

TRATAMENTO DE FENANTRENO UTILIZANDO PERSULFATO DE SÓDIO ATIVADO POR DIATOMITA MODIFICADA POR FERRO

S.S.O. SILVA.¹; A.R. SOUZA¹; A. G. CÂMARA¹; C. K. O. SILVA²; M.M.G.R. VIANNA²,
O. CHIAVONE-FILHO¹, C.A.O. NASCIMENTO²

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química

² Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: silviashelly@hotmail.com

RESUMO – A crescente preocupação com o meio ambiente vem viabilizando estudos que possibilitam a degradação de poluentes nocivos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). O Processo Oxidativo Avançado (POA), técnica baseada na produção de radicais, espécies capazes de reagir com vários compostos orgânicos, vem sendo utilizada atualmente. Os objetivos deste estudo foram avaliar a viabilidade de utilização do persulfato de sódio para degradar o fenantreno, utilizando um catalisador, a base de diatomita e ferro; investigar o melhor método de síntese para esses catalisadores e caracterizá-los. Os resultados da caracterização mostraram que os materiais são amorfos e a concentração de ferro foi 4%, 17% e 25% para diatomita bruta, CAT-5 e CAT-20, respectivamente. Os resultados mostraram que os materiais modificados apresentaram significativa atividade catalítica para ativar o persulfato de sódio e degradar o fenantreno, sendo a CAT-5 a mais reativa, degradando 56 % de fenantreno em 72 horas de reação.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a agência ambiental americana *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) foi publicada uma lista com 126 poluentes prioritários (PP), que abrangem pesticidas, bifenilas policloradas (PCB), metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos e policíclicos aromáticos. Para que pertençam a essa lista é necessário que eles apresentem os seguintes comportamentos: serem carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos, tóxicos ao homem, serem persistentes e biocumulativos no meio ambiente. Fazem parte dessa lista 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), entre eles o fenantreno. A USEPA regulamenta e dispõe de métodos analíticos para identificar e quantificar esses poluentes (USEPA, 2012).

O contaminante modelo usado para estudos envolvendo a interação de HPA no meio ambiente, o fenantreno ($C_{14}H_{10}$), HPA formado por 3 anéis aromáticos, é frequentemente utilizado por ser considerado não carcinogênico para seres humanos.

Os tratamentos de solo contaminados com HPA pelos processos incineração e escavação são restritos 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 (Huling e Pivetz, 2006).

O persulfato ($S_2O_8^{2-}$) é uma forma relativamente nova de oxidante que tem sido investigada, principalmente em escala de bancada. O oxidante pode ser ativado por diversos métodos para formar o forte radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$), esse tem potencial redox de 2,6 V, assim sendo mais alto do que o potencial do íon persulfato (2,1 V), com isso a reatividade do radical será maior. A ativação desse oxidante pode se dá através das seguintes fontes: calor, luz UV, meio alcalino, ferro quelado, ozônio e peróxido de hidrogênio.

A partir da ativação por metais de transição (representado por Mt), um mol de persulfato produz 1 mol de radical, equação 1.



A reação convencional de ativação do persulfato de sódio se dá a partir da ativação por Fe^{2+} , para que os radicais sejam gerados é necessário um pH ácido. Este baixo pH pode afetar negativamente os sistemas naturais do solo e alterar suas características (Jorfi, 2013). Com isso, a necessidade de trabalhar com um pH baixo pode ser considerada como uma das desvantagens do método convencional para a ativação utilizando Fe^{2+} .

Este trabalho tem como objetivo propor como tratamento do fenantreno, um método de ativação do persulfato a partir de um catalisador composto por um material suporte de baixo custo, a diatomita, sobre a qual é precipitada uma combinação de íons ferroso (Fe^{2+}) e férrico (Fe^{3+}) na forma de hidróxidos de ferro.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese e Caracterização dos Materiais

Os métodos de síntese de 2 catalisadores estão apresentados a seguir:

- CAT-20 - A obtenção do catalisador deu-se da seguinte maneira: utilizando-se 670 g de diatomita e adicionando-se lentamente a 754 mL de uma mistura de soluções aquosas contendo: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ na concentração de 366 g.L^{-1} e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ na concentração de 183 g.L^{-1} , em um reator de mistura intensa. A essa suspensão foi adicionada uma solução de NaOH ($3,7 \text{ L}$, 20 mol.L^{-1}) para a precipitação de óxidos de ferro. Após 24 h da adição da

solução de NaOH, o catalisador foi purificado inúmeras vezes por diálise, sob agitação magnética em placa, e seco em estufa a 60 °C. Em seguida, o catalisador foi moído (desagregado), com almofariz e pistilo e depois peneirado e armazenado em frascos de vidro.

- CAT- 5 - A obtenção do catalisador deu-se da seguinte maneira: utilizando-se 100 g de diatomita adicionada lentamente a 112 mL de uma mistura de soluções aquosas contendo: sulfato férrico na concentração de 366 g.L⁻¹ e FeSO₄.7H₂O na concentração de 183 g.L⁻¹, em um reator de mistura intensa. A essa suspensão foi adicionada uma solução de NaOH (220 mL, 5 mol.L⁻¹). A mistura foi homogeneizada por 1 hora. Após, o material obtido foi separado em duas partes: a primeira foi colocada diretamente na estufa a 60 °C, sem lavagem (CAT-5N) e a segunda parte foi lavada com filtração a vácuo e colocada em estufa também a 60 °C. Após a secagem, o catalisador foi moído (desagregado), com almofariz e pistilo e depois peneirado e armazenado em frascos de vidro. O catalisador CAT-5N foi sintetizado da mesma forma que o CAT-5, entretanto não passou pelo processo de lavagem.

Para a obtenção do CAT-5 foi utilizada uma menor quantidade de água para lavagem e menor concentração da solução de hidróxido de sódio (5 mol.L⁻¹) do que no CAT-20 que foi preparado com hidróxido de sódio a 20 mol.L⁻¹ e lavagem por diálise exaustiva. O primeiro catalisador sintetizado nesta pesquisa foi o CAT-20.

As técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais foram: determinação da área superficial específica (ASE), difração de raios-x e fluorescência de raios-x.

2.2. Tratamento de Fenantreno em Matriz Sólida

Em cada reator (erlenmeyer de 125 mL), pesou-se 15 gramas da areia contaminada com 200 mg de fenantreno por kg de solo, sendo adicionados os volumes das soluções dos oxidantes e completados com água milli-Q até o volume de 30 mL.

Nas reações com o catalisador, a quantidade de catalisador foi adicionada no frasco e homogeneizado, e o volume final de solução aquosa também foi mantido em 30 mL. Os frascos foram acondicionados em banho termostático a uma temperatura de 32 °C. Os ensaios controles (sem adição de oxidante) foram realizados em todas as reações, nas mesmas condições de tratamento. Os experimentos foram realizados em duplicata, e o erro experimental nesse estudo não foi maior do que 5%.

Ensaio com os catalisadores : Realizaram-se testes em batelada, comparando os diferentes catalisadores preparados, CAT-20, CAT-5 e CAT-5N (catalisador não lavado). Em cada reator (erlenmeyer) adicionou-se 2,5 gramas do respectivo catalisador com persulfato de sódio (25 g L⁻¹). O tempo de remediação desses ensaios foi mantido constante em 72 horas.

Teste ativação convencional e ativação promovida pela diatomita modificada: Realizaram-se testes com os oxidantes persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio, ativados via Fe²⁺ e comparados com a ativação promovida pelo CAT-5, sendo mantido constante o tempo de remediação em 72 horas. As condições de oxidantes, Fe²⁺ e quantidade de CAT-5 estão apresentadas na Tabela 1. Os ensaios foram realizados sem ajuste de pH.

Tabela 1 – Concentrações de oxidantes, sulfato ferroso e catalisador

Oxidantes	Concentração oxidante (mol.L ⁻¹)	Concentração sulfato ferroso (mol.L ⁻¹)	Catalisador (gramas)*	pH _{inicial}
Persulfato de sódio	0,1**	0,003		3
Persulfato de sódio + CAT-5	0,1		2,5	11

*2,5 g de catalisador equivalem a 0,4 g de íons Fe²⁺ e Fe³⁺, C= 13 g.L⁻¹ ou 0,2 mol.L⁻¹

**0,1 mol.L⁻¹ de persulfato sódio equivalem a 25 g.L⁻¹

2. 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.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização

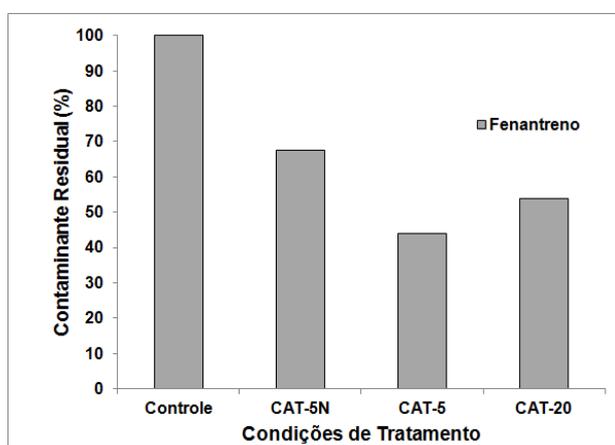
As áreas superficiais específicas (ASE) da diatomita bruta, CAT-5 e CAT-20 foram de 116 m².g⁻¹, 128 m².g⁻¹ e 191 m².g⁻¹, respectivamente. Com o aumento da área superficial específica dos materiais gera-se um aumento de reatividade, portanto quanto maior a ASE, maior a reatividade (capacidade de participar de reações químicas) da partícula.

Com base nas análises de fluorescência de raios-X para as amostras: diatomita bruta, CAT-5 e CAT-20, que apresentaram os seguintes teores de ferro total: 4,7%, 17,6% e 25,6%, respectivamente. Como previsto, os teores de ferro obtidos nas amostras indicam um significativo aumento na quantidade de ferro após a síntese, este presente na superfície das amostras é a espécie responsável pela ativação dos oxidantes.

4.2. Teste dos Catalisadores

Com o objetivo de avaliar a eficiência dos novos materiais preparados (CAT-5 e CAT-5N), foram realizados testes de degradação para comparar com o CAT-20, cujos resultados estão apresentados na Figura 1. No ensaio com CAT-20 a degradação foi 46% de fenantreno. Já, no ensaio com CAT-5, a degradação desse contaminante foi de 56%. Com base nesses resultados, verificou-se que as alterações realizadas no CAT-5 foram mais eficientes na degradação do contaminante.

Figura 1 – Resultado de degradação do fenantreno (200 mg kg^{-1}) obtida em 72 horas comparando os catalisadores sintetizados. Persulfato de sódio a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (25 g L^{-1}) e 2,5g de catalisador. Temperatura a 32°C .



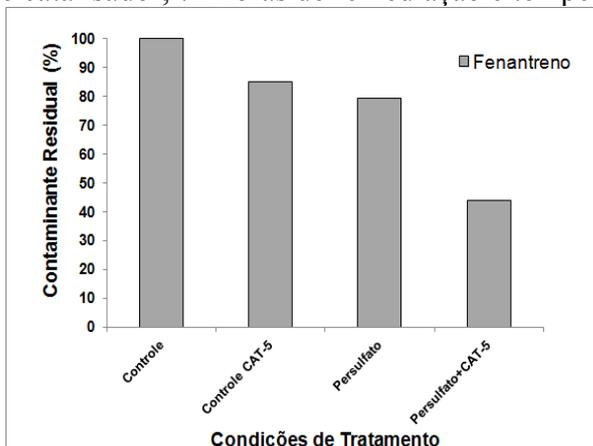
O catalisador que se obteve a menor degradação dos contaminantes foi o CAT-5N, possibilitando-se observar que a etapa de lavagem é necessária na síntese do catalisador, em virtude de nessa etapa possivelmente ocorrer a remoção do excesso de NaOH e outros subprodutos indesejáveis que podem ser formados durante a síntese.

O CAT-5 foi selecionado para os estudos posteriores, baseando-se nos resultados obtidos, já que este apresentou uma melhor eficácia na degradação dos contaminantes, e para sua síntese foi utilizado uma menor quantidade de água e menor concentração de hidróxido de sódio. Portanto, pode-se considerar que o CAT-5 é mais viável, ambientalmente e economicamente, do que o CAT-20.

Os resultados apresentados na Figura 2 são referentes ao controle sem adição de oxidante, com e sem CAT-5. O resultado do ensaio Controle CAT-5 (ensaio com catalisador sem adição de oxidante) mostra que o catalisador sintetizado apresenta propriedade de adsorção do fenantreno, visto que, ocorreu uma redução da concentração desse contaminante em 15% em relação ao ensaio controle sem CAT-5, em 72 horas de remediação.

Na Figura 2 observaram-se também os resultados dos testes com o oxidante persulfato de sódio ativado via Fe^{2+} e pelo CAT-5, em 72 horas de reação. Utilizando o oxidante ativado, os percentuais de degradação do fenantreno foram 20% (via Fe^{2+}) e 56% (CAT-5).

Figura 2 – Resultado de degradação do fenantreno (200 mg kg^{-1}) comparando métodos de ativação do persulfato de sódio via Fe^{2+} e por CAT-5. Persulfato de sódio a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (25 g L^{-1}) e $2,5 \text{ g}$ de catalisador, 72 horas de remediação e temperatura de 32°C .



5. CONCLUSÃO

Com base nas análises de área superficial específica notou-se um aumento de área, que implica em uma maior reatividade, pois quanto maior a ASE, maior a reatividade (capacidade de participar de reações químicas) da partícula. Os resultados de fluorescência de raios-X indicou um aumento substancial do teor de ferro após a modificação

A partir dos ensaios realizados pode-se observar que dos catalisadores sintetizados, CAT-20, CAT-5, CAT-5N (não lavado), o material que apresentou um melhor desempenho tanto econômico quanto ambiental foi o CAT-5.

6. REFÊNCIAS

JORFI, S.; REZAEI, A.; MOHEB-ALI, G.; JAAFARZADEH, N. Pyrene removal from contaminated soils by modified Fenton oxidation using iron nano particles. *Journal of Environmental Health and Science Engineering*, 1, 2013, 11-17.

HULING, S.; PIVETZ, B. Engineering Issue: In Situ Chemical Oxidation, USEPA 600/R-06/072. *U.S. EPA*, Office of Research and Development, 2006.

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.

United States Environmental Protection Agency - USEPA, 2012. Disponível em: <<http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants-background.cfm>>. Acesso em 4 ago 2014.