



## **Toxicidade aguda de efluente simulado de refinaria tratado por ozonização catalítica utilizando óxido de ferro dopado com Cu**

**Gidiane Scaratti<sup>1</sup>, Thalita Grando Rauen<sup>2</sup>, Alessandra Hoerning<sup>3</sup>, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Catarina (gidiane@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná (rauen.tg@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Santa Catarina (alessandrah@hotmail.com)

<sup>4</sup>Universidade Federal de Santa Catarina (regina.moreira@ufsc.br)

### **Resumo**

A ozonização catalítica tem sido recentemente proposta como alternativa para o tratamento de efluentes líquidos da indústria petroquímica, mostrando-se eficaz na descontaminação ambiental, reduzindo carbono orgânico total (COT) e toxicidade. Este trabalho objetivou investigar a eficiência de redução da toxicidade de um efluente simulado de refinaria após o processo de ozonização catalítica utilizando goetita (GO), hematita (HE) e goetita dopada com cobre (HECu-10) como catalisadores. Os catalisadores foram avaliados quanto à atividade catalítica visando à redução de COT e resultou a seguinte ordem de atividade catalítica: HECu-10 > GO = HE. Os catalisadores foram caracterizados quanto à área superficial BET, DRX, MET e composição elementar. Os catalisadores HE e HECu-10 foram utilizados nos estudos de toxicidade aguda. O catalisador HECu-10 é mais tóxico do que o catalisador HE, devido a presença de cobre. A toxicidade do efluente tratado após reação de ozonização catalítica com HECu-10 foi 20 % menor do que a reação não catalítica. Cerca de 2% de Cu foi lixiviado após os 360 min de reação, comprovando boa estabilidade e uma alternativa viável para aplicação na ozonização catalítica.

Palavras-chave: Efluente petroquímico, ozonização, catalisador, toxicidade.

Área Temática: Tecnologias Ambientais

## **Acute toxicity of synthetic petrochemical wastewater treated by catalytic ozonation using Cu-doped iron oxide nanoparticles**

### **Abstract**

*Catalytic ozonation has been proposed as an alternative for the treatment of petrochemical wastewater, being effective in environmental decontamination, reducing total organic carbon (TOC) and toxicity. This study aimed to investigate the efficiency of toxicity removal of a synthetic petrochemical wastewater through the use of catalytic ozonation process, using goethite (GO), hematite (HE) and hematite impregnated with copper (HECu-10) as catalysts. The catalysts were evaluated for catalytic activity aiming at reducing TOC and resulted in the following order of catalytic activity: HECu-10 > GO = HE. The catalysts obtained were characterized using BET surface area, XRD, TEM and elemental composition. HE and HECu-10 catalysts were used in the acute toxicity studies. HECu-10 is more toxicity than HE due the presence of copper. The toxicity of the treated wastewater was 20% less than the non-catalytic reaction. About 2% of Cu was leached after 360 min of reaction, proving good stability and a viable alternative for application in catalytic ozonation.*

*Key words: Petrochemical wastewater, ozonation, catalyst, toxicity.*



## 1 Introdução

Efluentes petroquímicos são constituídos por diversas substâncias químicas altamente tóxicas, recalcitrantes e difíceis de serem removidas, pois são estáveis a luz e ao calor. As técnicas convencionais de tratamento desses efluentes não permitem a remoção completa dos poluentes orgânicos das águas, portanto, a degradação de poluentes tóxicos só é possível utilizando tecnologias não biológicas (MA et al., 2009).

A ozonização tem sido citada na literatura como uma tecnologia promissora e inúmeras aplicações em escala real já podem ser encontradas nas áreas de tratamento de águas de abastecimento e de efluentes industriais, sendo também associados a processos biológicos (ASSÁLIN; DURÁN, 2007).

O uso de óxidos de metais tem sido proposto para acelerar a velocidade de mineralização, agindo como catalisadores do processo (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDEN, 2010). Algumas investigações têm mostrado que a presença de catalisadores sólidos pode aumentar a eficiência de oxidação de uma série de poluentes orgânicos, assim como reduzir o consumo de ozônio (LEE et al., 2014; ROSHANI et al., 2014; ZHU et al., 2014).

Os óxidos de ferro são de grande interesse no emprego para o tratamento de efluentes industriais, devido à sua ampla disponibilidade natural, propriedades químicas e físicas, baixa toxicidade e custo relativamente baixo. Alguns estudos têm demonstrado que óxidos de ferro podem degradar satisfatoriamente compostos recalcitrantes quando combinados à aplicação de ozônio (OPUTU et al., 2015; HU et al., 2017).

Há também estudos que demonstram que o processo de dopagem melhora significativamente a atividade catalítica dos óxidos de ferro. A co-dopagem da maghemita com cobalto e manganês, melhorou a atividade catalítica na mineralização do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em solução aquosa com ozônio. Esta melhora na atividade catalítica foi atribuída ao aumento de grupos hidroxila superficiais e a quantidade de água quimissorvida (LV et al., 2012). Entretanto, não há muitos estudos a respeito da toxicidade dessas nanopartículas após a aplicação no tratamento de água e efluentes por ozonização, bem como da redução de toxicidade dos subprodutos formados no final desses processos.

Assim, este trabalho tem como objetivo investigar a redução da toxicidade de um efluente simulado de refinaria após o processo de ozonização catalítica utilizando óxido de ferro dopado com cobre. Além de caracterizar e determinar a toxicidade dos nanomateriais antes e após o contato com ozônio, bem como a atividade catalítica por meio de cinéticas de redução de carbono orgânico total.

## 2 Material e Métodos

Os catalisadores utilizados foram obtidos a partir da goetita (GO) proveniente da drenagem ácida de mina de uma das carboníferas do estado de Santa Catarina. O catalisador dopado com 10 % de cobre (HECu-10) foi preparado de acordo com o proposto por Andersen et al., (2011), utilizando nitrato de cobre II trihidratado (Vetec). Um catalisador sem impregnação de metal (HE) também foi preparado, aplicando o mesmo tratamento térmico.

A área superficial BET foi obtida por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77K, no equipamento Autosorb-1, Quantachrome, na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. As amostras foram aquecidas previamente a 140 °C por 12h. A área superficial específica foi calculada pelo método BET com região de pressão relativa de 0,05 até 0,30.

Para a avaliação do tamanho e morfologia de partícula, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET), no Laboratório Central de Microscopia



Eletrônica da UFSC, utilizando o microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011. As amostras foram preparadas colocando-se gotas de suspensões do sólido em etanol em grades de cobre revestidas com carbono e, secos a temperatura ambiente.

As análises de DRX foram realizadas pelo Laboratório de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) utilizando um Difractômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação de cobre, diferença de potencial de 25 kV, corrente de 25 mA e varredura na faixa de 10 a 80 ° (2 $\theta$ ).

Foram determinadas as concentrações de ferro e cobre nos catalisadores preparados por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando o espectrofotômetro Agilent 240FSAA, disponível no LEMA/EQA/UFSC.

Foi preparada solução aquosa com características semelhantes ao efluente líquido de uma refinaria de petróleo, como proposto por Lin e colaboradores (2001). A composição principal de carbono orgânico é ácido benzóico (500 mg L<sup>-1</sup>) e ácido amino benzóico (100 mg L<sup>-1</sup>), juntamente com uma solução de tampão inorgânico, composta de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (250 mg L<sup>-1</sup>), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (222 mg L<sup>-1</sup>), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (8,5 mg L<sup>-1</sup>), NaHPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (44,6 mg L<sup>-1</sup>), NH<sub>4</sub>Cl (1,7 mg L<sup>-1</sup>), MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (2,25mg L<sup>-1</sup>), NaHCO<sub>3</sub> (800 mg L<sup>-1</sup>) e FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,03 mg L<sup>-1</sup>). A DQO dessa solução aquosa é 1146,0 mg L<sup>-1</sup> e COT de 410 mg L<sup>-1</sup>. Esta solução aquosa é designada neste trabalho como ESR.

Para os experimentos de ozonização não catalítica foi adicionado ao reator 1,5 L de ESR em pH 7,0 $\pm$ 0,5 e, para os experimentos de ozonização catalítica, foram utilizados os óxidos de ferro em suspensão aquosa com dosagem de catalisador de 0,5 g L<sup>-1</sup>. O reator é operado de forma semi-contínua, pela alimentação contínua de ozônio (gerador de ozônio Philozon O<sub>3</sub>R modelo ID-05, localizado no LEMA/EQA/UFSC). Em intervalos determinados de tempo, uma alíquota do líquido foi retirada e filtrada em membrana de PVDF (Milipore) (0,22  $\mu$ m) para a determinação analítica de COT e toxicidade. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados no aparelho Microtox®, com bactéria produzida no país pela BIOLUX®, *Vibrio fischeri* Lyo05. Utilizou-se a metodologia proposta pela ISO 11348-3.

A bactéria liofilizada foi reidratada com solução tampão de reativação, fornecida pela BIOLUX®, e mantida a 4 $\pm$ 0,5°C durante todo o período de ensaios. A primeira leitura da luminescência da bactéria foi realizada antes de serem acrescentadas as amostras nas cubetas. Após a leitura inicial (I<sub>0</sub>) foi realizada a transferência de cada amostra para as cubetas contendo a bactéria e 30 minutos depois foi feita a segunda leitura de luminescência (I<sub>30</sub>).

O ajuste osmótico foi realizado com solução de NaCl 22 %, sendo que para cada 10 mL de amostra foi adicionado 100  $\mu$ L de solução. A metodologia empregada (ISO 11348-3) é composta por oito diluições: 80 %, 50 %, 33,33 %, 25,0 %, 16,67 %, 12,5 %, 8,33 % e 6,25 %, as quais foram feitas com solução de NaCl 2 %.

Na avaliação da toxicidade das nanopartículas em suspensão aquosa, 1,5 L de água destilada era alimentado ao reator juntamente com 0,5 g L<sup>-1</sup> de catalisador. O reator era operado de forma semi-contínua e, em intervalos determinados de tempo, uma alíquota de 20 mL era retirada. Desta alíquota, 10 mL foram filtrados para a separação das nanopartículas e os outros 10 mL foram analisados na presença das nanopartículas com o objetivo de verificar a toxicidade da água após o tratamento com e sem a presença de catalisador. Para avaliação da toxicidade do ESR após tratamentos de oxidação as amostras coletadas foram submetidas ao procedimento descrito acima.

O teste de toxicidade fornece o valor de CE<sub>50,30min</sub>, que é a porcentagem de uma amostra diluída (v/v) que provoca 50 % de redução na bioluminescência das bactérias em 30 minutos de contato. A variabilidade dos resultados dos ensaios pode ser analisada através do



coeficiente de variação (CV) obtida pela Equação 1. O método é considerado bom quando o valor de CV for inferior ou igual a 30 %.

$$CV = \left( \frac{S}{X} \right) * 100 \quad (1)$$

A avaliação da redução da toxicidade aguda foi realizada através da transformação dos valores de  $CE_{50,30min}$  em Unidades Tóxicas (UTs). Os valores de UTs são diretamente proporcionais a toxicidade e foram obtidos pela Equação 2:

$$UT = \frac{100}{CE(50)} \quad (2)$$

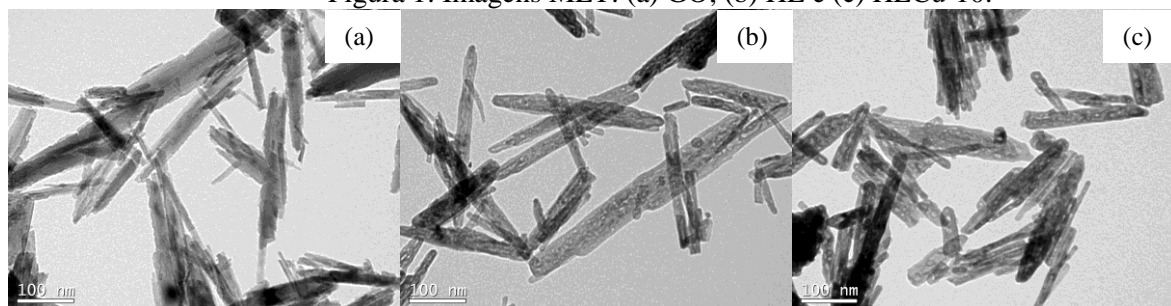
Os autores Günesf, Günes e Talinli (2008), estabeleceram uma classificação em escala de UT para os efluentes analisados. De acordo com esta escala, amostras foram classificadas como “não tóxico” ( $UT = 0$ ; NT), “levemente tóxico” ( $UT < 1$ ; LT), “tóxico” ( $UT = 1-10$ ; T), “muito tóxico” ( $UT = 1-100$ ; MT) e “extremamente tóxico” ( $UT > 100$ ; ET). Esta classificação será utilizada na discussão dos resultados neste trabalho.

### 3 Resultados e Discussão

As áreas BET obtidas para os catalisadores GO, HE e HECu-10 foram  $58,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $66,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $37,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. Percebe-se que a área superficial da GO aumentou cerca de 12,0 % com a transformação térmica para a fase hematita. Isso ocorre devido à formação de microporos durante a dehidroxilação da goetita. Subsequentemente, a dopagem do catalisador também contribui para uma redução ainda maior da área BET, reduzindo cerca de 36,0 % a área superficial da GO com a dopagem de 10% de Cu, podendo ser atribuído a ocupação dos sítios ativos pelos metais de transição impregnados.

Como pode ser observado na Figura 1, os catalisadores apresentaram geometria acicular, com diâmetros em torno de 12,2 e 83,6 nm, confirmando serem nanopartículas. Segundo PAS71 (2005), são consideradas nanopartículas as que possuem uma ou mais dimensões menores do que 100 nm.

Figura 1: Imagens MET: (a) GO; (b) HE e (c) HECu-10.

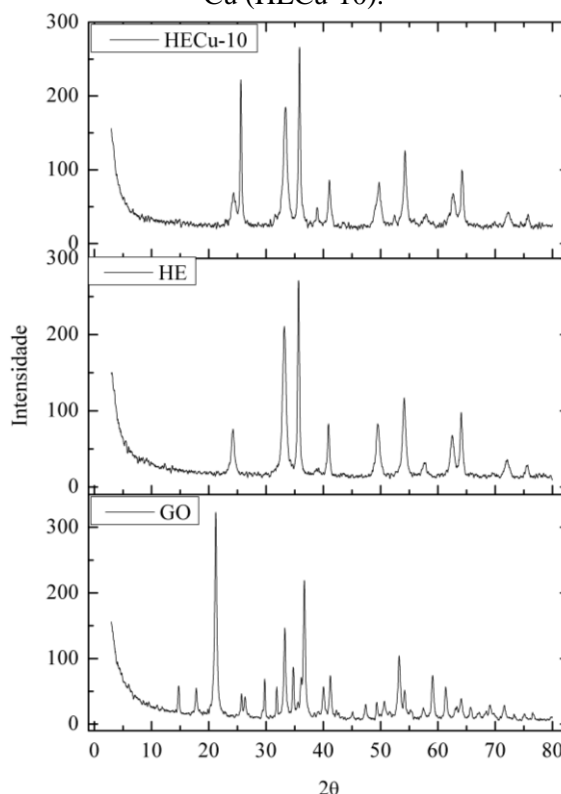


Os difratogramas de raios-X da GO, HE e HECu-10 estão apresentados na Figura 2. A amostra de GO apresentou como fase cristalina somente picos relativos à goetita e o tratamento térmico do mesmo a  $450^\circ \text{C}$  mostrou que toda amostra mudou de fase para hematita. Visto que após o tratamento térmico somente picos de hematita são observados. Os picos referentes à hematita são para  $2\theta = 24,35; 33,27; 35,7; 40,93; 49,78; 54,09; 62,55$  e



64,02 (JCPDS-01-089-0598). Observa-se que a presença do Cu não interfere na estrutura cristalina ou no grau de cristalinidade da HE. Há a presença do pico de  $(\text{Cu, Fe})\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$  ( $2\theta = 25,6^\circ$ ) e dos picos referentes ao CuO ( $2\theta = 36,2^\circ$ ;  $39^\circ$ ).

Figura 2: Difratogramas de raios-X da goetita (GO), hematita (HE) e da hematita dopada com 10% de Cu (HECu-10).



A hematita e os catalisadores dopados com diferentes concentrações de cobre foram caracterizados quanto à concentração de Fe e Cu, com o objetivo de verificar a eficiência de dopagem. Como pode ser observado na Tabela 1 a concentração de cobre foi de 19,05, 42,41 e 83,33 ppm para os catalisadores dopados com 5, 10 e 20 % de cobre, respectivamente.

Tabela 1: Composição Fe e Cu nos catalisadores.

Catalisadores	Fe (%)	Cu (%)
GO	99,98	-
HE	99,95	-
HECu-10	85,98	14,02

As reações catalisadas com GO e HE apresentaram a mesma percentagem de remoção de COT (75,37%), enquanto que o catalisador HECu-10 apresentou 96,21% de remoção de COT nas seis horas de reação. As cinéticas de mineralização do ESR estão descritas de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de COT na presença e ausência de catalisador, sendo que a constante  $k$  obtida na reação catalisada com HECu-10 é 2,41 vezes maior que a reação não catalisada.

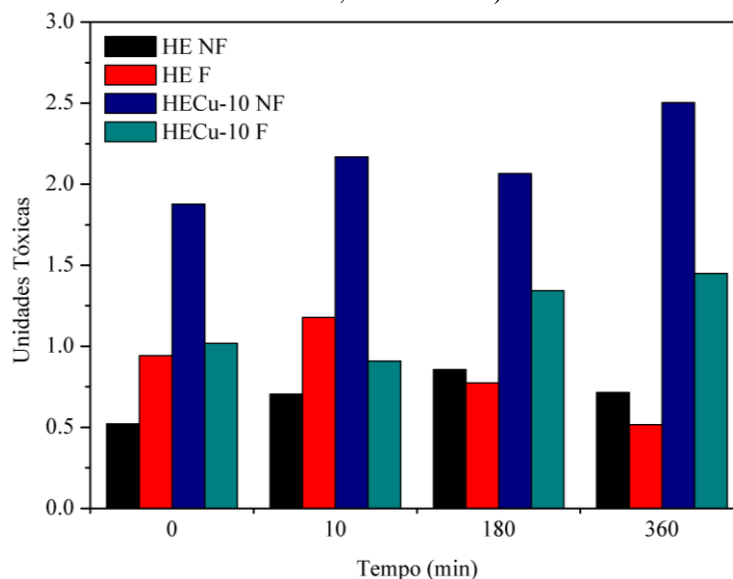
Amostras da solução final de reação foram avaliadas quanto a concentração de Cu, cerca 0,9 ppm de Cu (~2%) foi lixiviado após 360 min de reação.

A fim de avaliar a toxicidade aguda das nanopartículas HE e HECu-10 em água ozonizadas por 6 horas, foram coletadas amostras nos seguintes tempos de coleta: 0, 10, 180 e 360 min. Foram avaliadas amostras filtradas (F) e não filtradas (NF). Os resultados obtidos nos testes de toxicidade das nanopartículas estão apresentados na Figura 3.





Figura 3: Unidades tóxicas das nanopartículas HE e HECu-10 filtradas e não filtradas (NF = Não filtrado; F = Filtrado).

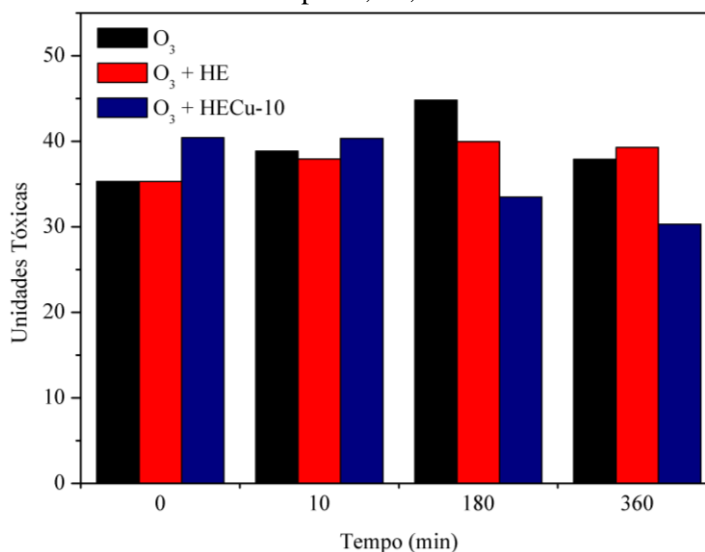


Nota-se que aos 180 e 360 min de reação as amostras NF apresentaram unidades tóxicas superiores em relação às amostras F. As amostras contendo o catalisador HECu-10 são mais tóxicas que o catalisador HE, devido a presença de cobre, aumentando assim a toxicidade do meio.

Para os testes de toxicidade do efluente antes e depois da ozonização catalítica foi necessário diluir 100 vezes as amostras antes das análises, devido a sua alta toxicidade.

Na Figura 4, é possível observar a toxicidade do ESR após o tratamento de ozonização na presença e na ausência de catalisador. Após 360 min, observou-se nas reações utilizando catalisador HE e sem catalisador praticamente a mesma toxicidade, 39,3 e 37,9 unidades tóxicas, respectivamente. Já a reação com o catalisador HECu-10 apresentou 30,3 unidades tóxicas, cerca de 20% a menos que a reação de ozonização isenta de catalisador.

Figura 4: Toxicidade do ESR no decorrer da reação de ozonização, ozonização catalítica com HE e HECu-10 nos tempos 0, 10, 180 e 360 minutos.



Na Tabela 2 estão apresentados os valores de CE50, UT e a classificação das amostras após o tratamento de ozonização.

Tabela 2: Valores de  $CE_{50}$ , UT e classificação das amostras após o tratamento de ozonização (NF = Não filtrado; F = Filtrado).

Amostra	$CE_{50}$ (ppm)	UT (100/ $CE_{50}$ )	Classificação
HE NF	139,7	0,716	LT
HE F	193,55	0,517	LT
HECu-10 NF	39,94	2,504	T
HECu-10 F	69	1,449	T
O <sub>3</sub>	2,64	37,897	MT
O <sub>3</sub> + HE	2,54	39,299	MT
O <sub>3</sub> + HECu-10	3,3	30,292	MT

Como já mencionado, a toxicidade final da reação com o catalisador HECu-10 foi 20% menor que a reação de ozonização, mas não reduziu o suficiente para mudar a classificação, permanecendo muito tóxico como a reação isenta de catalisador.

Observa-se um aumento da toxicidade nos tempos de 10 e 180 minutos para a reação sem a presença de catalisador e a reação catalisada com HE. Este aumento de toxicidade também foi evidenciado pelos autores Velegraki e Mantzavinos (2008), que estudaram a degradação fotocatalítica de uma solução de ácido benzóico 50 ppm, utilizando TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador. A solução de ácido benzóico utilizada não apresentou toxicidade aguda utilizando o organismos *Vibrio fischeri*, mas aos 15 e 30 minutos de reação a porcentagem de inibição atingiu valores de 96% e 87%, respectivamente. Ao decorrer da reação a porcentagem de inibição diminuiu e a solução tornou-se não tóxica aos 60 minutos de reação, provavelmente devido à reação de decomposição dos produtos que foram mineralizados a dióxido CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

#### 4 Conclusão

De acordo com os resultados apresentados, a impregnação da GO com Cu promoveu a aceleração da mineralização do ESR e apresentou baixa lixiviação de íons de Cu. Apesar do catalisador HECu-10 apresentar maior toxicidade do que a HE, ocorreu uma redução de 20% da toxicidade do efluente tratado em comparação a reação isenta de catalisador. Conclui-se, portanto, que os catalisadores produzidos a partir dos subprodutos da mineração de carvão são uma alternativa viável para a aplicação a ozonização catalítica.

#### Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior CAPES/Brasil e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq/Brasil pelo suporte financeiro e ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC pelas análises de MET.

#### Referências Bibliográficas

ANDERSEN, S. L. F.; FLORES, R. G.; MADEIRA, V. S.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Synthesis and Characterization of Acicular Iron Oxide Particles Obtained from Acid Mine Drainage and Their Catalytic Properties in Toluene Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 2, p. 767-774, 2011.



ASSÁLIN, Márcia Regina; DURÁN, Nelson. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, v. 26, p.76-85, 2007.

HU, E.; WU, X.; SHANG, S.; TAO, X.; JIANG, S.; GAN, L. Catalytic ozonation of simulated textile dyeing wastewater using mesoporous carbon aerogel supported copper oxide catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4710–4718, 2016.

LEE, Y.; KOVALOVA, L.; MCARDELL, C. S.; VON GUNTEN, U. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. **Water Research**, v. 64, p. 134-148, 2014.

LIN, C.-K.; TSAI, T.-Y.; LIU, J.-C.; CHEN, M.-C. Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and bac advanced treatment system. *Water Research*, v. 35, n. 3, p. 699-704, 2001.

LV, A.; HU, C.; NIE, Y.; QU, J. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117–118, p. 246-252, 2012.

MA, F.; GUO, J.-B.; ZHAO, L.-J.; CHANG, C.-C.; CUI, D. Application of bioaugmentation to improve the activated sludge system into the contact oxidation system treating petrochemical wastewater. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p. 597-602, 2009.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1–2, p. 27-42, 2010.

OPUTU, O.; CHOWDHURY, M.; NYAMAYARO, K.; FATOKI, O.; FESTER, V. Catalytic activities of ultra-small  $\beta$ -FeOOH nanorods in ozonation of 4-chlorophenol. **Journal of Environmental Sciences**, v. 35, p. 83-90, 2015.

PUBLICLY AVAILABLE SPECIFICATIONS. Vocabulary – Nanoparticles. PAS71:2005, British Standards, UK.

ROSHANI, B.; MCMASTER, I.; REZAEI, E.; SOLTAN, J. Catalytic ozonation of benzotriazole over alumina supported transition metal oxide catalysts in water. **Separation and Purification Technology**, v. 135, n. 0, p. 158-164, 2014.

VELEGRAKI, T.; MANTZAVINOS, D. Conversion of benzoic acid during TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation in water. *Chemical Engineering Journal*, v. 140, n. 1–3, p. 15-21, 2008.

ZHU, H.; SHEN, Z.; TANG, Q.; JI, W.; JIA, L. Degradation mechanism study of organic pollutants in ozonation process by QSAR analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, n. 0, p. 431-436, 2014.