



Tratamento de fenantreno utilizando persulfato de sódio ativado com ferro endógeno presente em solos arenosos⁽¹⁾

Celyna Káritas Oliveira da Silva⁽²⁾; Mariana Fransiele Ciriaco⁽³⁾; Ademir Fontana⁽⁴⁾; Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Viana⁽⁵⁾, Osvaldo Chivone-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⁾ Instrutora, CH5-Agilent, São Paulo, SP;

⁽⁴⁾ Pesquisador, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; ⁽⁵⁾ Pesquisadora Associada, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP; ⁽⁶⁾ Professor, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN; ⁽⁷⁾ Professor, Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.

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. O objetivo deste estudo foi avaliar a viabilidade de utilização do persulfato de sódio ativado com o ferro endógeno para degradar o fenantreno. Os resultados do teor de ferro para as amostras ES1, ES2, ES3, e ES5 foram, 1452, 1290, 846 e 821 ppm respectivamente. Os resultados mostraram que a eficiência da degradação do fenantreno foi proporcional ao teor de ferro presente no solo. Em que os teores de degradação para as amostras ES1, ES2, ES3 e ES5 foram 60%, 53%, 33% e 18%, respectivamente.

Termos de indexação: oxidação química, ferro natural, remediação.

INTRODUÇÃO

De acordo com a agência ambiental americana *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) foi publicada uma lista com 126 poluentes prioritários, que abrangem pesticidas, bifenilas policloradas (PCB), metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos e policíclicos aromáticos (HPA), sendo parte dessa lista 16 HPA, entre eles o fenantreno.

O persulfato ($S_2O_8^{2-}$) é uma forma relativamente nova de oxidante que tem sido investigada, principalmente em escala de bancada.

A oxidação por persulfato tem sido aplicada para degradar vários contaminantes, como eteno clorados, etano clorados, clorofenóis, bisfenol, HPA, componentes e aditivos de gasolina, e ainda vários compostos orgânicos voláteis (GAO et al., 2012; USMAN et al., 2012a).

O persulfato pode ser ativado por diferentes métodos para formar o poderoso radical sulfato ($SO_4^{\cdot-}$), esse tem potencial redox de 2,6 V, portanto mais alto do que o potencial do íon persulfato (2,1 V), desse modo a reatividade do radical será maior.

O radical sulfato é mais estável do que o radical hidroxila e, portanto hábil a mover-se por grandes distâncias na subsuperfície e pode persistir por semanas. Além do mais, o persulfato apresenta menor afinidade com a matéria orgânica natural do solo do que o íon permanganato e, portanto o oxidante persulfato é mais eficiente em solo ou sedimento com alto teor de matéria orgânica (USMAN et al., 2012a).

Os métodos de ativação desse oxidante podem ser: luz UV, calor, ferro quelado, 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.



Na ativação promovida por metal, é importante otimizar a dosagem do metal para conseguir a ativação efetiva sem utilizar metal em excesso.

Em catálise heterogênea por óxidos ou hidróxidos de ferro, o ferro é estabilizado no interior da estrutura porosa do catalisador, e pode produzir de forma eficaz os radicais provenientes do peróxido de hidrogênio ou persulfato, sob condições não controladas de pH, sem a precipitação de hidróxido de ferro (POURAN, et al., 2014). Por este motivo, nos últimos anos, óxidos de ferro tem sido utilizados em sistemas de oxidação de contaminantes e tem se mostrado uma tecnologia vantajosa quando comparada com os métodos tradicionais de ativação de oxidantes (USMAN et al., 2012a; XUE et al., 2009; ZHONG et al., 2013).

No sistema de solo, provavelmente, haverá muitas reações com efeito sinérgico e / ou antagonista sobre a ativação do persulfato e a



oxidação do contaminante. Todos os fatores de matriz do solo podem influenciar na eficiência do tratamento, dentre os fatores incluem matéria orgânica natural do solo, outros metais além do ferro, granulometria, e entre outros (USMAN et al., 2012b)

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar a degradação do contaminante fenantreno através da ativação do persulfato promovida pelo ferro natural presente em diferentes amostras de solo.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras utilizadas como matrizes sólidas neste estudo foram cedidas por FONTANA (2009), que realizou a caracterização física e química dessas amostras (**Tabela 1 e 2**). As amostras são de origem de sedimento flúvico marinho coletados na cidade de Linhares - Espírito Santo.

A quantificação do teor de ferro para cada amostra foi realizada pela técnica de espectroscopia de absorção atômica.

Para os ensaios de remediação, em cada erlenmeyer (reator) de 125 mL, foram pesados 15 gramas da amostra 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.

Os frascos foram condicionados em banho termostático a 32 °C. Ensaios controles (sem adição de oxidante) foram realizados para 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%.

Para avaliar a ativação do oxidante persulfato de sódio promovida pelo ferro natural dos solos, ensaios utilizando persulfato de sódio a concentração 0,2 mol/L durante 24 horas, em solos contaminados com fenantreno, foram realizados para cada amostra (ES1, ES2, ES3 e ES5). O pH das reações variou entre 3 e 4.

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 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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

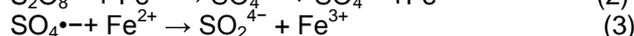
Os resultados da análise de absorção atômica, apresentados na **tabela 3**, mostram que a amostra ES1 apresenta maior teor de ferro 1452 ppm, e para as amostras ES2, ES3 e ES5, os resultados foram 1290, 846 e 821 ppm, respectivamente.

A **figura 1** apresenta os resultados da degradação do fenantreno promovida pelo persulfato de sódio ativado pelo ferro endógeno nos quatro tipos de solos. A partir desses resultados, verifica-se que a degradação desse contaminante foi proporcional ao teor de ferro natural do solo. Em que o ensaio com a amostra ES1, que teve a razão molar entre persulfato e ferro de aproximadamente 15:1, degradou 60% desse contaminante. Os ensaios com as amostras ES2 (razão molar 17:1), ES3 (razão molar 26:1) e ES5 (razão molar 27:1), as degradações de fenantreno foram 53%, 33% e 18%, respectivamente, após 24 horas de tratamento.

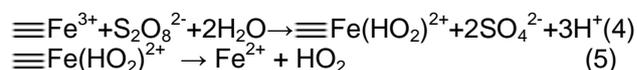
As quantidades residuais de fenantreno em cada amostra após a reação foram aproximadamente 70 mg/kg, para as amostras ES1 e ES2, e de 90 mg/kg para as amostras ES3 e ES5. Valores abaixo dos valores de intervenção industrial para o fenantreno de acordo com a Resolução CONAMA 420/2009.

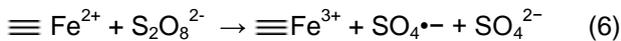
A partir desses resultados, observa-se que a ativação promovida pelo ferro presente naturalmente no solo é capaz de ativar o persulfato para a formação do radical sulfato para degradar o contaminante.

Porém, na ativação promovida por ferro, é importante otimizar a dosagem desse metal para conseguir a ativação efetiva sem utilizar metal em excesso. Sabe-se que a adição de íons de ferro em excesso pode levar a uma rápida decomposição do persulfato e perda de desempenho da remediação (BLOCK et al., 2004), como apresentado nas equações 2 e 3.



As interações entre persulfato e o ferro em superfície ($\equiv Fe^{2+}$ ou $\equiv Fe^{3+}$), pode ser explicada através de reações heterogêneas análogas às reações em sistema homogêneo (USMAN et al., 2012b; KWAN & VOELKER, 2003) (equações 4 a 6).





Se apenas o Fe^{3+} estiver presente inicialmente, o Fe^{2+} pode ser gerado por meio de reações lentas (4 e 5) para iniciar as reações de oxidação. Mas, no caso da presença de Fe^{2+} já inicialmente no hidróxido de ferro, a presença desse íon pode aumentar a taxa de produção de radicais sulfato fazendo com que o tratamento seja mais efetivo.

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que o uso do ferro endógeno para promover a ativação de persulfato é uma alternativa econômica para o tratamento de solos contaminados, uma vez que não foi necessário adicionar ferros exógenos no sistema, e ainda sem a necessidade de controle do pH.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que o ferro natural do solo pode agir como catalisador para ativar o persulfato na remediação de solos contaminados com contaminantes orgânicos. Vale salientar que eficiência para o ferro endógeno ativar os oxidantes também depende do teor e do tipo de ferro. Portanto, pode-se concluir a importância de conhecer as características naturais do solo, entre elas o teor de ferro, para um projeto de remediação ser efetivo. Já que dependendo do teor de ferro, não seria necessário adicionar ferro no sistema para ativar o oxidante, pois o ferro em excesso diminuiria a eficiência do tratamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PROCAD-CAPES pelo financiamento desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

FONTANA, A. Fracionamento da Matéria Orgânica e Caracterização dos Ácidos húmicos e sua Utilização no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Tese de Doutorado. Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2009.

GAO, Y.; GAO, N.; DENG, Y.; et al. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. *Chemical Engineering Journal*. 195–196:248–253, 2012.

KWAN, V.P. & VOELKER, B.M. Rates of hydroxyl radicals generation and organic compound oxidation in mineral

catalyzed Fenton-like systems. *Environmental Science and Technology*, 37:1150-11580, 2003.

POURAN, S.R.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, 64:24-35, 2014.

USMAN, M; FAURA, P; HANNA, K. et al. Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination. *Fuel*, 96:270–276, 2012a.

USMAN, M; FAURA, P; HANNA, K; et al. Application of magnetite-activated persulfate oxidation for the degradation of PAHs in contaminated soils. *Chemosphere* 87:234–240, 2012b.

XUE, X.; HANNA, K.; DENG, N. Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. *Journal of Hazardous Materials*. 166:407-414, 2009.

ZHONG, Y.; LIANG, X.; TAN, W.; et al. A comparative study about the effects of isomorphous substitution of transition metals (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) on the UV/Fenton catalytic activity of magnetite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 372:29-34, 2013.



Tabela 1: Frações de matéria orgânica

Perfil	Horiz.	Prof. (cm)	C-FAF (g.kg ⁻¹)	C-FAH (g.kg ⁻¹)	C-HUM (g.kg ⁻¹)	SOMA	C org (g.kg ⁻¹)
ES1	AC	10-25	1,5	4,6	8,5	14,6	15,6
ES2	Bh1	14-50	4,9	10,8	4,7	20,4	8,6
ES3	Bh1	23-50	3,4	8,6	6,0	18	17,8
ES5	Bhsm2	120+	4,6	4,6	0,1	9,3	8,6

Fonte: Fontana, 2009

C-FAF: carbono da fração ácido fúlvicos

C-FAH: carbono da fração ácidos húmicos

C-HUM: carbono da fração humina

Tabela 2: Distribuição granulométrica

Perfil	Horiz.	Areia Total (g.kg ⁻¹)	Silte (g.kg ⁻¹)	Argila (g.kg ⁻¹)	Areia Grossa (g.kg ⁻¹)	Areia Fina (g.kg ⁻¹)
ES1	AC	885	40	4,6	8,5	14,6
ES2	Bh1	860	20	10,8	4,7	20,4
ES3	Bh1	900	13	8,6	6,0	18
ES5	Bhsm2	955	0	4,6	0,1	9,3

Fonte: Fontana, 2009

Tabela 3: Resultados das concentrações de ferro pela análise de absorção atômica

Amostra	Fe (ppm)
ES1	1452
ES2	1290
ES3	846
ES5	821

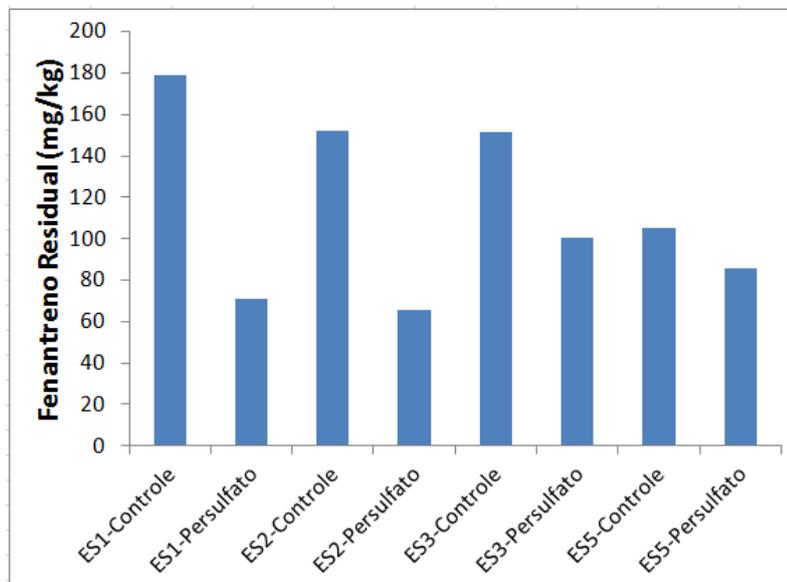


Figura 1 – Fenantreno residual após a reação do persulfato ativado com ferro endógeno presente nos diferentes tipos de