



Tratamento de Solo Contaminado Fenantreno utilizando Persulfato de Sódio Ativado com Diatomita Modificada

Celyna Káritas Oliveira da Silva⁽²⁾; Alessandra Ramos de Souza⁽³⁾; Silvia Shelly Otaviano da Silva⁽⁴⁾; Alan Gomes da Câmara⁽⁵⁾, Osvaldo Chiavone-Filho⁽⁶⁾, Cláudio Augusto Oller do Nascimento⁽⁷⁾.

⁽¹⁾Trabalho executado com recursos CAPES-PROCAD

⁽²⁾ Pesquisadora, Universidade de São Paulo; São Paulo-SP; celyna@usp.br; ⁽³⁾Estudante de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN; ⁽⁴⁾ Estudante de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN; ⁽⁵⁾ Estudante de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN; ⁽⁶⁾ Professor, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN; ⁽⁷⁾ Professor, Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.

RESUMO: Na última década, muitos estudos têm-se centrado sobre a contaminação de solos e sedimentos por micropoluentes orgânicos, incluindo HPA. De acordo com a USEPA, 16 HPA são classificados como poluentes prioritários, em função de serem tóxicos ao homem, persistentes no meio ambiente e apresentarem importância industrial, entre eles tem-se o fenantreno. Dentre as técnicas de tratamento mais utilizadas atualmente, tem-se a Oxidação Química *In Situ* (ISCO), sendo o oxidante persulfato de sódio um dos mais utilizados. Portanto, este trabalho tem como principal objetivo o tratamento de solo contaminado com fenantreno, utilizando persulfato de sódio ativado com um material ativador inovador. O material inovador tem como suporte a diatomita, na qual foi modificada por ferro impregnando uma mistura de íons ferroso (Fe^{2+}) e férrico (Fe^{3+}) na forma de precipitados de óxidos e hidróxidos de ferro. Os principais resultados deste trabalho mostraram que o material inovador apresentou alta eficiência para degradar o fenantreno.

Termos de indexação: persulfato, diatomita e fenantreno.

INTRODUÇÃO

Estudos têm demonstrado uma grande variedade de micropoluentes incluindo compostos que causam desregulação endócrina, produtos farmacêuticos e produtos de cuidados pessoais (PCP) na superfície da água e água subterrânea (TERNES, 1998; KOLPIN *et al*, 2002). As preocupações sobre os seus efeitos ao meio ambiente e à saúde humana estão sendo foco de grande atenção. Muitos destes micropoluentes não podem ser completamente removidos por meio de processos nas estações de tratamento de água, e por isso, podem ser detectados em água potável (BENOTTI *et al*, 2009). Embora remoções insuficientes de muitos micropoluentes de água potável por meio de processos convencionais de tratamento foram

observadas, tecnologias avançadas têm demonstrado grandes habilidades para degradar / remover muitos destes micropoluentes. Em particular, os Processos de Oxidação Avançada (POA) são meios eficazes para degradar micropoluentes durante tratamento de água potável (IKEHATA *et al*, 2006; JIN *et al*, 2012)

Na última década, muitos estudos têm-se centrado sobre a contaminação de solos e sedimentos por micropoluentes orgânicos, incluindo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (LIU *et al*, 2000; XU *et al*, 2001; HUI *et al*, 2009; QI *et al*, 2014).

Anjos (2012) analisou uma possível contaminação em um solo próximo de um posto de combustíveis na área urbana da cidade de Natal, e nesse estudo foram detectados HPA como fenantreno, antraceno e pireno no solo. O resultado desse estudo mostra um fator preocupante, já que 70% da cidade de Natal é abastecida por água subterrânea, sendo, portanto uma área que necessita uma maior investigação.

Os objetivos deste trabalho foram otimizar as condições de síntese do catalisador, de modo a ficar mais viável técnico/economicamente e avaliar a eficiência do oxidante persulfato de sódio na presença de catalisador sintetizado em condições ótimas para o tratamento do fenantreno.

MATERIAL E MÉTODOS

O solo de característica arenosa apresenta baixo teor de matéria orgânica (0,13% de teor de carbono orgânico total) e foi coletado em Natal-RN a uma profundidade de 30 cm com auxílio de trado manual, quarteada e passada em peneira de 2 mm. O material passante foi destorroado e aquecido em estufa a 55 °C, por 24 horas.

O método inovador de ativação para oxidação avançada utilizado nesta pesquisa tem como suporte a diatomita e a fase ativa hidróxidos de ferro. Para avaliar as condições de preparos desses materiais, foram preparados 4 tipos de catalisadores



CAT-1, CAT-2, CAT-5 e CAT-20, as concentrações de hidróxido de sódio utilizadas para cada amostra foram 1 molL^{-1} , 2 molL^{-1} , 5 molL^{-1} e 20 molL^{-1} , respectivamente. As concentrações de íons de ferro foram as mesmas para todas as amostras, sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) a concentração 366 g.L^{-1} e sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a concentração 183 g.L^{-1} . A Tabela 1 apresenta os resultados da análise fluorescência de raio-x dos teores de ferro (%) para cada amostra.

Para avaliar a eficiência do oxidante persulfato de sódio na presença de catalisador sintetizado em condições ótimas para o tratamento do fenantreno, ensaios foram realizados utilizando persulfato de sódio a 45 g.L^{-1} e 1 g dos catalisadores (CAT-1, CAT-2, CAT-5 e CAT-20), durante 7 dias de tratamento. As amostras foram analisadas em TOC para sólidos e em HPLC-UV.

A determinação do teor de carbono residual foi realizadas foram realizadas um equipamento TOC-VCPH acoplado ao módulo de sólidos SSM-5000A da Shimadzu, que converte o carbono orgânico a CO_2 , através de queima a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, detectado pelo infravermelho não dispersivo (NDIR). Foi utilizado gás oxigênio de alta pureza, a uma pressão de 200 kPa e vazão de $0,6 \text{ L min}^{-1}$ para queima no forno. A curva de calibração foi feita com cinco pontos de Glucose PA. Para cada amostra foram pesadas quantidades de 0,2 g ($\pm 0,02 \text{ g}$) nas barcas de cerâmica. O tempo de análise foi de 10 minutos. As análises foram feitas em triplicatas com erro experimental aproximado de 5%.

Para a quantificação da contaminação residual, alíquotas de 2,5 gramas da amostra foram retiradas de cada reator, sendo cada alíquota adicionada em *vial* de 40 mL, juntamente com 10 mL de acetonitrila (1:1). Em seguida, cada *vial* com amostra e solvente foi submetido a ultrassom durante 30 minutos para extração sólido-líquido. Após a extração, o extrato foi filtrado, com filtro milipore. Esse extrato filtrado foi então colocado em *vial* de 1,5 mL para injeção em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) acoplado com UV-Vísivel (HPLC-UV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, verifica-se que a diminuição na concentração do NaOH para a síntese das diatomitas modificadas, não diminuiu o teor de ferro presente no material, sendo portanto este um fator viável econômico e ambiental, uma vez que pode ser utilizada uma menor concentração desse reagente, sem perder a qualidade do material sintetizado.

A partir da Figura 1, verifica-se que o teor de carbono orgânico total para a degradação do

fenantreno com os diferentes catalisadores ativados com persulfato de sódio, os decaimentos foi insignificante quando comparados com o ensaio controle, que trata-se do ensaio com catalisador sem oxidante. Esse resultado, provavelmente, deve-se ao fato de que o teor de carbono total não houve alteração mesmo para o fenantreno sendo degradado, por não haver mineralização do contaminante, formando intermediários que interferem na porcentagem final do carbono orgânico.

A partir dos resultados apresentados na Figura 2, resultados das análises no HPLC, observa-se que o fenantreno foi degradado em todas as reações utilizando persulfato ativado com os diferentes tipos de catalisadores. Os materiais CAT-1, CAT-2, CAT-5 e CAT-20 degradaram 98%, 97%, 93% e 94%, respectivamente em 7 dias de tratamento.

CONCLUSÕES

A alteração realizada na síntese do catalisador utilizando menor concentração de hidróxido de sódio, melhorou a eficiência catalítica do material, provavelmente por ao utilizar menor concentração desse reagente, formou-se menor quantidade de subprodutos indesejáveis durante a síntese. Portanto, menor quantidade de água e menor concentração de hidróxido de sódio, produziram um material mais reativo (CAT-1), o que pode indicar menor custo de produção.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CAPES-PROCAD pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

ANJOS, R.B. Avaliação de HPA e BTEX no Solo e Água Subterrânea, em Postos de Revenda de Combustíveis: Estudo de Caso na Cidade de Natal-RN. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Ciências e Engenharia de Petróleo, 2012.

BENOTTI, M.J., TRENHOLM, R.A., VANDERFORD, B.J., HOLADY, J.C., STANFORD, B.D., SNYDER, S.A. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water. *Environment Science and Technology*, 43 (3), 2009, 597-603.

HUI YM, ZHENG MH, LIU ZT, GAO LR. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Yellow River Estuary and Yangtze River Estuary, China. *J Environ Sci*, 21, 2009, 1625–1631.



IKEHATA, K., NAGHASHKAR, N.J., EI-DIN, M.G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone Science & Engineering* 28 (6), 2006, 353-414.

JIN, X.; PELDSZUS, S.; HUCK, P. M. Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes. *Water Research*, 46, 2012, 6519-6530.

KOLPIN, D.W., FURLONG, E.T., MEYER, M.T., THURMAN, E.M., ZAUGG, S.D., BARBER, L.B., BUXTON, H.T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environment Science and Technology*, 36 (6), 2002, 1202-1211.

QI, W.; MULLER, B.; PEMET-COUDRIER, B.; SINGER, H.; LIU, H.; QU, J.; BERG, M. Organic micropollutants in the Yangtze River: Seasonal occurrence and annual loads. *Science of the Total Environment*, 472 (2014) 789-799.

TERNES, T.A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32 (11) (1998) 3245-3260.

XU SY; GAO XJ; LIU M; CHEN ZL. China's Yangtze estuary II. Phosphorus and polycyclic aromatic hydrocarbons in tidal flat sediments. *Geomorphology*, 41 (2001) 207-217.

Tabela 1: Resultados dos teores de ferro da análise fluorescência de raio-x

Amostra	Teor de Fe(%)
Diatomita Bruta	4
CAT-1	20
CAT-2	20
CAT-5	17
CAT-20	25

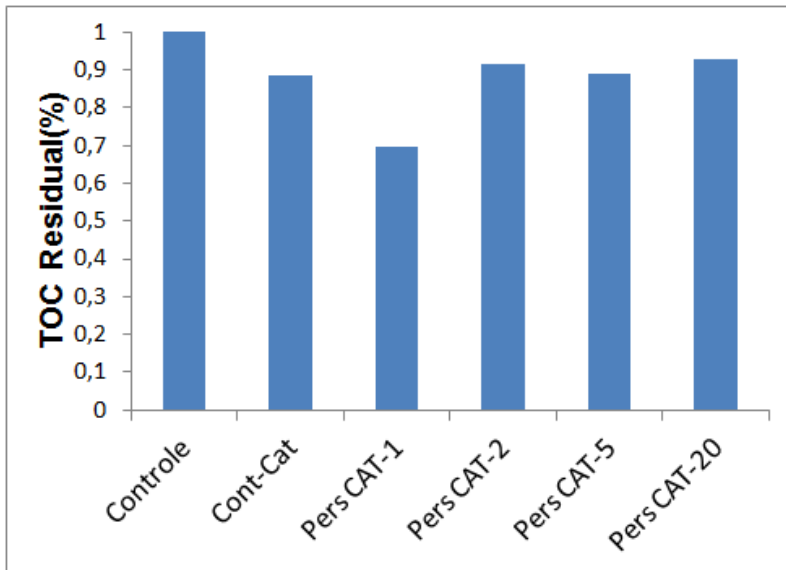


Figura 1 – TOC residual após tratamento do fenantreno, utilizando persulfato de sódio com diferentes tipos de catalisadores

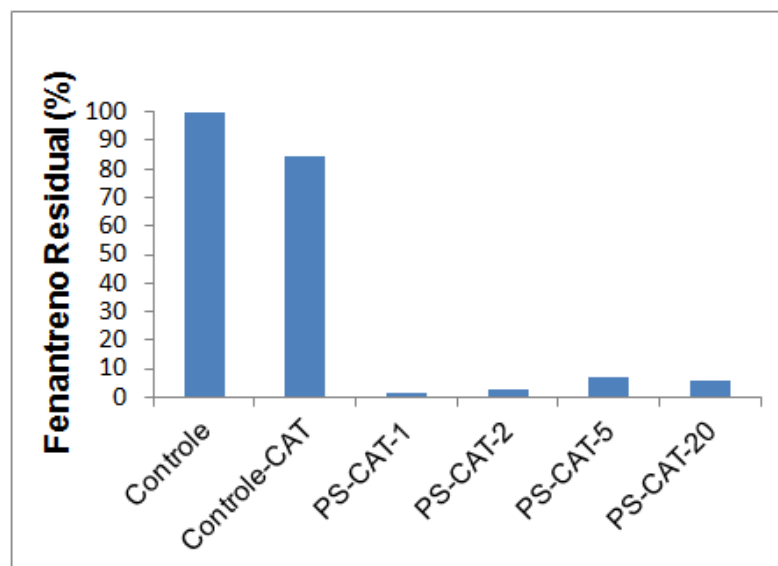


Figura 1 – Fenantreno residual, utilizando persulfato de sódio com diferentes tipos de catalisadores