

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA POR OXIDAÇÃO AVANÇADA VIA PERCARBONATO DE SÓDIO EM SOLO CONTAMINADO POR DERIVADOS DE PETRÓLEO

AUTORES:

Daniella Fartes dos Santos e Silva⁽¹⁾; Maurício Alves da Motta Sobrinho⁽¹⁾; Mirella de Andrade Loureiro⁽¹⁾; Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti⁽²⁾; Clístenes Willians Araújo do Nascimento⁽³⁾

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal de Pernambuco – Departamento de Engenharia Química

²Universidade Federal Rural de Pernambuco – Campus Garanhuns – Curso Engenharia de Alimentos

³Universidade Federal Rural de Pernambuco – Campus Recife – Departamento de Agronomia

DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA POR OXIDAÇÃO AVANÇADA VIA PERCARBONATO DE SÓDIO EM SOLO CONTAMINADO POR DERIVADOS DE PETRÓLEO

Abstract

The soil contamination by toxic organic compounds derived from petroleum is a serious environmental problem. The soil is a combination of fragments of rocks, minerals, water, air and living beings. The Advanced Oxidation Processes (AOP) had good results with regard to the decontamination of areas polluted by oil products. This research used as the AOP photo-Fenton reagent ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ / UV) by sodium percarbonate for decontamination of a sample of soil contaminated with diesel fuel. This research aimed to study the degradation of organic matter contained in the soil, carrying out 18 different experiments in duplicate, following an experimental design. The degradation of total organic carbon obtained exceeded 60% and 70% of the 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH).

Keywords: Sodium Percarbonate, Fenton, Soil, Diesel.

Introdução

A remediação de sítios e solos poluídos é uma problemática muito importante no que se refere à proteção do meio ambiente. De fato, as atividades industriais presentes e passadas provocaram a aparição de milhares de hectares de áreas poluídas em todo planeta. Sabe-se que os solos desempenham um papel fundamental na transferência dos poluentes. Eles controlam o transporte destes na direção do subsolo e das águas subterrâneas, assim como a transferência para a superfície e em particular na direção dos animais e vegetais, que irão incidir diretamente sobre a saúde humana.

As indústrias de petróleo lidam com problemas de difícil solução concernentes as atividades voltadas para a proteção ambiental em todo mundo, principalmente, as que estão ligadas à água superficial, subterrânea, ar e solo. Isso acontece em virtude de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e armazenamento do petróleo e seus derivados, como: gás natural, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, parafinas, asfalto, alcatrão de hulha, gasolina, querosene, óleo diesel, óleo combustível e óleo lubrificante.

Dentre os poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no petróleo e em seus derivados, merecem destaque os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Esses hidrocarbonetos são biorrefratários, hidrofóbicos e recalcitrantes, sendo conhecidos como tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Devido a sua hidrofobicidade, os HPA tendem a ser adsorvidos fortemente na matéria orgânica do solo por muitos anos, tornando-se reservatórios desses compostos (Ennel *et al.*, 2004; Gao *et al.*, 2006). Para esta problemática, técnicas de remediação são requeridas como: extração de vapores do solo (SVE), bioventilação, extração com solventes, dessorção térmica, torres de aeração, fitorremediação, biorremediação e aterros controlados têm sido usados (Kong *et al.*, 1998; Higarashi, *et al.*, 2000; Simonnot & Croze, 2007). Muitos desses processos apresentam longos períodos de tratamentos e altos custos, tornando muitas vezes o processo inviável.

Como uma nova alternativa, vem se estudando Processos Oxidativos Avançados (POA), com o objetivo de degradar hidrocarbonetos de petróleo presentes no solo. Esses processos vêm se destacando como uma tecnologia para tratamento de contaminantes orgânicos. A grande vantagem desse processo é o fato de ser um tipo de tratamento destrutivo, onde o contaminante é degradado através de reações químicas de oxi-redução (Tiburtius *et al.*, 2004).

O tipo de oxidação que nos propusemos a estudar mais especificamente é a oxidação provocada pelo radical hidroxila pertencente ao peróxido de hidrogênio. Ela consiste na injeção de um reativo (no caso

do nosso trabalho será o reagente percarbonato de sódio) que provoca uma degradação nos poluentes orgânicos gerando como produtos finais CO₂ e H₂O (entre outros produtos, como gases de enxofre e nitrogênio e subprodutos, como moléculas orgânicas ainda não completamente degradadas).

Reagente Fenton (H₂O₂/Fe⁺²)

O Reagente de Fenton é composto de uma solução de peróxido de hidrogênio e um sal de Ferro (Fe²⁺ ou Fe³⁺) em meio ácido, produzindo radicais hidroxila com grande poder oxidante na degradação de contaminantes tóxicos (Ghiselli *et al*, 2002). Reações de Fenton tem sido largamente utilizada na destruição de contaminantes orgânicos incluindo compostos aromáticos policlorinados (Sedlack *et al*, 1991), uma variedade grande de herbicidas (Pignatello, 1992; Arnold *et al*, 1995; Bier *et al*, 1999), e também pesticidas (Higarashi *et al*, 1999; Ghiselli *et al*, 2002) em solução aquosa ou disperso no solo.

Em 1894 H.J.H. Fenton relatou que íons ferrosos, na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico. Quarenta anos mais tarde o mecanismo da decomposição do peróxido catalisada pelo ferro foi postulado por Haber-Weiss, 1934. Esse mecanismo está descrito nas Equações 1 e 2, respectivamente.



Além destas, uma série de outras reações de competição podem ocorrer, como descrevem as Equações 3 - 9 (Walling, 1975).



A taxa de remoção inicial do poluente orgânico pelo reagente Fe³⁺/H₂O₂ é muito mais lenta que para o reagente Fe²⁺/H₂O₂, talvez pela baixa reatividade do íon Fe³⁺ como o peróxido.

O radical hidroxila é gerado por uma cadeia de mecanismos, e reage de maneira rápida e não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos pela abstração de hidrogênio ou adição a ligação insaturada C = C. No ataque às ligações C – H por radicais hidroxila, a ordem de seletividade é carbono terciário > carbono secundário > carbono primário, porém a reatividade pode aumentar com grupos doadores de elétrons (-OH, -OR, amidas), e pode diminuir com a presença de grupos eletronegativos (ácido acético, acetona, halo álcoois). O carbânion gerado pelo ataque do radical hidroxila reage com o O₂ para formar organo-peróxidos (ROO•) que pode se decompor, formando HO₂•, ou um produto oxigenado (Fares *et al*, 2003).

O processo que utiliza os Reagentes de Fenton combinados com radiação UV de fonte artificial como as lâmpadas negras, ou fonte natural como a luz solar, é chamado de reação Foto-Fenton. Esse processo é capaz de aumentar a eficiência na degradação dos compostos orgânicos devido à contínua

regeneração do ferro (II) via foto-redução do ferro (III), conforme demonstra a Equação 10. Os comprimentos de onda mais importantes nas reações Foto-Fenton ficam entre 300 e 400 nm, sendo que as emissões solares começam em 300 nm (Krutzler *et al.*, 1999; Nogueira e Guimarães, 2000; Chen *et al.*, 2001).



Para o sucesso das reações de Fenton devem ser estudados os seguintes parâmetros: concentração de peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e férricos, e o pH do sistema. A concentração de peróxido e de íons de ferro vai variar em função do tipo e concentração do contaminante.

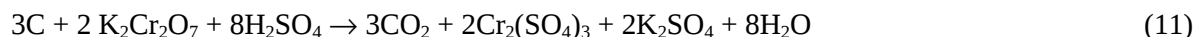
No caso de descontaminação de solo deve-se observar se o mesmo não apresenta naturalmente altos teores de ferro, de modo a ser fonte geradora de ferro para a reação de Fenton. Alguns trabalhos encontrados na literatura relatam o uso do próprio mineral inorgânico presente no solo, principalmente magnetita, hematita e geotita (Kong *et al.*, 1998; Watts *et al.*, 2000).

O percarbonato de sódio, $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, é um sólido branco, cristalino, solúvel em água. É um agente oxidante bastante utilizado em Indústrias de Sabões em Pó para clareamento de roupas, podendo ser utilizado também em tratamentos dentários e clarificação de papéis. Quando solubilizado o mesmo libera peróxido de hidrogênio, que atuará como agente oxidante. Uma das vantagens do uso do percarbonato é que o mesmo atua de forma eficiente em pH alcalino, sua condição natural, não havendo a necessidade da correção do mesmo, como no reagente Fenton.

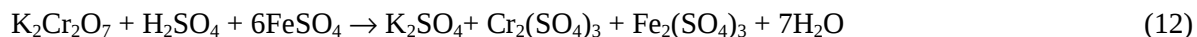
Metodologia

Caracterização do Solo

O solo foi retirado do local onde está sendo construída a Refinaria de Petróleo Abreu e Lima – PE, e foi caracterizado de acordo com a metodologia do EMBRAPA, 1997, com o objetivo de auxiliar o desenvolvimento do tratamento. Foram levantadas inicialmente as características físico-químicas do solo, tais como: pH, condutividade elétrica (dS.m^{-1}), carbono orgânico (gk.g^{-1}), matéria orgânica (gk.g^{-1}), nitrogênio total (gk.g^{-1}), relação C/N, fósforo assimilável (gk.g^{-1}), complexo sortivo formado pelos cátions (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , Al^{+3} , H^+ (cmol.kg^{-1}) e ferro (g.kg^{-1}). A determinação do carbono orgânico total das amostras foi feita utilizando-se o Método Walkey-Black Modificado. Esse método consiste em oxidar o carbono orgânico do solo pelo dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em meio sulfúrico formando gás carbônico, água e outros produtos, conforme mostra a Equação 11.



O excesso de dicromato de potássio remanescente da oxidação do carbono orgânico (Equação 18) é titulado com sulfato ferroso (FeSO_4), segundo a Equação 12.



Após a caracterização do solo, contaminou-se o mesmo com alíquota de 1 kg do solo e 300 mL de óleo diesel.

Determinação dos teores de HPAs durante o processo de tratamento

Posteriormente, foram realizados estudos da degradação da matéria orgânica existente no solo, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) através dos POA.

Para extração dos HPA existentes nas amostras de solo contaminado, utilizou-se um sistema ultrassom, de acordo com a metodologia descrita por Cavalcante *et al.*, 2008.

Após a extração (EPA 3540), utiliza-se para determinação dos HPA o Método EPA 8270 – *Semi volatile organic compounds by gas chromatography / mass spectrometry (CG/MS)*. Essa metodologia foi citada por Souza e Silva (2006). Portanto, pôde-se verificar os teores de HPA existentes no solo antes e depois do tratamento, verificando a eficiência dos POA na degradação dos mesmos.

Planejamento experimental para degradação oxidativa provocada pelo reagente Fenton

Para este estudo, utilizam-se os seguintes reagentes e materiais:

- Percarbonato de sódio, 0,5 g, 1,0 g e 2,5 g – dissolvidos num volume igual 50 mL;
- Solo contaminado com óleo diesel – 5g de solo contaminado por experimento;
- Solução de sulfato ferroso (FeSO_4), utilizando-se $m \text{ Fe}^{+2} = (1/20) m \text{ H}_2\text{O}_2$;

Para esta pesquisa, os parâmetros variáveis foram: quantidade administrada de percarbonato de sódio, inserção de íons ferrosos e o tipo de fonte de radiação UV, sendo utilizados sistemas com luz solar, lâmpada negra (80W) e isento de iluminação.

Foram realizados no total 18 experimentos com duplicatas. Como resposta à eficiência do tratamento, mensurou-se o carbono orgânico total no solo após a descontaminação e avaliou-se a degradação percentual da matéria orgânica, comparando o COT final em relação ao COT inicial.

Em seguida, utilizando-se os melhores experimentos, realizou-se a quantificação dos HPA remanescentes pós- tratamento, comparando os teores iniciais e finais dos mesmos.

Para a nomenclatura dos experimentos, considere os seguintes termos:

LN = lâmpada negra; LS = luz solar; SL = isento de radiação;

$m_1 = 0,5 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3.1,5\text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow 0,935 \text{ g de H}_2\text{O}_2 / \text{g de COT}$

$m_2 = 1,0 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3.1,5\text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow 1,869 \text{ g de H}_2\text{O}_2 / \text{g de COT}$

$m_3 = 2,5 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3.1,5\text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow 4,672 \text{ g de H}_2\text{O}_2 / \text{g de COT}$

$m_{\text{solo}} = 5\text{g}$

Fe1 = isenção de Fe^{+2} (ferro endógeno); Fe2 = 1/20 (m/m) de Fe^{+2} comparado com o H_2O_2 no experimento.

Resultados e Discussão

A caracterização do solo foi realizada no Laboratório de Fertilidade de Solo, do Departamento de Agronomia, da Universidade Federal Rural de Pernambuco UFRPE, e os resultados estão descritos abaixo na Tabela 1.

Tabela 1 – caracterização do solo *in natura*

pH (água 1:2,5)	P (mg dm ⁻³)	Na⁺ (cmol dm ⁻³)	K⁺ (cmol dm ⁻³)	Ca⁺² e Mg⁺² (cmol dm ⁻³)		
4,830	2,000	0,640	0,070	0,800		
Ca⁺² (cmol dm ⁻³)	Al⁺³ (cmol dm ⁻³)	H e Al⁺³ (cmol dm ⁻³)	Condutividade Elétrica (µS cm ⁻¹)		Ferro Total (g kg ⁻¹)	
0,500	2,870	6,310	52,000		15,300	
Carbono Orgânico (g kg ⁻¹)	Matéria Orgânica (g kg ⁻¹)	Nitrogênio (g kg ⁻¹)	Relação Carbono / Nitrogênio	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
1,530	2,637	0,010	153,000	55,120	8,000	36,880

Os resultados indicaram um solo ácido e argiloso (superior a 35% de argila), mas com concentração de argila não tão elevada. A presença de argila na mistura constituinte do solo pode representar uma dificuldade na dessorção do material poluente, necessitando, muitas vezes, de uma quantidade extra de oxidante. Entretanto, devido ao fato da contaminação ser recente, a liberação do material tóxico aderido ao solo é mais fácil comparada com uma contaminação antiga.

Eles indicaram também um valor pouco representativo para o COT no solo natural. Porém, após a contaminação do solo com óleo diesel, o COT apresentou um valor igual a **34,7650 ± 0,044 g kg⁻¹**, o que mostra um aumento expressivo, como já era esperado.

O ferro total foi quantificado a uma porcentagem em massa igual a 1,53%, o que representa 15,3 g kg⁻¹, sugerindo que o mesmo pode catalisar a reação de Fenton. Todavia, segundo Jardim (2009) é de se esperar que o sistema contendo ferro endógeno não apresente bons resultados devido à dificuldade de remoção do mesmo no solo para catalisar a reação de Fenton em fase aquosa, justificando assim a adição de sulfato ferroso.

Utilizando-se alíquotas de 5 g por experimento de solo contaminado **34,7650 ± 0,044 g kg⁻¹**, realizou-se a descontaminação do mesmo segundo metodologia descrita. Ao final desta etapa da pesquisa, obtiveram-se os seguintes resultados da degradação do COT, sumarizados nas tabelas 02, 03 e 04.

Tabela 02 – $m_1 = 0,5 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow 0,935 \text{ g de H}_2\text{O}_2 / \text{g de COT}$

Experimento	Red(%)	Red(%)	Redução (média)
1 LN/m ₁ /Fe1	41,3895	42,9319	42,1600 ± 1,0916
2 LN/m ₁ /Fe2	51,1571	51,9283	51,5430 ± 0,5453
3 LS/m ₁ /Fe1	40,8744	40,6173	40,7460 ± 0,1818
4 LS/m ₁ /Fe2	51,1571	51,9283	51,5430 ± 0,5453
5 SL/m ₁ /Fe1	37,7906	36,5042	37,1470 ± 0,9089
6 SL/m ₁ /Fe2	46,5309	44,9875	45,7590 ± 1,0906

Tabela 03 – $m_2 = 1,0$ g de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow 1,869$ g de H_2O_2 / g de COT

Experimento	Red(%)	Red(%)	Redução (média)
7 LN/ m_2 /Fe1	46,0167	47,0440	46,5300 $\pm$ 0,7271
8 LN/ m_2 /Fe2	58,0989	59,1262	58,6120 $\pm$ 0,7271
9 LS/ m_2 /Fe1	48,0723	49,1016	48,5860 $\pm$ 0,7271
10 LS/ m_2 /Fe2	59,8974	60,1545	60,0260 $\pm$ 0,1818
11 SL/ m_2 /Fe1	42,9319	42,1607	42,5450 $\pm$ 0,5453
12 SL/ m_2 /Fe2	51,1571	51,9283	51,5430 $\pm$ 0,5453

Tabela 04 – $m_3 = 2,5$ g de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow 4,672$ g de H_2O_2 / g de COT

Experimento	Red(%)	Red(%)	Redução (média)
13 LN/ m_3 /Fe1	45,7740	50,2629	48,0185 $\pm$ 3,1741
14 LN/ m_3 /Fe2	60,8567	57,2656	59,0612 $\pm$ 2,5393
15 LS/ m_3 /Fe1	48,4674	52,7767	50,6220 $\pm$ 3,0472
16 LS/ m_3 /Fe2	61,9341	64,4479	63,1910 $\pm$ 1,7775
17 SL/ m_3 /Fe1	42,0033	44,3376	43,1705 $\pm$ 1,6506
18 SL/ m_3 /Fe2	50,2629	54,2132	52,2380 $\pm$ 2,7932

Verificou-se que todas as variáveis foram representativas nos resultados. Como se pôde perceber, a inserção dos íons ferrosos é fundamental para catalisar a reação de formação dos radicais hidroxilas. Estes, por sua vez, são os oxidantes não seletivos capazes de degradar a matéria orgânica contida no solo. Em todos os experimentos contendo tais íons, observou-se um resultado melhor comparado com o mesmo experimento sem o catalisador (Fe^{+2}). O uso da radiação solar ou LN também favoreceu o processo Fenton, uma vez que a radiação UV regenera o Fe^{+3} em Fe^{+2} , fazendo com que o mesmo retorne ao processo. Em relação ao uso em excesso de oxidante, verificou-se que não necessariamente melhora a eficiência do processo. Pelo contrário, peróxido em demasia provoca uma reação de auto-consumo de radicais hidroxilas, prejudicando a eficiência oxidativa. O que se pode concluir é que mesmo usando a massa de percarbonato m_3 , não há grandes evoluções na redução do COT comparando com uso de m_2 .

Degradação dos HPA

A concentração inicial dos 16 HPA prioritários presentes no solo contaminado foi igual a 101,54 mg.kg^{-1} . Submetido ao processo foto-Fenton via percarbonato de sódio, a concentração residual encerrou em 29,87 mg.kg^{-1} . Houve uma redução superior a 70% na concentração de tais compostos.

Conclusões

De acordo com os resultados apresentados, verifica-se que as três variáveis estudadas foram incisivas na eficiência do processo oxidativo. Como etapa futura, será realizado um tratamento de dados estatísticos visando o ponto ótimo de operação de trabalho. Será realizado também um estudo sobre os efeitos isolados de cada uma das variáveis. Em relação à degradação dos HPA, verificou-se que o somatório do 16HPA prioritários foi próximo a 20,5 mg.kg^{-1} de solo como preconiza a Norma Holandesa, portanto, pode-se concluir que o processo foto-Fenton utilizado foi eficiente para degradação dos mesmos.

Agradecimentos

Clean Environment do Brasil pelo envio do percarbonato de sódio.

Referências Bibliográficas

- BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, M. ; ÁLVAREZ, P. “Tratamiento de águas mediante oxidación avanzada (II): Procesos con peróxido de hidrógeno”. *Ingeniería Química.*, v. 332, p. 165-169, 1997.
- CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M.; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO R. F. Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. *Química Nova*, v. 31(6), p. 1371-1377, 2008.
- GHISELLI, G. “Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados”. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas, 2002.
- HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. “A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente”. *Química Nova.*, v. 79 p. 16, 2000.
- JARDIM, W. F.; “Remediação de áreas contaminadas usando o reagente Fenton Modificado”. V EPOA, 2009.
- KONG, S. H.; WATTS, J. R. ; CHOI, J. H. “Treatment of Petroleum Contaminated Soils using iron mineral Catalysed Hydrogen Peroxide”. *Chemosphere.*, v. 37(8), p. 1473-1482, 1998.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. “Photochemical processes for water treatment”. *Chemical Reviews.*, v. 93(2), p. 671-698, 1993.
- MARTYANOV, I. N.; SAVINOV, E. N. ; PARMON, V. N. “A comparative study of efficiency of photooxidation of organic contaminants in water solutions in various photochemical and photocatalytic systems. 1. Phenol photooxidation promoted by hydrogen peroxide in a flow reactor”. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry.*, v. 107(1-3), p. 227-231, 1997.
- SIMONNOT M.O.; CROZE, V. Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués . *Techniques de l'Ingénieur*, Dossier J3981, 2007.
- SOUZA E SILVA, P. T. Estudo dos Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento dos Solos Contaminados por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Tese de Doutorado, UFPE, Recife, 2007.
- TACHIEV. “Hydrogen peroxide oxidation of phenol catalyzed by iron ions”. *Chemical oxidation Symposium.*, 1998.
- TE-FU, L. H.; JAMES R. B. “Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution”. *Water Research*, v. 32(2), p. 489-497, 1998.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. ; Leal, E. S. “Contamination of waters by BTXs and processes used in the remediation of contaminated sites”. *Química Nova.*, v. 27(3), p. 441-446, 2004.
- WANG, Y.; FENGKAI, L.; ZHULU, L.; ZHENG, X. ; YUBIN, T. “Photolysis of anthracene and chrysene in aquatic system”. *Chemosphere.*, v. 38(6), p. 1273-1278, 1999.