

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: ESTUDO DA INFLUENCIA DE ALGUNS PARAMETROS NO TRATAMENTO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO CRU.

Vanessa Monteiro Ribeiro

Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFF

Ronaldo Luiz C. dos Santos

Orientador, Eng^o. Químico, M. Sc.

Valéria Souza Millioli

Co-orientadora, Eng^o. Química, M. Sc.

RESUMO

Esse trabalho teve como objetivo avaliar a influência de alguns parâmetros na remediação da contaminação de um solo, causada por derramamento de petróleo. Um planejamento experimental fatorial $2^{(4-1)}$ foi utilizado para avaliar a eficiência de três sistemas oxidativos, quais sejam: H_2O_2/UV ; $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$; H_2O_2/Fe^{2+} . As variáveis escolhidas foram a ação da luz ultravioleta ($I=310nm$), o pH do

solo, a concentração de H_2O_2 e o emprego de um catalisador iônico (Fe^{2+}). Os resultados analíticos mostraram que foi possível obter uma remoção de óleos e graxas (O&G) em torno de 47,2%, usando luz ultravioleta, bem como o catalisador iônico (Fe^{2+}), associado à adição de H_2O_2 na concentração (136g/kg de solo), porém, sem corrigir o pH natural do solo.

1. INTRODUÇÃO

Os processos químicos praticados nas refinarias, unidades petroquímicas, indústrias têxteis, nas indústrias de papel, farmacêuticas, nas de cosméticos e nos curtumes podem vir a contaminar o meio ambiente por acidentes. Nesses casos, faz-se necessário o emprego de métodos que permitam, mais rapidamente descontaminar o solo e os corpos aquáticos. Vários processos físicos, químicos e biológicos tem sido propostos para essa descontaminação. Os processos biológicos são, em geral, empregados em razão do baixo custo operacional, não obstante, apresentarem como desvantagem um tempo considerado longo para remediação. Por outro lado, métodos físicos e/ou químicos tem sido empregados para a remediação mais

rápida da contaminação de efluentes aquosos com sucesso. De uma maneira geral, os métodos químicos quando empregados na descontaminação de compostos orgânicos em solos tem mostrado resultados satisfatórios, embora a um custo mais elevado do que aquele associado aos processos biológicos. A razão de seu uso deve-se ao fato de mais rapidamente oxidar compostos recalcitrantes, transformando-os em compostos mais fáceis de serem biodegradados ou mineralizados (Dutta, *et al.* 2001).

Os métodos químicos chamados de Processos Oxidativos Avançados (POAS) são uma alternativa para o tratamento de locais contaminados com compostos recalcitrantes, devido ao fato de gerarem, no meio reacional, um agente oxidante capaz de degradar os contaminantes, num curto intervalo de tempo. Dentre os POAS os sistemas reacionais mais utilizados são citados: O₃/UV; O₃/ H₂O₂/UV; Catalisador/UV; O₃/H₂O₂; O₃/OH⁻; H₂O₂/UV; Catalisador/H₂O₂/UV; TiO₂/UV; H₂O₂/Fe²⁺ (Millioli, 2001).

2. OBJETIVO:

Identificar a influência das variáveis luz UV ($\lambda = 310\text{nm}$), pH do solo, catalisador iônico (Fe²⁺) e concentração de H₂O₂ em três sistemas oxidativos diferentes, buscando reduzir o nível de remoção de O&G de um solo contaminado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS:

3.1- Caracterização do solo

O solo contaminado foi coletado na região de Guararema (SP), onde ocorreu um vazamento acidental de um duto em dezembro de 1998. Uma caracterização do solo foi feita pela UFRRJ, CETEM e CENPES, conforme mostra a Tabela 1, quantificando entre outros, parâmetros o teor de hidrocarbonetos totais do petróleo.

TABELA 1: CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Parâmetro	Teor(Solo)
C orgânico	46g/kg
N	1,0g/kg
P	0,001g/kg
pH	5,1
Matéria Orgânica	8,54%
Capacidade Campo C/C	38,50%
TPH's	26kg/t

3.2- Ensaios de oxidação dos contaminantes do solo

Os experimentos foram conduzidos em reatores do tipo Ketler, com capacidade de 2L, sob agitação constante, à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Cada ensaio utilizou 300g de solo, formando uma polpa mediante adição de 405mL de água destilada.

Os experimentos foram realizados em duplicata com duração de 4 horas, visto que em estudos anteriores observou-se ter sido suficiente para alcançar o equilíbrio das reações. (Ribeiro *et al.*,2003).

O processo tinha início com a adição por gotejamento do H_2O_2 , num período de 1h, após terem sido introduzidos os demais reagentes e/ou providas as condições experimentais planejadas.

Adição de Fe^{2+}

O cátion Fe^{2+} , utilizado como catalisador, foi adicionado em alguns dos testes ao sistema (solo-água), na forma do sal $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sendo mantido sob agitação, por 1 hora, para fins de solubilização e homogeneização de concentração.

Controle do pH do solo

O controle de pH do solo foi feito mediante a adição de uma quantidade pré-fixada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, em relação a 300g de solo, antes do início de cada experimento. A quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi determinada através de uma curva de calibração de pH para este solo(Trindade, 2002).

Ação da luz UV

Em alguns dos testes utilizou-se uma lâmpada UV ($\lambda = 310$ nm, 15 watts). Os experimentos foram realizados em uma caixa preta com dimensões (40x37x50 cm) que apresentava dois orifícios na parte superior, um para adição de H_2O_2 , através de uma bureta, enquanto o outro era para a introdução da haste do agitador, conforme mostra a Figura 1.

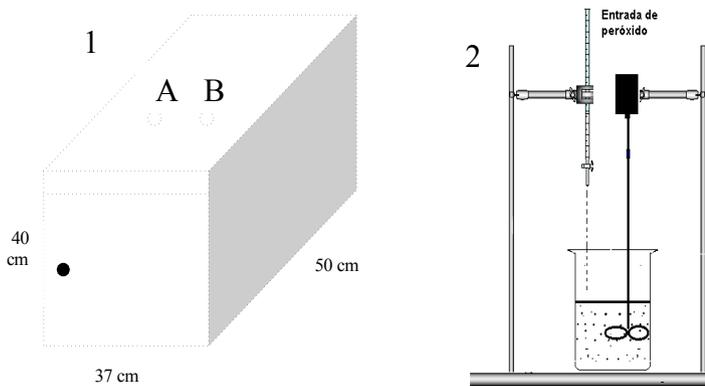


Figura 1: (1) Caixa POA (localização da lâmpada UV- parte esquerda superior da caixa, A- entrada para haste do agitador; B- entrada de H_2O_2); (2) Sistema reacional montado no interior da caixa POA.

3.3 – Planejamento experimental: variáveis analisadas

O efeito das variáveis no processo de oxidação química foi avaliado, empregando um planejamento experimental, segundo a metodologia proposta por Montgomery (1991). A eficiência de degradação total foi quantificada pelo teor de O&G, antes e após o tratamento, assumindo um planejamento fatorial $2^{(4-1)}$, com dois níveis para as variáveis, conforme mostra a Tabela 2, perfazendo um total de 16 experimentos.

TABELA 2: VARIÁVEIS ANALISADAS E SEUS NÍVEIS

(n°) VARIÁVEIS	NÍVEIS	
	Inferior (-1)	Superior (+1)
(1) H ₂ O ₂	136g/kg de solo	340g/kg de solo
(2) Fe ²⁺	-	68g/kg de solo
(3) pH	Sem ajuste	7,0
(4) UV	-	310nm

A análise da influência das variáveis buscou identificar, nas faixas investigadas as melhores condições para a oxidação dos compostos orgânicos.

3.4- Metodologia analítica:

Determinação da concentração de H₂O₂ e pH

A concentração de H₂O₂ na solução-estoque foi realizada por método titulométrico, utilizando uma solução de permanganato de potássio padronizada com oxalato de sódio (Morita & Assumpção, 1981). O pH do solo foi determinado de acordo com a metodologia da EMBRAPA (1997).

Determinação de óleos e graxas (O&G)

A quantificação de hidrocarbonetos minerais constituintes do petróleo foi feita por gravimetria, empregando um método inicial de extração desses compostos do solo com ultrassom (Rizzo & Raimundo, 2003). Em seguida, o solo passa por uma etapa de extração ou solubilização dos compostos orgânicos usando um solvente (n-hexano).

As amostras devem ser secadas em estufa a 60°, até peso constante, antes da determinação de óleos e graxas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

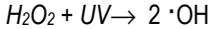
A partir da realização das análises químicas de O&G foi possível proceder a avaliação dos resultados experimentais. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos em função das condições ensaiadas.

TABELA 3: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

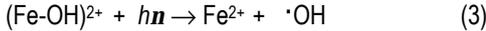
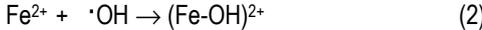
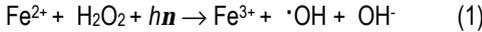
	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	pH	UV	O&G
Experimentos					
1	+1	+1	+1	+1	30,9±0,1
2	+1	+1	-1	-1	22,2±8,3
3	+1	-1	+1	-1	0,0±0,0
4	+1	-1	-1	+1	25,1±4,0
5	-1	+1	+1	-1	0,0±0,0
6	-1	+1	-1	+1	47,2±7,1
7	-1	-1	+1	+1	23,0±9,2
8	-1	-1	-1	-1	0,0±0,0

Observando a Tabela 3 vemos que uma associação das quatro variáveis, no nível mais alto, não traz benefícios maiores ao processo. Os maiores percentuais de oxidação estiveram sempre associados à ação de luz ultravioleta. Nos casos em que a luz UV não foi empregada, o percentual de remoção foi nulo ou atingiu o máximo em torno de 20%. Observa-se que o melhor resultado de oxidação de O&G (47,2%) foi obtido quando o sistema reacional usou a ação da luz ultravioleta, bem como utilizou a adição do catalisador iônico, sem, no entanto, corrigir o pH natural do solo, tampouco usou o nível mais alto da concentração de H₂O₂ (340 g/kg). Outros autores tais como Rathi *et al.*(2003) observaram esse mesmo efeito positivo da luz UV quando associado a presença de Fe²⁺ o que atribuíram à ação, eminentemente, fotocatalítica devido a produção de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Segundo os autores as principais reações que ocorrem durante o processo seriam as seguintes:

Sem adição de sulfato ferroso ao meio:



Sulfato ferroso adicionado ao meio:



No caso dos ensaios em foco, poder-se-ia dizer que essa associação entre os parâmetros luz UV e catalisador iônico (Fe^{2+}) apresentou-se positiva. Uma análise da influência das variáveis a partir da elaboração do gráfico Pareto, conforme a Figura 2, a seguir, mostra uma previsão interessante do comportamento do sistema para diferentes condições dos experimentos usados.

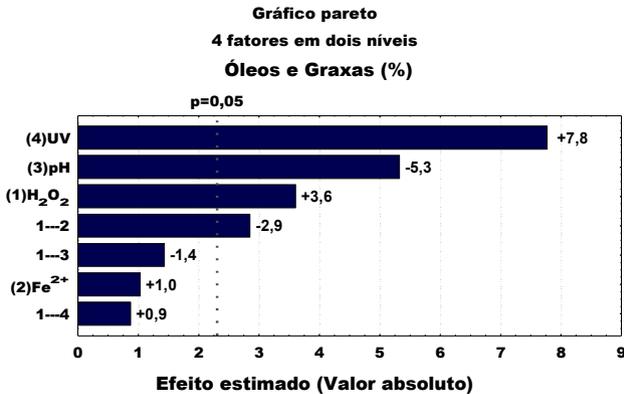


Figura 2: Gráfico Pareto das variáveis analisadas.

No gráfico acima, estão indicados os efeitos das variáveis, segundo uma análise estatística dos resultados, em acordo com o teste "t" de student, com um mínimo de 95% de confiança, obteve-se uma correlação(r) de 0,93 para os dados experimentais. Do gráfico, conclui-se que os sinais positivos e negativos indicam que as variáveis devem ser usadas no seu nível superior ou inferior, respectivamente, para se obter melhor resposta do sistema. As variáveis mais significativas, segundo o gráfico Pareto, foram: UV (+) ; pH (-) e H₂O₂ (+). Dentre as interações do sistema, somente aquela que emprega

H₂O₂ e o catalisador (Fe²⁺) trouxe efeito estatisticamente significativo. A adição do Ferro ao meio não foi significativa ao sistema, provavelmente porque a concentração adicionada não foi suficiente para catalisar a reação.

A manutenção do pH natural do solo (sem ajuste inicial), mostrou uma resposta positiva ao sistema, quando associado aos demais parâmetros. Segundo Rathi, *et al.* (2003), a taxa de degradação torna-se mais rápida em pH ácido do que em pH neutro ou sistema alcalino. Em pH ácido baixo, o radical ([•]OH) é o oxidante reativo predominante porém, em pH alcalino baixo, tem-se a presença do radical hidroperoxila (HO₂[•]), que diminui a eficiência de oxidação.

Concentração de H₂O₂ e pH e UV

Os parâmetros H₂O₂, pH e UV, foram os mais significativos, segundo o gráfico Pareto. Na Figura 3, observa-se as interações desses 3 parâmetros.

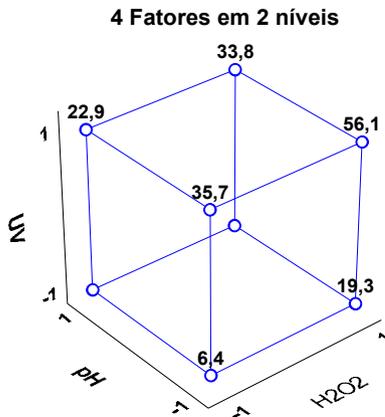


Figura 3: Interação das variáveis pH---UV---H₂O₂.

Segundo a Figura 3, a concentração de H₂O₂ e a Luz UV devem ser usadas nos níveis mais altos e o pH no nível mais baixo, para uma melhor resposta do sistema. No que diz respeito ao H₂O₂, segundo a literatura, altas concentrações de H₂O₂ quando combinadas a outros parâmetros, resultam em maiores níveis de degradação do óleo. Watts e Stanton (1999)

verificaram que altas concentrações de H_2O_2 , foram suficientes para promover a maior dessorção e oxidação de hexadecano em areia (sílica). Kong, *et al.* (2000) estudaram um solo arenoso contaminado com diesel e querosene, observando que quanto maior foi a concentração de H_2O_2 maior foi a degradação dos contaminantes.

5. CONCLUSÕES:

- Através dos resultados pode-se observar que as variáveis estatisticamente significativas para o processo de oxidação foram: UV (+); pH (-); H_2O_2 (+).
- A análise do gráfico Pareto mostra que dentre as variáveis selecionadas aquela que apresentou um efeito mais significativo foi a ação da luz ultravioleta, seguida pelo efeito da adição de H_2O_2 e a manutenção do pH do solo.
- A ação da luz UV foi sempre positiva, independente dos níveis de associação com as demais variáveis, permitindo que fossem atribuídos percentuais de remoções de O&G entre 22% e 48%.
- Em termos absolutos, espera-se que os sistemas oxidativos sejam mais fortemente dependentes da ação da luz ultra violeta e da manutenção do pH do solo, para a obtenção de uma remoção de O&G em torno de 25%.

6. BIBLIOGRAFIA:

- DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTCHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. CHEMICAL OXIDATION OF METILENE BLUE USING A FENTON-LIKE REACTION. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS B84 PP. 57– 71. 2001.
- EMBRAPA. Manual de Métodos de análise de solo. 2ª edição, Rio de Janeiro. 1997.
- KONG, S.; WATTS, R.J.; CHOI, J. TREATMENT OF PETROLEUM-CONTAMINATED SOILS USING IRON MINERAL CATALYZED HYDROGEN PEROXIDE. CHEMOSPHERE. VOL. 37. N° 8 PP. 1473– 1482. 1998.
- MILLIOLI, V. S. Tratamento de solo arenoso contaminado por óleo cru por meio de oxidação química. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2001. 180p. Dissertação.(Mestrado em ciências).
- MONTGOMERY, D.C. Design and analysis of experiments. Third edition, John Wiley & Sons. New York. 1991.
- MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V. MANUAL DE SOLUÇÕES, REAGENTES & SOLVENTES. 2ª ED. EDGARD BLUCHER LTDA. 630P. 1981.
- RATHI, A.; RAJOR, H. K.; SHARMZA, R. K. . PHOTO DEGRADATION OF DIRECT YELLOW-12 USING UV/ H₂O₂/Fe²⁺ . JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. B1 02, PP. 231-241. 2003.
- RIBEIRO, V. M.; MILLIOLI, V. S.; SANTOS, R. L. DOS. REAGENTE DE FENTON: DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE H₂O₂ PARA DESCONTAMINAÇÃO DE SOLO IMPACTADO COM ÓLEO CRU.3º CONGRESSO NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (CONIC) VOL. . N° 4 PP. 879, 2003.
- RIZZO,A.C.L; RAIMUNDO,R. DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS, EM SOLO, POR GRAVIMETRIA EMPREGANDO MÉTODO DE EXTRAÇÃO COM ULTRASSOM. IT2003-001-00 – INSTRUÇÃO DE TRABALHO ELABORADA PARA O CETEM. 2003.
- WATTS, R.J.; STANTON, P.C. MINERALIZATION OF SORBED AND NAPL-FASE HEXADECANE BY CATALYZED HYDROGEN PEROXIDE. WATER RESEARCH. VOL. 33. N.° 6 PP. 1405–1414. 1999.
- TRINDADE, P. V. O. AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS DE BIOAUMENTAÇÃO E BIOESTIMULAÇÃO O PROCESSO DE BIORREMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO POR HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO . TESE M. Sc (EQ/UFRJ), RIO DE JANEIRO, BRASIL, 127PP. 2002.