

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Utilização da técnica eletroquímica como alternativa de remediação de água subterrânea contaminada por vazamentos de derivados de petróleo de postos de abastecimento de combustíveis

AUTORES:

Márcio Henrique Cabral da Silva, Juliana Patrícia Souza Duarte Pontes, Daniela Karla de Souza Xavier, Adriana Margarida Zambotto Ramalho, Rayana Hozana Bezerril, Carlos Alberto Martinez-Huitle e Djalma Ribeiro da Silva

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA ELETROQUÍMICA COMO FORMA DE REMEDIAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADA POR VAZAMENTOS DE DERIVADOS DE PETRÓLEO DE POSTOS DE ABASTECIMENTO DE COMBUSTÍVEIS

Abstract

Among the potentially polluting activities that compromise the quality of groundwater are the gas stations. This study aims to evaluate the efficiency of electrochemical treatment in a sample of groundwater contaminated by spills of oil from a fuel station dealer in Natal/RN. The applicability of this technique was evaluated by monitoring of the parameters such as HPAs, TPH and BTEX. Four electrochemical tests were performed each using 1750 mL of water. Different applied current densities values were used. Clearly the results showed that, in all trials, was possible to reduce the pollutant concentrations to acceptable levels established by Brazilian regulations (CONAMA Resolution 420).

Introdução

O homem realiza várias atividades no decorrer de sua vida, assim introduzindo de forma direta ou indireta, no meio ambiente, substâncias ou características físicas, provocando um efeito negativo no seu equilíbrio, sendo este processo chamado de poluição. Com isso, devido às atividades desenvolvidas pela humanidade serem muito variáveis, também são as formas e níveis de poluição.

Com o avanço da indústria do petróleo, conseqüentemente o número dos postos de combustíveis cresceu desordenadamente, sem nenhum tipo de controle. Com isso os impactos gerados por esses empreendimentos cresceu assustadoramente (OLIVEIRA *et al*, 2008) poluindo o solo e água subterrânea. O principal problema de contaminação em postos de combustíveis ocorre no armazenamento subterrâneo por tanques de parede simples que sofrem corrosão ocasionada devido acidez e umidade do solo. Uma vez comprometida à integridade do tanque, ocorre vazamentos que comprometem a qualidade do solo e da água subterrânea.

A contaminação de águas subterrâneas por hidrocarbonetos provenientes de postos de abastecimento de combustível tem sido objeto de crescente preocupação dos órgãos ambientais de todo o mundo. Os compostos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - BTEX, presentes nesses combustíveis, são extremamente tóxicos à saúde humana e podem inviabilizar a exploração de aquíferos por eles contaminados e conseqüentemente os poços utilizados para abastecimento (MACHADO E FERREIRA, 2007). A Resolução Conama nº 420, de 28 de dezembro de 2009, estabelece que remediação é uma das ações de intervenção para reabilitação da área contaminada, que consiste em aplicação de técnicas, visando a remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes.

Atualmente, vem crescendo as descobertas de tecnologias para remediação de águas subterrâneas contaminadas, dentre estas se aplica a tecnologia eletroquímica, onde ocorrem reações de oxidação-redução promovendo a eliminação de determinadas moléculas orgânicas tóxicas, tornando-as substâncias menos tóxicas. Dentro deste contexto decidiu-se estudar a aplicabilidade da técnica eletroquímica na remediação de água subterrânea de um posto revendedor de combustíveis em Natal/RN contaminada por derivados de petróleo, utilizando Ânodos Dimensionalmente Estáveis (DSA), avaliando a remoção de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), Hidrocarbonetos Totais do Petróleo (TPH) e BTEX.

Metodologia

Foi realizada a coleta da água subterrânea contaminada por derivados de petróleo em um poço de um posto revendedor de combustíveis em Natal/RN, a fim de caracterizá-la através dos parâmetros: BTEX, HPAs e TPH. Em seguida, realizou-se o tratamento eletroquímico, com um reator em batelada contendo um par de eletrodos paralelos, usando um agitador magnético (Marca Tecnal, modelo TE 085) e alimentado com uma fonte de corrente contínua (Marca Power Supply, modelo MPL 3305). Foi usado um eletrodo DSA, constituído de Ti/Pt, com área geométrica de 35,5 cm². Enquanto o outro eletrodo o cátodo, composto de Ti, onde apresentou área de 15 cm². Foram realizados quatro ensaios eletroquímicos cada um utilizando 1750 mL de água e 6 horas de tratamento. O 1º ensaio utilizou uma corrente elétrica de 0,31 A; no 2º, 3º e 4º ensaios foram adicionados 10 g de Na₂SO₄ na amostra, e foram utilizados valores de corrente elétrica de 2,1; 1,06 e 0,53 A. O equipamento utilizado para analisar BTEX foi o cromatógrafo gasoso com detector PID/FID, modelo Trace GC Ultra, marca Thermo Electron Corporation. Para quantificar os 16 HPAs e os 40 TPHs prioritários foi usado o CG-EM, da marca Thermo Electron Corporation.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização da água contaminada para os parâmetros BTEX, HPAs e TPH. Na qual, são reportados vários compostos considerados perigosos para saúde como indicado pela Resolução CONAMA 420. Esta tabela também apresenta os resultados das análises de água, pós-tratamento para os ensaios 1º, 2º, 3º e 4º, tomando como referência os mesmos parâmetros. No caso do 1º ensaio, a amostra foi tratada nas condições da coleta; no entanto, a baixa condutividade dessa água limitou relativamente à eficiência do processo, aumentando o consumo elétrico. Por outro lado, nos ensaios 2º, 3º e 4º, a adição de Na₂SO₄ em solução favoreceu o processo eletroquímico, diminuindo seu consumo elétrico. Todos os ensaios reduziram as concentrações dos contaminantes para valores permitidos pela Resolução CONAMA 420.

Tabela 1: Resultado das análises de BTEX, HPA e TPH total para a água contaminada e os ensaios eletroquímicos.

Parâmetro	VMP	Água Contaminada	Ensaio 1º	Ensaio 2º	Ensaio 3º	Ensaio 4º
		Pré-tratamento	Pós-tratamento	Pós-tratamento	Pós-tratamento	Pós-tratamento
Benzeno/ µg.L ⁻¹	5	67,007	0,376	0,453	0,532	0,698
Tolueno/ µg.L ⁻¹	300	33,786	< LD	< LD	< LD	< LD
Etilbenzeno/ µg.L ⁻¹	700	63,326	< LD	< LD	< LD	< LD
Xileno/ µg.L ⁻¹	500	106,493	0,353	< LD	2,064	< LD
Benzo(a)pireno/ µg.L ⁻¹	0,7	138,00	< LD	< LD	< LD	< LD
Benzo(a)perileno/ µg.L ⁻¹	-	80,00	< LD	< LD	< LD	< LD
Criseno/ µg.L ⁻¹	-	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fluoranteno/ µg.L ⁻¹	-	454,00	< LD	< LD	< LD	< LD
Indeno(1,2,3-cd)pireno/ µg.L ⁻¹	0,17	149,00	< LD	< LD	< LD	< LD
Antraceno/ µg.L ⁻¹	-	9.380,00	34,20	13,50	14,20	< LD
Benzo(a)antraceno/ µg.L ⁻¹	1,75	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

DiBenzo(a,h)antraceno/ $\mu\text{g.L}^{-1}$	0,18	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fenantreno/ $\mu\text{g.L}^{-1}$	140	104,00	< LD	8,50	9,30	< LD
Naftaleno/ $\mu\text{g.L}^{-1}$	140	39,00	< LD	< LD	1,80	< LD
TPH Total/ mg.L^{-1}	600	231,17	61,25	80,58	82,98	67,70

NOTA: VMP: Valor Máximo Permitido pela Resolução CONAMA 420; < LD: menor que o Limite de Detecção dos equipamentos; - : Parâmetro não exigido pela Resolução CONAMA 420.

A Tabela 2 apresenta as eficiências de remoção em porcentagem (%) para BTEX, HPAs e TPH nos ensaios eletroquímicos 1º, 2º, 3º e 4º. Os resultados dos percentuais de remoções dos HPAs, BTEX e TPH foram bastante satisfatórios, chegando à maioria dos contaminantes a remoção completa em todos os casos. A remoção dos contaminantes (BTEX, HPAs e TPH total) na eletrólise em meio aquoso foi associada a três fatores:

1º Fator (eletrooxidação direta): o mecanismo de eliminação dos HPAs, BTEX e TPH, foi favorecido através de oxidação anódica por troca direta de elétrons entre estes compostos e a superfície do eletrodo (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

2º Fator (eletrooxidação indireta): pela intermediação de espécies oxidantes formadas no ânodo. No qual a eletrolise da molécula da água, produz radical hidroxila ($\text{OH}\bullet$), sendo estes os responsáveis da oxidação dos poluentes orgânicos tais como HPAs, BTEX e TPH (PONTES, 2010 apud MARTINEZ-HUITLE e BRILLAS, 2008; BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

Tabela 2: Resultados da eficiência de remoção (%) para os ensaios eletroquímicos I, II, III e IV.

Parâmetros	Água Contaminada	Eficiência de Remoção (%)			
		Ensaio 1º	Ensaio 2º	Ensaio 3º	Ensaio 4º
Benzeno	67,007 $\mu\text{g/L}$	99,44	99,32	99,20	98,96
Tolueno	33,786 $\mu\text{g/L}$	100	100	100	100
Etilbenzeno	63,326 $\mu\text{g/L}$	100	100	100	100
Xileno	106,493 $\mu\text{g/L}$	99,67	100	98,06	100
Benzo(a)pireno	138,00 $\mu\text{g/L}$	100	100	100	100
Benzo(a)perileno	80,00 $\mu\text{g/L}$	100	100	100	100
Fluoranteno	454,00 $\mu\text{g/L}$	100	100	100	100
Indeno(1,2,3-cd)pireno	149,00 $\mu\text{g/L}$	100	100	100	100
Antraceno	9.380,00 $\mu\text{g/L}$	99,63	99,85	99,84	100
Fenantreno	104,00 $\mu\text{g/L}$	100	91,83	91,06	100
Naftaleno	39,00 $\mu\text{g/L}$	100	100	95,4	100
TPH Total	231,17 mg/L	73,50	65,14	64,18	70,71

3º Fator (eletroflotação): O fenômeno de eletroflotação ocorre em altas correntes, pois com o aumento da corrente favorece um aumento na produção de gases H_2 e O_2 . Assim, ocorre o arraste dos produtos voláteis pelos gases liberados durante o processo de oxidação (MACÁRIO *et al.*, 2001), tais como o óleo e o material particulado para a superfície da solução (eletroflotação) (SANTOS, 2006).

Conclusões

Os ensaios eletroquímicos realizados neste trabalho mostraram-se eficientes na remoção de derivados de petróleo presentes na água subterrânea de posto revendedor de combustíveis em Natal/RN. Altas eficiências de remoção do tratamento eletroquímico foram obtidas em todos os casos, sendo maior o consumo elétrico no 1º ensaio onde a condutividade do efluente foi bastante baixa. A remoção de contaminantes da água subterrânea foi associada a três fatores: a) oxidação direta dos

compostos orgânicos sobre a superfície do eletrodo; b) oxidação indireta através de espécies intermediárias reativas; e c) eletroflotação. Com isso, conclui-se que tais resultados confirmam a potencialidade das técnicas eletroquímicas para a remediação de água contaminada por derivados de petróleo através de eletrodos Ânodos Dimensionalmente Estáveis.

Agradecimentos

Ao Núcleo de Processamento Primário e Reuso de água Produzida e Resíduos – NUPPRAR, a 45ª Promotoria em Defesa de Meio Ambiente do Rio Grande do Norte, aos peritos e professores da UFRN, aos funcionários da SEMURB e a empresa Green Brasil que tornaram possível a realização deste trabalho. Os autores agradecem a De Nora Elettrodi (Milão, Itália) pela doação dos eletrodos de Ti/Pt.

Referências Bibliográficas

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. **Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico**. Química Nova, v. 25, n. 3, p.477-482, 2002.

CORSEUIL, H.X.; MARINS, M.M. **Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: o problema é grave?**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.2, n.2, p.50-54, 1992.

CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS 1, 2001, Natal. ISMAR, MACÁRIO et al. Remediação de Solos Contaminados por Derivados de Petróleo Através de Técnicas Eletroquímicas do 1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Natal, 2001.

MARTINEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. **Electrochemical alternatives for drinking water disinfection**. Angew. Chem. Int., v.47, p.1998-2005, 2008.

MACHADO, F. H.; FERREIRA, O. M. Postos de combustíveis: quantificação e qualificação da atividade no município de Goiânia. Engª Ambiental da Universidade Católica de Goiás. 2007.

OLIVEIRA, V. B. P.; GOMES, P. L.; NASCIMENTO, E. A. Estratégias ambientais em postos de combustíveis: o caso de posto de combustível ecológico. In: **CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO**, 4., 2008, Rio de Janeiro. **Resumo... Rio de Janeiro**: Responsabilidade Socioambiental das Organizações Brasileiras, 2008. Disponível em:<http://www.excelenciaemgestao.org/Portals/2/documents/cneg4/anais/T7_0038_0105.pdf>. Acesso em 04 de Nov de 2010.

PONTES, J. P. S. D. **Tratamento eletroquímico de água produzida sintética para remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 2010. 70f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

RAMALHO, A. M. Z. **Estudo de reatores eletroquímicos para remoção de Cu²⁺, Zn²⁺, Fenol e BTEX em água produzida**. 2008. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

STRUCKMEIER, W.; RUBIN, Y.; JONES, J.A.A. **Água subterrânea - reservatório para um planeta com sede?**. Ciências da Terra para a Sociedade. Disponível em:

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

<www.yearofplanetearth.org/content/downloads/portugal/brochura2_web.pdf>. Acesso em: 16 nov 2010.