

ESTUDO DA OXIDAÇÃO QUÍMICA DE SOLO CONTAMINADO COM NAFTALENO E SUA DISTRIBUIÇÃO NAS FASES SÓLIDA, LÍQUIDA E VAPOR DURANTE O PROCESSO DE REMEDIAÇÃO

Gabriela Paupitz Mendes; Vivian Maria de Arruda Magalhães; José Daladiê Barreto da Costa Filho; Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna; Osvaldo Chiavone-Filho

*Universidade Federal do Rio Grande do Norte gabipaupitz@hotmail.com; vivianmagalhaes12@hotmail.com; daladie@live.com; osvaldo@eq.ufrn.br.
Universidade de São Paulo marilda.ramos.vianna@gmail.com.*

Resumo: O uso do petróleo e seus derivados está relacionado a problemas de contaminação do solo por poluentes encontrados em sua composição, como é o caso do naftaleno (NAP), um tipo de hidrocarboneto policíclico aromático. Dentre as técnicas de remediação de áreas contaminadas, destaca-se o processo oxidativo avançado, a qual pode ser aplicada através da ativação do persulfato de sódio (PS) por íons de ferro. Esse trabalho teve por objetivo a aplicação da oxidação química em solo arenoso artificialmente contaminado com naftaleno. A partir dos ensaios realizados de acordo com um planejamento fatorial completo 2^3+3 pontos centrais, foi possível obter as condições ótimas para a reação em estudo. $82,61 \pm 1,19$ % de degradação foi atingido. As fases sólida, líquida e vapor foram analisadas em intervalos pré-determinados, ao longo da reação. Mais de 60% do NAP no sistema foi transferido para a fase vapor no início do processo. Ao final da reação, mais de 99% do NAP presente no vapor foi removido. Em relação à concentração de NAP no solo, foi possível atingir níveis abaixo do valor de intervenção estipulado pela CETESB (2016).

Palavras-chave:

Oxidação química *in situ*, Persulfato, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, cromatografia, remediação de solos.

1. Introdução

Diante da crescente necessidade de energia para o desenvolvimento mundial, ocorridos nos últimos séculos, devido ao constante aumento populacional, consequências como a contaminação ambiental têm sido foco de estudo entre pesquisadores de diversas áreas. Dentre os responsáveis pela contaminação estão as indústrias de petróleo, pois os vazamentos relacionados às etapas de exploração e processamento até a distribuição e posterior consumo desse produto acabam por contaminar tanto o solo quanto águas subterrâneas. Seja em oleodutos, poços de petróleo e tanques subterrâneos de armazenamento, além dos próprios resíduos industriais, os vazamentos e consequente poluição ocorrem. Um exemplo de contaminantes presentes nesses casos são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Dentre os HPAs, destaca-se o naftaleno (NAP) (KUPPUSAMY et al., 2016; PELUFFO; PARDO; SANTOS, 2016)

O naftaleno (NAP) é considerado um poluente prioritário pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, 2014) e está presente também no grupo 2B dos HPAs

potencialmente cancerígenos ao homem, segundo a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC, 2002). No Brasil, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo regulamenta a contaminação de poluentes no meio e limita a presença de NAP em $5,9 \text{ mg kg}^{-1}$ em solo seco industrial (CETESB, 2016). Esse composto é formado por dois anéis de benzeno, sendo o HPA com menor peso molecular ($128,17 \text{ g mol}^{-1}$). Apresenta solubilidade de $31,7 \text{ mg L}^{-1}$ e uma pressão de vapor de $0,087 \text{ mmHg}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Na natureza, pode estar presente tanto em zonas saturadas quanto em zonas não saturadas (LIANG; GUO, 2010). Alguns efeitos relativos à exposição ao NAP observado tanto em animais de laboratório quanto em seres humanos é a sensibilidade em olhos e pulmões; além disso, pode ocasionar anemia hemolítica, catarata, danos ao cérebro e rins, entre outros (STOHS; OHIA; BAGCHI, 2002; JIA; BATTERMAN, 2010).

O ânion persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) é um dos oxidantes principais utilizados em processos de oxidação química para remediação de solo contaminado, por exemplo durante a oxidação química *in situ* (ISCO), onde o oxidante é injetado ao solo. Isso porque, após sua ativação, é gerado o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), que apresenta elevado potencial redox ($E^\circ = 2,60 \text{ V}$). Dentre as possíveis formas de ativação do agente oxidante está o uso de metais de transição, por exemplo o íon Fe^{+2} , como mostrado na Equação 1 (PARDO et al., 2015).



Como pode ser observado pela Equação 1, os íons ferrosos (Fe^{+2}) são responsáveis pela ativação do íon persulfato. Entretanto, caso tal reagente esteja presente em quantidade excessiva, pode ocorrer a reação paralela apresentada na Equação 2, que compete pelo consumo dos radicais sulfato, responsáveis pela degradação do contaminante. Dessa forma, a proporção de íons ferrosos e ânion persulfato deve ser avaliada para evitar essa situação (YAN; LO, 2013).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi estudar a remediação de solo artificialmente contaminado com NAP aplicando oxidação química avançada e consequente distribuição do contaminante ao longo das fases sorvida, aquosa e vapor durante a reação. Utilizou-se o persulfato de sódio como agente oxidante, catalisado por metal de transição Fe^{+2} . Os ensaios foram baseados em planejamento fatorial completo com posterior análise da superfície de resposta, pelo modelo de regressão e pela análise de variância, a fim de avaliar a qualidade dos dados bem como a

significância e predição do modelo obtido. Avaliou-se ainda a ordem e a constante cinética da reação, através da correlação dos dados de degradação em função do tempo.

2. Metodologia

Neste trabalho, solo arenoso foi utilizado como modelo para aplicação dos ensaios de remediação. Suas características são pH em água igual 5,7; teor de água de 1,45 % e teor de matéria orgânica igual a 0,13 mg kg⁻¹ (ppm). O solo foi coletado nas proximidades da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em Natal, RN. A contaminação foi realizada artificialmente por meio de naftaleno (NAP, pureza +99 %) comercial diluído em diclorometano (DCM, P.A.), a fim de se atingir concentração final aproximada de 80 mg de NAP por kg de solo seco. O solo contaminado foi homogeneizado em agitador mecânico vertical por 2 h e o recipiente foi mantido aberto na capela por 40 min, a fim de permitir evaporação do solvente. Em seguida, o recipiente foi fechado e guardado em ambiente refrigerado para ser utilizado posteriormente.

Os ensaios em batelada foram realizados de acordo com um planejamento fatorial completo 2³+3 pontos centrais, totalizando 11 reações. As variáveis analisadas foram: concentração de persulfato de sódio [PS], x₁ (11,48 a 18,37 g L⁻¹); concentração de sulfato ferroso [FeSO₄], x₂ (2,67 a 6,67 g L⁻¹); e pH, x₃ (3,00 a 6,00). A resposta obtida foi dada em termos de percentual de remoção de NAP. Para cada reator (*vial* de 20 mL) foram adicionados 3,75 g de solo contaminado; 6,5 mL de solução de oxidante e 1 mL de solução de ferro. Por fim, o pH foi ajustado. Os reatores foram selados e mantidos em incubadora a 25 °C por 4 h sem agitação, a fim de mimetizar as condições reais do meio ambiente subterrâneo no Brasil. Ensaios controle (solo contaminado e água) foram realizados em duplicata, a fim de distinguir o processo de degradação do NAP de outros processos que podem ocorrer, como evaporação e adsorção do contaminante no solo.

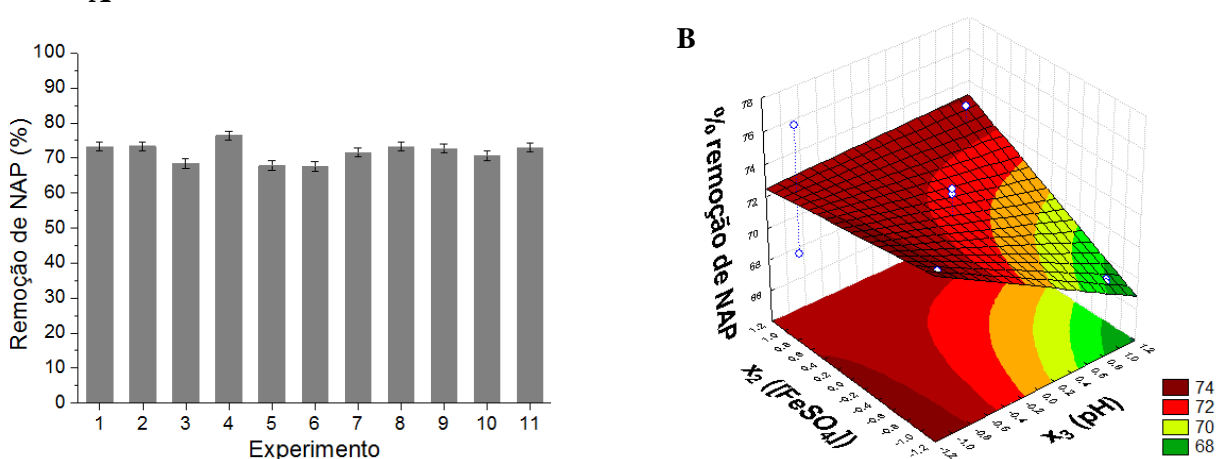
Ao final da reação, a matriz sólida foi separada da fase líquida para posteriores extrações sólido-líquido e líquido-líquido, de acordo com os Métodos 3550C e 3510C da US EPA, respectivamente. A concentração residual de naftaleno, nas fases sólida e líquida, foi analisada por cromatografia gasosa acoplada com espectroscopia de massa (GC-MS), nas seguintes condições: coluna capilar HP-5MS 30 m x 0,25 mm; hélio como gás de arraste; forno mantido a temperatura inicial de 60 °C e aquecido até 300 °C a uma taxa de 5 °C min⁻¹. Temperatura final mantida por 20 min.

Após análise do modelo obtido a partir da metodologia de superfície de resposta, encontrou-se o ponto estacionário para o qual o percentual de remoção do NAP seria máximo. Então, os ensaios foram repetidos em triplicata para essas condições estipuladas, a fim de validar o modelo e verificar reprodutibilidade do processo. Por fim, estudou-se o comportamento do sistema nos tempos de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 min a fim de avaliar a ordem e a constante cinética da reação. Nessas duas últimas etapas do trabalho, o vapor foi também analisado, além das fases sólida e líquida, por injeção manual no GC-MS utilizando seringa do tipo *gas tight* (Hamilton).

3. Resultados e Discussão

De acordo com o planejamento fatorial completo utilizado, 11 ensaios foram realizados e os respectivos resultados estão apresentados na Figura 1a. Pode-se perceber que o maior percentual de remoção obtido se refere ao experimento 4, cujo valor foi $76,5 \pm 1,3$ %. Neste experimento, as variáveis codificadas (x_1 , x_2 , x_3) correspondem os níveis +1, +1 e -1, respectivamente [PS], [FeSO₄] e pH. A razão molar de PS:Fe foi de 3:1 e de PS:NAP foi de 247:1. Entretanto, verificou-se que $23,31 \pm 1,74$ % de NAP foi perdido ao longo do processo, valor contabilizado através dos ensaios controle solo e água, realizados em duplicata. Essa perda pode estar associada tanto à heterogeneidade do solo como também a outras fontes de erro, por exemplo, a volatilização do NAP durante a manipulação do solo contaminado. Realizou-se o tratamento dos resultados através dos *softwares* Excel, Statistica 7.0 e Origin 8.

Figura 1 – (a) Resultado dos 11 ensaios de degradação do NAP a partir da análise das fases sólida e líquida e (b) superfície de resposta gerada pelo modelo (concentração inicial de NAP no solo igual a $47,93 \pm 0,64$ mg kg⁻¹).



A Equação 3 mostra o modelo de regressão obtido a partir da superfície de resposta gerada (Figura 1b), que traz uma relação empírica entre o percentual de remoção de NAP (y) e as variáveis codificadas em análise. Todos os fatores considerados importantes para o processo foram mantidos no modelo a um intervalo de confiança de 90 %. O coeficiente de correlação (R^2) foi 0,88. Portanto, considera-se que o modelo representou satisfatoriamente os dados experimentais.

$$y = 71,66 + 1,19x_1 + 0,95x_2 - 1,402x_3 + 1,24x_1x_2 - 0,82x_1x_3 + 1,39x_2x_3 \quad (3)$$

A Análise de Variância (ANOVA) referente ao planejamento aplicado está apresentada na Tabela 1. Compararam-se os valores de $F_{\text{calculado}}$ para a regressão pelo resíduo e de $F_{\text{calculado}}$ para a falta de ajuste pelo erro puro com os valores tabelados críticos $F_{6,4}$ e $F_{2,2}$, respectivamente. Então, foi possível observar que o modelo obtido é tanto significativo quanto preditivo.

Tabela 1 – Análise de variância dos ensaios de remoção do naftaleno

Fator de variação	SQ*	GL*	MQ*	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{crítico}}$
Regressão	67,767	6	11,2947	5,265	4,01
Resíduo	8,582	4	2,1453		
Falta de ajuste	5,193	2	2,5963	1,532	9,00
Erro puro	3,389	2	1,6943		
Total	76,349	10			

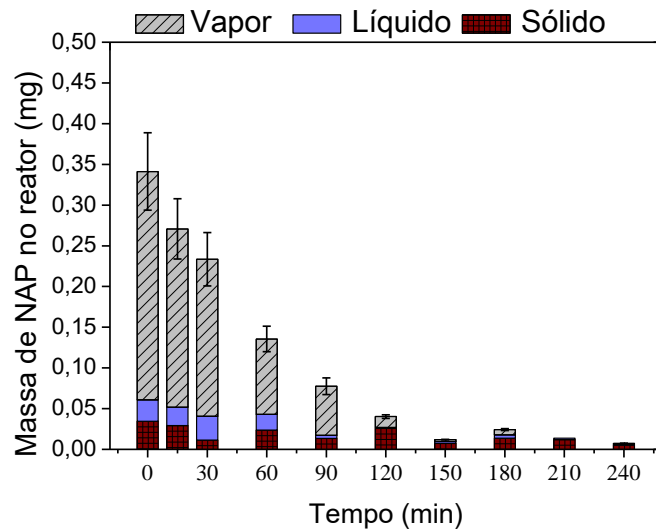
*SQ = Soma quadrática; GL = graus de liberdade, MQ = Média quadrática.

Assim, derivando o modelo obtido com respeito a cada uma das variáveis, foi possível encontrar o ponto ótimo (estacionário) para a reação de oxidação do NAP, dentro da faixa em estudo. Os valores reais foram: $[PS] = 18,37 \text{ g L}^{-1}$, $[FeSO_4] = 4,25 \text{ g L}^{-1}$ e $pH = 3,00$. De posse desse resultado, foi realizado o estudo cinético da degradação do naftaleno ao longo das 4 horas de reação. Para esses ensaios, além das análises habituais da concentração residual de NAP nas fases sólida e líquida, foi também contabilizada a quantidade de NAP presente na fase vapor, em cada um dos pontos.

A Figura 2 mostra a distribuição do naftaleno nas 3 fases. Foi possível perceber que, logo no início do processo, mais de 62% do NAP presente no reator se encontrava na fase vapor. Ao final de 4 horas de reação, alcançou-se uma remoção de $82,61 \pm 1,19 \%$. Em relação à concentração do contaminante no solo, cerca de 82 % de NAP foi removido, atingindo-se uma concentração final de $1,38 \pm 0,22 \text{ ppm}$, valor abaixo do limite para áreas residenciais, estipulado pela CETESB (2016).

Para a fase vapor, houve uma redução maior do que 99%, indicando a degradação do contaminante.

Figura 2 – Degradação do NAP a partir de persulfato de sódio (18,37 g L⁻¹), sulfato ferroso (4,25 g L⁻¹) e pH=3,00, por 4 h a 25 °C (concentração inicial de NAP no solo igual a 73,69±17,19 mg kg⁻¹; massa inicial de NAP igual a 0,2997±0,0533 mg).



Diante desses resultados, é possível perceber a importância do monitoramento da fase vapor ao longo do processo de remediação em áreas contaminadas com naftaleno, ou outros compostos semi-voláteis e voláteis. Pode-se afirmar que, de fato, ocorreu a degradação do contaminante, e não apenas sua transferência de fase. Vale ressaltar que os ensaios foram realizados em duplicata e os resultados foram reproduzíveis. Além disso, não foram observados picos adicionais nos cromatogramas das amostras, indicativo de que não houve a formação de intermediários durante a oxidação química.

Por fim, foi possível ajustar um modelo cinético de primeira ordem para a reação de degradação do NAP, partindo da Equação 4 a seguir.

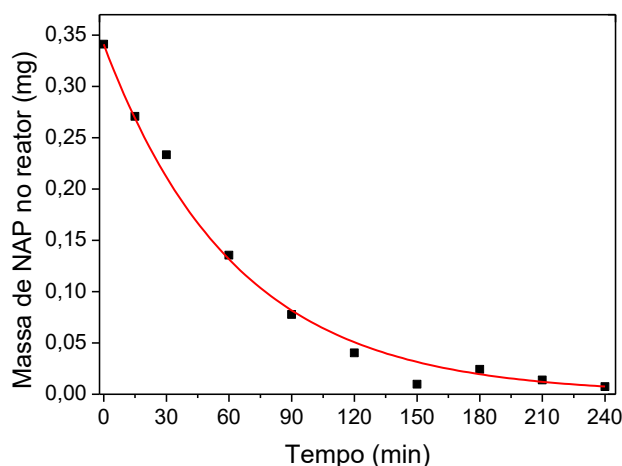
$$\frac{dm}{dt} = -km \quad (4)$$

Onde m é a massa de NAP no sistema (mg), k é a constante de reação (min⁻¹) e t é o tempo de reação (min). Derivando essa equação a partir de uma massa inicial m_0 , tem-se a Equação 5.

$$m_t = m_0 e^{-kt} \quad (5)$$

Assim, encontrou-se a constante cinética da reação $k = 0.0159 \pm 0.0007 \text{ min}^{-1}$. O coeficiente de correlação (R^2) foi igual a 0.99, demonstrando o ajuste adequado do processo de degradação em estudo a uma cinética de primeira ordem.

Figura 3 – Ajuste cinético da reação de degradação do NAP para uma reação de primeira ordem, nas seguintes condições: $[\text{PS}] = 18,37 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{FeSO}_4] = 4,25 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH} = 3,00$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.



4. Conclusões

Foi aplicado um processo de oxidação química para remediação de solo contaminado artificialmente com naftaleno. Para a otimização das condições estudadas, as variáveis utilizadas foram: $[\text{PS}] = 18,37 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{FeSO}_4] = 4,25 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH} = 3,00$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h de reação. Então, atingiu-se $82,61 \pm 1,19 \%$ de remoção, já considerando eventuais perdas durante o processo. A contaminação do solo foi reduzida a valores aceitáveis pela regulamentação nacional. Além disso, houve redução de mais de 99% do NAP presente na fase vapor em relação ao início do processo. A reação de degradação foi satisfatoriamente ajustada a uma cinética de primeira ordem.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES – Project PROCAD-CAPES No. 88881.068433/2014-01) pelo suporte financeiro.

Referências

KUPPUSAMY, S. et al. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. **Chemosphere**, v. 168, p.944–968, 2016.

PELUFFO M.; PARDO, F.; SANTOS, A. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil. **Science of the Total Environment**, v. 563, p.649-656, 2016.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Decisão de Diretoria n° 256/2016: Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, São Paulo, 2016.

IARC. International Agency for Research on Cancer. Iarc monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, v. 82, Lyon, 2002.

PARDO, F. et al. 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.

US EPA. United States Environmental Protection Agency. Priority Pollutant List, 2014.

LIANG, C.; GUO, Y. Mass Transfer and Chemical Oxidation of Naphthalene Particles with Zerovalent Iron Activated Persulfate. **Environmental Science & Technology**, v. 44, p.8203–8208, 2010.

STOHS, S. J.; OHIA, S.; BAGCHI, D. Naphthalene toxicity and antioxidant nutrients. *Toxicology*, v. 180, p.97–105, 2002.

JIA, C.; BATTERMAN, S. A Critical Review of Naphthalene Sources and Exposures Relevant to Indoor and Outdoor Air. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, p.2903–2939, 2010.

YAN, D. Y. S.; LO, I. M. C. Removal effectiveness and mechanisms of naphthalene and heavy metals from artificially contaminated soil by iron chelate-activated persulfate. **Environmental Pollution**, v. 178, p.15–22, 2013.