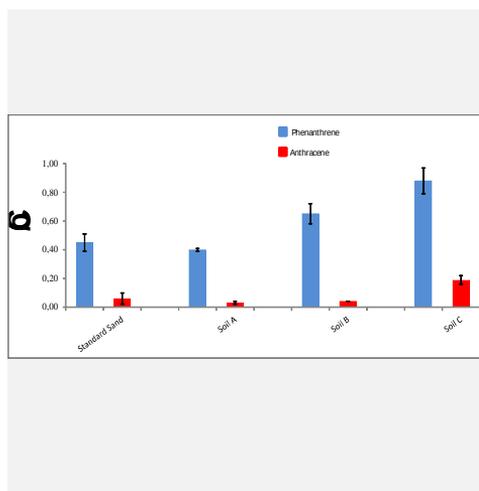


## Avaliação da Degradação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) em Solos Arenosos Utilizando como Oxidante Persulfato de Sódio Ativado com Ferro

M.F. Ciriaco<sup>1</sup>, C.K.O.Silva<sup>2</sup>, M.M.G.R., Viana<sup>2</sup>, L.S.Oliveira<sup>3</sup>, A. Fontana<sup>4</sup>, R.S.Freire<sup>1</sup>. (1) Instituto de Química USP, Avenida Prof. Lineu Prestes, 748 Butantã São Paulo SP, Brasil, maryciry@hotmail.com. (2) Departamento de Engenharia Química Escola Politécnica USP, Avenida Prof. Lucinao Gualberto, travessa 3 n°380 Butantã-São Paulo-SP, Brasil.(3) Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rodovia BR 465 km 7, Seropédica RJ, Brasil; (4)Embrapa Solos. Rua Jardim Botânico, 1024, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.



Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are pollutants that can cause mutagenic and carcinogenic to humans and cause environmental harm. The present study evaluated the degradation of phenanthrene and anthracene contaminants present in sandy soils using sodium persulfate activated with  $Fe^{2+}$  in acid medium. It was evaluated three sandy soils named A, B and C with different organic carbon tenors of 27, 16 and 31  $g\ kg^{-1}$  respectively. After 24 hours of reaction, it was achieved a treatment efficiency of 60, 45 and 11% for the phenanthrene and 97, 96 and 81% for anthracene. There was no change in the composition of organic carbon in soil after the use of the oxidant. However there was a change in the constitution of the soil humic fractions. The use of the persulfate oxidant may be considered promising for use in soil because it does not compete with the organic carbon in the soil.

### Introdução

Os HPA (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) representam um grupo de mais de 100 substâncias químicas diferentes, oriundos principalmente de derrames e vazamentos acidentais de hidrocarbonetos de petróleo ou da queima incompleta do carvão, lixo, pirólise de madeira ou do tabaco. Eles são normalmente encontrados como uma mistura contendo dois ou mais destes compostos. [1,2]

Os HPA são compostos de interesse devido a sua toxicidade e efeitos mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos que podem causar nos seres vivos, juntamente com os danos ao meio ambiente.[2]

As concentrações de HPA geralmente são muito mais elevadas em sedimentos e solos do que as encontradas na água de superfície, pois os HPA apresentam baixa solubilidade em água e apresentam uma forte afinidade pela matéria orgânica presente nos solos e em sedimentos.[3]

Na matéria orgânica dos solos ou sedimentos, as frações húmicas representam de 85 a 90% do carbono orgânico do solo. Com base nas solubilidades em meio alcalino e ácido, as frações húmicas são usualmente classificadas em ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e húmina (Hum). Neste presente trabalho foi avaliado o uso do oxidante persulfato de sódio ativado com  $Fe^{2+}$  em matrizes de solos arenosos e areia comercial contaminados com HPA, assim como o consumo de carbono orgânico nas diferentes frações húmicas após o uso do oxidante. [4,5,6]

### Material e Métodos

Foram utilizados solos caracterizados, sendo denominados de solo A, B e C (Tabela 1) e uma areia comercial livre de orgânicos da (fornecedora Jacuzzi).[7]

Tabela 1. Características gerais dos solos arenosos

Amostra	Localização	Profundidade (cm)	C org <sup>a</sup> ( $g\ kg^{-1}$ )
Solo A	Linhares/ES	14-50	27,2
Solo B	Linhares/ES	50-80	16,0
Solo C	Rio das Ostras/RJ	40-65	31,2

<sup>a</sup> Carbono Orgânico.

Nos solos A, B e C havia a presença de 1.230,1.143 e 16  $mg\ kg^{-1}$  de ferro respectivamente. A areia comercial não continha ferro.

Nos solos e na areia foram adicionados o fenantreno e antraceno na quantidade de 200 e 25  $mg\ Kg^{-1}$  respectivamente. Após 24 horas de contato, em 15 g da matriz, foi adicionado uma solução aquosa do oxidante persulfato de sódio juntamente com sulfato de ferro II ( $Fe^{2+}$ ) entre pH 2~3. Foi mantida a proporção molar de 1:100:8 entre contaminante:oxidante:ferro, sendo mantidos saturados em água sem presença de sobrenadante.

Para a extração dos contaminantes foi usado o Accelerated Solvent Extractor (ASE- 300 da Dionex), utilizando o solvente hexano:acetona e tendo os parâmetros do método 3545 da Environmental Protection Agency (EPA) como referência. Para a quantificação dos contaminantes foi utilizado um cromatógrafo gasoso acoplado a um

espectrômetro de massas (QP2010 Plus-Shimadzu) utilizando o método 8270 da EPA como referência.

Foi quantificado o carbono orgânico (C org) por meio da oxidação com  $K_2Cr_2O_7$  em meio ácido ( $H_2SO_4$ ) e o excesso titulado com Fe ( $(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ). As frações húmicas fazem referência ao ácido fúlvico, ácido húmico e humina baseado nas solubilidades diferencial destas frações em meio alcalino e ácido e logo depois quantificado o teor de carbono de cada uma das frações por titulação. [8]

### Resultados e Discussão

Após 24 horas de tratamento, utilizando persulfato de sódio como oxidante foi observado a degradação de 55, 45 e 11 % de fenantreno na areia padrão, nos solos B e C, respectivamente.

A areia padrão teve melhor eficiência de degradação do fenantreno em relação aos solos B e C. O solo A, apesar de apresentar o maior teor de argila e silte na sua composição entre os solos, o que poderia ocasionar maior sorção dos contaminantes, apresentou no tratamento o maior desempenho na eficiência da degradação para ambos os contaminantes em comparação as demais matrizes. No solo A restou 40 e 3% dos contaminantes fenantreno e antraceno, respectivamente, como descrita no "Graphical Abstract".

A baixa degradação do fenantreno no solo C em relação às demais matrizes pode ter devido a sorção dos contaminantes pela presença de maior quantidade de carbono oriundo do ácido húmico em detrimento aos solos A e B.

Os ácidos húmicos são insolúveis em meio ácido, devido a sua estrutura molecular com maior aromaticidade e maior peso molecular em relação aos ácidos fúlvicos, o que pode ter dificultado a interação entre o contaminante, o persulfato e o ferro. Além disso, quando estão em solução, os ácidos húmicos tendem a formar estruturas tipo micelas que são capazes de sequestrar moléculas hidrofóbicas como os HPA, dificultando a disponibilidade para a atuação do oxidante. O solo C apresentou a menor permeabilidade, o que pode também ter dificultado o contato entre o contaminante e oxidante.

Outro fator que pode ter influenciado a eficiência da degradação é a presença de ferro no solo, pois atua como ativantes na geração de radicais. Os solos A, B e C já apresentavam em sua composição 1.230; 1.143 e 16 mg  $kg^{-1}$  de ferro respectivamente. Foi adicionado em cada uma das matrizes, cerca de 550 mg  $kg^{-1}$  de  $Fe^{2+}$  proveniente do sulfato de ferro.

Os resultados demonstram que mesmo os solos A e B que apresentava cerca de duas vezes mais ferro que a areia padrão em sua matriz, não obtiveram eficiência proporcional na degradação dos contaminantes em relação a areia padrão. O ferro presente nos solos A, B e C pode estar na forma de  $Fe^{3+}$ , logo ocorre mais lentamente a reação na geração dos radicais, o que dificulta na eficiência da degradação dos contaminantes em relação aos íons de  $Fe^{2+}$  que foram adicionados. Além disso o solo C é o que apresentava menor composição de ferro em sua constituição e teve menor degradação dos contaminantes. Apesar do solo B ter a presença de 1143 mg  $kg^{-1}$  de ferro proveniente da matriz, apresentou degradação similar dos contaminantes em relação a areia padrão o qual só tinha o ferro adicionado.

Por outro lado o excesso de ferro, também pode reduzir na eficiência da remoção dos contaminantes, pois pode ocorrer competição entre o excesso de ferro e os contaminantes na interação com os radicais sulfatos.

Foi avaliado também o teor de carbono orgânico (C org) e as frações húmicas (ácido fúlvico, ácido húmico e humina) inicialmente e após a adição do oxidante persulfato ativado, na presença dos contaminantes fenantreno e antraceno, após 24 horas de reação (Tabela 2).

Os solos A e B foram coletados na mesma região, com uma distância horizontal de cerca de 150 metros, mas em profundidades diferentes, sendo de 14-50 cm e de 50-80 cm, respectivamente. Verificou-se que o teor de C org e das frações húmicas sofrem alterações na composição dependendo da profundidade, sendo necessária fazer esta consideração quando aplicar o oxidante em *in situ*. Embora haja diferença entre as frações húmicas de diferentes fontes, algumas propriedades gerais consideram suas origens similares, o que facilita os estudos comparativos entre os mesmos tipos de solos, mas que apresentam diferentes proporções.

Neste estudo não foi possível avaliar se houve alteração na estrutura das frações húmicas, apesar de se manter quase que inalterável a quantidade de carbono orgânico após o uso do oxidante. Nos solos A e C não houve alteração na quantidade de C org, no entanto no solo A verifica-se que houve o consumo do C org proveniente da fração humina. Já para o solo B, se observou que houve o aumento das frações ácidos fúlvicos e húmicos e o consumo da humina, após o uso do oxidante. Isso pode ter sido ocasionado pela a decomposição da estrutura da humina que é mais complexa, em ácido húmico e ácido fúlvico, respectivamente.

**Tabela 2.** Avaliação do teor de carbono após 24 horas de reação, nas frações húmicas em solos arenosos contaminados com fenantreno e antraceno após o uso do oxidante.

Amostra	Atributo	Solo Original	DPa	Solo com HPA Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ativado com Fe <sup>2+</sup>	DPa <sup>a</sup>
		g Kg <sup>-1</sup>		g Kg <sup>-1</sup>	
Solo A	C org	27,2	1,2	27,8	0
	C-AF	3,7	0	4	0,1
	C-AH	4,8	0,1	5	0,1
	C-Hum	7,8	0,3	6,2	0,6
Solo B	C org	16	0,2	12,1	0,4
	C-AF	4,5	0,1	4,8	0,1
	C-AH	4,4	0,2	6	0,6
Solo C	C-Hum	3,9	0,1	2,1	0,1
	C org	31,2	0	29,4	0
	C-AF	1,2	0,1	1,1	0
	C-AH	18,5	1,1	18,5	0
	C-Hum	2,8	0	3	0,1

a-Desvio padrão

### Conclusões

O uso do oxidante persulfato como oxidante pode ser considerado promissor, em 24 horas de tratamento utilizando o persulfato como oxidante mais de 40 % dos contaminantes foram degradados, com exceção do solo C.

Não houve alterações significativas no carbono orgânico proveniente das frações húmicas após o uso do oxidante, o que é favorável em tratamentos de solos, pois não compete com o contaminante no consumo do oxidante.

A conservação do teor de carbono após a oxidação química é favorável, pois pode impedir a lixiviação dos contaminantes residuais presentes no solo após a oxidação, além de não alterar a fertilidade do solo.

### Agradecimentos

Ao Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente (CEPEMA), ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia do Meio Ambiente (INCT) e a Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ).

### Referências

- [1] ITRC (the Interstate Technology & Regulatory Council), Technical and Regulatory Guidance for in Situ Chemical Oxidation, 2<sup>nd</sup> ed.,2005.
- [2] ATSDR (US Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for polyaromatic hydrocarbons, US. Department of Health and Human services, Atlanta, 2005.
- [3] U.S. Environmental Protection Agency, "Subsurface Contamination Reference Guide" EPA/540/2-90/011,1990.
- [4] STEVENSON, F.J. *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions*. New York: John Wiley,1994.
- [5] FERRARESE, E.; ANDREOTTOLA, G.; OPREA, I. A. *Journal of Hazardous Materials*,152 (2008) 1.
- [6] TSITONAKI, A., PETRI, B., CRIMI, M., MOSBAEK, H., SIEGRIST, R.L., BJERG, P.L. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40 (2010)1.
- [7] FONTANA, A.; PEREIRA, M.G. Anjos, L.H.C.; Benites, V.M. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, 34(2010).
- [8] BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. *Embrapa Solos-Comunicado Técnico*,16,(2003).