

OXIDAÇÃO QUÍMICA: VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO REAGENTE DE FENTON 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 as condições de degradação de óleo cru aderido ao solo após um derrame ocorrido em Guararema (SP) em 1998. Para este fim, foi estudado o emprego do reagente de Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$) para oxidar o óleo cru adsorvido na matriz do solo, onde foram analisadas diferentes concentrações de H_2O_2 (4M, 6M, 8M e 10M) numa relação 5:1 de $H_2O_2:Fe^{2+}$ (relação p/p). Os ensaios foram conduzidos em dois kitsatos fechados e acoplados entre si para quantificar o CO_2 baseado no método respirométrico de Bartha. Ao kitasato n^o 1 foram adicionados 10g

de solo contaminado, com quantidades necessárias de H_2O_2 , Fe^{2+} e H_2O , totalizando um volume final de 100mL de solução (10% p/v.). Ao kitasato n^o 2 foram adicionados 40mL de KOH 0,2N, no qual foi quantificado o CO_2 gerado. O tempo de reação estudado foi de 4h com e sem ajuste do pH em 7,0 na suspensão (solo + água + $FeSO_4$). Além da geração de CO_2 , os ensaios foram também quantificados pelas análises de matéria orgânica e óleos e graxas. Verificou-se que a maior degradação do contaminante ocorreu em 10M de H_2O_2 nos ensaios onde não houve ajuste inicial de pH.

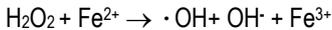
1. INTRODUÇÃO

A contaminação por petróleo e seus derivados tem-se tornado uma das grandes preocupações ambientais, uma vez que este tipo de contaminação interfere no ecossistema da área afetada, poluindo solo, ar, fauna, vegetação, águas superficiais e subterrâneas.

Em solos, a descontaminação pode ser feita no local (“in situ”) ou fora (“ex-situ”). Os tratamentos utilizados podem ser térmicos, químicos ou biológicos. Dentre os tratamentos químicos, os Processos Oxidativos Avançados (POAS) surgem como uma alternativa promissora pois envolvem um forte oxidante capaz de destruir ou hidrolizar os contaminantes num curto período de tempo. Os POAS mais utilizados são:

- | | |
|---|---|
| ⇒ O ₃ /UV | ⇒ H ₂ O ₂ /UV |
| ⇒ O ₃ /H ₂ O ₂ /UV | ⇒ Catalisador/H ₂ O ₂ /UV |
| ⇒ Catalisador/UV | ⇒ TiO ₂ /UV |
| ⇒ O ₃ /H ₂ O ₂ | ⇒ H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Reagente de Fenton) |
| ⇒ O ₃ /OH ⁻ | |

O reagente de Fenton destaca-se frente aos outros processos, pois é capaz de gerar o radical HO· mesmo na ausência de luz, e isto é uma vantagem em relação aos outros processos oxidativos que utilizam luz ultravioleta para catalisar a reação. A reação a seguir mostra a obtenção do radical HO· através do reagente de Fenton:



Devido aos contaminantes estarem disseminados na matriz do solo torna-se necessária a utilização de condições mais drásticas do processo oxidativo, através do aumento da concentração de H₂O₂, para que haja maior dessorção e oxidação do contaminante.

2. OBJETIVO:

Este trabalho teve como objetivo avaliar as melhores condições para o tratamento do solo contaminado com óleo cru através da utilização do reagente de Fenton.

3. MATERIAIS E MÉTODOS:

3.1- Caracterização do solo

O solo analisado é proveniente da região de Guararema (SP), onde ocorreu um vazamento de um óleoduto em dezembro de 1998. A caracterização do solo foi feita pela UFRRJ, CETEM e CENPES, conforme mostra a Tabela 1.

TABELA 1: CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Parâmetro	Teor(Solo)
C orgânico	46g/kg
N	1,0g/kg
P	0,001g/kg
TPH	26,2mg/g
Matéria Orgânica	8,54%
Capacidade Campo C/C	38,50%
pH	5,1

3.2- Testes com Reagente de Fenton

Os ensaios foram conduzidos sob agitação constante em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). As concentrações de H_2O_2 investigadas nestes experimentos foram 4M, 6M, 8M e 10M, sendo que em todos os ensaios usou-se a relação 5:1 de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ estabelecida como ótima em trabalho anterior (Ribeiro *et al* 2003). Todos os experimentos foram iniciados após a pesagem do solo contaminado e sua transferência para o kitasato, adição de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e H_2O para completar o volume (descontando o volume de H_2O_2 que iria ser acrescentado à solução). O pH, quando necessário, foi ajustado para 7,0 com NaOH (1N) na suspensão (solo+ água+ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Por último, adicionava-se o H_2O_2 e a partir de então, dava-se início a reação de oxidação e o tempo(4h) começava a ser contado. Para fins de cálculo, a densidade do peróxido a 30% (p/p), a 20°C foi de 1,1g/ml.

3.3- Metodologias analíticas:

3.3.1- Determinação da concentração de H_2O_2

A concentração de H_2O_2 na solução-estoque e na solução após o tratamento com Fenton foi determinada por método titrimétrico, utilizando uma solução

de permanganato de potássio padronizada com oxalato de sódio (Morita & Assumpção, 1981).

3.3.2- Matéria Orgânica (MO) e quantificação de pH

O teor de matéria orgânica no solo após o tratamento com reagente de Fenton e o pH foram determinados pelo método de Jaramillo (1996). As amostras foram secas em estufa a 60°, até peso constante, antes da determinação de matéria orgânica.

3.3.3 - Quantificação do CO₂ pelo método respirométrico de Bartha

Os ensaios basearam-se no método de Bartha (CETESB-L6350,1990), adaptado para oxidação química. Neste método foram utilizados dois kitsatos interligados entre si. O kitasato n°1 possuía uma rolha de borracha para vedar o sistema e dois orifícios para entrada de tubos, sendo que um tubo era para entrada de ar do sistema e o outro para entrada de H₂O₂ que estava acoplado a uma bureta. Ainda, neste kitasato n°1 foram adicionados 10g de solo contaminado e quantidades controladas de H₂O₂, Fe²⁺ e H₂O, totalizando um volume final de 100mL de solução (10%p/v). Ao kitasato n°2 foram adicionados 40mL de KOH 0,2N, sendo este também fechado com rolha de borracha, conforme o esquema mostrado na Figura 1.

Os experimentos foram realizados, em duplicata, juntamente com um controle que continha as mesmas quantidades de solo (sem contaminante), Fe²⁺ e água e adição de H₂O₂. Dessa forma, com a diferença entre o CO₂ gerado do solo contaminado e do controle, estimava-se a produção de CO₂ após a reação de Fenton. Para cada respirômetro a produção de CO₂ foi calculada pela seguinte equação:

$$\mu\text{mol CO}_2 = (A-B) \times 50 \times f_{\text{HCl}}$$

A = Volume de HCl 0,1N gasto para titular o branco, em mL

B = Volume de HCl 0,1N gasto para titular o experimento, em mL

50 = Fator para transformar equivalente em μmol de CO₂

f_{HCl} = Fator do HCl 0,1N.

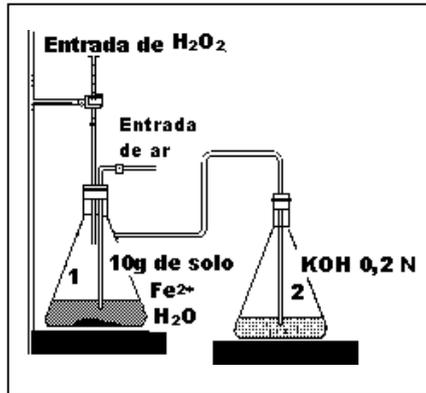


Figura 1: Esquema para quantificação de CO₂ utilizando o método respirométrico de Bartha adaptado para oxidação química.

3.3.4- Determinação de óleos e graxas (O&G)

As amostras foram secas em estufa a 60°C, até peso constante, antes da determinação de óleos e graxas.

A quantificação de hidrocarbonetos minerais constituintes do petróleo foi feita por gravimetria empregando método de extração com ultrassom (Rizzo & Raimundo, 2003). Este método baseia-se na solubilidade destes hidrocarbonetos (contaminantes do solo) utilizando-se um solvente orgânico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os ensaios foram realizados com e sem ajuste de pH, sendo verificada a geração de CO₂, o pH, o consumo de H₂O₂, matéria orgânica (MO) e o teor de óleos e graxas (O&G) ao final das 4h de reação.

5.1- Ensaios realizados sem ajuste inicial de pH

Através da determinação de MO e O&G foi possível verificar a quantidade de hidrocarbonetos de petróleo degradados, observando a quantidade presente no solo sem tratamento e comparando com o teor presente após a reação de Fenton.

A Figura 2 mostra os resultados da geração de CO₂, O&G e MO. Tanto os resultados de MO como os de O&G mostram que o percentual de degradação do óleo aumentou com a concentração de H₂O₂, indicando a necessidade de se empregar altas concentrações de H₂O₂ para se obter maior degradação do óleo. Watts & Stanton (1999) verificaram que altas concentrações de H₂O₂ (na ordem de 10M), foram suficientes para promoverem 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 a concentração de H₂O₂ maior a degradação dos contaminantes.

A quantificação da evolução de CO₂ evidenciou um ponto ótimo da concentração de H₂O₂ em 8M. Essa diferença em relação a MO e O&G pode ser atribuída a erros experimentais nos ensaios em 10M de H₂O₂. Nesta concentração (10M) foi verificado uma reação extremamente exotérmica, havendo escape de gás, somente identificado ao final da reação.

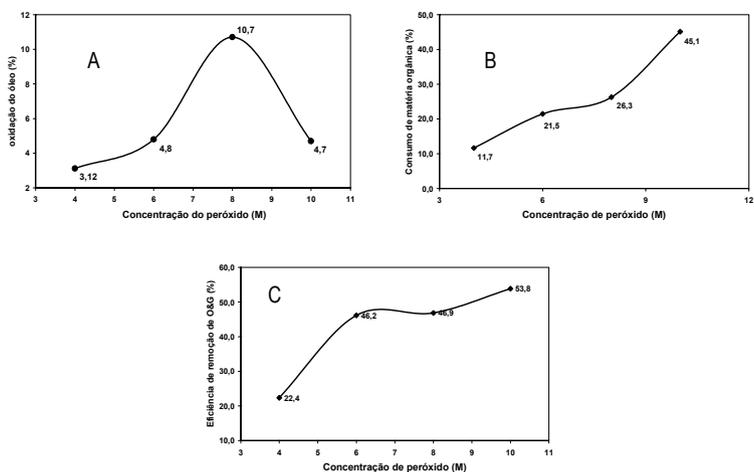


Figura 2: Ensaio sem ajuste de pH em diferentes concentrações de H₂O₂. (A): Oxidação do óleo do solo determinada pela geração de CO₂; (B): Consumo de matéria orgânica; (C): Remoção de O&G.

5.2- Ensaios realizados com ajuste de pH

A Figura 3 mostra os resultados da oxidação do óleo no solo nos experimentos onde houve ajuste inicial do pH em 7,0. Em todos os experimentos foi observada uma concentração ótima de H_2O_2 , que corresponde a 6M. Dutta *et al.* (2001) relataram que em altas concentrações de H_2O_2 pode haver a formação do radical $HO_2\cdot$ (radical hidropoxila), cuja reatividade é bem menor que a do radical hidroxila ($HO\cdot$), diminuindo a capacidade de oxidação dos contaminantes. Dessa forma, o decréscimo do percentual de degradação nas concentrações 8M e 10M ocorreu, provavelmente, porque o valor inicial de pH (7,0) favoreceu a formação deste e de outros intermediários que diminuíram a degradação do óleo.

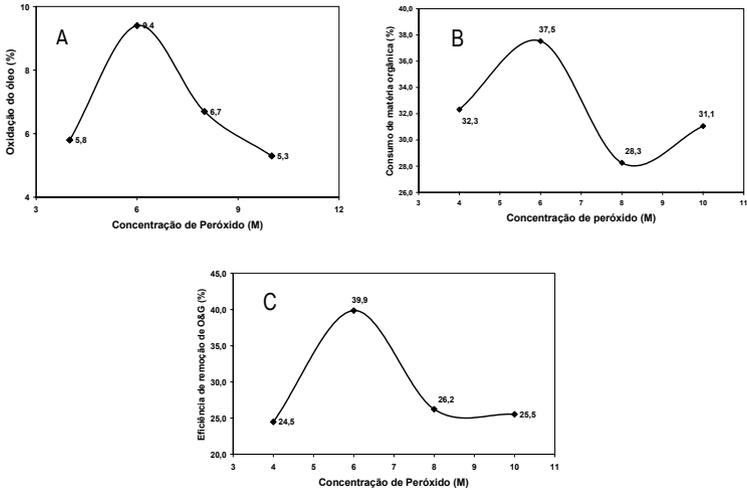


Figura 3. Ensaios com ajuste de pH em 7,0 em diferentes concentrações de H_2O_2 . (A): Oxidação do óleo do solo quantificado pela geração de CO_2 ; (B): Consumo de matéria orgânica; (C): Remoção de O&G.

Foram também verificados o pH e o consumo de H_2O_2 ao final dos experimentos, sendo que a Tabela 2 mostra os resultados.

Tabela 2: Resultados do pH e do consumo de H_2O_2 após a reação de Fenton.

[H_2O_2] _i (g/L)	Sem ajuste de pH		Ajuste de pH = 7,0	
	pH Final	[H_2O_2] _f (g/L)	pH Final	[H_2O_2] _f (g/L)
136 (4M)	2,2	1,5	2,8	0,3
204 (6M)	2,4	1,67	2,4	0,23
272 (8M)	1,9	0,45	2,3	0,15
340 (10M)	2,2	1,3	2,1	0,46

Nos ensaios com ajuste de pH inicial em 7,0 foi observado um decréscimo do valor de pH ao final da reação de Fenton. Ribeiro *et al.*(2003) observaram que o pH caía bruscamente logo no início do gotejamento de H_2O_2 , sendo isto também observado por outros autores (Millioli, 2001; Chamarro *et al.*,2001). A diminuição do pH pode ser atribuída à formação de intermediários mais ácidos no meio reacional (Walling, 1998). Nos ensaios sem ajuste de pH na solução verificou-se que não houve variação do valor do mesmo ao final da reação.

A determinação da concentração final de H_2O_2 foi necessária para verificar a eficiência da reação de Fenton no tempo estipulado para estes ensaios (4h). Segundo Walling (1975), inicialmente todo ferro está presente na forma de Fe^{2+} reagindo com o H_2O_2 para formar o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e esta reação prossegue até que todo o H_2O_2 seja consumido. Desta forma, observa-se, pela Tabela 2, que praticamente todo H_2O_2 foi consumido, em torno de 99%, indicando que a reação de Fenton foi eficaz na relação proposta de 5:1(H_2O_2 : Fe^{2+}) para reagir com o Fe^{2+} e formar o radical $\bullet\text{OH}$, neste curto período de tempo(4h) .

6. CONCLUSÕES

- Nos testes realizados sem ajuste de pH ao meio, observou-se que a concentração ótima de H_2O_2 para a reação de Fenton encontra-se em 10M, indicando a necessidade de se empregar altas concentrações do mesmo para se obter maior degradação do óleo.
- Nos experimentos conduzidos com ajuste inicial do pH em 7,0, na solução, houve um ponto ótimo de degradação que foi observado na concentração 6M de H_2O_2 .
- Comparando-se os resultados com e sem ajuste de pH ao meio reacional, verificou-se que o maior percentual de degradação ocorreu em 53,8% e 39,9% (redução de O&G) nas concentrações de H_2O_2 em 10M (sem ajuste de pH inicial) e 6M (com ajuste inicial de pH em 7,0), respectivamente. Estes resultados indicam que deverá ser verificada a relação custo/benefício para definir as melhores condições do processo, incluindo gastos com H_2O_2 e NaOH utilizados na realização dos experimentos.
- O processo de oxidação utilizando o reagente de Fenton mostra-se como uma alternativa para o tratamento de solos contaminados com óleo cru devido, principalmente, ao seu curto tempo de reação quando comparado a outros métodos de descontaminação do solo como a biorremediação que necessita de um tempo maior (30 a 40 dias) para degradação dos contaminantes. No método em questão, necessitou-se de apenas quatro horas de reação para obtenção de resultados favoráveis. Porém, tornam-se necessários maiores estudos quanto a toxicidade e possibilidade de reutilização do solo para que o método possa ser visto como um processo auxiliar para a recuperação de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo.

7. BIBLIOGRAFIA:

- CETESB-L6.350. (1990). "Determinação da biodegradação de resíduos". Método respirométrico de Bartha.
- CHAMARRO, E.; MARCO A.; ESPLUGAS, S. (2001). "Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability". *Water Research*. vol. 35. n° 4, pp. 1047–1051.
- DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTCHARJEE, S.; CHAUDHURI, B. (2001). "Chemical oxidation of metilene blue using a Fenton-like reaction". *Journal of Hazardous Materials B84*. pp. 57– 71.
- JARAMILLO, I.R. (1996). "Fundamentos teóricos-práticos de temas selectos de la ciencia del suelo". Parte 1 Universidad Autónoma Metropolitana, México.
- KONG, S.; WATTS, R.J.; CHOI, J. (1998). "Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalized hydrogen peroxide". *Chemosphere*. vol. 37. n° 8 pp. 1473– 1482.
- MILLIOLI, V.S. (2001). "Tratamento de solo arenoso contaminado com óleo cru por meio de oxidação química". Orientadoras: Magali Christe Cammarota e Denize Dias de Carvalho Freire. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ,. 119p. Dissertação.(Mestrado em ciências).
- MORITA, T.; ASSUMPCÃO, R.M.V. (1981). "Manual de soluções, reagentes & solventes". 2ª ed. Edgard Blucher LTDA. 630p. 1981.
- RIBEIRO, V.M.; SANTOS, L.C., dos. MILLIOLI, V.S; SANTOS, R.L. dos. (2003). "Remediação de solo contaminado com óleo cru utilizando-se reagente de Fenton". 26a Reunião Anual do SBQ (Sociedade Brasileira de química). Trab.011 (resumo). Poços de Caldas - MG – Brasil de 26 a 29 de maio de 2003.
- RIZZO,A.C.L; RAIMUNDO,R. (2003). "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.
- WALLING,C. (1975). "Fenton's Reagent Revisited. *Accounts of Chemical Research*". n° 8. pp. 125–131.
- WALLING, C. (1998). "Intermediates in the reactions of Fenton type Reagents". *Accounts of Chemical Research*. n° 31. pp. 155–157.
- WATTS, R.J.; STANTON, P.C. (1999). "Mineralization of sorbed and NAPL-fase hexadecane by catalized hydrogen peroxide". *Water Research*. vol. 33. n.° 6 pp. 1405–1414.