

A influência da presença de ferro endógeno na remediação de diesel via reagente de Fenton modificado⁽¹⁾.

Carolina Acioli Pereira⁽²⁾, Mônica Regina da Costa Marques⁽³⁾ & Daniel Vidal Perez⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da FAPERJ e CAPES.

⁽²⁾ Aluna de Doutorado em Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, RJ, CEP 20.550-013 (carolinaacioli@yahoo.com.br); ⁽³⁾ 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;

⁽⁴⁾ Pesquisador, Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico, 1024. CEP 22460-000.

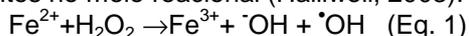
RESUMO: Este trabalho avaliou a eficiência catalítica do ferro endógeno na reação de Fenton para a remediação de diferentes solos tropicais contaminados com o óleo diesel com diferentes teores das seguintes formas de ferro endógenos: amorfo, pedogenético, biodisponível e total. Em todos os testes, foram obtidos rendimentos de até 70% de degradação do óleo diesel. Íons férricos encontrados, naturalmente, nos solos brasileiros também catalisam a decomposição do H₂O₂ para geração de radicais hidroxilas. Contudo, foi observado que a taxa de remediação é dependente das formas de ferro encontradas nos solos.

Termos de indexação: Processos oxidativos avançados; contaminação.

INTRODUÇÃO

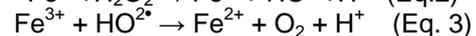
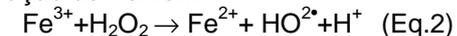
Um dos requisitos considerados para a seleção das técnicas de remediação são as potenciais emissões resultantes de sua operação. Os processos oxidativos avançados (POA) têm recebido grande interesse no tratamento e pré-tratamento de compostos não biodegradáveis em águas, atmosferas e solos contaminados, pois convertem a matéria orgânica em CO₂ e H₂O ou, no caso de pré-tratamentos, tornando os compostos biodegradáveis. Os POA são definidos como processos que geram radicais hidroxila (•OH) em quantidades suficientes para a degradação de matéria orgânica, empregando diferentes combinações de precursores como H₂O₂, O₃, luz ultravioleta, ultrassom e sais de ferro (Gogate & Pandit, 2004).

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 oxirredução, atacando indistintamente todas as espécies presentes no meio reacional (Halliwell, 2003).



Existem trabalhos 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⁺. Nesta situação, a reação seria denominada de Fenton modificado. A decomposição de H₂O₂ por Fe³⁺ gera a espécie reduzida Fe²⁺, que também reage com H₂O₂, e o radical hidropoxila (Equação 2). O íon Fe³⁺ também pode ser reduzido por esse radical (Equação 3), gerando radicais •OH pela reação de Fenton.



O presente estudo pretende avaliar a influência de diferentes concentrações de ferro natural de solos artificialmente contaminados com diesel a fim de avaliar a eficiência do reagente Fenton.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram estudados dez tipos de solos, a saber: Latossolo Vermelho (LV), Latossolo Amarelo (LA), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho (ex-Ferrífero, LE), Argissolo Vermelho-Amarelo (Arg), Chernossolo (Che), Solonchak (Soc), Organossolo (Org), Vertissolo (Ver) e Neossolo Quaternário (NeQ). Suas principais características físicas e químicas foram determinadas segundo Embrapa (1997) e encontram-se na **tabela 1**.

O teor de óxidos de ferro presente nos solos foi dosado nas seguintes soluções extratoras (Embrapa, 1997): ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), ácido sulfúrico ("ataque" sulfúrico), DTPA e oxalato ácido de amônio, que representam, respectivamente, o teor de ferro pedogenético, total, biodisponível e amorfo. Esses dados encontram-se na **tabela 1**.

A contaminação foi realizada mediante a mistura de 5 g de solo com 0,25 g óleo diesel, totalizando uma concentração de 50.000 mg kg⁻¹. Cada teste foi realizado em triplicada e um teste controle foi desenvolvido em paralelo. Cada amostra de solo contaminada foi armazenada a temperatura ambiente, durante 24 h. Os reagentes, peróxido de hidrogênio (30%) e solução ácida de sulfato ferroso, foram adicionados para fins de remediação. O ajuste para pH 3 foi realizado com solução de NaOH. Após o tempo de contato (24 h), o solo foi

separado dos possíveis resíduos de reagentes por centrifugação em 2500 rpm, por 15 minutos. Após as lavagens, o óleo diesel residual foi extraído utilizando método de extração Soxhlet (EPA 3540 C). Todo o rendimento bruto do processo de remediação, para as várias condições experimentais, de todos os solos em estudo, foi calculado a partir do resultado de recuperação do teste em branco.

Foi realizado um fatorial inteiramente casualizado em que as fontes de variação foram o ferro (adicionado ou não), a quantidade de peróxido de hidrogênio (2mL, 5mL e 10mL), os dez tipos de solos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de variância indicou que os fatores estudados (adição ou não de solução de ferro e diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio) isoladamente ou em interação tiveram efeito significativo ($P < 0,05$) sobre a remediação dos dez tipos de solos estudados. Por isso, de forma a facilitar a visualização da influência das formas de ferro extraídas pelos diversos extratores sobre a remediação, trabalhou-se com a média dos dados de remediação obtido para cada solo, independente das concentrações de peróxido.

Ao analisar a dispersão dos dados graficamente (**Figura 1**), observa-se que a melhor relação encontrada foi a com o polinômio de segundo grau. Nessa circunstância, verifica-se que o comportamento da remediação frente ao Fe-DTPA e o Fe-DCB/Fe-AS são discordantes. O primeiro tem o comportamento côncavo e os outros dois convexos. Inicialmente seria esperado que o fato de ter mais ferro cristalino e de origem pedogenética influenciaria positivamente na remediação com peróxido de hidrogênio, pois sua cinética e eficiência reacional são dependentes de ferro no sistema, como é demonstrado em vários trabalhos de remediação de solos arenosos com adição de óxido de ferro (Garrido-Ramírez et al., 2010). Contudo, os resultados demonstram que existe um limite máximo para o aumento da eficiência, ou seja, um ponto de inflexão na curva. Tal fato sugere que, nestas condições, a adsorção dos íons ferro, que se formariam nas condições de remediação pelo óxido de ferro presente, controlaria a sua solubilidade, tornando-o menos disponível para catalisar a reação de Fenton. A **figura 2** corrobora essa hipótese, uma vez que as extrações de Fe-DCB e de Fe₂O₃-AS apresentam uma correlação fortemente significativa, o que já era de se esperar, notadamente em solos mais intemperizados, como é o caso da metade dos

solos estudados. Com respeito à extração de Fe-DTPA, não se verifica nenhuma correlação com a extração de Fe-DCB e, conseqüentemente, com Fe₂O₃-AS. Ou seja, o fato de um solo ter mais ferro não significa que tenha maior disponibilidade do mesmo.

Os resultados oriundos da dispersão dos dados para a extração com Fe-oxalato é elevada indicando que as estruturas amorfas, ou seja, menos cristalinas, apesar de representarem uma forma mais solúvel, não controlam o ferro que participa da reação de Fenton.

Posteriormente, tentou-se verificar se havia uma correlação linear entre as médias de todas as remediações com outras propriedades do solo, tais como: pH, CTC, carbono orgânico e granulometria (**Tabela 2**). Os dados foram interpretados pelo coeficiente linear de Pearson (r), no qual se observou que a argila foi o atributo com correlação linear mais significativa, sendo graficamente destacado na **figura 3**. Ou seja, a remediação de solos arenosos foi menos eficiente que a de solos argilosos.

CONCLUSÕES

A remediação por reagente de Fenton e por Fenton modificado (sem adição de solução ácida de sulfato de ferro) em dez solos contaminados com óleo diesel apresentou resultados bastante distintos.

As extrações por DCB e ataque sulfúrico indicam que existe uma concentração máxima de ferro no solo a partir da qual a remediação tende a diminuir.

O ferro natural pode agir como catalisador na reação de Fenton modificado, sendo esse efeito mais pronunciado quando o solo é argiloso.

REFERÊNCIAS

- GOGATE, P. & PANDIT, A. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient condition. *Adv. Environ. Res.*, 8: 501-551, 2004.
- HALLIWELL, B. Free Radical Chemistry as Related to Degradative Mechanisms. In: GOODELL, B.; NICHOLAS, D. D.; SCHULTZ, T. P. *Wood Deterioration and Preservation: Advances in our Changing World. Symp. American Chemical Society: Washington, Chapter 2*, p. 10-15, 2003.
- EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2 ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de solos, 1997. 212p.
- GARRIDO-RAMÍREZ, E.G.; THENG, B.K.G.; MORA, M.L. Clays and oxide minerals and nanocatalysts in Fenton-like reactions – A review. *Applied Clay Science*, n. 47, p.82-192, 2010.

Tabela 1 – Algumas características dos solos estudados.

	Areia	C.Org.	pH _(H₂O)	Fe-DCB	Fe ₂ O ₃ -AS	Fe-oxalato	Fe-DTPA
	g kg ⁻¹					mg kg ⁻¹	
Arg	649	19,7	5,4	6,2	17	1,00	34,7
Che	533	19,4	6,6	23,7	46	1,89	37,6
LV	177	45,7	5,2	121,0	186	6,69	41,7
LA	475	2,5	5	26,7	38	0,17	0,6
LVA	202	15,6	4,7	70,8	97	9,36	3,2
LE	214	44,1	5,1	153,0	216	4,05	19,7
NeQ	893	5,5	6,2	0,5	6	0,12	10,4
Org	883	14,8	7,7	2,5	5	0,60	10,7
Soc	813	10,5	4,8	1,1	24	0,45	41,5
Ver	294	10,5	8	9,3	45	0,89	2,6

Tabela 2 - Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre algumas propriedades físicas e químicas obtidas das amostras de solos estudadas e as suas remediações médias.

Propriedades do Solo	Coeficiente de correlação	Probabilidade
pH	-0,034	0,925
Al	0,285	0,425
H+Al	0,174	0,631
CTC	0,221	0,540
C.Org.	0,005	0,989
Argila	0,749	0,013
Areia	-0,661	0,037

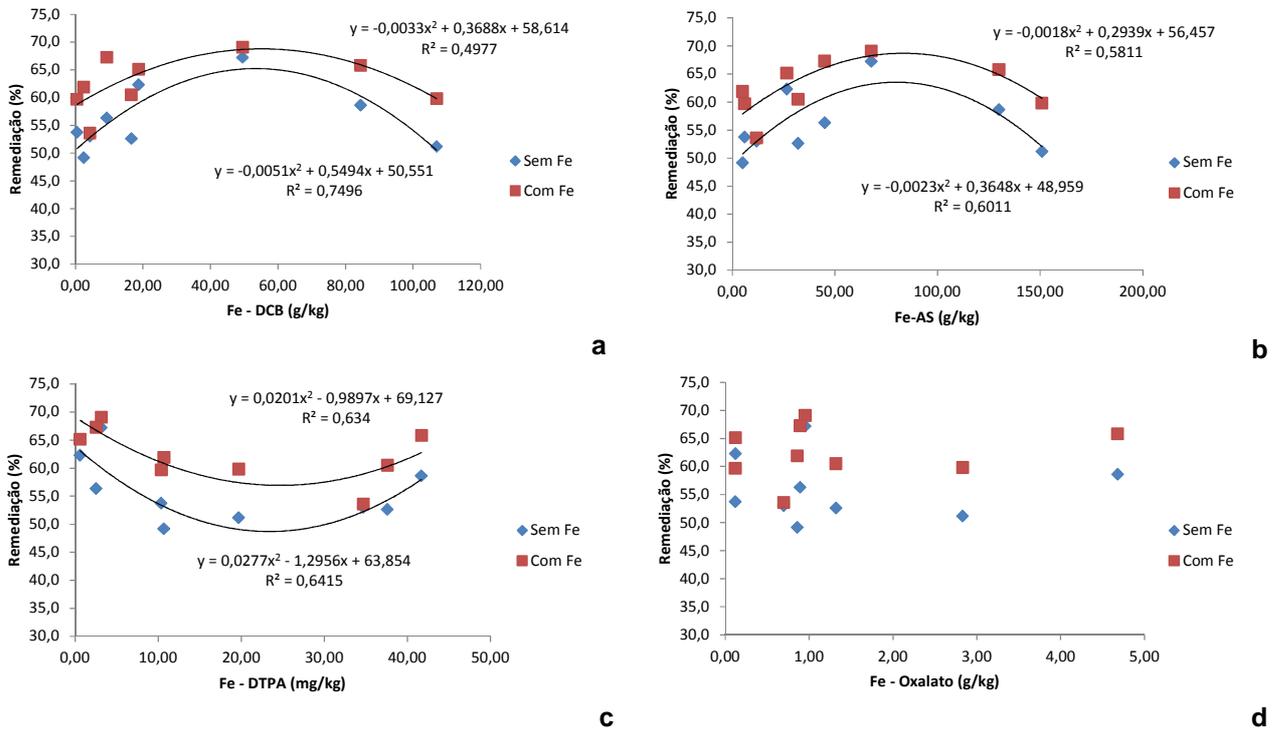


Figura 1 – Curva de remediação das amostras de solos estudadas, a exceção do Solonchack, em função dos diferentes teores de ferro extraído por: a) DCB, b) Ataque sulfúrico, c) DTPA, d) Oxalato de amônio.

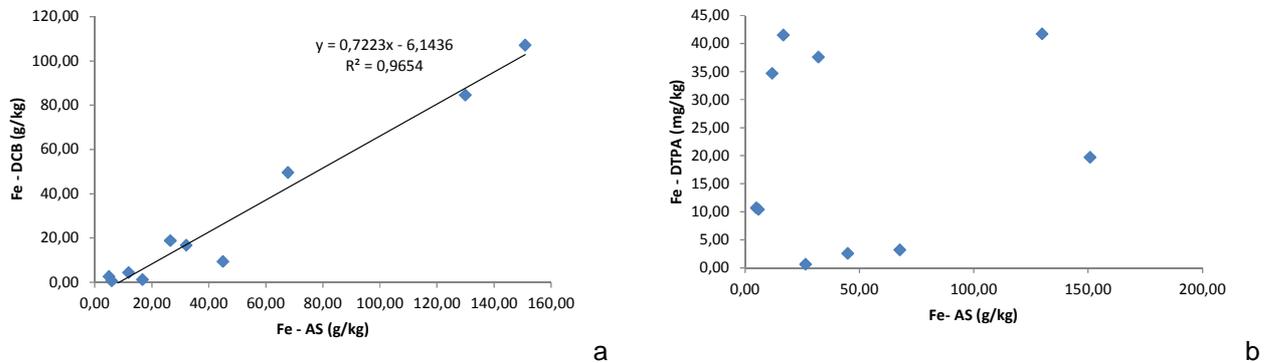


Figura 2 – Relação: a) entre o ferro extraído no ataque sulfúrico (Fe-AS) e pelo DCB (Fe-DCB); b) entre o ferro extraído no ataque sulfúrico (Fe-AS) e pelo DTPA (Fe-DTPA).

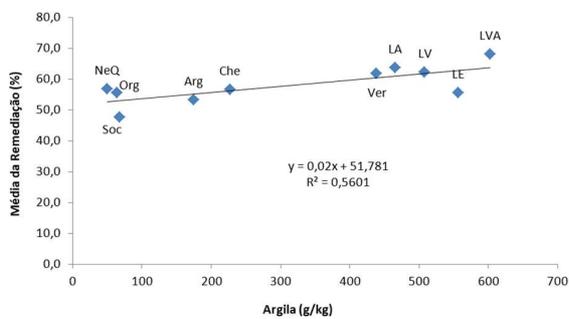


Figura 3 – Relação entre o teor de argila e a remediação média das amostras de solos usadas.