

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

UTILIZAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO FOTO-FENTON LIKE NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS RECALCITRANTES PRESENTES NO PETRÓLEO BRUTO

AUTORES:

Rita de Cássia Rodrigues da Silva; Cláudia de Oliveira Cunha; Diogo Augusto de Lima; Ana Paula Silveira Paim; Valdinete Lins da Silva

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

UTILIZAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO FOTO-FENTON LIKE NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS RECALCITRANTES PRESENTES NO PETRÓLEO BRUTO

Abstract

The pollution caused by oil is an almost inevitable consequence due to growing demand for energy required for our civilization and the high participation of oil products in the energy sources available to mankind. Therefore, the occurrence of difficult solution in relation to activities aimed at environmental protection, especially those relating to surface water, groundwater and soil, occur due to leaks, spills and accidents during the exploration, refining, transportation and storage of oil and its derivatives. Various processes have been used in the removal of oil from oil pure and dissolved in the soil. Traditional processes such as soil vapor extraction (SVE), bioventilation, with solvent extraction, incineration, towers of aeration, in situ bioremediation and solid waste in landfills has been have been used, however, many of these processes have long periods of treatment and high costs, which often makes the process impractical. As an excellent alternative, are the advanced oxidation processes (AOP) technologies are based on the generation of highly reactive species, the hydroxyl radicals, used in oxidative degradation processes of organic compounds dissolved or dispersed in water environments. with the objective to degrade the hydrocarbon oil. These processes have been highlighted as an alternative technology for the treatment of recalcitrant organic contaminants, with the great advantage of being a treatment process which is destructive, where the contaminant is degraded by chemical reactions. This work aims to use the advanced oxidative process, especially the photo-Fenton Like, to remove the polyaromatic hydrocarbons (PAH's) of crude oil which are dissolved in saline water from accidental spills. After the characterization of oil as the USEPA's methodology, it is the reaction of the crude oil, sea water reactor at the bench, then pulled up the sample aliquots to be taken to the UV reactor, and submitted to the POA . The percentage of removal was obtained by analysis of samples of FSA in the GC-MS, where it was observed that the areas in chromatograms of peak pre-determined by SIM method were not detected, because no or being below the limit of detection. To confirm the percentage of removal, in semi-quantitative, we used a UV-Visible spectrophotometer. Have the results we can conclude that there was a complete degradation of aromatic hydrocarbons contained in the FSA's, that the use of sunlight by the same degradation in efficiency and lower operational cost and the lower the reaction time (6 hours) and the reaction medium with pH equal to 2, obtained the complete degradation of organic compounds in question (HPA's) efficiently and economically.

Introdução

A poluição marinha ocasionada pelo petróleo é uma consequência quase inevitável devido a crescente demanda de energia requerida pela nossa civilização e a alta participação dos derivados de petróleo nas fontes energéticas a disposição da humanidade. Por isso, a ocorrência de problemas de difícil solução em relação a atividades voltadas para a proteção ambiental, principalmente as ligadas à água superficial, subterrânea e solo, acontecem em virtude de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e armazenamento do petróleo e seus derivados. Uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo e seus derivados. No Brasil, já ocorreram cerca de 43 acidente com petróleo e seus derivados dentre os anos de 1975 a 2002, somando bilhões de litros que contaminaram solos, rios e mar. Um dos acidentes mais recentes ocorreu em agosto de 2002, onde três mil litros de petróleo vazaram de um navio de bandeira grega em São Sebastião, no litoral norte Paulista. Um problema no equipamento de carregamento de óleo teria causado o despejo do produto. Após o evento, concentrações elevadas de hidrocarbonetos aromáticos foram detectadas, o que provocou significativos danos à flora e fauna aquática e sério risco à população humana ali residente (Celino *et al*, 2006). Existe um interesse crescente de se entender o

destino e as formas de desaparecimento dos hidrocarbonetos do petróleo, provenientes de acidentes neste setor, para que haja o desenvolvimento de métodos mais eficientes da remoção desses contaminantes do meio ambiente. As atividades operacionais de abastecimento e descarga de combustíveis, troca de óleo e lavagem de veículos em um posto de abastecimento de combustíveis são atividades que podem ocasionar o carregamento do material contaminado o solo e a água, atingindo rios, lençóis freáticos e galerias pluviais. Os principais comportamentos de óleo derramado na água e os processos envolvidos estão representados na Figura 1.

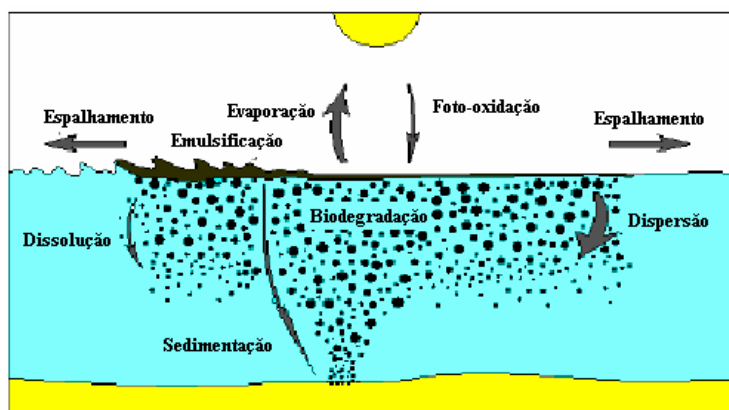


Figura 1 – Comportamento de óleo derramado na água e principais processos envolvidos (Fernandes, 2001).

Salienta-se que, a contaminação do solo e da água pode trazer sérias consequências, inclusive riscos à saúde pública, principalmente em áreas urbanas. Por isso, vários processos têm sido utilizados na remoção de hidrocarbonetos de petróleo puros e dissolvidos no solo. Processos como extração de vapores do solo (SVE), bioventilação, extração com solventes, incineração, torres de aeração, biorremediação no local e em aterros de resíduos sólido têm sido usados (Higarashi, *et al.*, 2000). Muitos desses processos apresentam longos período de tratamentos e altos custos, o que muitas vezes torna o processo inviável. Como uma excelente alternativa, vários trabalhos com Processos Oxidativos Avançados (POA's) vêm sendo estudados (Nogueira *et al.*, 2007; Flontron *et al.*, 2007), com o objetivo de degradar os hidrocarbonetos. Nos estudos científicos acerca da degradação do petróleo em ambientes marinhos, como uma excelente alternativa, vários trabalhos (Silva *et al.*, 2007; Saien *et al.*, 2007) também destacam os Processos Oxidativos Avançados (POA's). Esses processos têm se destacado como uma tecnologia alternativa para tratamento de contaminantes orgânicos recalcitrantes, com a grande vantagem de ser um processo cujo tratamento é destrutivo, onde o contaminante é degradado através de reações químicas, resultando numa degradação eficiente, um processo econômico e que não gerem compostos que possam contaminar o ambiente aquático (Nishigima, 2001 e Ziulli, 1999). Diante de tudo acima exposto, este trabalho teve como objetivo utilizar os Processos Oxidativos Avançados (POAs), em especial o Foto-Fenton Like, para remover os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's) do petróleo bruto que estejam dissolvidos na água salina decorrente de derramamentos acidentais.

Metodologia

Utilizou-se no experimento o H_2O_2 comercial a 50% (Degussa) como agente oxidante, o H_2SO_4 a 50% (Quimex) e o NaOH 6N (Quimex) para ajustar o pH do sistema. O diclorometano (Merck) e hexano (Merck) foram utilizados na extração dos hidrocarbonetos pelo sistema soxhlet (Quimis). Foram utilizados, também, placas de petri, reatores em batelada com luz negra e luz branca e um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS) da marca Shimadzu (modelos GC-17A e QP5050A). As frações solúveis em água do petróleo (FSA) foram obtidas a partir do petróleo bruto fornecido pela PETROBRAS e água salina coletada a 11,7 milhas da costa da praia de Boa Viagem, a aproximadamente 36 m de profundidade. Para simular o processo de derrame de

petróleo em águas marinhas e assim obter a FSA, adicionou-se petróleo a água de mar na proporção 1:20 v/v (escolhida por ser a quantidade suficiente para formar um filme de petróleo sobre toda a superfície da água do mar, nas condições experimentais utilizadas) utilizando-se cubas de vidro de 1L que possuem um orifício na parte lateral - inferior por onde as amostras são retiradas (Figura 2a). A mistura foi agitada durante 30 minutos utilizando um agitador magnético, e deixada em repouso por 30 minutos a temperatura ambiente na ausência de luz (Figura 2b).



Figura 2 - Obtenção das amostras FSA. (a) Cuba de vidro confeccionada; (b) Preparação da amostra.

Foi construída a matriz de um planejamento fatorial 2^3 com ponto central (triplicata), onde os fatores escolhidos foram a concentração de H_2O_2 , o pH do sistema e o tempo de exposição à irradiação. As Tabelas 1 exibe as variáveis e níveis estudadas e matriz do planejamento fatorial dos experimentos. A fonte de irradiação utilizada foi artificial (luz negra).

Tabela 1 Variáveis, níveis estudados e matriz do planejamento fatorial 2^3 .

VARIÁVEIS	INFERIOR (-)	CENTRAL (0)	SUPERIOR (+)
H_2O_2 (mmol)	15,5	23,3	31,0
pH	2	3	4
Tempo (h)	6	7	8
ENSAIOS	H_2O_2 (mmol)	TEMPO (h)	pH
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Após a obtenção da FSA ajustou-se o pH do sistema conforme descrito pelo planejamento fatorial. Posteriormente, retirou-se uma alíquota de 60,00mL da FSA, com o pH já ajustado, com auxílio de uma proveta, para cada unidade experimental (placa de Petri). Estas receberam as devidas quantidades de H_2O_2 e foram submetidas à irradiação em reatores de luz negra (Figura 3).



Figura 3 - Fonte de irradiação (Reator de luz negra)

Após a degradação, as FSAs foram extraídas do substrato (água do mar) através de extração simples líquido-líquido (Figura 4) segundo a metodologia descrita por Ziolli (1999). As amostras armazenadas sob refrigeração (aproximadamente 4°C), para posterior análise no GC-MS.

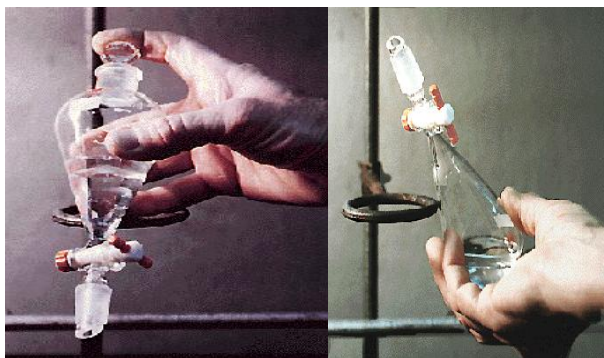


Figura 4 - Montagem da extração líquido-líquido das FSAs

A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS) da marca Shimadzu (modelos GC-17A e QP5050A) (Figura 5) utilizando uma coluna capilar DB-5 MS de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μm (J&W Scientific).



Figura 5 - Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa da marca Shimadzu (modelos GC-17^a e QP5050A).

A Tabela 3 exhibe as características das condições cromatográficas.

Tabela 3 Características da corrida cromatográfica na separação dos HPA's.

Temperatura do injetor	280°C
Temperatura da interface	280°C
Gradiente de temperatura	80°C (1 min) até 120° a 20°C min ⁻¹ 120°C até 285°C (10 min) a 2,8°C min ⁻¹
Gradiente de pressão	33,7 kPa (1min) até 43,9 kPa a 4 kPa min ⁻¹ 43,9 kPa até 88,0 kPa (13,26 min) a 0,8 kPa min ⁻¹
Gás de arraste	He 5,0 analítico (White Martins)

Fluxo do gás de arraste	0,7 mL min ⁻¹
Modo	Splitless

Para aumentar a sensibilidade do método, a detecção dos compostos foi realizada através do modo de monitoramento seletivo de íon (do inglês, SIM) que detecta apenas os compostos que apresentarem os íons moleculares predeterminados em seu espectro de massa e os íons selecionados para cada um dos compostos estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 Tempos de retenção e os picos bases selecionados para a detecção de cada um dos HPA's.

Composto	Tempo de retenção (min)	Pico base (m/z)
Naftaleno	6.70	128,05
Acenaftileno	13.238	152,05
Fluoreno	17.617	166,05
Fenantreno	24.558	178,10
Fluoranteno	34.075	202,05
Pireno	35.758	202,05
Criseno	46.242	228,10
Benzo[k]antraceno	56.600	252,10
Benzo[b]antraceno	56.617	252,10

A quantificação dos HPA's foi feita através de uma curva analítica de oito pontos com início na concentração de 0,20 mg L⁻¹ e final em 20,0 mg L⁻¹, preparada a partir da diluição de um *mix* contendo os 18 HPA's (AccuStandard, código Z-014G-FL). As condições cromatográficas utilizadas nesse trabalho foram desenvolvidas por Almeida (2003). Segundo esse trabalho, o limite de quantificação do método empregado nas análises é de 0,20 mg L⁻¹ no extrato final para os 18 HPA's. Para a ratificação dos resultados obtidos na análise cromatográfica, fez-se uso do método espectroscópico na Região do UV-Visível. Registrando-se, inicialmente no modo scan, o espectro de uma solução padrão de concentração de 1ppm do mix de HPA's (comercial, contendo 16 HPA's) com a finalidade de se obter o espectro dos compostos contidos no mesmo (Figura 6). Assim como, do extrato do petróleo bruto e da água do mar para serem comparados com os espectros obtidos depois da degradação.



Figura 6 – Espectrofotômetro UV-Visível.

Resultados e Discussão

Observa-se na Figura 6, que o espectro de massa (método SIM) da FSA antes da degradação, apresentam picos de alta e mediana intensidade, referentes aos HPA's (naftaleno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno, crisenos, benzo[k]antraceno e benzo[b]antraceno). Esta informação pode ser ratificada na Tabela 5, onde constam as áreas (estabelecidas pelo programa de acordo com o cromatograma) dos respectivos picos.

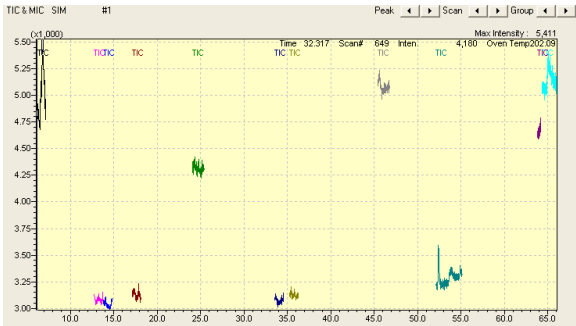


Figura 6 Espectro de massa da FSA (método SIM) antes da degradação

Tabela 5 Áreas dos picos bases dos HPA's detectados pelo método.

Nome	m/z	Área
Naftaleno	128.00	2040
Acenaftileno	152.00	608
Fluoreno	166.00	992
Fenantreno	178.00	3845
Fluoranteno	202.00	118
Pireno	202.00	777
Criseno	228.00	549
Benzo[k]fluoranteno	252.00	195
Benzo[b]fluoranteno	252.00	158

O que não acontece no espectro de massa da amostra de FSA após a degradação (Figura 7), do ensaio 1 (com 15,5 mmol de H₂O₂, 6 h de tratamento e pH do sistema igual a 2), que apresentou melhor resultado. Confirmando que houve a quebra de moléculas e provavelmente degradação dos HPA's da FSA, ou que suas concentrações encontram-se abaixo do limite de detecção do equipamento (< 0,2 ppm), já que os picos existentes na amostra inicial não aparecem neste espectro.

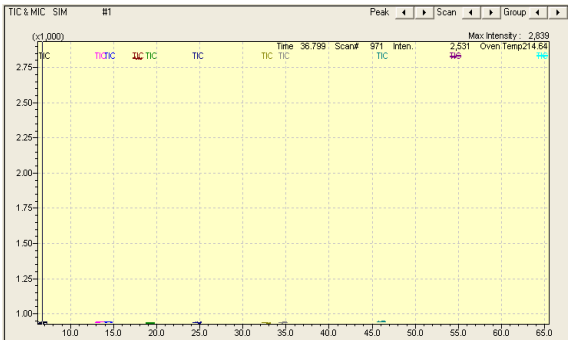
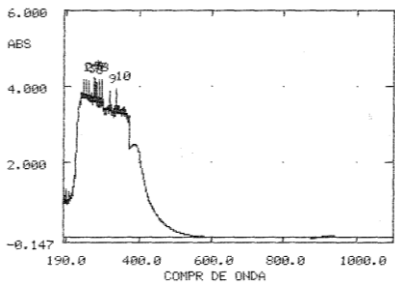


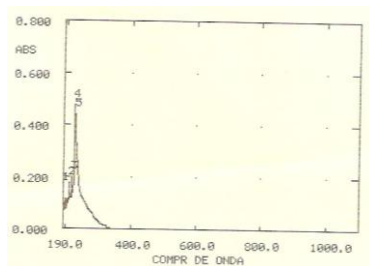
Figura 7 Espectro de massa da FSA (método SIM) após a degradação, do ensaio que apresentou a maior degradação

A degradação dos HPA's pôde ser ratificada pelos espectros de UV-Vis, onde o aparecimento do pico característico de hidrocarbonetos aromáticos ($\lambda = 254 \text{ nm}$) que apareciam antes da degradação (Figura 8) não eram observados após a oxidação (Figura 9).



Picos	λ (nm)	ABS
1	244.5	3.879
2	254.0	3.857
3	261.0	3.815

Figura 8 - Espectro do petróleo bruto antes da degradação



Picos	λ (nm)	ABS
1	195.0	0.044
2	199.5	0.051
3	201.5	0.066

Figura 9 - Espectro da amostra do ensaio 1 após degradação

Pode ser observado que na amostra de FSA do ensaio 1 após a degradação, o pico característico dos hidrocarbonetos aromáticos ($\lambda = 254$ nm) desapareceu completamente, comprovando que houve ruptura dos anéis aromáticos e consequentemente a degradação dos mesmos.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, utilizando luz negra nas melhores condições avaliadas pelo planejamento fatorial (15,5 mmol de H_2O_2 , 6 h de tratamento e pH do sistema igual a 2), obteve-se uma degradação completa dos compostos orgânicos em questão (HPA's) de forma eficiente e econômica.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Pernambuco, ao CNPq e à PETROBRAS.

Referências Bibliográficas

- CELINO, J. J.; QUEIROZ, A. F.S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. *Revista Escola de Minas*. v.59, n°.3, 27-38, 2006.
- FERNANDES, M. C. Z. Efeito da 9,10-fenantroquinona na fotodegradação do petróleo. *Tese de Mestrado*. Instituto de Química, UFRJ, 2001.
- FLOTRON, V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*. v.59, p.1427-1437, 2005.
- HIGARASHI, M. M. Processos Oxidativos Avançados aplicados à remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas. *Tese de Doutorado*. Instituto de Química, UNICAMP, 2000.
- NISHIGIMA, F.N.; WEBER, R.R.; BÍCEGO, M.C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 42, n. 11, p. 1064-1072, 2001.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, R. A. S.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*. V.30, n°.2, p.400-408, 2007.
- SAIEN, J.; NEJATI, H. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. *J. Of Hazardous Materials*, v. 148, p. 491-495, 2007.
- SILVA, T. F.; AZEVEDO, D. A.; NETO, F. R. A. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface sediments and waters from guanabara bay, Rio de Janeiro, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc*, v. 18, p. 628-637, 2007.
- ZIOLLI, R. L. Fotodegradação da fração de petróleo solúvel em água de sob a ação da luz solar. *Tese de Doutorado*. Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, São Paulo, 1999.