

ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO HETEROGÊNEA DO FENANTRENO UTILIZANDO PERSULFATO DE SÓDIO E DIATOMITA MODIFICADA

C. K. O. Silva; L. G. Aguiar; M. M. G. R. Vianna; C. A. O. Nascimento.

Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP
celyna@usp.br

RESUMO - A remediação de solo e sedimentos contaminados com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, ainda é um desafio científico e técnico, pois estes compostos apresentam elevada estabilidade e alta afinidade biológica. O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade de utilização de oxidação química com persulfato de sódio como oxidante para degradar o fenantreno, utilizando como catalisador um material ativador heterogêneo, a base de diatomita (suporte) e óxidos/hidróxidos de ferro (fase ativa). Para isto, testes em escala de bancada foram realizados para tratar areia contaminada com 200 mg de fenantreno por kg de solo. Resultados satisfatórios foram obtidos em 7 dias de tratamento, tendo como contaminação residual 36 mg/kg, valor abaixo do limite da intervenção holandesa. Foi realizada também, a modelagem matemática da degradação do fenantreno, com base no mecanismo LHHW, considerando a dessorção como etapa lenta. O modelo explicou satisfatoriamente os experimentos, com um coeficiente $R^2 > 0,9$.

1.INTRODUÇÃO

A agência ambiental americana *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) publicou uma lista com 126 poluentes prioritários. Fazem parte dessa lista 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), entre eles o fenantreno. Dentre os critérios para os poluentes pertencerem a essa lista, podem ser citados: apresentarem toxicidade ao homem e ao meio ambiente e serem persistentes e biocumulativos no meio ambiente. A USEPA regulamenta e dispõe de métodos analíticos para identificar e quantificar esses poluentes (EPA, 2012).

De acordo com a regulamentação holandesa, norma internacional para valores de intervenção de contaminantes no meio ambiente subterrâneo, o limite de intervenção para solo contaminado com HPA é de 40 mg por kg de solo seco. Esse valor indica um nível de qualidade do solo no qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente. Portanto, em um solo com teores de HPA acima de 40mg/kg, é necessária a implementação de ações voltadas para a sua remediação.

Processos de tratamento de solo contaminados com HPA por incineração e escavação são limitados e apresentam custo elevado. Os tratamentos do solo *in situ*, com estes compostos, são frequentemente mais utilizados por apresentarem melhor custo-benefício do que a remediação *ex situ*, (Palmroth *et al*, 2006).

Dentre as técnicas de tratamento *in situ*, tem-se a oxidação química *in situ* (*In Situ Chemical Oxidation* - ISCO), que é uma técnica viável para a remediação de aquíferos, sedimentos e solos contaminados com poluentes orgânicos. ISCO envolve a introdução de um oxidante químico no subsolo com a finalidade de transformar os contaminantes nas águas subterrâneas e/ou no solo em espécies químicas menos nocivas, podendo estas espécies chegar a mineralização completa (EPA, 2006).

O persulfato ($S_2O_8^{2-}$) é uma forma relativamente nova de oxidante que tem sido investigada. A oxidação por persulfato tem sido aplicada para degradar vários contaminantes, como eteno clorados, etano clorados, clorofenóis, bisfenol, HPA, PCB, componentes e aditivos de gasolina, e ainda vários compostos orgânicos voláteis (Gao *et al*, 2012; Usman *et al*, 2012; Nfodzo *et al*, 2011). A capacidade do persulfato de gerar radicais livres é particularmente importante para aplicações de remediação. (Tsitonaki *et al*, 2010).

O persulfato pode ser ativado por diferentes métodos para formar o poderoso radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$), esse radical tem potencial redox de 2,6 V, portanto mais alto do que o potencial do íon persulfato (2,1V), desse modo a reatividade do radical será maior. Os métodos de ativação desse oxidante podem ser: luz UV, calor, metal de transição, meio alcalino, peróxido de hidrogênio e ozônio.

Com a ativação por metais de transição (representado por M) um mol de persulfato produz 1 mol de radical, equação (1).



O método de ativação proposto neste trabalho trata-se de um catalisador heterogêneo constituído por um material suporte (diatomita) sobre o qual é precipitada uma mistura de íons ferroso (Fe^{+2}) e férrico (Fe^{+3}) na forma de óxidos e hidróxidos de ferro (Figura 1).

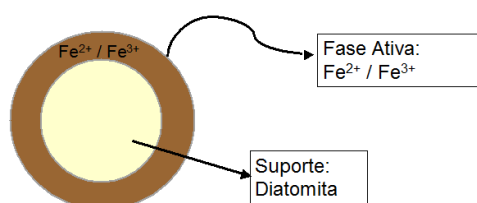


Figura 1: Esquema da partícula da diatomita modificada

Dentre os tipos de catalisadores, o mais utilizado é constituído por duas fases, uma suporte e a outra o material ativo, obtido por impregnação, precipitação ou precipitação por deposição. Em geral, o suporte não é uma fase ativa, mas serve para aumentar a área e dispersar a fase ativa. A fase ativa pode ser um metal ou óxido, que é o componente ativo para interagir com as moléculas durante a reação química (Schmal, 2011).

A diatomita é composta pela sílica (SiO_2) e diversas impurezas, como certos minerais e produtos químicos (especialmente sob a forma de ferro). (Jia *et al*, 2007; Zhaolun *et al*, 2005). A elevada porosidade da diatomita a torna adequada para a modificação da superfície,

podendo ser um material de suporte apropriado em alguns casos, utilizando-se a modificação da diatomita bruta. (Xiong & Peng, 2008).

Neste trabalho, os objetivos foram preparar um material heterogêneo, com a diatomita como suporte, para ativar o persulfato de sódio para o tratamento de HPA e estudar a cinética da degradação do fenantreno em sistema heterogêneo. Foi estudada a degradação desse contaminante, porque ele é considerado um contaminante modelo em estudos que envolvem a interação de HPA com o meio ambiente. Foi avaliada a degradação do fenantreno em matriz sólida, utilizando areia como solo modelo. A areia foi selecionada para evitar uma possível competição que pode ocorrer entre os materiais de interferência do solo real e o oxidante. Dentre as interferências, podem ser consideradas: matéria orgânica, metais e sorção de contaminantes que podem ocorrer em matrizes argilosas.

2. METODOLOGIA

2.1 Síntese e caracterização do material

A modificação da diatomita foi realizada utilizando-se 100 g de diatomita bruta, na qual foi adicionada lentamente a 112 mL de uma solução aquosa contendo: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (366 g.L⁻¹) e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (183 g.L⁻¹), em um reator de mistura intensa. Nessa suspensão foram adicionadas, em 4 etapas, 220 mL de uma solução de NaOH a 5mol.L⁻¹. A mistura permaneceu em homogeneização por 1 hora. O material sintetizado foi lavado por filtração a vácuo, para remoção dos possíveis subprodutos indesejáveis formados durante a síntese e do excesso de NaOH. Após a lavagem, o material foi mantido em estufa a 60°C por 24 horas. Após a secagem, o catalisador foi moído (desagregado), com almofariz e pistilo e depois peneirado e condicionado em frascos de vidro.

Para caracterizar o material foram realizadas análises de difração e fluorescência de raio-x nas amostras de diatomita bruta e diatomita modificada.

2.2 Experimentos em batelada

Em cada erlenmeyer (reator) de 125 mL, foram pesados 15 gramas da areia contaminada com 200 mg de fenantreno, sendo adicionados os volumes das soluções do oxidante e completados com água mili-Q até o volume de 30 mL. Para as reações com o catalisador, a quantidade de catalisador foi adicionada no frasco e este foi homogeneizado. Os experimentos foram realizados em duplicatas para se avaliar dos erros. Os erros experimentais neste trabalho foram abaixo de 5%.

Os frascos foram condicionados em banho termostático a 32°C. Ensaios controles (sem adição de oxidante) foram realizados para cada reação, nas mesmas condições de tratamento.

Foram realizados testes com persulfato de sódio ativado pelo método convencional via ferro e comparados com a ativação promovida pela diatomita modificada. O tempo de remediação para esse teste foi mantido constante em 72 horas de tratamento. As condições do oxidante, Fe^{2+} e quantidade de diatomita e pH estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições experimentais

Oxidantes	Concentração Oxidante (mol.L ⁻¹)	Concentração Sulfato Ferroso (mol.L ⁻¹)	Catalisador (gramas)*	pH _{inicial}
Persulfato de sódio Tradicional (PS Tradicional)	0,1	0,03		3
Persulfato de sódio + diatomita modificada (PS+MD)	0,1		2,5	11

Para estudo da taxa da reação em catálise heterogênea foi utilizado o persulfato de sódio a concentração 0,1 mol.L⁻¹ e 2,5 g de diatomita modificada nos tempos 4h, 24h, 48h, 72h e 168h de tratamento e em pH 11.

Para a degradação do fenantreno utilizando o oxidante persulfato de sódio, foi considerada a equação (2).



2.3 Extração e Análise

Para quantificação da contaminação residual e dos possíveis sub-produtos formados durante a oxidação, alíquotas de 2,5 gramas de areia foram retiradas de cada reator, sendo cada alíquota adicionada em *vial* de 40 mL, juntamente com 10 mL de solvente hexano:cetona (1:1). A homogeneização, amostra-solvente, foi realizada utilizando vortex por 5 segundos. Em seguida, cada *vial* com amostra e solvente foi submetido a ultrassom durante 30 minutos para extração sólido-líquido. Após a extração, cada amostra foi passada pelo vortex novamente por 5 segundos. O extrato foi filtrado, por filtração comum, contendo sulfato de sódio no papel de filtro. Esse extrato filtrado foi então colocado em *vial* de 1,5 mL para injeção em um Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massa (CG-EM), modelo GC-17A da *Shimadzu*. Os métodos analíticos, extração e análise, foram empregados de acordo com métodos USEPA.

2.4. Modelagem matemática

O processo de degradação foi estudado através do mecanismo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) de reação heterogênea. No presente estudo, foram consideradas as etapas de adsorção dos reagentes (Fenantreno e Persulfato de sódio), reação superficial na diatomita modificada e dessorção dos produtos. A equação (3) mostra a taxa global de degradação considerando a dessorção como etapa lenta.

$$R_{Global} = \frac{k_D C_t \left(K_{RS} K_O K_F C_O C_F - \frac{C_P}{K_D} \right)}{(1 - K_O C_O + K_F C_F + K_O K_F C_O C_F)} \quad (3)$$

sendo que:

k_D : Constante cinética de dessorção de produtos (h^{-1})

K_D : Constante de equilíbrio dessorção / adsorção de produtos

K_F : Constante de equilíbrio adsorção / dessorção de fenantreno

K_O : Constante de equilíbrio adsorção / dessorção de oxidante

K_{RS} : Constante de equilíbrio químico da reação superficial

C_F : Concentração de fenantreno (mol. L^{-1})

C_O : Concentração de oxidante (mol. L^{-1})

C_t : Concentração total de sítios no sólido (mol. L^{-1})

3. RESULTADOS

3.1 Caracterização do material

De acordo com a análise de fluorescência de raio-x, os teores de íons de ferro total foram 4,78%, 17,65%, para as amostras diatomita bruta e diatomita modificada, respectivamente. Esses resultados indicam significativo aumento na quantidade de íons de ferro após a síntese.

Nos resultados da análise de difração de raio-x, não foi possível detectar a presença dos óxidos ou hidróxidos de ferro formados, pois o material formou cristais em quantidades muito baixas para serem detectados, implicando em característica amorfa das diatomitas bruta e modificada.

3.2 Experimentos em batelada

A partir dos resultados apresentados na Figura 2, verifica-se que o teste utilizando o oxidante persulfato de sódio com diatomita modificada obteve melhor resultado do que o obtido pelo método de ativação convencional, utilizando sulfato ferroso. Os percentuais de redução do fenantreno para a ativação convencional e pela diatomita modificada foram, 20% e 56% respectivamente.

De acordo com o resultado do ensaio Controle DM, que trata-se do ensaio com catalisador sem adição de oxidante, observa-se que o material sintetizado apresenta

propriedade de adsorção do fenantreno, uma vez que houve redução da concentração desse contaminante em 15% nesse ensaio.

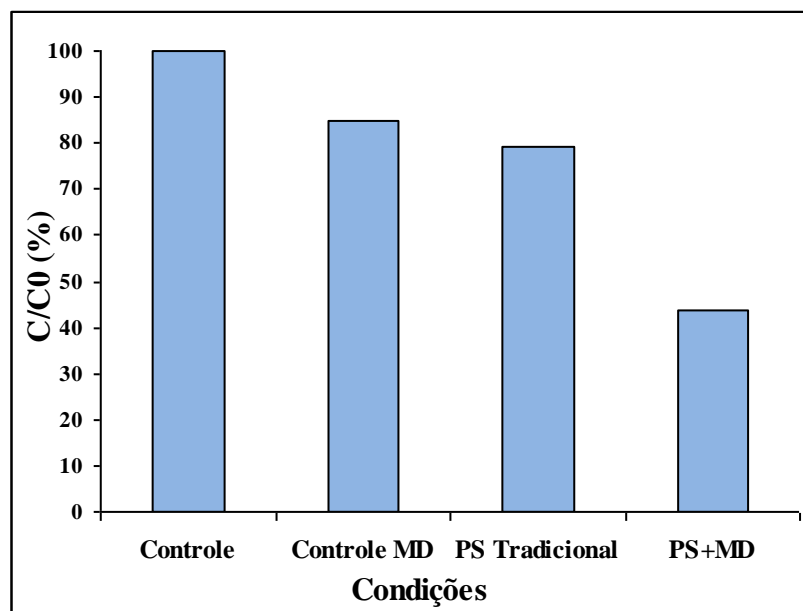


Figura 2: Comparação de métodos de ativação do persulfato de sódio com método convencional de ativação (PS Tradicional) e com a diatomita modificada (PS+MD). Persulfato de sódio a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (25 g.L^{-1}) e 2,5g de catalisador, 72 horas de remediação e temperatura de 32°C .

Na análise da degradação do fenantreno não foi detectado intermediário. Portanto, para a modelagem cinética heterogênea foi considerada que a porcentagem de fenantreno degradada refere-se ao teor de mineralização do mesmo.

De acordo com a Figura 3, resultados satisfatórios foram obtidos em 7 dias de tratamento, tendo como contaminação residual 36 mg de fenantreno por kg de solo, valor abaixo do limite da intervenção holandesa para teores totais de HPA no solo.

O modelo matemático aqui desenvolvido explicou adequadamente os experimentos, com um coeficiente de correlação $R^2 > 0,9$ (Figura 4).

Na simulação foram utilizados os seguintes dados:

$$k_d = 0,84 \text{ h}^{-1}; K_O = 0,89; K_F = 0,84; K_D = 1; K_{RS} = 0,84 \text{ e } C_t = 0,2 \text{ mol/L.}$$

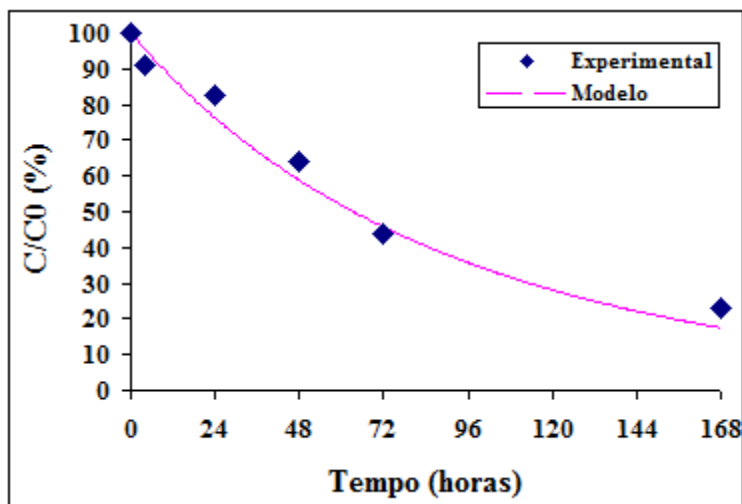


Figura 3: Degradação de fenantreno em função do tempo. Persulfato de sódio a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e 2,5g de diatomita modificada e temperatura de 32°C .

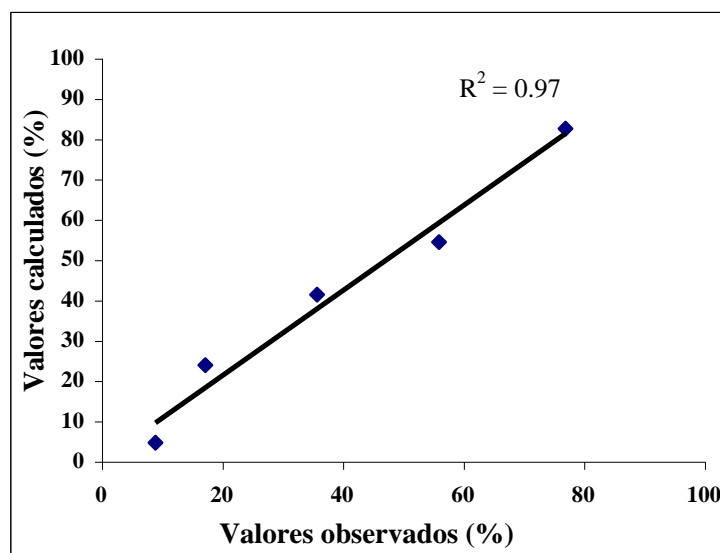


Figura 4: Valores de degradação do fenantreno observados experimentalmente *versus* valores calculados

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados da avaliação da eficiência do catalisador, pode-se concluir que o material sintetizado apresenta significativa atividade catalítica para oxidar o fenantreno, quando utilizado em conjunto com o persulfato de sódio como oxidante. Também foi observado que uma parcela da remoção do contaminante deve-se à propriedade de adsorção do contaminante na diatomita modificada. Resultados satisfatórios foram obtidos utilizando 2,5g de diatomita modificada com persulfato de sódio a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, durante o tempo de remediação de 7 dias, onde foram obtidos contaminantes residuais de 36 mg de fenantreno por

kg de solo seco, valores esses abaixo dos limites da intervenção holandesa. Na modelagem cinética proposta neste trabalho, considerando a dessorção dos produtos como a etapa lenta, o mecanismo proposto explicou bem o processo com coeficiente de correlação $R^2 > 0,9$.

5. REFERÊNCIAS

- EPA, 2012. Toxic and Priority Pollutants. Disponível em:
<<http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants-background.cfm>>. Acesso em: 17 de abril 2013.
- EPA, 2006. Chemical Oxidation. Disponível em:
<http://www.epa.gov/swrust1/pubs/tum_ch13.pdf>. Acesso em: 11 de abril 2013.
- GAO, Y.; GAO, N.; DENG, Y.; YANGA; YI-QIONG; MAA; Yan. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. *Chemical Engineering Journal*. 195–196 (2012) 248–253.
- JIA, Y.; HANA, W.; XIONG. G.; YANGA, W. Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H_2O_2 . *Science and Technology of Advanced Materials*. 8 (2007) 106–109.
- NFODZO, P.; CHOI, H. Sulfate Radicals Destroy Pharmaceuticals and Personal Care Products. *Environmental Engineering Science*, Volume 28, Number, 8, 2011.
- PALMROTH, M. R. T.; LANGWALDT, J.H.; AUNOLA, T.A.; GOI, A.; MÜNSTER, U. PUHAKKA, J.A.; TUHKANEN, T.A. Effect of modified Fenton's reaction on microbial activity and removal of PAHs in creosote oil contaminated soil. *Biodegradation*, 2006.
- SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. 1ª Edição. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.
- TSITONAKI, A.; PETRI, B.; CRIMI, M.; MOSBÆK, H.; SIEGRIST, R. L.; BJERG, P. L. In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review. 2010. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643380802039303>. Acesso em: 02 de abril, 2013.
- USMAN, M; FAURA, P; HANNA, K. ABDELMOULA. M; RUBBY, C., Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination. *Fuel*. 96, 270–276, 2012.
- XIONG, W.; PENG. J. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent. *Water research*. 42(2008)4869–4877.
- ZHAOLUN, W.; YUXIANG, Y.; XUPING, Q.; JIANBO, Z.; YARU, C.; LINXI, N. Decolouring mechanism of Zhejiang diatomite. Application to printing and dyeing wastewater. *Environ Chem Lett* (2005) 3:33–37 Springer-Verlag 2005.