



I-214 - RECUPERAÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS SALINAS CONTAMINADAS COM HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS SOLÚVEIS UTILIZANDO O PROCESSO FOTO-FENTON LIKE

Rita de Cássia Rodrigues da Silva⁽¹⁾

Graduação em Engenharia Química pela Universidade Católica de Pernambuco. Mestre em Ciência do Solo pela Universidade Federal Rural de Pernambuco. Doutoranda em Química Fundamental pela Universidade Federal de Pernambuco.

Diogo Augusto de Lima⁽²⁾

Aluno de Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Possui curso-técnico-profissionalizante em Técnico em Química pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco

Cláudia de Oliveira Cunha⁽³⁾

Graduação em Engenharia Química pela Universidade Católica de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutoranda em Química Fundamental pela Universidade Federal de Pernambuco..

Ana Paula Silveira Paim⁽⁴⁾

Graduação em Química pela Universidade Federal de São Carlos. Doutorado em Ciências pela Universidade de São Paulo. Atualmente é Professor Adjunto II do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

Valdinete Lins da Silva⁽⁵⁾

Graduação em Química pela Universidade Católica de Pernambuco. Mestrado em Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutorado em Química pela Universidade Estadual de Campinas. Atualmente é professor Associado I da Universidade Federal de Pernambuco.

Endereço⁽¹⁾: Av. Professor Artur de Sá, s/n – Cidade Universitária – Recife - PE - CEP: 50740-521 - Brasil - Tel: +55 (81) 2126-7290 - Fax: +55 (81) 2126-7278 - e-mail: ritasilva@ufpe.br

RESUMO

A poluição por petróleo tem sido um dos principais problemas ambientais das últimas décadas. Logo, existe um interesse crescente no estudo do destino e das formas de desaparecimento dos hidrocarbonetos que constituem o petróleo, visando o desenvolvimento de métodos mais eficientes de remoção dos mesmos do meio ambiente. Com objetivo de avaliar o processo oxidativo foto-fenton like, no tratamento de uma água superficial salina contaminada com os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) contidos no petróleo bruto, montou-se um experimento em laboratório, utilizando reatores de luz branca e negra e o peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Partindo dos cromatogramas obtidos pelo GC-MS, observou-se que houve degradação dos compostos analisados a ponto dos mesmos não serem mais detectados pelo equipamento. Com isso, pode-se concluir que os processos POAs, em especial o processo foto-fenton like, apresentam-se como uma alternativa viável tecnicamente no tratamento de uma água superficial salina contaminada com os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) contidos no petróleo bruto.

PALAVRAS-CHAVE: Processos Oxidativos, Águas Superficiais Salinas e Hidrocarbonetos Poliaromáticos.

INTRODUÇÃO

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. Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água (Zamoura et al., 2004).

Vários processos eram utilizados na remoção de hidrocarbonetos de petróleo encontrados no solo, como por exemplo: 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).

Porém, muitos desses processos apresentam longos períodos de tratamentos e altos custos, o que muitas vezes torna o processo inviável. Nos estudos científicos acerca da degradação do petróleo em ambientes marinhos, como uma excelente alternativa, vários trabalhos (Silva et al., 2007) 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 Ziolli, 1999).

Por isso, este trabalho teve como objetivo avaliar o processo oxidativo foto-fenton like, no tratamento de uma água superficial salina contaminada com os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) contidos no petróleo bruto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para simular o processo de derrame de petróleo em águas marinhas e obter a fração solúvel em água - FSA (Figura 2), adicionou-se petróleo a água de mar na proporção 1:20 v/v, utilizando-se cubas de vidro de 1L que possuem um orifício na parte lateral - inferior por onde as amostras são retiradas.

A mistura foi agitada durante 30 minutos e deixada em repouso por 30 minutos a temperatura ambiente na ausência de luz.



Figura 2- Fração solúvel de Petróleo em água do mar

Foi construída a matriz de planejamento fatorial 2^3 com ponto central (triplicata), onde as variáveis escolhidas são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 Níveis das variáveis analisadas para a degradação das FSAs

Variáveis	Nível Inferior	Nível Central	Nível Superior
$H_2O_2^*(mmol)$	15,5	23,3	31,0
tempo** (h)	6	7	8
pH***	2	3	4

*volume de H_2O_2 ; **pH do sistema; ***tempo de exposição à irradiação.



O pH e o tempo de permanência foram modificados com base nos estudos de Silva (2007). Conforme mostra a Figura 3, a fonte de irradiação utilizada no experimento foi artificial (reatores de luz negra) cujo $\lambda_{\text{máx.}} = 365$ nm.



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

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 para cada unidade experimental (placa de petri). Estas receberam os devidos volumes de H₂O₂ e foram submetidas à irradiação (reator).

Todas as amostras (antes e após a degradação) foram submetidas a análise em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas da marca Shimadzu (modelos GC-17A e QP5050A) 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).

A extração dos hidrocarbonetos foi realizada através da extração simples líquido-líquido segundo Ziolli (1999).

RESULTADOS OBTIDOS

Considerando-se que está se usando petróleo bruto, neste experimento não se fez uso do ferro como catalisador, pelo fato do petróleo possuir uma concentração considerável deste metal (ferro endógeno) na sua composição.

Observa-se na Figura 4, que o espectro de massa (método SIM) da FSA antes da degradação, apresentando 11 picos de alta e mediana intensidade, referentes aos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno e benzo[k]fluoranteno) confirmando a presença desses (HPAs) na FSA.

Após a degradação obteve-se melhores resultados quando utilizou-se 15,5 mmol de H₂O₂ em 6 h de exposição a irradiação no reator e quando o pH do sistema igual a 4.



Figura 4. Espectro de massa da FSA (método SIM) antes da degradação

O espectro desse ensaio é mostrado na Figura 5, e observa-se que os picos característicos dos hidrocarbonetos poliaromáticos desaparecem completamente ou aparecem em intensidades baixíssimas, comprovando que houve ruptura dos anéis aromáticos e consequentemente a degradação dos mesmos ou que suas concentrações encontram-se abaixo do limite de detecção do equipamento ($<0,2$ ppm).

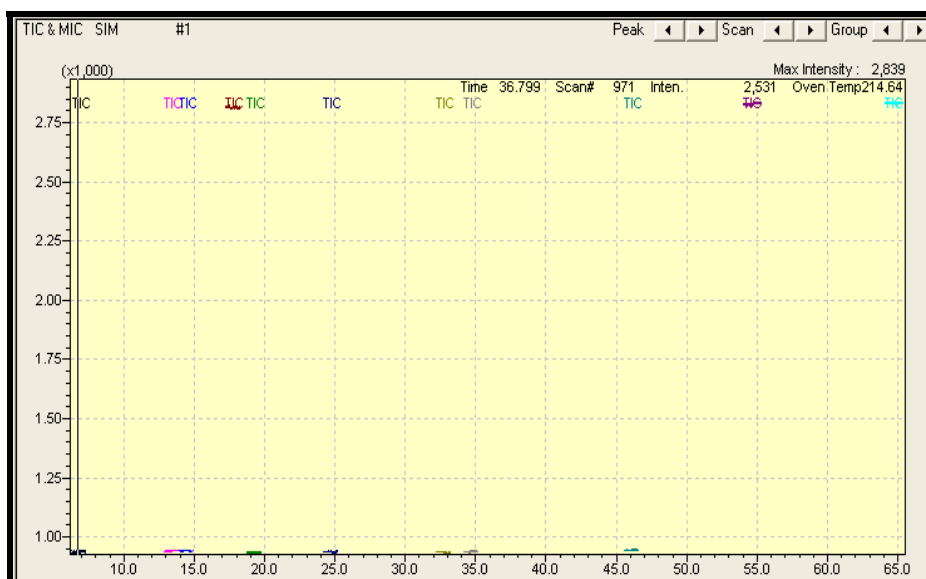


Figura 5. Espectro de massa da FSA (método SIM) após a degradação, do ensaio que apresentou a maior degradação

CONCLUSÕES

De acordo com os dados acima apresentados podemos concluir que os processos oxidativos avançados (POAs), em especial o processo foto-fenton, apresenta-se como uma alternativa viável tecnicamente no tratamento de uma água superficial salina contaminada com os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) contidos no petróleo bruto.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HIGARASHI, M. M; MOREIRA, J. C; OLIVEIRA, A. S. E FERREIRA, L. F. V. A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente. *Química Nova*, v. 79, p. 16, 2000.
2. NISHIGIMA, F.N.; WEBER, R.R.; BÍCEGO, M.C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil – *Marine Pollution Bulletin* 42 (11) 1064 – 1072, 2001.
3. NOGUEIRA, R. F. P; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v. 30, p. 400-408, 2007.
4. 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.
5. ZAMOURA, P. P.; TIBURTIUS, E. R. L.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, v.27, n.3, p.441-446, 2004.
6. ZIOLLI, ROBERTA LOURENÇO. Fotodegradação da fração de petróleo solúvel em água de mar sob ação da luz solar. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas / UNICAMP 89 (1999).