

ESTUDO DE OXIDAÇÃO QUÍMICA EM SOLO CONTAMINADO COM BENZO(A)PIRENO UTILIZANDO PERSULFATO DE SÓDIO E ÍONS DE FE(II)

Joyce Azevedo Bezerra de Souza², Vivian Maria de Arruda Magalhães², Gabriela Paupitz Mendes¹; Rayanne Macêdo Aranha²; Raíssa das Graças Pontes Araújo²; Lélia Cristina da Rocha Soares^{1(a)}; Osvaldo Chiavone-Filho²

Resumo

A contaminação do solo e água subterrânea por poluentes derivados dos petróleos, como o benzo(a)pireno (BaP), é um dos problemas que vêm sendo discutidos no meio científico. Dentre as técnicas de remediação utilizadas em áreas contaminadas está a oxidação química, que pode ser desenvolvida através da ativação de um agente oxidante, como o persulfato de sódio, por íons de Fe^{2+} . O objetivo desse trabalho foi estudar a aplicação da oxidação química em solo artificialmente contaminado com concentração inicial de 25 mg de BaP por kg de solo seco. Os ensaios foram baseados em um planejamento fatorial completo $2^3 + 3$ pontos centrais, variando-se as concentrações de oxidante ($[\text{PS}]$, x_1), sulfato ferroso ($[\text{Fe}^{2+}]$, x_2) e tempo de reação (x_3). Foi possível atingir 96% de remoção para condição de reação: $[\text{PS}] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 27,5 \text{ g L}^{-1}$ e 3 dias, com $\text{pH} = 3$. Portanto, a menor concentração residual de BaP no solo foi de $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$, que se encontra abaixo do valor de intervenção para solo industrial da CETESB.

Abstract

Soil and groundwater contamination by oil-derived pollutants, such as benzo(a)pyrene (BaP), is one of the problems that have been discussed in the scientific world. Chemical oxidation is one of the remediation techniques applied in contaminated areas, which consists of activating an oxidant, e.g. sodium persulfate, by Fe^{2+} ions. This work aimed at studying the oxidation of BaP in artificially contaminated soil (initial concentration of 25 mg kg^{-1}). The tests were based on a factorial design $2^3 + 3$ central points, and the variables were oxidant concentration ($[\text{PS}]$, x_1), ferrous sulfate concentration ($[\text{Fe}^{2+}]$, x_2) and reaction time (x_3). 96% removal of BaP was achieved, for the following reaction condition: $[\text{PS}] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 27.5 \text{ g L}^{-1}$ and 3 days, with $\text{pH} = 3$. Therefore, the lowest residual soil BaP concentration was 0.9 mg kg^{-1} , which is below the intervention value for industrial soil required by CETESB.

Palavras-chave: HPAs, POAs, remediação de áreas contaminadas.

¹ Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química/Conjunto das Químicas/bloco 21. Av. Prof. Lineu Prestes, 580. São Paulo-SP 05508-000, Brasil. (a)E-mail: lelia.cr.soares@usp.br. ² Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Av. Sen. Salgado Filho, 3000. Natal-RN 59.078-970, Brasil.

1-INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são poluentes presentes no petróleo e seus derivados, capazes de aderir-se ao solo, dificultando sua remediação. Alguns HPAs possuem propriedades carcinogênicas, mutagênicas e capacidade de ocasionar o desenvolvimento de tumores nos indivíduos expostos [1]. Dentre os HPAs está o benzo(a)pireno (BaP). O BaP pertence à lista de contaminantes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e está presente no Grupo 1 de contaminantes com evidências carcinogênicos ao homem [2].

Processos oxidativos avançados (POAs) baseiam-se na geração de radicais formados a partir da ativação de oxidantes, que pode ocorrer por metais de transição, como o íon Fe^{2+} , por exemplo. Esses radicais têm alto poder oxidante e podem degradar poluentes presentes em uma área contaminada. O persulfato de sódio é um dos principais oxidantes utilizados e, quando ativado, gera o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), que possui alto potencial redox ($E^0=2,60\text{V}$). A Equação 1 mostra a ativação do persulfato pelo íon Fe^{2+} [2].



A reação indicada na Equação 2, por sua vez, pode ocorrer de forma paralela e causa o sequestro dos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pelos íons de Fe^{2+} . Dessa forma, é importante o estudo da proporção adequada de oxidante e metais de transição, a fim de inibir esse sequestro.

Diante do exposto, objetivou-se estudar a remediação de solo artificialmente contaminado com BaP aplicando o processo de oxidação química. Utilizou-se como oxidante o persulfato de sódio ativado por íons de Fe^{2+} , na forma de sulfato ferroso (FeSO_4). Os ensaios foram realizados baseando-se em um planejamento fatorial completo 2^3+3 pontos centrais e os dados resultantes foram analisados pela superfície de resposta e pelo modelo de regressão, com o intuito de obter uma condição ótima para o processo estudado.

2-METODOLOGIA

A contaminação de um solo arenoso, coletado nas proximidades da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em Natal, RN, foi realizada em laboratório a fim de atingir uma concentração inicial de benzo(a)pireno (BaP) de 25 mg kg^{-1} . As propriedades analisadas do solo limpo foram: pH em água = 5,7; teor de água = 1,45% e teor de matéria orgânica = $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$.

Os ensaios em batelada foram conduzidos a partir de um planejamento fatorial completo $2^3 + 3$ pontos centrais, totalizando 11 reações. As variáveis analisadas foram: [PS], x_1 (5 a 35 g L^{-1}); $[\text{Fe}^{2+}]$, x_2 (5 a 50 g L^{-1}) e tempo de reação, x_3 (1 a 5 dias). O pH foi

ajustado para 3,0 em todos os ensaios. 15 g de solo contaminado foi colocado em um erlenmeyer, com 20 mL de solução de oxidante e 10 mL de solução de ferro, totalizando uma proporção de 1/2 de solo/líquido no reator. As reações ocorreram na ausência de luz, sem agitação e à temperatura ambiente (em torno de 26°C), para simular a condição real de subsuperfície. Após decorrido o tempo estipulado para a reação, foram realizados os procedimentos de extração e análise da fase sólida, de acordo com os Métodos 3550 e 8310 da US EPA. A concentração residual de BaP foi analisada em um cromatógrafo líquido de alta performance acoplado a detector ultravioleta (HPLC-UV), sob as seguintes condições: comprimento de onda $\lambda = 254$ nm, vazão = 1 mL min⁻¹ e fase móvel constituída por acetonitrila/água na proporção de 70:30 (v/v).

3-RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta a matriz codificada dos ensaios e os respectivos resultados de concentração residual de benzo(a)pireno (BaP) obtida em cada caso. A concentração inicial de BaP medida no solo contaminado artificialmente foi igual a 24,5 mg kg⁻¹.

Tabela 1. Matriz codificada e concentração residual para cada ensaio

Ensaio	[PS] (g L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (g L ⁻¹)	Tempo (dia)	Concentração (mg kg ⁻¹)
1	-	-	-	4,32
2	+	-	-	4,36
3	-	+	-	16,09
4	+	+	-	7,54
5	-	-	+	2,62
6	+	-	+	2,62
7	-	+	+	12,32
8	+	+	+	10,16
9	0	0	0	0,90
10	0	0	0	1,77
11	0	0	0	2,60

É possível perceber que a menor concentração residual no solo correspondeu ao ensaio 9, em que foi possível atingir 96% de remoção de BaP. Para esse caso, as condições de reação foram: [PS]=20 g L⁻¹, [Fe²⁺]=27,5 g L⁻¹ e 3 dias. O valor residual está abaixo do valor de intervenção da CETESB para solo industrial, que é igual a 2,7 mg kg⁻¹ [3].

Apesar do modelo obtido não ter apresentado ajuste adequado aos dados experimentais ($R^2=0,7$), o que pode ser justificado pela complexidade devido à heterogeneidade do solo, é possível prever algumas tendências do processo a partir da avaliação dos efeitos estimados para as variáveis. Ambas as variáveis [PS] e [Fe²⁺] foram significativas a 95% de confiança, com valores dos efeitos iguais a -2,7 e 8,1, respectivamente. Portanto, para reduzir a concentração de BaP residual no solo (resposta),

conforme interesse do estudo, é necessário um aumento na concentração de oxidante e uma redução na concentração de sulfato ferroso.

A Figura 1 apresenta a superfície de resposta para as variáveis $[Fe^{2+}]$ e $[PS]$, com o tempo de reação fixado em 3 dias. A concentração residual de BaP tende a diminuir para menores valores de $[Fe^{2+}]$ e, nessa faixa de variação, independe da $[PS]$.

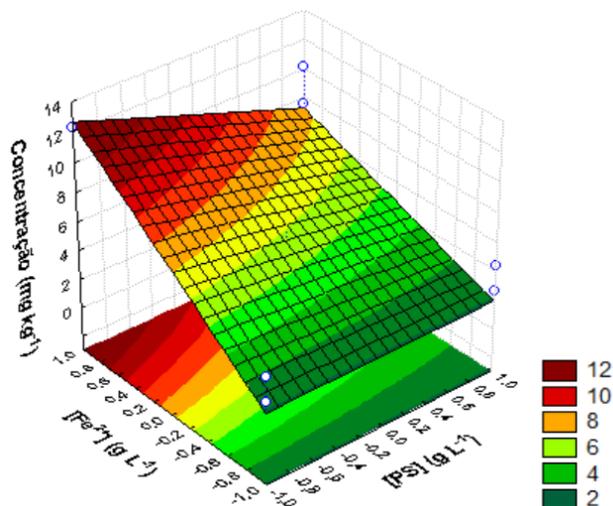


Figura 1. Superfície de resposta, tempo = 3 dias

Entretanto, quanto maior a $[Fe^{2+}]$, maiores serão as concentrações residuais de BaP no meio, principalmente para valores baixos de $[PS]$ (Figura 1). Dessa forma, uma quantidade excessiva de Fe^{2+} pode resultar no sequestro dos radicais recém-gerados (Equação 2), o que inibe a degradação do contaminante.

4-CONCLUSÕES

O processo de oxidação química aplicado atingiu 96% de remoção de BaP no solo contaminado, para a seguinte condição de reação: $[PS]=20 \text{ g L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]=27,5 \text{ g L}^{-1}$ e 3 dias, com $pH=3$. Portanto, a concentração residual no solo ficou abaixo do valor de intervenção para solo industrial estipulado pela CETESB. Posteriormente, serão realizados ensaios cinéticos a partir da condição ótima de reação obtida.

5-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PARDO F., ROSAS J. M., SANTOS A., ROMERO A. Remediation of a biodiesel blend-contaminated soil with activated persulfate by different sources of iron. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 226, p. 1-12, 2015.
2. IARC. International Agency for Research on Cancer. *Iarc monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, v. 82, Lyon, 2002.
3. CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Decisão de Diretoria nº 256/2016: *Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*, São Paulo, 2016.