metodologia 3111- Spectrometria de Absorção Atômica por chama do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Apha et al.,1995). A metodologia utilizada para determinação do COT foi o método Walkey-Black modificado (Embrapa, 1997).

O método consiste em oxidar o carbono orgânico do solo pelo dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$  0,4N) em meio sulfúrico, formando gás carbônico e água conforme a Equação (1).



O dicromato de potássio que não é utilizado na oxidação do carbono orgânico é titulado com sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ), segundo a Equação (2).



Para esse procedimento pesou-se 0,25g do solo em um balão de fundo chato de 250 mL e adicionou-se 10 mL da solução de  $K_2Cr_2O_7$  0,4N. Em seguida esse balão foi levado à chapa de aquecimento até a fervura branda, durante 5 minutos. Deixou-se esfriar e adicionou-se 80 mL de água destilada, 2 mL de  $H_3PO_4$  e 3 gotas de difenilamina. Titulou-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal até o aparecimento de uma coloração verde, indicando o ponto final da titulação. Para teores maiores que 2% de carbono, adicionaram-se crescentes quantidades de  $K_2Cr_2O_7$ : 20, 30, 40 ou 50 mL até que a coloração amarela aparecesse, sem traços verdes. Procedeu à fervura, e após esfriar, diluiu a solução 1:5 para volumes de 100, 150, 200 e 250 mL respectivamente. Pipetou-se 50 mL da solução, diluiu com 80 mL de água e titulou com o  $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$ .

Para realizar os experimentos de descontaminação da borra de petróleo, foram utilizadas 300 mg da amostra que foram expostas em reator de luz branca (Figura 1).



Figura 1. Reator de luz branca.

Para avaliar a eficiência do processo, o planejamento experimental  $2^3$  foi elaborado e as variáveis: tempo, concentração da  $H_2O_2$  e quantidades de dióxido de titânio foram estudadas, utilizando como “resposta” o teor de degradação do COT. As comparações das determinações de Carbono Orgânico Total (COT), antes e após a fotodegradação, permitiram obter-se a eficiência do processo. A Tabela 1 apresenta as variáveis estudadas com seus níveis inferiores e superiores e a Tabela 2 mostra a matriz do planejamento experimental. A concentração de peróxido refere-se ao volume de 21 mL adicionados a cada 24 h.

Tabela 1. Valores das variáveis para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

| Variáveis                                         | Níveis       |              |
|---------------------------------------------------|--------------|--------------|
|                                                   | Inferior (-) | Superior (+) |
| Tempo (h)                                         | 96           | 144          |
| TiO <sub>2</sub> (mg)                             | 5            | 6            |
| Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%) | 3,19%        | 6,38%        |

Tabela 2. Matriz do planejamento experimental 2<sup>3</sup>

| Ensaio | TiO <sub>2</sub> (mg) | Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%) | Tempo (h) |
|--------|-----------------------|---------------------------------------------------|-----------|
| 1      | -                     | -                                                 | -         |
| 2      | +                     | -                                                 | -         |
| 3      | -                     | +                                                 | -         |
| 4      | +                     | +                                                 | -         |
| 5      | -                     | -                                                 | +         |
| 6      | +                     | -                                                 | +         |
| 7      | -                     | +                                                 | +         |
| 8      | +                     | +                                                 | +         |
| 9      | -                     | -                                                 | -         |
| 10     | +                     | -                                                 | -         |
| 11     | -                     | +                                                 | -         |
| 12     | +                     | +                                                 | -         |
| 13     | -                     | -                                                 | +         |
| 14     | +                     | -                                                 | +         |
| 15     | -                     | +                                                 | +         |
| 16     | +                     | +                                                 | +         |

#### 4. RESULTADOS

A borra foi caracterizada apresentando os seguintes metais com as referidas quantificações: Cobalto 100mg/kg; Chumbo 565 mg/kg; Cobre 213,5 mg/kg; Ferro 34.500 mg/kg; Níquel 125 mg/kg; Zinco 769 mg/kg; Manganês 542 mg/kg e Cromo 119 mg/kg. O Ferro destacou-se significativamente em termos de quantidade, o que proporciona a realização da reação Foto Fenton Like. A amostra apresentou pH em torno de 5, possuía uma aparência visual similar a uma graxa preta bastante viscosa e odor forte, semelhante a óleo.

Os resultados em termos de porcentagem de degradação do Carbono Orgânico Total (COT) serviram para estudar o efeito da concentração do peróxido, da quantidade de catalisador e do tempo de degradação. Os quais podem ser observados na Tabela 3. Os ensaios foram feitos em duplicata e os experimentos 9 a 16 são repetições dos experimentos 1 a 8 respectivamente.

Tabela 3. Resultado do planejamento experimental 2<sup>3</sup>

| Ensaio | TiO <sub>2</sub> (mg) | Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%) | Tempo (h) | Degradação COT (%) |
|--------|-----------------------|---------------------------------------------------|-----------|--------------------|
| 1      | -                     | -                                                 | -         | 70,13              |
| 2      | +                     | -                                                 | -         | 76,71              |
| 3      | -                     | +                                                 | -         | 80,25              |
| 4      | +                     | +                                                 | -         | 77,21              |
| 5      | -                     | -                                                 | +         | 84,17              |
| 6      | +                     | -                                                 | +         | 82,93              |
| 7      | -                     | +                                                 | +         | 86,42              |
| 8      | +                     | +                                                 | +         | 87                 |
| 9      | -                     | -                                                 | -         | 70,37              |
| 10     | +                     | -                                                 | -         | 76,46              |
| 11     | -                     | +                                                 | -         | 76,96              |
| 12     | +                     | +                                                 | -         | 80                 |
| 13     | -                     | -                                                 | +         | 82,67              |
| 14     | +                     | -                                                 | +         | 82,93              |
| 15     | -                     | +                                                 | +         | 85,70              |
| 16     | +                     | +                                                 | +         | 86,98              |

A Figura 2 apresenta uma carta de Pareto para os efeitos de todas as variáveis estudadas e suas interações. No eixo Y têm-se as variáveis independentes ou as interações entre variáveis. No eixo X têm-se o valor absoluto do Efeito Estimado, calculado pela razão entre os efeitos estimados e seus respectivos desvios padrões. Todos os valores que aparecem na carta de Pareto que se situem à direita do valor P de 0,05 são de elevada significância estatística ou estatisticamente significantes.

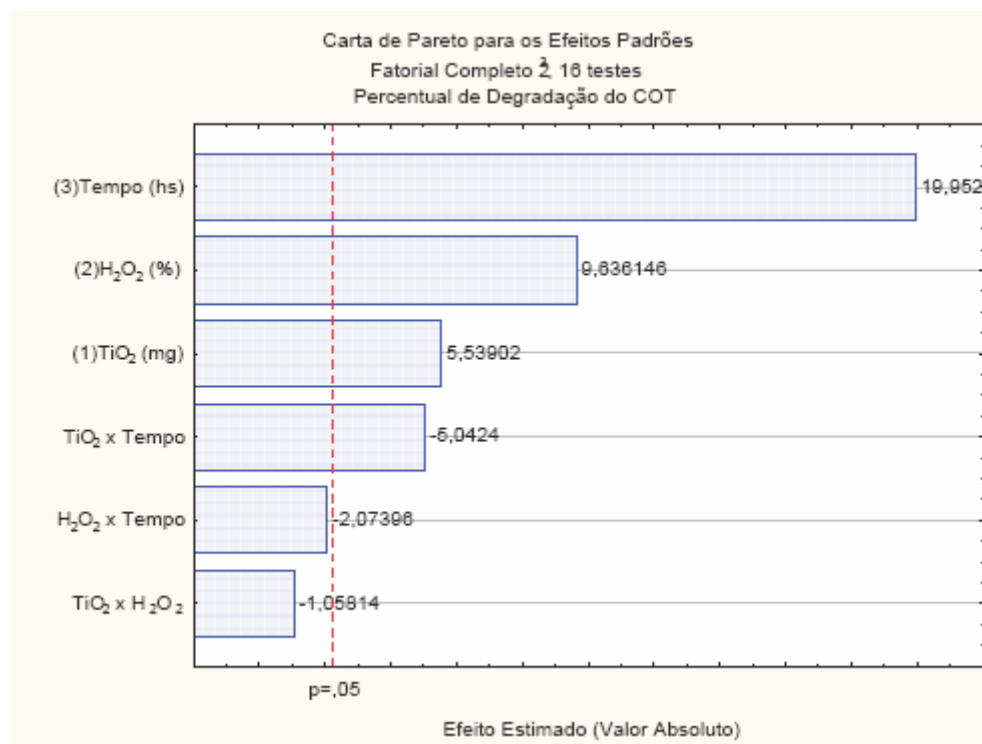


Figura 2. Gráfico de Pareto dos valores dos efeitos de todas as variáveis estudadas.

Pode-se observar através da Figura 2 que todos os efeitos principais são estatisticamente significantes, entretanto o efeito da variável tempo apresenta maior significância estatística que os das variáveis: concentração do peróxido e massa do dióxido de titânio respectivamente. Os efeitos principais são maiores que os efeitos das interações. O efeito das interações  $H_2O_2$  x tempo e  $TiO_2$  x  $H_2O_2$  não apresentam significância estatística.

A degradação ocorreu em 96/144hs, uma vez que se está fazendo o tratamento ou degradação do próprio contaminante e não de um material (solo, por exemplo) contaminado com borra de petróleo. No entanto, pode-se observar uma grande remoção do COT (70,13% a 85,70%) concluindo-se que o processo desenvolvido neste trabalho é eficiente.

## 5. CONCLUSÃO

A caracterização da borra foi feita e encontrou-se grande quantidade de ferro, 34.500 mg/kg. O que proporciona a ocorrência da reação Foto Fenton Like.

Os experimentos em batelada foram realizados em reator de luz branca e o planejamento experimental  $2^3$  avaliou os efeitos das variáveis: tempo, massa do dióxido de titânio e concentração do peróxido de hidrogênio, utilizando como resposta o percentual de degradação do COT.

Através do cálculo dos efeitos e posterior Carta de Pareto verificou-se que o efeito da variável tempo apresentou maior significância estatística que os das variáveis: concentração do peróxido e massa do dióxido de titânio respectivamente. O efeito das interações  $H_2O_2$  x tempo e  $TiO_2$  x  $H_2O_2$  não apresentaram significância estatística.

Pôde-se também observar que o percentual de degradação de COT variou entre 70,13% e 85,70%. Dessa forma, o método apresenta-se tecnicamente viável para o tratamento da borra de petróleo.

## 6. REFERÊNCIAS

- APHA; AWWA; WEF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19 th edition. New York: American Public Health Association, **American Water Works Association and Water Environment Federation**, 1995.
- CERNIGLIA, C.E. - Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Biodegradation**, v.3, p.351-368, 1992.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FARIA, P. M.; ROSA, H.V. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs): uma revisão de seus aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Toxologia**, 17(2): 61-70, 2004.
- PETROBRAS - Petrobras News: <http://www.petrobras.com/ingles/revista/not11.htm> (2000).
- PIGNATELLO, J.J.; XING, B. Mechanism of slow sorption of organic chemicals to natural particles. **Environmental Science and Technology**, v.30, p.1-11, 1996.

## EVALUATION OF HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS IN THE TREATMENT OF PETROLEUM WASTE

The industry of petroleum deals mainly with problems of difficult solution in relation to environmental activities, when connected to superficial, underground water and soil. The increase in volume of produced and processed raw oil, as a consequence of the development of the industry of petroleum and of the demands of modern society, has been accumulating oleaginous residues that are generated during the production, storage, transport and refinery of petroleum. Since they present risk to human health, the hydrocarbons of petroleum have been a matter of concern. Among them we see Aromatic Polycyclic Hydrocarbons, being in its majority carcinogens and mutagenesis. In the last two decades, the Processes of Advanced Oxidation (POA) have been emerging as a new and promising technology for the degradation of organic pollutants specially the refractory ones. In this experiment a POA was used (Heterogeneous Photo catalysis  $H_2O_2$ /UV/ $TiO_2$ ) with the purpose of treatment of petroleum waste. In order to do this, an experimental factorial  $2^3$  plan was elaborated, being used a white light reactor. The effects of the variables were evaluated: concentration of hydrogen peroxide,  $TiO_2$  mass and time, having as a variable answer the percentage of COT degradation (Total Organic Carbon). The methodology used for determination of COT was the modified Walkey-Black method (Embrapa, 1997). The waste was characterized through physical-chemical analyses and a great amount of iron, 34.500 mg/kg, was found. The heterogeneous photocatalysis provided an efficient degradation with mineralization of great part of the material. It could be observed that through the calculation of the effects and posterior Pareto graph of the variables, that the effect of the variable time is larger (more important) that the one of the variable concentration of the oxidizer, being the concentration of  $TiO_2$  the one that presents a smaller effect in the efficiency of the treatment.

It was also observed that the percentile of degradation of COT varied between 70,13% and 85,70%. Thus, this process was shown to be technically viable for the treatment of this solid matter and the consequent protection of the environment.

*Petroleum Wastes, Heterogeneous Photocatalysis, Hydrocarbons*

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.