

XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo

“Degradação do diesel em solos: Aplicabilidade de Fenton e tipo-Fenton”

CAROLINA ACIOLI PEREIRA⁽¹⁾, MÔNICA REGINA DA COSTA MARQUES⁽²⁾ & DANIEL VIDAL PEREZ⁽³⁾

RESUMO - A presença natural de ferro em latossolos brasileiros foi estudada na avaliação da eficiência de remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos através do processo oxidativo avançado, por reagente de Fenton. Dessa forma, foi desenvolvido estudos em diferentes tipos de solos (latossolo amarelo - LA e latossolo vermelho - LV) que continham teores de ferro diferenciados, os quais foram contaminados com óleo diesel. Para os testes de remediação foram utilizados um de solo previamente contaminados com 500mg/g de óleo diesel. Com objetivo de se determinar as condições limites do sistema, foi avaliada a influência dos seguintes parâmetros no processo de remediação: concentração do peróxido de hidrogênio e do sal de ferro(II) e tempo de contato. Todos os extratos hexânicos foram analisados quantitativamente e qualitativamente por cromatografia gasosa de alta resolução, após terem sido extraídos em Soxhlet. Os resultados mostraram uma elevada degradação (superior a 80%) independente do tipo de solo utilizado, embora a cinética do latossolo amarelo (baixo teor de ferro) tenha sido superior ao latossolo vermelho (alto teor de ferro).

Palavras-Chave: (solos; oxidação; remediação)

Introdução

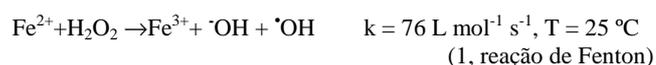
Os produtos derivados do petróleo são os combustíveis mais usados pela sociedade moderna. Um dos problemas ambientais ligados a este setor são as áreas contaminadas decorrentes de acidentes pelo transporte, manuseio, exploração, ou mesmo durante sua cadeia produtiva.

A remediação de áreas contaminadas visa eliminar ou reduzir, para níveis aceitáveis, os riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente em decorrência de exposição às substâncias provenientes da contaminação, para isso é necessário conhecimento das características dessas áreas e dos impactos decorrentes da contaminação, proporcionando a tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas.

Um dos requisitos considerados para a seleção das técnicas de remediação são as potenciais emissões

resultantes de sua operação. Os processos oxidativos avançados (POA) têm recebido grande interesse no tratamento e pré-tratamento de compostos não biodegradáveis em águas, atmosferas e solos contaminados, pois convertem a matéria orgânica em CO₂ e H₂O ou no caso de pré-tratamentos, tornando-os biodegradáveis. Os POA são definidos como processos que geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) em quantidades suficientes para a degradação de matéria orgânica, empregando diferentes combinações de precursores como H₂O₂, O₃, luz UV (ultra-violeta), ultra-som e sais de ferro¹.

Um dos POA mais promissores consiste na reação entre Fe²⁺ e H₂O₂, conhecida como a reação de Fenton (Equação 1), que gera os radicais OH que possuem elevado potencial de oxidação (2,3 V), atacando indistintamente todas as espécies presentes no meio reacional². A alta reatividade do radical OH resulta em reações rápidas, da ordem de 1 x 10¹⁰, e inespecíficas com os distintos substratos, o que implica que a velocidade de reação normalmente é limitada pela velocidade de difusão³. Quando é utilizado Fe³⁺ ao invés de Fe²⁺ e H₂O₂ em excesso (reação tipo Fenton), outros radicais de menor potencial de oxidação como hidroperoxila (HO₂ \bullet) e ânion superóxido (O₂ \bullet^-) também são formados. A proporção na qual estes radicais são produzidos é determinada pelo pH ácido.



O território brasileiro se caracteriza por uma grande diversidade de tipos de solos. Destes, os Latossolos são os solos mais representativos, ocupando 38,7% da área total do país e distribuindo-se em praticamente todo território nacional. Os Latossolos podem ser diferenciados em níveis categóricos mais baixos com base em diversos atributos, do qual se destaca o teor de óxidos de ferro. Isto porque a oxidação com o reagente de Fenton está diretamente ligada à concentração de Fe²⁺ no meio reacional⁴, o qual está, provavelmente, relacionado à concentração de Fe³⁺ na matriz do solo, em função do equilíbrio redox. Além disso, existem trabalhos⁵ que mostram a possibilidade dos óxi-hidróxidos de ferro do solo servirem de catalisadores para a reação de Fenton, no lugar da adição de Fe²⁺. Neste sentido, as classes mais distintas seriam o Latossolo

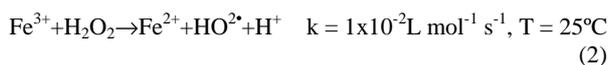
⁽¹⁾ Primeiro Autor é aluna de Doutorado em Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, RJ, CEP 20.550-013. E-mail: carolinaacioli@yahoo.com.br.

⁽²⁾ Segundo Autor é Professor Adjunto do Departamento de Química Orgânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, RJ, CEP 20.550-013

⁽³⁾ Terceiro Autor é Pesquisador III da Embrapa Solos. Embrapa – Solos, Rua Jardim Botânico, 1024. CEP 22460-000
Apoio financeiro: CAPES e Faperj

Amarelo, em que ocorrem, normalmente, as menores concentrações totais de ferro, e o Latossolo Vermelho, o oposto.

Apesar da maior velocidade de reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 , a utilização de Fe^{3+} é mais conveniente, pois neste estado de oxidação o ferro é mais abundante. A decomposição de H_2O_2 por Fe^{3+} gera a espécie reduzida Fe^{2+} , que também reage com H_2O_2 , e o radical hidroperoxila (Equação 2). O íon Fe^{3+} também pode ser reduzido por esse radical (Equação 3), gerando radicais OH pela reação de Fenton.



Na busca de novas alternativas para a remediação de solos contaminados, o trabalho propõe o tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo através da avaliação da eficiência do reagente de Fenton para remediação de dois tipos de solos brasileiros, um deles com diferente teor de ferro naturalmente presente, contaminados com hidrocarbonetos, mas precisamente óleo diesel.

Material e Métodos

Os horizontes superficiais (0–15 cm) de dois diferentes tipos de solos: Latossolo Amarelo (LA) do município de Pinheiral (RJ), Latossolo Vermelho (LV) do município de Lagoa Formosa (MG) foram coletados pela EMBRAPA Solos em 2006, sendo suas respectivas análises físicas e químicas de caracterização realizadas conforme Embrapa⁶. O óleo diesel, com mais de 99% de pureza, foi caracterizado por espectrometria de massas (CG-EM), cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) e espectrometria de infravermelho (FTIR).

A contaminação dos solos foi feita a partir do óleo diesel dissolvido em pentano e aplicado em, respectivamente, 500g de cada solo, para se obter, então, uma concentração final de 50.000 mg/kg. Os solos contaminados foram armazenados à temperatura ambiente por, no mínimo, 15 dias. Para testes com o reagente de Fenton foram utilizadas massas de solo de 10 g. Depois da adição de todos os reagentes foi realizado ajuste de pH a 3 com uma solução de NaOH (1M). Após o tempo estipulado para reação de oxidação, o solo foi separado por centrifugação (2500 rpm) e transferido para um cartucho de Soxhlet, onde os produtos foram extraídos com o solvente hexano e posteriormente quantificados por cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) sob as seguintes condições de análise: Coluna capilar HP-5MS (30m x 0.32mm, 0.25 μm), temperatura inicial de 100°C, com rampa de programação de 5°C/min, e temperatura final 300°C.

Resultados

A análise granulométrica, com dispersão, permite a determinação das seguintes frações: areia grossa

(diâmetro entre 2 e 0,2 mm), areia fina (entre 0,2 e 0,053 mm), silte (entre 0,053 e 0,002 mm) e argila (diâmetro menor que 0,002 mm). A textura do solo, que se refere à proporção relativa das frações areia, silte e argila que compõem a massa do solo, encontram-se na Tabela 1.

Com base em Embrapa, pode-se observar que os dois solos podem ser considerados argilosos, devido à alta quantidade de argila presente (400 g/kg⁻¹ – LA e 600 g/kg⁻¹ – LV) quando comparada às demais frações texturais constituintes dos solos.

Na Capacidade de Troca Catiônica (Tabela 1) observa-se que LV (9,8 cmol_c.kg⁻¹) apresenta um valor maior que LA (3,7 cmol_c.kg⁻¹), o que, a primeira vista, representa um contra-senso. Isto porque o LV tem sua mineralogia de argila dominada por óxidos de ferro (tabela 1) os quais, sabidamente, contribuem pouco para a CTC do solo, na ordem de até 4 cmol_c.kg⁻¹. Contudo, neste caso, não se pode esquecer que o grande diferencial é o teor de carbono orgânico que, indiretamente, está relacionado ao teor de matéria orgânica e, em última instância, ao teor de substâncias húmicas do solo. Essas substâncias têm CTC muito elevada, variando de 400 a 800 cmol_c.kg⁻¹. Como o LV possui um teor de carbono (3,06 g.kg⁻¹) 10 vezes superior ao LA (0,31 g.Kg⁻¹), entende-se o fato de sua CTC ser superior.

Os resultados obtidos do teor de óxidos de ferro, de 258 g/kg do LV contra os 43 g/kg do solo do LA (Tabela 1), reforçam a idéia original de se trabalhar com solos com teores de ferro distintos para avaliar o impacto na eficiência da técnica de decomposição de Fenton. Esta técnica de remediação oxidativa utilizado equilíbrio redox do ferro com o peróxido de hidrogênio para catalisar a decomposição de hidrocarbonetos. Assim como, vale ressaltar que a diferença obtida no teor de ferro no ataque sulfúrico se reflete na diferença do teor de ferro biodisponível, sendo maior no LV do que no LA também reforça a hipótese original do trabalho.

Nos testes de remediação oxidativa, em ambos os solos, foram avaliados as influências dos seguintes parâmetros de eficiência no processo oxidativo: a concentração do peróxido de hidrogênio e do catalisador de ferro utilizado nos experimentos, o tempo da reação, o período de reação.

De acordo com os resultados descritos nas tabelas 2 e 3, nota-se que, de forma geral, os rendimentos da remediação obtidos crescem à medida que o tempo de reação se prolonga, para os dois tipos de solos.

Testes em branco foram realizados com o objetivo de acompanhar a eficiência do processo de extração do óleo diesel com o hexano (Tabelas 2 e 3 – Teste 1).

Discussão

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que quando o solo é trabalhado imerso em banho de gelo durante a adição do peróxido de hidrogênio, em tempo estimado de 24, 48, 72, 120, 360 e 720 horas são obtidos 50%, 54%, 68%, 70%, 76% e 85% de rendimento, respectivamente para os testes 2, 3, 4, 5, 6 e 7.

O tempo de contato entre o solo e o agente oxidante foi aumentado gradativamente visando somar o rendimento de remediação, o que apontou sucesso, visto que os valores de

rendimento de remediação aumentaram com o aumento do tempo de contato dos reagentes. Esta observação está de acordo com o que alguns autores já havia relatado⁵.

Os testes com LV (Tabela 3), sem o incremento da solução de sal de ferro (II), foram conduzidos em situações similares aos testes realizados anteriormente com o LA, Tabela 2.

Após 24 horas de reação (teste 2, Tabela 3), foi obtido um rendimento da ordem de 69%. Em seqüência, foram realizados testes sob as mesmas condições anteriores, mas com o aumentando do tempo de contato das reações para 48 e 72 horas (testes 3 e 4, Tabela 3). Os resultados obtidos indicaram um aumento muito discreto de apenas 2% para o teste 5 após 48 h (71%). Entretanto, após 72 h (teste 4) o rendimento bruto de remediação foi melhor, em torno de 81%.

Esses resultados preliminares apontaram o que a literatura demonstrava para solos em que era adicionado ferro mineral, como a goetita e a hematita⁴. No caso de LV, com maior teor de ferro natural, e com preponderância de ferro (III), a reação de oxidação requereu um tempo inicial maior para acontecer devido à necessidade de transformação desse ferro (III) a ferro (II) (Equação 3) disponível para o sistema de Fenton iniciar o seu ciclo catalítico e gerar radicais hidroxilas.

Os resultados obtidos dos testes 5 a 7 (Tabela 3) mostraram que houve um aumento no rendimento da remediação quando se adicionou a solução de sulfato ferroso, comparados aos resultados obtidos na ausência do sal de ferro (teste 2 a 4 - Tabela 3). Além disso, pode-se observar que o aumento no rendimento da reação foi maior em tempos de contato menores (gráfico 2). Com o passar do tempo (72 horas), observa-se, no entanto, que a adição do sal de ferro não acarretou em uma melhora significativa no processo de remediação (de 81% para 84% quando se adicionou o ferro). Dessa forma pode-se concluir, que a apesar do LV ser rico em ferro, a disponibilidade desse ferro como Fe^{2+} , no início da remediação é o fator limitante no processo de oxi-redução.

Foram realizadas análises por espectrometria de infravermelho dos extratos hexânicos para investigar como poderia estar correndo o mecanismo de oxidação dos compostos durante o processo (Figuras 1 e 2). De acordo com os espectros dos extratos hexânicos, observa-se que após 24 h (A) de remediação há o aparecimento de uma banda em 1719 cm^{-1} característica de estiramento de grupo carbonila de cetonas/aldeídos. Após 360 h (B), observa-se que o aparecimento de um grupo carboxila (1732 cm^{-1}), provavelmente de ésteres, sugerindo a oxidação do grupo carbonila observado anteriormente. Após 720 h (C) o perfil do espectro é semelhante ao do óleo diesel (figura não apresentada), sugerindo que todos os compostos solúveis em hexano com grupo carbonilas (carbonilados ou carboxilas) foram mineralizados por completo.

Os espectros de FTIR dos extratos hexânicos dos testes em LV (Testes 5 e 6) estão apresentados na Figura 2. Nestes espectros, observaram-se o aparecimento das seguintes bandas: 1690 cm^{-1} , característica de compostos carbonilados insaturados e 1715 cm^{-1} característica de carbonilas de cetonas/aldeídos saturados.

Conclusões

Os resultados encontrados nos experimentos confirmam o objetivo inicial. A remediação de solos contaminados com óleo diesel por oxidação através do reagente de Fenton pode ser considerada muito satisfatória e com significativas perspectivas de aplicabilidade em sítios contaminados. Os valores obtidos na remediação oxidativa de Latossolos Amarelo (LA), um solo caulinitico com baixo teor de ferro, contaminados com óleo diesel foram excelentes, principalmente em condições mais agressivas de tratamento (elevada temperatura e agitação do meio reacional). Já, os resultados de remediação de Latossolo Vermelho (LV), um solo oxidico com elevado teor natural de ferro (III) contaminado com óleo diesel, revelou-se surpreendentemente satisfatório, revelando que sob mesmas condições experimentais do LA não é primordial à adição de sais de ferro (II) para se aumentar à eficiência do processo de remediação oxidativa, nesse processo basta, entretanto, aumentar o tempo de reação.

Agradecimentos

CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] GOGATE, P.; PANDIT, A. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient condition. *Adv. Environ. Res.*, 8, p. 501-551.
- [2] HALLIWELL, B. 2003. Free Radical Chemistry as Related to Degradative Mechanisms. In: Barry Halliwell. *Wood Deterioration and Preservation – Advances in our Changing World*; Goodell, B.; Nicholas, D. D.; Schultz, T. P., ACS Symp. American Chemical Society: Washington.
- [3] WARDMAN, P.; CANDEIAS, L. P. 1996. Fenton chemistry: an introduction. *Radiat. Res.*, 145, p. 523-531.
- [4] KONG, S., WATTS, R. J., CHOI, J., 1998. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 37, 8, p. 1473-1482.
- [5] TARR, M.A. 2003. Fenton and Modified Fenton Methods for Pollutant Degradation. In: Tarr, M.A. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*. New York: Marcel Dekker. p.165-200.
- [6] EMBRAPA. 1997. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos.. 212p

Tabela 1. Caracterização química e física das amostras de solo estudadas.

SOLO	ARGILA (< 0,002 mm)	SILTE (0,05 – 0,002 mm)	AREIA GROSSA (2 – 0,20 mm) g/kg ⁻¹	AREIA FINA (0,20 – 0,05mm)	C. ORG.	CTC cmol _c .kg ⁻¹	Fe ₂ O ₃ g/kg ⁻¹
LA	440	84	350	126	0,31	3,7	43
LV	600	232	104	64	3,06	9,8	258

Tabela 2. Condições da etapa de remediação em Latossolo Amarelo (LA).

TESTE	TEMPO (h)	VOLUME (mL)		CONDIÇÕES	RENDIMENTO (%) ^c
		H ₂ O ₂ ^a	FeSO ₄ ^b		
<i>1</i>	<i>24</i>	----	----	<i>Teste em branco</i>	<i>85 (recuperação)</i>
2	24	0,41	0,18	Adição fracionada e vagarosa de H ₂ O ₂ com banho de gelo	50
3	48	0,41	0,18	Adição fracionada e vagarosa de H ₂ O ₂ com banho de gelo	54
4	72	0,41	0,18	Adição fracionada e vagarosa de H ₂ O ₂ com banho de gelo	68
5	120	0,41	0,18	Adição fracionada e vagarosa de H ₂ O ₂ com banho de gelo	70
6	360	0,41	0,18	Adição fracionada e vagarosa de H ₂ O ₂ com banho de gelo	76
7	720	0,41	0,18	Adição fracionada e vagarosa de H ₂ O ₂ com banho de gelo	85

^a Concentração da H₂O₂: 30 % (determinada pelo método Iodométrico)

^b Solução ácida de sulfato ferroso 1M

^c Rendimento bruto (determinado pelo método gravimétrico)

Tabela 3. Condições da etapa de remediação em Latossolo Vermelho (LV).

TESTE	TEMPO (h)	VOLUME (mL)		CONDIÇÕES	RENDIMENTO (%) ^c
		H ₂ O ₂ ^a	FeSO ₄ ^b		
<i>1</i>	<i>24</i>	----	----	<i>Teste em branco</i>	<i>85 (recuperação)</i>
2	24	0,41	---	Adição fracionada e vagarosa de H ₂ O ₂ com banho de gelo	69
3	48	0,41	---	Adição fracionada e vagarosa de H ₂ O ₂ com banho de gelo	71
4	72	0,41	---	Adição fracionada e vagarosa de H ₂ O ₂ com banho de gelo	81
5	24	0,41	0,18	Adição fracionada e vagarosa de H ₂ O ₂ com banho de gelo	76
6	48	0,41	0,18	Adição fracionada e vagarosa de H ₂ O ₂ com banho de gelo	78
7	72	0,41	0,18	Adição fracionada e vagarosa de H ₂ O ₂ com banho de gelo	84

^a Concentração da H₂O₂: 30 % (determinada pelo método Iodométrico)

^b Solução ácida de sulfato ferroso 1M

^c Rendimento bruto (determinado pelo método gravimétrico)

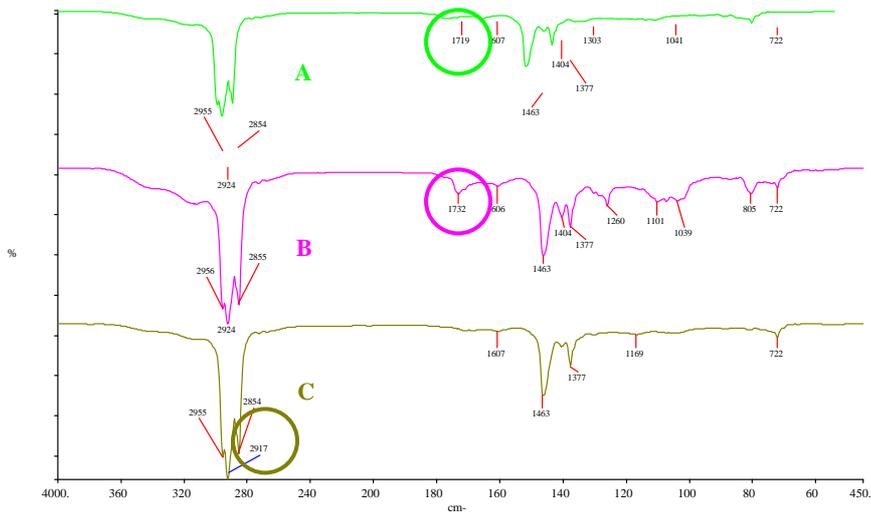


Figura 1. Espectros de FTIR dos extratos hexânicos após remediação em LA (Amostras: A: Teste 2 - 24 h; B: teste 6 - 360 h; C: teste 7 - 720 h, Tabela 2).

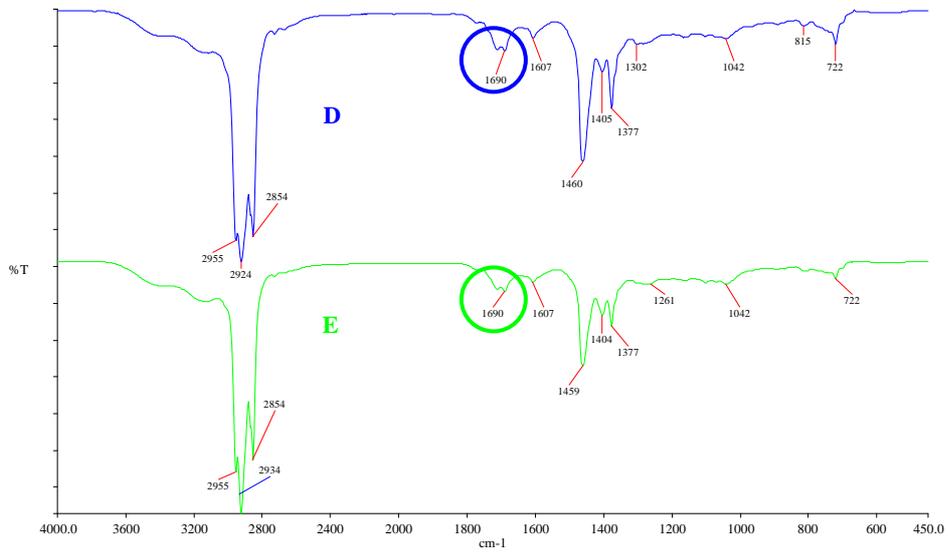


Figura 2. Espectros de FTIR dos extratos hexânicos após remediação em LV (Amostras: D: Teste 5 - 36 h; E: teste 6 - 72 h, Tabela 3).