



AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO FENTON E TIPO-FENTON NA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR GASOLINA COM E SEM ETANOL

Daniela Tidre de Souza¹, Caroline Nocêra Benetti¹, Elenise Sauer², Elaine Regina Lopes Tiburtius¹

RESUMO: Neste estudo, duas diferentes tecnologias de remediação foram investigadas para o tratamento de solo contaminado com gasolina (pura e com etanol), o sistema Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e tipo Fenton (hematita/ H_2O_2). O solo utilizado foi caracterizado quanto a sua característica físico-química e foi classificado como latossolo com alto teor de ferro (9,5%) na forma de hematita. Os resultados do estudo de remediação mostraram que ambos os processos foram eficientes para a remediação de BTX. Após 60 minutos de tratamento utilizando o sistema Fenton ou tipo Fenton, observou-se alta taxa de remoção de BTX (> 70%) no solo contaminado com gasolina com etanol. Entretanto, menores taxas de degradação foram observadas via sistema tipo-Fenton (hematita/ H_2O_2) quando o solo foi contaminado com gasolina pura (>40%) indicando que o desempenho do processo depende do sistema empregado para remediação e da característica da gasolina. Desta forma, uma vez que existe diferença na composição da gasolina a escolha do sistema de tratamento deve ser avaliada cuidadosamente.

PALAVRAS-CHAVE: BTX, tipo-Fenton, solo.

INTRODUÇÃO

Episódios de contaminação por petróleo e seus derivados são relatados com frequência, porém estima-se que a principal fonte de contaminação seja de pequenos e contínuos vazamentos que ocorrem nos tanques de armazenamento de combustível em postos de abastecimento (SANTOS et al., 2017). A gasolina é constituída por vários hidrocarbonetos, dentre estes, encontra-se os hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno, tolueno e xileno (BTX). Os BTX correspondem á fração mais tóxica e apresentam como característica uma elevada solubilidade em água (FERRARI-LIMA et al., 2015). A composição da gasolina também pode apresentar modificações dependendo do país em que é comercializada. No Brasil, por exemplo, ocorre a adição de 27% de etanol na gasolina, o qual provoca o efeito de co-solvência, fazendo com que aumente a solubilidade dos compostos, como os BTX (N. FILHO, 2013). A presença do etanol na gasolina pode influenciar na forma e proporção da contaminação assim como as propriedades físicas,

¹Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748, e-mail:ertiburtius@uepg.br.

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus, Av. Monteiro Lobato s/n.

químicas e mineralógicas do solo (SHERWOOD, et al., 2014; LIMA, et al., 2014). Os BTX apresentam grande toxicidade mesmo em baixas concentrações, sendo que, dentre eles destaca-se o benzeno com potencial carcinogênico (MOURA-CORREA et al., 2014).

Recentemente, diversas tecnologias vêm sendo estudadas para remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos do petróleo. Dentre estas, os processos Fenton e tipo-Fenton tem se mostrado bastante eficientes. Estes processos são baseados na adição de íons ferrosos (Fe^{2+}) como catalisador, ou então utilização do ferro natural presente no solo (hematita/goethita) para promover a reação de Fenton. Nestes sistemas, o principal agente oxidante responsável para promover a oxidação do contaminante é o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$). Vários fatores alteram o desempenho do processo na remediação de solos contaminados por gasolina tais como o tipo de combustível e características físico-químicas do solo. Desta forma, vê-se a necessidade de estudos mais aprofundados considerando as características da gasolina e dos solos. Dentro deste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do sistema Fenton e tipo-Fenton na degradação dos BTX em solo contaminado artificialmente com dois tipos de gasolina (com e sem etanol).

MATERIAL E MÉTODOS

O solo utilizado foi coletado, preparado e caracterizado conforme recomendado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 1997). Difração de raios-X (DRX) foi realizada em um difratômetro modelo Rigaku IV. Para determinação da composição elementar, utilizou-se um equipamento de fluorescência de raios X da Shimadzu EDX-720.

O solo foi contaminado com gasolina dissolvida em pentano, pela aspersão de duas gasolinas diferentes (pura e com etanol) na razão de 4:1 (4g de gasolina/1Kg de solo). A amostra foi mantida na ausência de luz durante 24 h até a evaporação do solvente. A remediação do solo via sistema do tipo Fenton foi investigada usando 40g de solo contaminado sob duas condições diferentes: (1) adição de peróxido de hidrogênio (2,8%) e Fe (6,5 mM) ao solo contaminado. (2) adicionando apenas peróxido de hidrogênio (2,8%). A concentrações dos BTX foram determinadas utilizando a cromatografia gasosa (CG-FID) de acordo com Tiburtius et al. (2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos da caracterização físico-química do solo permitiram classificar o solo como latossolo e com alto teor de hematita (9,5%). A eficiência do sistema Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e tipo Fenton (hematita/ H_2O_2) foram avaliados e os resultados



são mostrados na Figura 1-A e 1-B. Podemos observar na Figura 1-A, que independente da adição ou não dos reagentes de Fenton a remoção do benzeno, tolueno e xilenos foi bastante eficaz. Alcançando mais de 70% em 60 minutos. Adicionando 6,5 mM de íons ferrosos e H_2O_2 , a remoção após 60 minutos de reação foi de $96,07 \pm 0,08\%$ e $86,13 \pm 0,04\%$ para tolueno e xileno, respectivamente. Ainda a concentração de benzeno após o tratamento ficou abaixo do limite de quantificação ($1,78 \text{ mg Kg}^{-1}$). Utilizando hematita como catalisador, as taxas de remoção observadas após 60 minutos de reação foram: $98,92 \pm 0,20\%$ para o benzeno, $86,08 \pm 1,16\%$ para o tolueno e $74,48 \pm 1,34\%$ para o xileno. Esses resultados mostraram que o uso de hematita ($\alpha\text{-Fe}^{III}_2\text{O}_3$) como catalisador acarreta semelhantes índices de remoção dos BTX. A principal diferença observada pode estar relacionada com o mecanismo de degradação envolvido onde o primeiro foi predominantemente homogêneo e o segundo heterogêneo. Usman et al. (2012) também avaliaram os dois processos de tratamento e avaliaram a capacidade catalítica magnetita e com a adição de ferro. Eles observaram taxas de remoção entre 90 e 95% para tratamentos com magnetita.

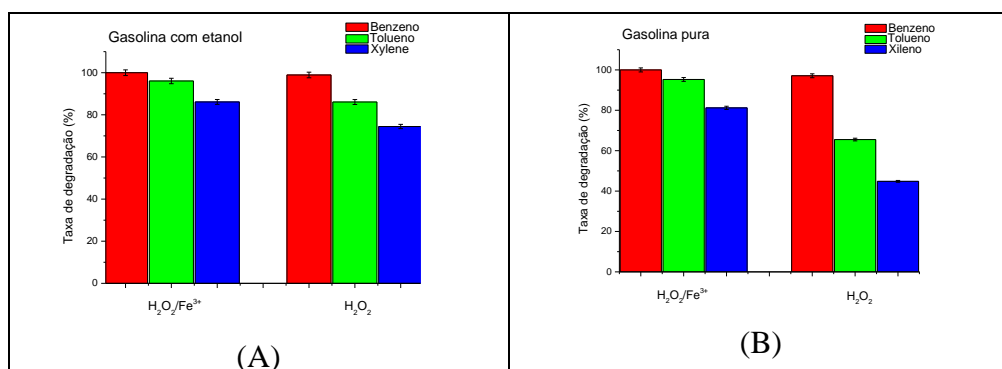


Fig. 2 Degradação de BTX via reagente de Fenton e tipo-Fenton em 60 minutos e $pH=4,7$. (A) contaminação com gasolina sem etanol (B) contaminação com gasolina com etanol.

A Figura 1-B mostra a eficiência no tratamento do solo contaminado com gasolina pura. Após 60 min de reação com adição de ferro, os níveis de remoção foram de $95,29 \pm 0,13\%$ e $81,20 \pm 0,24\%$ para tolueno e xileno, respectivamente. O benzeno estava abaixo do limite de quantificação ($1,78 \text{ mg kg}^{-1}$). Para o processo utilizando hematita, a remoção foi, para benzeno $97,09 \pm 0,05\%$, para tolueno $65,52 \pm 0,88\%$ e para xileno $44,82 \pm 0,69\%$ após 60 min de reação. A taxa de degradação mostra que a menor eficiência na remoção dos BTX foi na condição do sistema tipo-Fenton e quando o solo foi contaminado por gasolina pura.

CONCLUSÕES

¹Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748, e-mail:erltiburtius@uepg.br.

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus, Av. Monteiro Lobato s/n.

Os resultados obtidos neste estudo permitiram avaliar a influência do tipo de gasolina na remediação de solos via sistema Fenton e tipo-Fenton. Embora, os processos Fenton têm sido bastante estudados a avaliação da eficiência dos sistemas em diferentes condições corrobora para propor sistemas de tratamento que sejam mais eficazes. É importante destacar que os dados obtidos mostraram que é necessário considerar o tipo de gasolina na remediação de solos uma vez que taxas de remoção de BTX foram diferentes quando o solo foi contaminado por gasolina pura e com etanol e particularmente para o tolueno e xileno.

AGRADECIMENTOS

C-LABMU (Complexo de Laboratórios Multiusuário).

REFERÊNCIAS

- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa. 1997, Brazil
- Ferrari-Lima, M., Souza, R. P., Mendes, S. S., Marques, R. G., Gimenes, M. L., Fernandes-Machado, N. R. C. Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying n-doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts. *Catal Today*. 2015; 241: 40-46. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.042>
- Lima, C. F., Araújo, R. S. Remoção de compostos BTEX em solo areno-argilosos usando processos de termodessorção. *Revista Conexões - Ciência e Tecnologia*, 2014; 3: 19-28.
- Sherwood, M. K., Cassidy, D. P. Modified Fenton oxidation of diesel fuel in arctic soils rich in organic matter and iron. *Chemosphere*, 2014; 113: 56-61. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.048>
- Santos, A., Costa, G. S., Peralta-Zamora, P. Remediação de solos contaminados por processos Fenton: Uma revisão crítica. *Quim. Nova*, 2017: 40: 327-333. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160187>
- N. Filho, I., Vieceli, N. C., Cardoso, E. M., Lovatel, E. R. Analysis of BTEX in experimental columns containing neat gasoline and gasoline-ethanol. *J.Braz. Chem. Soc.*, 2013; 24: 410 – 417. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130053>
- Tiburtius, E. R. L., Zamora, P. P. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. *Quim. Nova*, 2005; 28: 61-64. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000100013>
- Usman, M., Faure, P., Ruby, C., Hanna, K. Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalysed Fenton-like oxidation. *Appl. Catal. B*, 2012; 117-118: 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.007>