

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

TRATAMENTO DE SOLO ARENOSO CONTAMINADO COM FENANTRENO UTILIZANDO PERSULFATO DE SÓDIO ATIVADO COM DIATOMITA MODIFICADA

AUTORES:

SILVA, C. K. O.^{1,2}; DA SILVA, S. S. O.¹; SOUZA, A. R.¹; CÂMARA, A. G.¹; VIANNA, M.M.G.R.²; NASCIMENTO, C. A. O.²; CHIAVONE-FILHO, O.¹

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
²Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

TRATAMENTO DE SOLO ARENOSO CONTAMINADO COM FENANTRENO UTILIZANDO PERSULFATO DE SÓDIO ATIVADO COM DIATOMITA MODIFICADA

Abstract

According to United States Environmental Protection Agency (USEPA), there are 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), including phenanthrene, that are classified as priority pollutants due to their toxicity to humans, persistence in the environmental and industrial importance. In situ chemical oxidation (ISCO), using the oxidant sodium persulfate, for the treatment of PAH's effectiveness has been well established and is a good foundation for further research. Therefore, the main objectives of this research are to study the treatment of contaminated soil with phenanthrene by sodium persulfate activated with an innovative material; and to investigate best conditions for the synthesis of materials that are more technically and economically feasible. The innovative material is supported by diatomite, a low cost material, which was modified by impregnating a mixture of ferrous (Fe^{2+}) and ferric (Fe^{3+}) ions in the form of precipitated iron hydroxides. Raw and modified diatomites (CAT-1, CAT-2, CAT-5 and CAT-20) were characterized by x-ray fluorescence. The main characterization results showed that the materials are amorphous and iron concentrations were 4%, 20%, 20%, 17% and 25% for raw diatomite, CAT-1, CAT-2, CAT-5 and CAT-20, respectively. The results show that the modified materials showed significant catalytic activity to activate sodium persulfate and degrade phenanthrene being CAT-1 the most reactive. Satisfactory results were obtained using 45 g.L^{-1} of sodium persulfate in 1 g of modified diatomite (CAT-1), with degradation of 98% of phenanthrene in 168 hours of treatment.

Introdução

Os acidentes causados por vazamentos de hidrocarbonetos, além das consequências desastrosas para o meio ambiente, ocorrem, quase sempre, em áreas urbanas, densamente povoadas, resultando em riscos de incêndios e explosões em espaços confinados, destacando-se, os sistemas subterrâneos de águas pluviais, esgoto, telefonia, metrô, eletrificação, subsolo de edificações, garagens, escavações, poços de água, entre outros (FAVERA, 2008).

O óleo cru é fisicamente, quimicamente e biologicamente perigoso porque contém muitos compostos tóxicos, dentre eles os HPA em concentrações relativamente altas (TELHADO, 2009). Devido a essas características, os riscos de contaminação surgem desde a etapa de extração, transporte, refino até chegar ao consumidor final. A contaminação pode ser ocasionada, também, pela combustão incompleta de combustíveis fósseis ou por descarga acidental durante o transporte, além do uso e descarte de produtos petrolíferos (LENEVA *et al.* 2009)

Anjos (2012) analisou uma possível contaminação em um solo próximo de um posto de combustíveis na área urbana da cidade de Natal, e nesse estudo foram detectados HPA como fenantreno, antraceno e pireno no solo. O resultado desse estudo mostra um fator preocupante, já que 70% da cidade de Natal é abastecida por água subterrânea, sendo, portanto uma área que necessita uma maior investigação.

A oxidação química in situ (ISCO) é uma tecnologia baseada na injeção de oxidantes químicos em meios contaminados (solo, água subterrânea e sedimento) com o objetivo de destruir o contaminante através de reações químicas e converter a sua massa em compostos inertes (HULING e

PIVETZ, 2006). O persulfato ($S_2O_8^{2-}$) é uma forma relativamente nova de oxidante que tem sido investigada, principalmente em escala de bancada. O persulfato pode ser ativado por diferentes métodos para formar o poderoso radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$), esse tem potencial redox de 2,6 V, portanto mais alto do que o potencial do íon persulfato (2,1 V), desse modo a reatividade do radical será maior. A ativação convencional do persulfato de sódio, a partir da ativação por Fe^{2+} , para geração dos radicais deve ser em pH ácido. Este baixo pH pode afetar negativamente os sistemas naturais do solo e alterar suas características (JORFI, 2013). Assim, a necessidade de trabalhar com um pH baixo pode ser considerada como uma das desvantagens do método convencional para a ativação utilizando Fe^{2+} .

Em catálise heterogênea por óxidos ou hidróxidos de ferro, o ferro é estabilizado no interior da estrutura porosa do catalisador, e pode produzir de forma eficaz os radicais provenientes do peróxido de hidrogênio ou persulfato, sob condições não controladas de pH, sem a precipitação de hidróxido de ferro (POURAN, *et al.* 2014).

Este trabalho tem como principal objeto de pesquisa a remediação de solo contaminado com fenantreno, utilizando Processos Oxidativos Avançados em sistema heterogêneo. Os objetivos específicos são: otimizar as condições de síntese do catalisador, que tem como suporte a diatomita, de modo a ficar mais viável técnico/economicamente; e avaliar a eficiência do oxidante persulfato de sódio na presença de catalisador sintetizado em condições ótimas para o tratamento do fenantreno.

Metodologia

- Preparo do material

O método inovador de ativação para oxidação avançada utilizado nesta pesquisa tem como suporte a diatomita e a fase ativa hidróxidos de ferro. Para avaliar as condições de preparos desses materiais, foram preparados 4 tipos de catalisadores CAT-1, CAT-2, CAT-5 e CAT-20, as concentrações de hidróxido de sódio utilizadas para cada amostra foram 1 molL^{-1} , 2 molL^{-1} , 5 molL^{-1} e 20 molL^{-1} , respectivamente. As concentrações de íons de ferro foram as mesmas para todas as amostras, sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) a concentração 366 g.L^{-1} e sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) a concentração 183 g.L^{-1} . A diatomita (100 g) e as soluções de ferro (112 mL) foram homogeneizados em um reator de mistura intensa. Nessa suspensão foi adicionada em 4 etapas, uma solução de NaOH (220 mL). A mistura permaneceu em homogeneização por 1 hora. O material sintetizado foi lavado e colocado em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 horas. Após a secagem, o catalisador foi moído (desagregado), com almofariz e pistilo e depois peneirado e condicionados em frascos de vidro.

Para a quantificação do teor de ferro presente em cada amostra, a caracterização por fluorescência de raio-x foi realizada.

- Tratamento do solo contaminado com fenantreno

Os experimentos realizados em batelada tinham como objetivo investigar a viabilidade da utilização do oxidante persulfato de sódio em tecnologia de remediação *in situ* para solo contaminado com micropoluentes orgânicos, sendo escolhido como contaminante para tratamento o fenantreno.

O solo utilizado neste trabalho é de característica arenosa, apresenta baixo teor de matéria orgânica (0,13% de teor de carbono orgânico total) e foi coletado em Natal-RN a uma profundidade de

30 cm com auxílio de trado manual, quarteada e passada em peneira de 2 mm. O material passante foi destorroado e aquecido em estufa a 55 °C, por 24 horas.

Para os ensaios de remediação, em cada erlenmeyer (reator) de 125 mL, foram pesados 10 gramas da amostra contaminada com 200 mg de fenantreno por kg de solo, sendo adicionados os volumes das soluções do oxidante e completados com água milli-Q até o volume de 20 mL.

Ensaio controles (sem adição de oxidante) foram realizados para todas as reações, nas mesmas condições de tratamento. Os experimentos foram realizados em duplicata, e o erro experimental nesse estudo não foi maior do que 5%. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente 25 °C.

Para avaliar a eficiência do oxidante persulfato de sódio na presença de catalisador sintetizado em condições ótimas para o tratamento do fenantreno, ensaios foram realizados utilizando persulfato de sódio a 45 g.L⁻¹ e 1 g dos catalisadores (CAT-1, CAT-2, CAT-5 e CAT-20), durante 7 dias de tratamento.

Após a avaliação do melhor catalisador sintetizado, um planejamento experimental fatorial 2² foi realizado, em 7 dias de tratamento. As variáveis foram concentração do oxidante e quantidade de catalisador. As condições experimentais estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Planejamento experimental fatorial

Ensaio	Valores Normalizados		Valores Absolutos	
	Catalisador	Persulfato	Catalisador (g)	Persulfato (g/L)
1	-1	1	0,5	45
2	1	1	1	45
3	1	-1	0,5	25
4	-1	-1	1	25
5	0	0	0,75	35
6	0	0	0,75	35
7	0	0	0,75	35

- Extração e Análise

A determinação do teor de carbono residual foi realizada com um equipamento TOC-VCPH acoplado ao módulo de sólidos SSM-5000A da Shimadzu, que converte o carbono orgânico a CO₂, através de queima a 900 °C, detectado pelo infravermelho não dispersivo (NDIR). Foi utilizado gás oxigênio de alta pureza, a uma pressão de 200 kPa e vazão de 0,6 L min⁻¹ para queima no forno. A curva de calibração foi feita com cinco pontos de Glucose PA. Para cada amostra foram pesadas quantidades de 0,2 g (± 0,02 g) nas barcas de cerâmica. O tempo de análise foi de 10 minutos. As análises foram feitas em triplicatas com erro experimental aproximado de 5%.

Para a quantificação da contaminação residual, alíquotas de 2,5 gramas da amostra foram retiradas de cada reator, sendo cada alíquota adicionada em *vial* de 40 mL, juntamente com 10 mL de acetonitrila. Em seguida, cada *vial* com amostra e solvente foi submetido a ultrassom durante 30 minutos para extração sólido-líquido. Após a extração, o extrato foi filtrado. Esse extrato filtrado foi então colocado em *vial* de 1,5 mL para injeção em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) acoplado com UV-Vísivel (HPLC-UV).

Resultados e Discussão

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, verifica-se que a diminuição na concentração do NaOH para a síntese das diatomitas modificadas, não diminuiu o teor de ferro presente no material, sendo portanto, este um fator que pode ser considerado economicamente e ambientalmente viável, uma vez que pode ser utilizada uma menor concentração de reagente, sem perder a qualidade do material sintetizado.

Tabela 2: Resultados dos teores de ferro da análise fluorescência de raio-x

Amostra	Teor de Fe(%)
Diatomita Bruta	4
CAT-1	20
CAT-2	20
CAT-5	17
CAT-20	25

- Tratamento do solo com diferentes catalisadores

Para avaliar a eficiência do oxidante persulfato de sódio na presença de catalisador sintetizado em condições ótimas para o tratamento do fenantreno, ensaios foram realizados utilizando persulfato de sódio a 45 g.L^{-1} e 1 g dos catalisadores (CAT-1, CAT-2, CAT-5 e CAT-20), cada um em diferentes reatores.

A partir da Figura 1, verifica-se que o teor de carbono orgânico total para a degradação do fenantreno com os diferentes catalisadores para ativação do persulfato de sódio, foi insignificante quando comparados com o ensaio controle, que trata-se do ensaio com catalisador sem oxidante. Apenas o ensaio utilizando CAT-1, apresentou decaimento do teor de carbono mais significativo em aproximadamente 35%, indicando a porcentagem mineralização desse contaminante nas condições aplicadas.

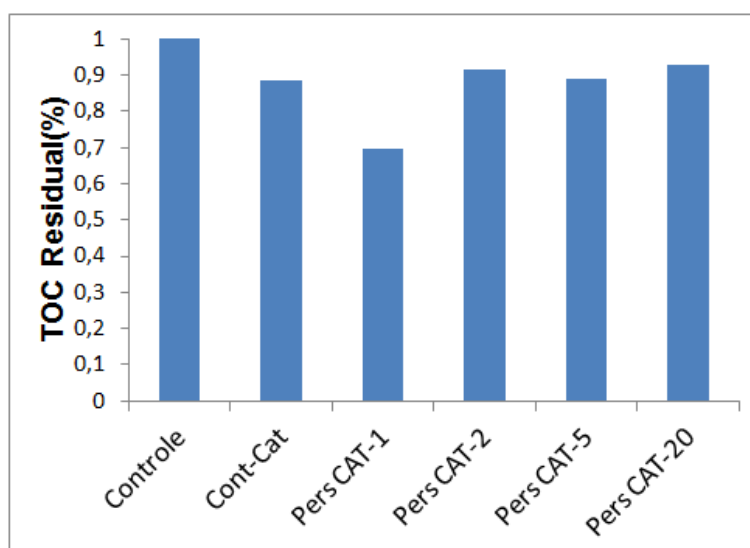


Figura 1 – TOC residual após tratamento do fenantreno, utilizando persulfato de sódio com diferentes tipos de catalisadores. $C_{\text{pers}} = 45 \text{ g.L}^{-1}$; quantidade de catalisador = 1g; 7 dias de remediação.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 2, resultados das análises no HPLC, observa-se que o fenantreno foi degradado em todas as reações utilizando persulfato ativado com os diferentes tipos de catalisadores. Os materiais CAT-1, CAT-2, CAT-5 e CAT-20 degradaram 98%, 97%, 93% e 94%, respectivamente, em 7 dias de tratamento. Pode-se considerar que os diferentes catalisadores têm eficiência aproximadas, por terem praticamente os mesmo teores de ferro, mesmo sendo sintetizados em diferentes concentrações de NaOH.

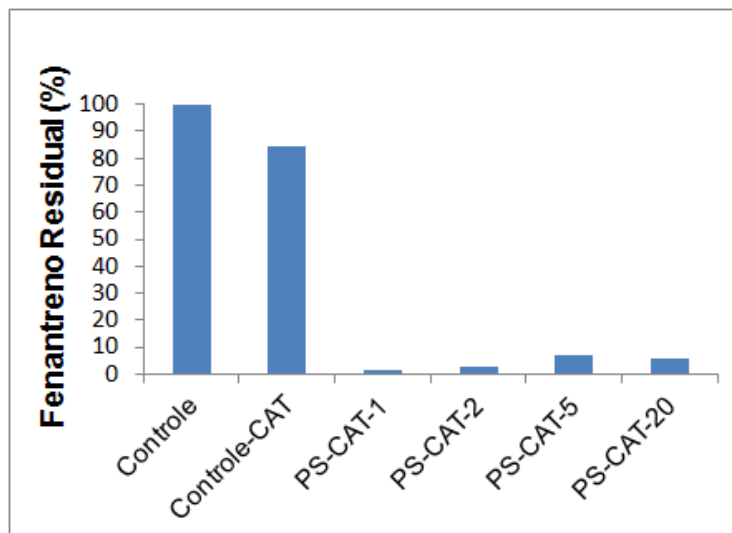


Figura 2 – Fenantreno residual utilizando persulfato de sódio com diferentes tipos de catalisadores. $C_{pers} = 45 \text{ g.L}^{-1}$; quantidade de catalisador = 1g; 7 dias de remediação

- Planejamento Experimental

A partir dos resultados obtidos do teste dos catalisadores, realizou-se um planejamento experimental fatorial, utilizando como variáveis: concentração de oxidante e quantidade de CAT-1. Os resultados do planejamento experimental estão apresentados na Tabela 3 e na Figura 3. A partir desses resultados, observa-se a o ensaio utilizando 45 g.L^{-1} e 1 g de CAT-1 degradou 98% de fenantreno, nessas condições, a razão molar de persulfato de sódio e teores de ferro foi de 1:1. Para esse ensaio, o fenantreno residual foi de aproximadamente 6 mg de fenantreno por kg de solo, valor abaixo dos limites de intervenção agrícola, residual e industrial de acordo com a resolução CONAMA 420/2009.

Tabela 3: Resultados do Planejamento Fatorial 2²

Ensaio	Catalisador (g)	Persulfato (g/L)	Degradação Observada (%)	Degradação Calculada (%)
1	0,5	45	85	82
2	1	45	98	99
3	0,5	25	74	76
4	1	25	80	88
5	0,75	35	87	86
6	0,75	35	86	86
7	0,75	35	87	86

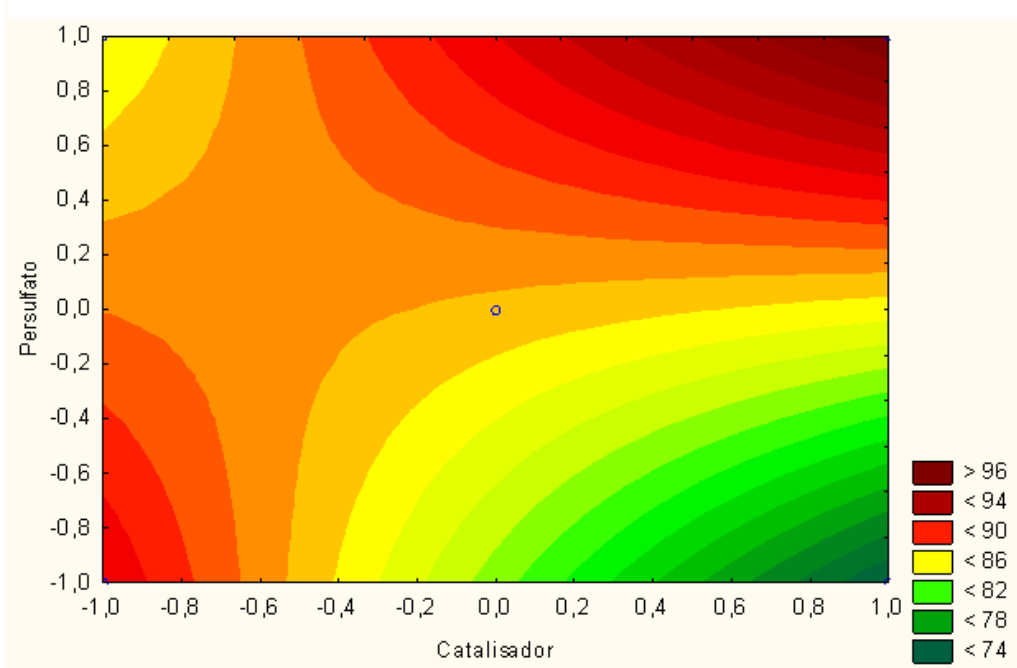


Figura 3: Superfície de resposta do planejamento fatorial 2² da degradação do fenantreno (200 mg.kg⁻¹) Concentração do peróxido de hidrogênio variando de 25 g L⁻¹ – 45 g L⁻¹ e quantidade de CAT-1 variando de 0,5 - 1,0 g.

A superfície de resposta de planejamento, Figura 3, foi obtida a partir da equação 1, variando a quantidade de catalisador e concentração de oxidante, ao longo do seu nível máximo e mínimo. As variáveis estudadas normalizadas são representadas por x (quantidade de catalisador), y (concentração do oxidante) e Z é o percentual de degradação dos contaminantes. A equação 1 apresenta o modelo proposto para a degradação do fenantreno.

$$Z=86,71+7,25x+4,25y+1,25xy \quad (1)$$

Estudos sugerem que, para um bom ajuste de um modelo, o coeficiente de correlação (R²) deve ser pelo menos 0,8 (JOGLEKAR e MAY, (1987); FUA *et al.* (2007); SILVA *et al.*, (2015)). Os valores de R² para as variáveis de resposta do planejamento, mostrado na Tabela 3 e na Figura 3, foi de aproximadamente 0,80, o que indica que o modelo de regressão explicou bem a reação.

Conclusões

Os resultados mostraram que a alteração realizada na síntese do catalisador utilizando menor concentração de hidróxido de sódio, melhorou a eficiência catalítica do material, provavelmente porque ao utilizar menor concentração desse reagente, formou-se menor quantidade de subprodutos indesejáveis durante a síntese. Portanto, menor concentração de hidróxido de sódio, produziram um material mais reativo (CAT-1), o que pode indicar menor custo de produção por utilizar menor quantidade de reagente sem perder eficiência do material.

O planejamento experimentou mostrou que o teor das variáveis devem otimizadas para não utilizadas ferro em excesso e deste modo diminuir a eficiência do tratamento. A máxima degradação de fenantreno (98%) foi obtida no ensaio utilizando 45 g.L⁻¹ de persulfato de sódio e 1,0 g de CAT-1, em que a razão molar entre persulfato e teor de ferro foi de 1:1.

Para aplicações práticas, a presente investigação sugere que oxidante ativado por diatomita modificada, pode ser realizada por ISCO através de co-injeção (simultaneamente ou sequencialmente) do oxidante e do material. A diatomita modificada também pode ser utilizada como um enchimento de barreira reativa permeável, e juntamente com a injeção de oxidante, gerando radicais livres para a degradação de contaminantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CAPES-PROCAD pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

ANJOS, R.B. **Avaliação de HPA e BTEX no Solo e Água Subterrânea, em Postos de Revenda de Combustíveis:** Estudo de Caso na Cidade de Natal-RN. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Ciências e Engenharia de Petróleo, 2012.

FAVERA, C.H.D. **Sites Contaminados por Hidrocarbonetos:** Principais Técnicas de Remediação e Exemplo de Aplicação. Trabalho de Conclusão Curso de Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

FUA, J.; ZHAOB, Y.; WU, Q. **Optimizing photoelectrocatalytic oxidation of fulvic acid using response surface methodology.** Journal of Hazardous Materials, 144, 2007, 499–505.

HULING, S.; PIVETZ, B. **Engineering Issue: In Situ Chemical Oxidation,** USEPA 600/R-06/072. U.S. EPA, Office of Research and Development, 2006.

JOGLEKAR, A.M.; MAY, A.T. **Product excellence through design of experiments.** Cereal Food World, 32, 1987, 857–868.

JORFI, S.; REZAEI, A.; MOHEB-ALI, G.; JAAFARZADEH, N. **Pyrene removal from contaminated soils by modified Fenton oxidation using iron nano particles.** Journal of Environmental Health and Science Engineering, 1, 2013, 11-17.

LENEVA, N. A.; KOLOMYTSEVA, M. P.; BASKUNOV, B. P.; GOLOVLEVA, L. A. **Phenanthrene and Anthracene Degradation by Microorganisms of the Genus Rhodococcus.** Appl. Biochem. Micro+, 45 (2), 2009, 169–175.

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, 64, 2014, 24-35.

SILVA, C.K.O.; VIANNA, M. M. G. R.; FOLETTO E.L.; CHIAVONE-FILHO, O.; NASCIMENTO, C.A.O. **Optimizing Phenanthrene and Anthracene Oxidation by Sodium Persulfate and Fe-Modified Diatomite Using the Response Surface Method.** Water, Air, & Soil Pollution, 2015, 226:88.

TELHADO, M. C. S. C. L. **Avaliação da biodisponibilidade de contaminante orgânico em solo.** Dissertação de Mestrado. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.