

ENSAIOS DE TRATABILIDADE PARA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM NAFTALENO POR OXIDAÇÃO QUÍMICA COMPARANDO ATIVAÇÃO POR FE (II) OU ARGILA MODIFICADA

Vivian Maria de Arruda Magalhães; Gabriela Paupitz Mendes; Raíssa das Graças Pontes Araújo; Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna; Osvaldo Chiavone-Filho

*Universidade Federal do Rio Grande do Norte gabipaupitz@hotmail.com; vivianmagalhaes12@hotmail.com; raissapontes.2013@gmail.com; osvaldo@eq.ufrn.br.
Universidade de São Paulo marilda.ramos.vianna@gmail.com.*

Resumo: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos comumente encontrados em solos contaminados por derivados do petróleo. O naftaleno é um HPA e, devido às suas propriedades físico-químicas, é capaz de contaminar o solo e também águas subterrâneas, além do ar. Diante disso, técnicas de remediação são empregadas visando a remoção desse contaminante. Neste trabalho, ensaios de oxidação com persulfato de sódio foram realizados, a fim de estudar a viabilidade de aplicação de um catalisador com ferro suportado em argila esmectita para ativação do agente oxidante e consequente mineralização do contaminante. Além disso, foram feitos ensaios com ativação por íons ferrosos em solução para efeito de comparação com o catalisador produzido (argila modificada). Os ensaios foram realizados de acordo com dois planejamentos experimentais, para cada um dos casos estudados. Para os ensaios com solução de ferro, o percentual médio de remoção do naftaleno presente no solo foi de 79%. Para os ensaios realizados com a argila modificada, foi de 91%. Neste último caso, foi possível determinar um modelo empírico com coeficiente de correlação de 0,95, o qual foi considerado significativo e preditivo por meio da análise de variância.

Palavras-chave:

Remediação de solos, argila modificada, oxidação química *in situ*, persulfato, naftaleno.

1. Introdução

O aumento da demanda por recursos naturais, em decorrência do crescimento populacional, reflete-se em diversos setores. Uma das áreas proeminentes são os setores de exploração, refino e distribuição de petróleo, nos quais os vazamentos de oleodutos e tanques de armazenamento subterrâneos são uma problemática de alto impacto ambiental. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos formados por dois a seis anéis de benzeno, que apresentam alto grau de toxicidade e se encontra entre os componentes do petróleo. Apesar do rigoroso controle e contínuo esforço demandado por órgãos regulamentadores, não é possível uma completa eliminação desses poluentes, pois sua descarga no meio está diretamente ligada a atividades cotidianas do ser humano (ANYAKORA et al., 2011). A dimensão de um vazamento está diretamente relacionada com o tamanho da área que recebeu a descarga do poluente, a composição química dos agentes poluidores e da profundidade em que ocorreu a contaminação (WOLICKA et al., 2009).

O naftaleno é o menor dentre os HPAs, constituído por dois anéis aromáticos condensados, com peso molecular igual a $128,17 \text{ g mol}^{-1}$ e potencialmente poluente em caso de vazamentos. Quando a contaminação ocorre em solos, há ainda a possibilidade de arraste do componente, atingindo também lençóis freáticos. Ademais, o naftaleno é listado como um poluente prioritário pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2014) e considerado um possível agente cancerígeno pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2002). A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2016) estipula o valor de intervenção do naftaleno para o solo em áreas industriais e residenciais igual a $5,9$ e $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente.

Uma alternativa utilizada para a remediação de áreas contaminadas com HPAs nos últimos anos é chamada de Processo Oxidativo Avançado (POA), onde o objetivo principal é a mineralização ou transformação do componente agressor em uma substância com menor toxicidade. A oxidação química *in situ* refere-se à injeção de um oxidante diretamente no meio a ser tratado, e dentre os oxidantes mais utilizados estão permanganato, peróxido de hidrogênio, persulfato e ozônio (SILVA et al., 2015; PELUFFO et al., 2016).

Um catalisador tem por objetivo aprimorar uma reação, aumentando a sua velocidade através da redução da energia de ativação necessária para ela ocorrer. Quando a reação é do tipo heterogênea, os reagentes envolvidos encontram-se em fases diferentes, por exemplo um catalisador sólido em meio líquido. No presente trabalho, fez-se uso do persulfato de sódio ativado com óxidos de ferro. Na primeira etapa, foi utilizada solução de sulfato ferroso como catalisador (reação homogênea). Na segunda etapa, a ativação do agente oxidante ocorreu através de um catalisador sólido produzido com íons de ferro e argila esmectita, caracterizando uma reação heterogênea. Assim, os óxidos estabilizam-se dentro da estrutura porosa do catalisador, havendo produção eficaz de radicais a partir do persulfato.

Frente às atuais questões ambientais, é de extrema relevância o estudo de alternativas eficientes para remediação de solos atingidos por contaminantes derivados de petróleo. Portanto, o foco deste trabalho foi a realização de ensaios de tratabilidade aplicados em solo contaminado artificialmente com naftaleno, a fim de avaliar a eficiência de remoção do contaminante através do uso de reações de oxidação com persulfato de sódio ativado por metal de transição suportado em argila esmectita. Para fins comparativos, foram realizados ensaios também com a ativação do oxidante através de solução de sulfato ferroso. Em ambos os casos, foram aplicados planejamentos fatoriais e a superfície de resposta obtida foi analisada.

2. Metodologia

A coleta do solo utilizado nos ensaios ocorreu na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, na cidade de Natal-RN. O solo apresentou teor de água de 1,45%, teor de matéria orgânica de 0,13% e pH em água de 5,7%. A granulometria de areia varia entre 0,06 e 1,4 mm de diâmetro e 98% do solo coletado apresentou tais características. Dessa forma, o solo foi caracterizado como sendo do tipo arenoso.

O processo de contaminação foi realizado em laboratório, utilizando naftaleno diluído em diclorometano (DCM, P.A.), a fim de se obter concentração final em torno de 80 ppm. Em seguida, o solo foi homogeneizado durante 2 horas e deixado numa capela por 40 minutos, para o solvente evaporar. Com a finalização do processo de contaminação, o recipiente contendo o solo foi fechado e reservado para uso posterior.

Os ensaios de oxidação foram divididos em duas etapas. Na primeira etapa, o oxidante (persulfato) foi ativado com íons de Fe^{2+} em solução, através do uso de solução de sulfato ferroso. Para esse caso, foi aplicado um planejamento fatorial completo rotacional 2^3 , com 3 pontos centrais e 6 pontos axiais, totalizando 17 ensaios. As três variáveis analisadas foram: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (3,17 a 19,79 g L^{-1}); concentração de sulfato ferroso [FeSO_4], x_2 (0,88 a 4,54 g L^{-1}); e $\text{pH}_{\text{inicial}}$, x_3 (2,62 a 9,38). Para a realização dos ensaios, foram utilizados *vials* de 20 mL contendo 3,75 g de solo contaminado, 6,5 mL de solução oxidante e 1 mL de solução de sulfato ferroso. A seguir, o pH foi ajustado e os *vials* foram selados. Por fim, foram deixados em repouso por 4h a 25 °C.

Na segunda etapa de ensaios, o persulfato foi ativado com um catalisador produzido com ferro suportado por argila esmectita (reação heterogênea). O planejamento fatorial completo aplicado foi do tipo 2^2 com 3 pontos centrais, totalizando 11 ensaios, e avaliou-se a concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (4,54 a 18,42 g L^{-1}) e a massa de catalisador x_2 (0,1 a 0,42 g) utilizados. De igual modo, os ensaios foram realizados adicionando-se 3,75 g de solo contaminado e a respectiva massa de argila modificada ao *vial* de 20 mL, mas o volume de solução de oxidante utilizado foi de 7,5 mL.

Extrações sólido-líquido e líquido-líquido foram realizadas ao final da reação, de acordo com os métodos 3550C e 3510C da USEPA, respectivamente. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada com espectroscopia de massa (GC-MS), nas seguintes condições: coluna capilar HP-5MS 30 m x 0,25 mm; hélio como gás de arraste; forno mantido a temperatura

inicial de 60 °C e aquecido até 300 °C a uma taxa de 5 °C min⁻¹. Temperatura final mantida por 20 min. Ensaios controle (solo contaminado e água) foram realizados em duplicata, para cada uma das etapas.

Para análise da eficiência de degradação, foram observados os percentuais de remoção de contaminante em cada caso e a superfície de resposta obtida a partir de cada planejamento experimental. Os resultados obtidos foram tratados através dos softwares Statistica 7.0, Origin 8 e Excel.

3. Resultados e Discussão

O maior percentual de remoção atingido pelos ensaios de remediação com o persulfato ativado com solução de sulfato ferroso foi de 90,3%, de acordo com as condições do ensaio 4 da Tabela 1.

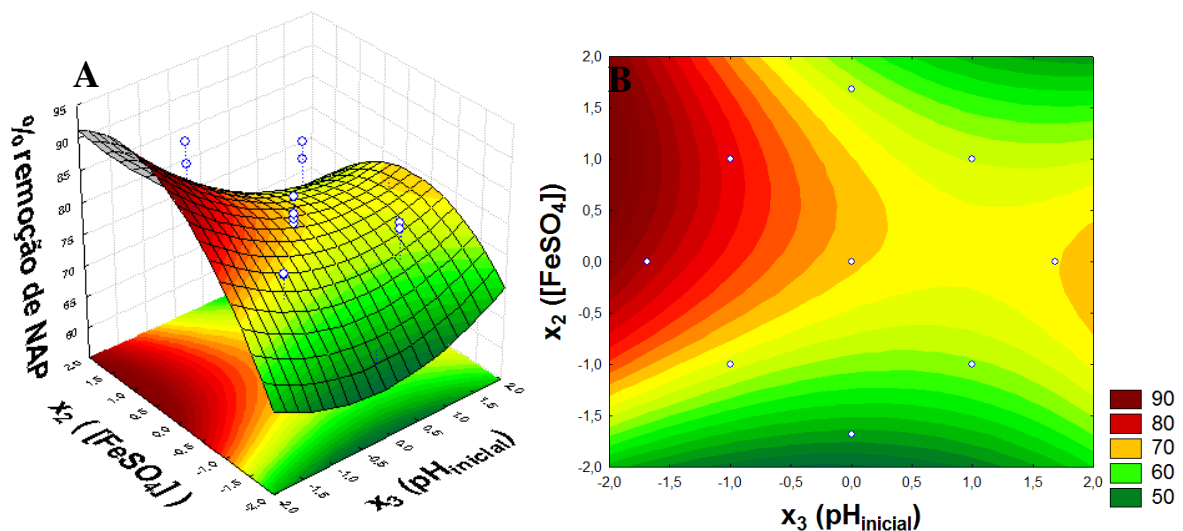
Tabela 1. Condições dos ensaios aleatórios de acordo com o planejamento experimental e resultados para remoção do naftaleno com solução de sulfato ferroso.

Ensaio	[PS] (gL ⁻¹)	[FeSO ₄] (g L ⁻¹)	pH _{inicial}	% remoção de naftaleno
1	6,56	1,82	4,00	79,57
2	16,40	1,82	4,00	79,69
3	6,56	4,54	4,00	86,80
4	16,40	4,54	4,00	90,30
5	6,56	1,82	8,00	79,40
6	16,40	1,82	8,00	78,53
7	6,56	4,54	8,00	79,93
8	16,40	4,54	8,00	82,70
9	3,17	3,18	6,00	75,28
10	19,79	3,18	6,00	82,79
11	11,48	0,88	6,00	63,80
12	11,48	5,48	6,00	70,15
13	11,48	3,18	2,62	85,57
14	11,48	3,18	9,38	72,06
15	11,48	3,18	6,00	78,45
16	11,48	3,18	6,00	79,25
17	11,48	3,18	6,00	79,92

Para o ensaio 4, a razão molar entre [PS] e massa de NAP no meio reacional para esse ensaio foi de 220:1. Para [PS] e $[\text{FeSO}_4]$, foi de 4:1. A análise de variância (ANOVA) indicou que o modelo obtido a partir do planejamento experimental para esse conjunto de ensaios não foi significativo, que pode ser explicado pela dificuldade de gerar modelos para processos heterogêneos, como é o caso do solo. Entretanto, a partir do planejamento, é possível avaliar as influências das variáveis entre si e seus efeitos na resposta.

A superfície de resposta gerada (Figura 1A) apresentou um ponto de sela. Nesse caso, é obtido ao mesmo tempo pontos de máximo e de mínimo, representando uma situação de difícil solução e aplicação prática.

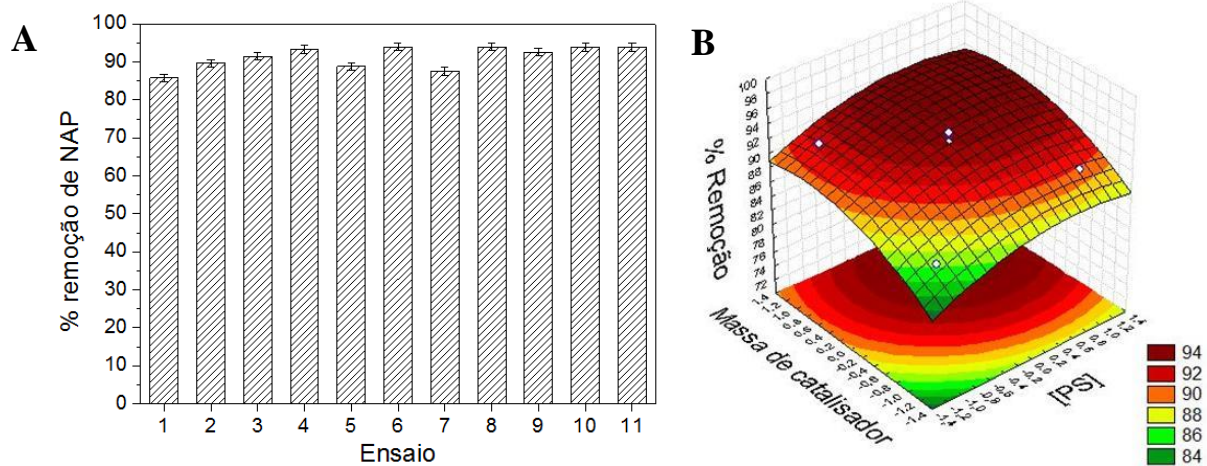
Figura 1. A) Superfície de resposta e B) superfície de contorno para os ensaios com sulfato ferroso.



Analisando a superfície de contorno (Figura 1B), percebe-se que para melhores resultados de degradação, duas opções se mostram possíveis: reação em meio ácido ou reação em meio alcalino. Esses resultados estão de acordo com o observado na literatura, pois o persulfato pode ser ativado tanto por metais de transição em meio ácido, quanto por reação em meio alcalino (FURMAN; TEEL; WATTS, 2010; GHAUCH; AYOUB; NAIM, 2013; LOMINCHAR et al., 2018). Portanto, outros ensaios serão realizados analisando a possibilidade de aumento do percentual de remoção em diferentes faixas de pH. Além disso, observa-se que um aumento na resposta pode ser obtido com a concentração de sulfato ferroso no nível máximo com um pH mínimo, melhor condição para reação em meio ácido.

Os resultados para os ensaios com ativação do persulfato pela argila modificada estão apresentados na Figura 2A. É possível perceber, pela análise da superfície de resposta (Figura 2B), que a região entre o ponto central e o nível +1 para as duas variáveis apresenta eficiência máxima em torno de 94%, resultado correspondente aos ensaios 6, 10 e 11. Apesar dos três casos utilizarem a mesma quantidade de catalisador, os ensaios do ponto central utilizam uma menor concentração de PS.

Figura 2. A) Percentual de remoção do naftaleno para os ensaios com a argila modificada e B) superfície de resposta.



Através da ANOVA e do teste F (Tabela 2), para os ensaios do planejamento com ativação pela argila modificada, o modelo obtido encontra-se na Equação 1 e mostrou-se significativo e preditivo, a um nível de confiança de 95%.

Tabela 2. Análise de variância (ANOVA) dos ensaios de remoção do naftaleno com argila modificada.

Fator de variação	SQ*	GL*	MQ*	F _{calculado}	F _{crítico}
Regressão	82,211	4	20,553	6,304	4,534
Resíduo	4,314	6	0,719		
Falta de ajuste	3,303	4	0,826	0,008	19,247
Erro puro	1,012	2	0,506		
Total	86,525	10			

*SQ = Soma quadrática; GL = graus de liberdade, MQ = Média quadrática.

O modelo foi obtido com coeficiente de correlação (R^2) de 0,95 e ajuste dos dados de 0,92. A partir dessa equação, foi possível calcular a condição ótima para o processo, correspondente a [PS] de 14,67 g/L e massa de catalisador de 0,34 g. Aplicando essa condição, espera-se obter 94,8% de remoção do contaminante.

$$y = 93,45 + 1,62x_1 - 1,28x_1^2 + 2,3x_2 - 1,61x_2^2 \quad (1)$$

Comparando-se a ativação do oxidante pelos dois catalisadores, sulfato ferroso e argila modificada, o percentual de remoção médio foi de 79% e 91%, respectivamente. Em processos usando catálise heterogênea por óxidos ou hidróxidos de ferro, o ferro é estabilizado no interior da estrutura porosa de um suporte, formando o catalisador. Nesse caso, pode-se ativar o oxidante sem a necessidade de ajuste do pH. Então, os radicais necessários para as reações de degradação do contaminante são produzidos de forma eficaz (POURAN et al., 2014). Vale ressaltar que o catalisador foi preparado com concentrações de ferro na mesma proporção utilizada nos ensaios com ativação por íons ferrosos e, em ambos os casos, a concentração de naftaleno ficou abaixo dos valores recomendados pela CETESB para solo residencial, considerando os ensaios com melhor resposta para ambos os processos. Os ensaios controle indicaram que aproximadamente 30% da remoção obtida correspondem a perdas do contaminante por volatilização e/ou adsorção ao solo durante o processo.

4. Conclusões

A partir dos ensaios de tratabilidade, concluiu-se que a ativação do oxidante com Fe (II) foi eficiente, ao analisar o percentual máximo de remoção obtido, apesar do resultado médio ter ficado em torno de 79%. Entretanto, não foi possível obter um modelo significativo para o planejamento experimental aplicado. Para os ensaios com ativação através da argila modificada com reação em meio heterogêneo foi possível obter um modelo significativo e preditivo, a partir do qual foi determinada uma condição de reação ótima do processo ([PS] de 14,67 g L⁻¹ e massa de catalisador de 0,34 g), a 25 °C durante 4 h de reação. É importante ressaltar que a concentração de naftaleno final no solo atingiu concentrações abaixo do valor de intervenção determinado pela CETESB para solo residencial.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES – Projecto PROCAD/CAPES n°. 88881.068433/2014-01) pelo apoio financeiro para a pesquisa.

Referências

ANYAKORA, C.; COKER H.; ARBABI, M. Application of Polynuclear Aromatics hydrocarbons in chemical fingerprinting: The Niger Delta Case Study. Iran. *Journal of Environmental Health and Science & Engineering*, v. 8, n. 1, p. 75-84, 2011.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Decisão de Diretoria n° 256/2016: *Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*. São Paulo, 2016.

FURMAN, O. S.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Mechanism of Base Activation of Persulfate. *Environmental Science & Technology*, v. 44, n. 16, p. 6423-6428, 2010.

GHAUCH, A.; AYOUB, G.; NAIM, S. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe⁰ in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 228, p. 1169-1181, 2013.

IARC. International Agency for Research on Cancer. Iarc monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, v. 82, Lyon, 2002.

LOMINCHAR. M. A.; SANTOS, A.; MIGUEL, E.; ROMERO, A. Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate. *Science of the Total Environment*, v. 622–623, p. 41-48, 2018.

PELUFFO M.; PARDO, F.; SANTOS, A. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil. *Science of the Total Environment*, v. 563, p.649-656, 2016.

POURAN, S.R.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, v. 64, p. 24-35, 2014.

SILVA, C. K. O. et al. Optimizing Phenanthrene and Anthracene Oxidation by Sodium Persulfate and Fe-Modified Diatomite Using the Response Surface Method. *Water, Air and Soil Pollutant*, v. 226, n. 88, p. 1-11, 2015.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Priority Pollutant List, 2014.

WOLICKA, D.; SUSZEK, A.; BORKOWSKI, A.; BIELECKA, A. Application of aerobic microorganisms in bioremediation in situ of soil contaminated by petroleum products. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 3221-3227, 2009.