

## XII-155 - TRATAMENTO POR OXIDAÇÃO AVANÇADA DE SOLO ARGILOSO CONTAMINADO POR DERIVADOS DO PETRÓLEO - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ESTUDO CINÉTICO

**Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti<sup>(1)</sup>**

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Professor Adjunto da Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica de Garanhuns.

**Maurício Alves da Motta Sobrinho**

Doutor em Engenharia Química pelo *Institut National Polytechnique de Lorraine* – França. Professor Associado da Universidade Federal de Pernambuco – Departamento de Engenharia Química.

**Mirella de Andrade Loureiro**

Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Engenheira Química da Secretaria de Meio Ambiente da Prefeitura do Cidade de Jaboatão dos Guararapes.

**Clístenes Willian Araújo do Nascimento**

Doutor em Solos e Nutrição de Plantas pela Universidade Federal de Viçosa. Professor Associado da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Bom Pastor, SN – Boa Vista - Garanhuns - PE - CEP: 55292-270 - Brasil - Tel: (87) 3764 3712 e-mail: jorgevcavalcanti@ig.com.br

### RESUMO

A contaminação do solo por compostos orgânicos tóxicos derivados do petróleo é um sério problema ambiental. O óleo diesel é um derivado de petróleo que por ser muito utilizado em diversos meios de transporte é sujeito a possíveis acidentes como derramamentos e estocagens inadequadas. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), que estão presentes no diesel, são biorrefratários, hidrofóbicos e recalcitrantes, sendo conhecidos como tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. O solo representa uma combinação de fragmentos de rochas, minerais, água, ar e seres vivos e é responsável pela manutenção do ciclo da água e dos nutrientes e proteção da água subterrânea. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) apresentam bons resultados no que se refere à descontaminação de áreas poluídas por derivados de petróleo. Este trabalho utilizou como POA o reagente Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+2}$ ) e foto-Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+2}/UV$ ) via peróxido de hidrogênio, para descontaminação de uma amostra de solo contaminado com óleo diesel. Este trabalho teve como objetivo o estudo da degradação da matéria orgânica contida no solo, realizando-se diferentes experimentos em duplicata, seguindo um planejamento experimental  $3^3$ . A degradação obtida do carbono orgânico total encerrou em 60% e a degradação de alguns HPA superou 75%.

**PALAVRAS-CHAVE:** Solo, Óleo Diesel, Reagente Fenton, Processo Oxidativo Avançado.

### INTRODUÇÃO

A implantação de uma refinaria de petróleo no Estado de Pernambuco, apesar do enorme crescimento econômico, traz consigo a possibilidade de ocorrer problemas sérios de contaminação de solos e águas. Frequentemente são reportados casos de contaminação de solos e águas envolvendo compostos derivados do petróleo, em função de acidentes no transporte e na estocagem de combustíveis (FARHADIAN et al., 2008 e De NARDI et al., 2005).

A remediação de sítios e solos poluídos é 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 contaminadas 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.

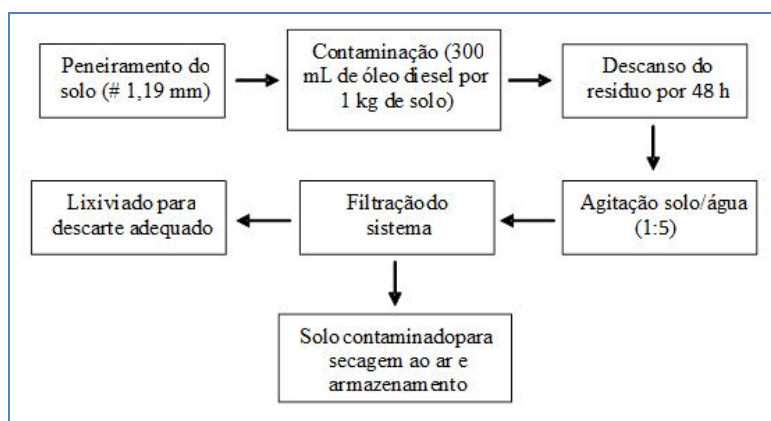
Como uma alternativa para tratamento de solos contaminados por derivados de petróleo, apresentam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), com o objetivo de degradar tais contaminantes presentes no solo. A grande vantagem desse processo é o fato de ser um tipo de tratamento destrutivo, onde o contaminante é degradado através de reações químicas de óxido-redução (TIBURTIUS et al., 2004).

Tendo em vista o desenvolvimento de um processo de tratamento de solos contaminados por compostos derivados de petróleo, seguido de sua recuperação agrícola por uso de lodo retirado de Estação de Tratamento de Efluente (ETE), colocou-se no presente plano de trabalho de pesquisa os seguintes objetivos: descontaminação de um solo poluído sinteticamente com óleo diesel comercial, pela aplicação dos POA, utilizando-se o Processo Fenton; aplicação de um planejamento fatorial experimental  $3^3$ , pautado na conversão do carbono orgânico total (COT) do sistema, utilizando-se como variáveis as concentrações iniciais do  $H_2O_2$  e do  $Fe^{2+}$ , e o tipo de radiação UV utilizada; estudo da degradação dos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), com experimentos alicerçados nos pontos ótimos de remoção do COT; estudo cinético para modelar o decaimento da concentração de matéria orgânica na amostra de solo no tempo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Iniciada a pesquisa, houve a retirada de algumas amostras de solo do Município de Ipojuca (PE), no local onde está sendo construída a Refinaria de Petróleo Abreu e Lima. Durante a coleta, foram transferidas 15 amostras de solo, com espaçamento entre as mesmas igual a 10,0 m, e profundidade média 0,2 m. As amostras foram acondicionadas e vedadas em embalagens de rafia, sendo conduzidas ao Laboratório de Pesquisa, que posteriormente será mencionado. O material colhido foi homogeneizado manualmente e armazenado em um recipiente de plástico completamente fechado. A mistura do solo foi realizada distribuindo o mesmo sobre uma folha limpa de papel com movimentos ascendentes, dispersando as partículas de baixo para cima. Após a homogeneização, o solo foi caracterizado em um laboratório de análises de solo. Foram realizadas análises físico-químicas baseadas na rotina prática de fertilidade do solo, como potencial hidrogeniônico (pH), acidez potencial ( $cmol.dm^{-3}$ ), carbono orgânico total e matéria orgânica total ( $g.kg^{-1}$ ), fósforo remanescente ( $mg.dm^{-3}$ ), complexo sortivo formado pelos cátions  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  ( $cmol.dm^{-3}$ ), ferro total ( $g.kg^{-1}$ ) e composição granulométrica (distribuição percentual de areia, silte e argila).

Para a contaminação artificial do solo, retirou-se uma alíquota e peneirou-se a mesma com abertura de 1,19 mm (16 mesh). Em seguida, contaminou-se a amostra com óleo diesel comercial, em uma proporção de 300,0 mL de contaminante por 1,0 kg de solo (SOUZA E SILVA, 2007). O solo peneirado foi distribuído em um recipiente plano de vidro para receber o óleo diesel. Após a inserção, este resíduo sintético foi misturado até sua homogeneização. Em seguida, o recipiente foi vedado com filme plástico e posto ao repouso por 48 h. Posteriormente, esta amostra foi lavada em uma proporção solo/água 1:5, buscando-se a eliminação do excesso de óleo diesel. Finalizando, o sistema solo/lixiviado foi filtrado e o solo retido foi posto à secagem ao ar, com acondicionamento futuro em recipiente fechado de vidro em condições refrigeradas (6-8°C). A Figura 1 sumariza através de um fluxograma o procedimento de contaminação do solo.

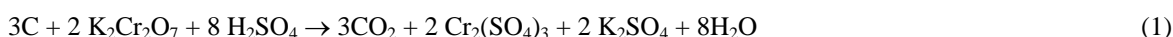


**Figura 1** – Procedimento experimental para contaminação do solo

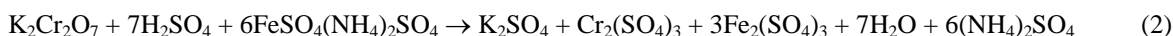
## PRIMEIRA ETAPA: ESTUDO OXIDATIVO

Para o estudo oxidativo, um planejamento experimental <sup>3</sup> foi realizado modificando-se as seguintes variáveis: concentração inicial do oxidante (+1/0/-1), concentração inicial dos íons ferrosos (+1/0/-1), fonte de radiação ultravioleta utilizada (+1/0/-1). Na realidade, trata-se de um Processo foto-Fenton. Houve um montante de 27 experimentos por planejamento, que em duplicata tornou-se 54 experimentos. Os valores das concentrações iniciais dos oxidantes e do catalisador ( $\text{Fe}^{2+}$ ) estão ilustrados a seguir, na Tabela 1. Os valores da concentração inicial de peróxido de hidrogênio é uma função do COT do solo contaminado, para que se aproxime da relação estequiométrica de  $5,67 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ mg}^{-1} \text{ de C}$ .

Como resposta ao planejamento experimental, foi quantificado o COT do solo pelo método Walkey-Black. Este método consiste em oxidar a matéria orgânica pelo uso do dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) em meio sulfúrico, formando gás carbônico, água, e sulfatos de cromo III e de potássio, conforme mostra a Equação 1.



O excesso de dicromato de potássio é então titulado com sulfato ferroso amoniacal [ $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], segundo ilustra a Equação 2. Com base nesta retrotitulação, é possível quantificar o COT ( $\text{mg de C g}^{-1} \text{ de solo}$ ).



**Tabela 1** – Planejamento experimental para oxidação por peróxido de hidrogênio

Variáveis	Nível dos Fatores		
	(-1)	(0)	(+1)
$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$1,10 \text{ mol.L}^{-1}$	$3,85 \text{ mol.L}^{-1}$	$6,60 \text{ mol.L}^{-1}$
$[\text{Fe}^{2+}]$	$0,00 \text{ mmol.L}^{-1}$	$7,20 \text{ mmol.L}^{-1}$	$14,40 \text{ mmol.L}^{-1}$
Radiação UV	Isenção de Radiação	Luz Negra Artificial	Luz Solar

$m_{\text{solo}} = 5,0 \text{ g}$  e  $V_{\text{solução}} = 50,0 \text{ mL}$ , em béqueres de 600 mL

Para este estudo laboratorial, utilizou-se um sistema reativo construído em madeira, circundado internamente com folhas de papel laminado, permitindo um aproveitamento favorável da radiação. Foi construído um prisma retangular de madeira, com dimensões respectivas de largura, comprimento e altura iguais a 0,4 m por 1,8 m por 0,3 m. Este sistema foi montado com duas lâmpadas negras (*blacklight*) com 100 W de potência cada uma, com emissão de radiação ultravioleta, conforme apresenta a Figura 2a. Ressalta-se que a radiação UV é importante para a regeneração dos íons férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) em íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ). O outro sistema reativo, Figura 2b, foi montado naturalmente, utilizando-se a energia solar como fonte de radiação UV, uma vez que esta emissão apresenta-se com comprimento de onda próximo a 300 nm, ou seja, já suficiente também para a regeneração de  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}^{2+}$ . Finalmente, para o sistema isento de radiação, foi utilizado o aparato mostrado na Figura 2a sem o funcionamento da lâmpada negra.



**Figura 2** – Montagem experimental com radiação UV artificial (2a) e solar (2b)

Uma vez quantificado o COT do solo após o tratamento pelos POA, fez-se, no melhor ponto experimental, a quantificação dos HPA. Para extração dos HPA existentes nas amostras de solo contaminado, utilizou-se um

sistema composto por um banho ultrassom, seguindo a metodologia descrita por Cavalcante *et al.* (2008). E para a quantificação dos HPA, inicialmente fez-se uma separação no extrato colhido, através do método USEPA 3540, coluna *Clean-up*, com quantificação por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama e espectroscopia de massa.

## RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

Em relação à caracterização do solo e sua concentração de COT, antes e após a contaminação, os resultados estão expressos na Tabela 2.

**Tabela 2** – Caracterização do solo *in natura* e COT do solo contaminado

pH (solo/água 1:2,5)	Acidez Potencial (H <sup>+</sup> /Al <sup>3+</sup> )	COT solo (g.kg <sup>-1</sup> )	Matéria Orgânica (g.kg <sup>-1</sup> )	Ferro Total (g.kg <sup>-1</sup> )	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
4,83	6,31	1,53	2,63	13,80	55,12	8,00	36,88

P (mg.dm <sup>-3</sup> )	Na <sup>+</sup> (cmol.dm <sup>-3</sup> )	K <sup>+</sup> (cmol.dm <sup>-3</sup> )	Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup> (cmol.dm <sup>-3</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (cmol.dm <sup>-3</sup> )	Al <sup>3+</sup> (cmol.dm <sup>-3</sup> )	COT solo contam. (g.kg <sup>-1</sup> )
2,00	0,64	0,07	0,80	0,50	2,87	34,765

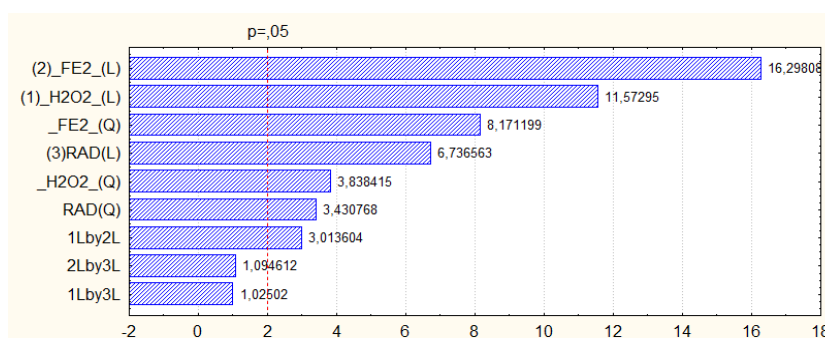
Observou-se, resumidamente, um solo do tipo argiloso (teor de argila superior a 35%) e uma contaminação que elevou o teor de COT de 1,53 para 34,77 gramas de carbono por quilograma de solo.

Em relação ao estudo oxidativo, os melhores resultados indicaram uma diminuição na concentração de COT em aproximadamente 60%, conforme ilustra a Tabela 3. Os resultados indicaram que os experimentos com ausência do catalisador não provocaram boas oxidações, com reduções entre 35 e 45%. Já os experimentos dotados com o catalisador apresentaram reduções de até 58%, e que a radiação solar supriu a demanda da regeneração dos íons férricos em ferrosos, quando confrontados os experimentos com UV artificial e solar. Os resultados da degradação do COT estão mostrados na Tabela 3, sendo a influência das variáveis representada na Figura 3 (gráfico de Pareto).

**Tabela 3** – Degradação do COT (estudos com peróxido de hidrogênio)

Experimento (Níveis dos Fatores) (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV)			COT final (mg)	COT final (mg)	Redução Percentual do COT (1)	Redução Percentual do COT (2)	Redução Percentual do COT
0	+1	0	76,7574	72,8515	55,8421	58,0891	56,9656 ± 0,7944
0	+1	+1	73,5749	75,7682	57,6730	56,4112	57,0421 ± 0,4461
+1	0	0	78,8331	71,8006	54,6480	58,6938	56,6709 ± 1,4304
+1	0	+1	79,4418	68,2511	54,2978	60,7357	57,5168 ± 2,2761
+1	+1	0	68,5487	78,7290	60,5645	54,7079	57,6362 ± 2,0706
+1	+1	+1	79,0642	65,9885	54,5150	62,0374	58,2762 ± 2,6596

$m_{\text{solo}} = 5,0 \text{ g}$ ;  $V_{\text{solução}} = 50 \text{ mL}$ ;  $COT_{\text{inicial}} = 173,8250 \text{ mg}$  (34,7650 mg.g<sup>-1</sup> em alíquotas de 5,0 g), pH 3,0



**Figura 3** – Gráfico de Pareto: influência das variáveis do processo. Consideram-se os índices L e Q como influências linear e quadrática das variáveis.

A Equação 3, que representa o modelo matemático-estatístico baseado nos resultados experimentais obtidos para a conversão do COT (Tabela 3) está ilustrada a seguir.

$$\text{Red\_COT} = 53,16043 + 5,82604 X_1 + 8,20475 X_2 + 3,39131 X_3 - 3,34689 X_1^2 - 7,12485 X_2^2 - 2,99145 X_3^2 + 1,85806 X_1 X_2 \quad (3)$$

Sendo  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ , a representação matemática das variáveis do processo (concentração inicial de peróxido de hidrogênio,  $X_1$ , concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $X_2$ , e inserção de radiação UV,  $X_3$ ). Com domínio pertencente ao intervalo  $[-1, +1]$ , sendo  $D(X_1, X_2) = \{X \in \mathbb{R} / -1 \leq X \leq 1\}$  e  $D(X_3) = \{X \in \mathbb{Z} / -1 \leq X \leq 1\}$ .

A avaliação deste modelo (comparação dos dados observados e preditos) foi realizada segundo uma ANOVA, conforme ilustra a Tabela 4, com coeficiente de determinação do modelo 0,92. Ou seja, um bom ajuste entre os valores.

**Tabela 4.** Tabela da ANOVA para ajuste do modelo (Equação 3), pelo método dos mínimos quadrados

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	<b>4993,2438</b>	<b>p – 1 = 7</b>	713,3205
Resíduos	<b>421,9504</b>	<b>n – p = 46</b>	9,1728
Falta de Ajuste	164,7702	m – p = 19	8,6721
Erro Puro	257,1802	n – m = 27	9,5252
Total	<b>5415,1943</b>	<b>n – 1 = 53</b>	
% de variação explicada	<b>0,9221</b>		
% máxima de variação explicável	<b>0,9525</b>		

Já em relação à degradação dos HPA, a soma dos 16 HPA prioritários caiu de 85,76 mg.kg<sup>-1</sup> para 18,64 mg.kg<sup>-1</sup>, utilizando-se o experimento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no nível 0/+1/+1.

## SEGUNDA ETAPA: ESTUDO CINÉTICO OXIDATIVO

Após a realização do planejamento experimental, utilizou-se a melhor condição, em termos de resultados de redução do COT para obter-se a quantificação da diminuição das concentrações com o tempo do COT no solo, e do peróxido de hidrogênio.

Foram montados dois sistemas distintos. No primeiro, com uso do catalisador  $\text{Fe}^{2+}$  e pH 3,0, foram retiradas 8 alíquotas de solo e peróxido de hidrogênio em um intervalo total igual a 60 minutos, sendo os tempos de coleta 1, 3, 7, 10, 15, 20, 40 e 60 minutos. Foi então quantificado o decaimento da concentração do oxidante e do COT no solo. No segundo experimento, agora sem uso do catalisador  $\text{Fe}^{2+}$  e pH 3,0, foram retiradas 8 alíquotas de solo e peróxido de hidrogênio em um intervalo total igual a 24 h, sendo os tempos de coleta 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 24 horas. Foi então quantificado o decaimento da concentração do oxidante e do COT no solo.



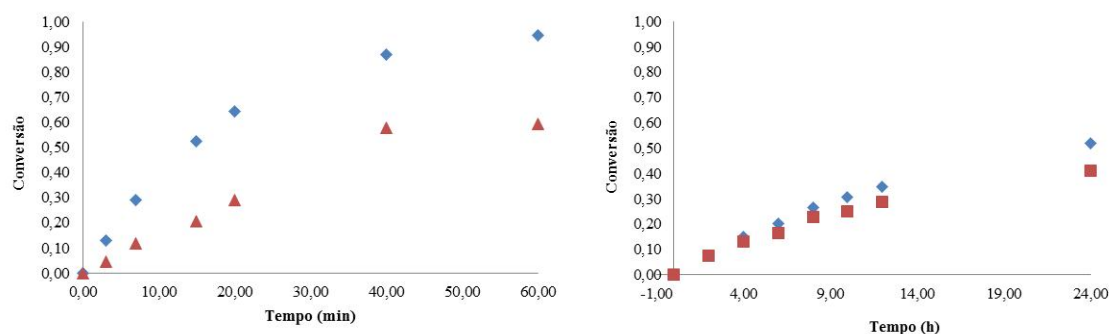
A Equação 4 ilustra um modelo cinético (pseudo-homogêneo) que associa o decaimento temporal do peróxido de hidrogênio como sendo uma função da sua concentração inicial e da concentração do COT contido no solo.

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = kC_{H_2O_2}^n C_{COT}^m \quad (4)$$

Os resultados foram expressos em função da conversão do peróxido de hidrogênio e da conversão do COT.

## RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

Finalmente, a cinética pseudo-homogênea de primeira ordem (com catalisador) e segunda ordem (sem o catalisador), está ilustrada a seguir, nas Figuras 4a e 4b.



**Figura 4** – Conversão do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (♦) e COT (▲) em função do tempo, para a cinética de primeira ordem (3a) e segunda ordem (3b)

Conforme apresentado por alguns autores, quando há a inserção do catalisador, a matéria orgânica contida no solo não interfere de forma contundente no decaimento da concentração do peróxido de hidrogênio, resultando em uma cinética global de primeira ordem ou próxima ( $n \cong 1$  e  $m \cong 0$ ). Entretanto, quando não há tal introdução, a ordem global da reação encerra próxima ao modelo cinético pseudo-homogêneo de segunda ordem, com  $n \cong 1$  e  $m \cong 1$  (ROMERO *et al.*, 2008; VALDERRAMA *et al.*, 2009).

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Houve um tratamento eficaz para a descontaminação de um solo poluído com derivados de petróleo, e que o processo oxidativo utilizado neste trabalho proporcionou uma conversão de aproximadamente 60% do COT do solo e uma redução superior a 75% do somatório da concentração dos 16 HPA prioritários.

Observou-se também que há uma cinética pseudo-homogênea de primeira ordem para os experimentos dotados do catalisador e de segunda ordem para os experimentos com ausência do mesmo.

Como sugestão, deve-se pensar na qualidade deste solo após este procedimento físico-químico oxidativo, como um teste de toxicidade, por exemplo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M.; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO R. F. **Química Nova**, v. 31(6), p. 1371-1377, 2008.
- DE NARDI, I. R.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M.; FOREST, E. *Process Biochemistry*, 40, (2005) 587.
- FARHADIAN, M.; DUCHEZ, D.; VACHELARD, C.; LARROCHE, C. *Water Research*, 42, (2008) 1325.
- ROMERO, A.; SANTOS, A.; VICENTE, F.; RODRIGUEZ, S.; LAFUENTE, A. L. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 627-632, 2008.

5. SOUZA e SILVA, P. T. **Tese de Doutorado**. Recife, PE: UFPE, 2007.
6. TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. *Química Nova*, 27(3), (2004) 441.
7. VALDERRAMA, C.; ALESSANDRI, R.; AUNOLA, T.; CORTINA, J. L.; GAMISANS, X.; TUHKANEN, T. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 594-602, 2009.