

RESUMO

Os mangues apóiam os processos químicos e bioquímicos de produtividade e biodiversidade nos oceanos. Dependendo da relação entre clima, nível do mar, e sedimentos as comunidades ecológicas podem reduzir ou expandir, modificando seus processos químicos e bioquímicos, variando a biomassa e alterando a biodiversidade. Essa variação pode ser investigada, pela combinação causada pelo efeito das mudanças climáticas globais e fatores biológicos dos manguezais. Utilizou-se a Matriz de Leopold para avaliar os impactos ambientais sobre os manguezais. Finalizou-se o estudo conclusões sobre sua aplicação.

RESUMEM

A ocorrência de hidrocarbonetos aromáticos em áreas contaminadas por combustíveis derivados de petróleo é freqüente, aumentando o risco de contaminação de seres vivos. A comparação entre métodos de remediação é rara. Este trabalho compara a capacidade de remediação de dois oxidantes de baixo impacto ambiental, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio, para remediar *in-situ* solo contaminado por benzeno. Os reagentes oxidantes foram testados sem e com correção de pH do solo para condições consideradas ótimas. Os ensaios foram conduzidos em laboratório, em temperatura e umidade ambientes simulando o tratamento em condições *in-situ*, em reatores. Os resultados mostraram que ambos agentes oxidantes apresentam a mesma eficiência sendo capazes de oxidar o benzeno em cinco dias. Par ao solo utilizado e nas condições estudadas a correção de pH não aumentou a descontaminação do solo.

ABSTRACT

Soil contamination by oil and its derivatives is found at many sites in Brazil, but remediation methods comparisons under Brazilian condition are rare. This work compares the capacities of two environmental-low -impact oxidants, potassium permanganate and hydrogen peroxide, to in-situ remediate benzene-contaminated soil. Oxidizing reagents were tested with and without pH correction of the soil to the optimum pH for homogeneous reactions. Tests were carried out in laboratory, simulating in-situ conditions. Oxidizing agents presented the same efficiency, oxidizing benzene in five days. In the soil studied and at pH values used, pH correction did not improve soil decontamination.

COMPARAÇÃO ENTRE PERMANGANATO DE POTÁSSIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA DESCONTAMINAÇÃO *IN-SITU* DE BENZENO EM SOLO

Marcia Bragato

Escola Politécnica-USP/SP, PG
marcia.bragato@poli.usp.br

Jorge Alberto Soares Tenório

Escola Politécnica-USP/SP, PD

INTRODUÇÃO

A contaminação por derivados de petróleo é o tipo mais freqüente de contaminação de solo no estado de São Paulo (CETESB, 2006). Dentre os derivados de petróleo presentes nos combustíveis o benzeno oferece maior risco devido a sua persistência e toxicidade (SOLANO-SERENA *et al.*, 2000).

A oxidação química de resíduos é uma tecnologia bem estabelecida para efluentes contaminados, capaz de destruir vários compostos orgânicos e inorgânicos, potencialmente aplicável em locais de difícil acesso ou com pouca infraestrutura. Dentre os diversos reagentes oxidantes existentes, permanganato de potássio (KMnO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) têm sido usados como oxidantes para remediação *in-situ* de solo e águas subterrâneas, para a degradação de compostos aromáticos. Em meio homogêneo, a oxidação por KMnO₄ libera hidróxido de potássio e as reações tendem a ocorrer em meio fortemente básico, com pH variando de 7,5 a 10,0; já faixa de pH considerada ótima para a oxidação de compostos orgânicos por H₂O₂ é ao redor de 4,0 (HAINES, 1985).

Neste trabalho comparou-se as capacidades de remediação de KMnO₄ e H₂O₂ na descontaminação *in-situ* de solo contaminado por benzeno. Foi avaliado também o efeito da correção do pH do solo sobre o processo de descontaminação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes usados foram de grau analítico (p.a.), excetuando-se Benzeno e Acetona, com grau espectroscópico e anidros (TediaBrazil). O solo foi retirado da região de planalto próximo a Serra

Ensaio	Solo
Área superficial (BET)	8,797 m ² /g
Capacidade de troca de cátions (CTC) ^a	43 mmolc/dm ³ (39 mmolc/kg)
Matéria orgânica ^b	9,2 mg/g
Teor de benzeno	n.d. ^d
Hidrocarbonetos totais ^b	n.d.
Organoclorados ^b	n.d.
Bactérias heterotróficas totais ^c	1,8 X 10 ⁷ UFC/g
Densidade aparente	1,1 g/mL
pH	5,6

Tabela 1 – Caracterização do solo

a) em milimolar de carga elétrica (mmolc)/dm³ de solo, b) segundo 2; c) por contagem padrão de placas, UFC/g = unidade formadora de colônia por grama de solo seco; d) n.d. = não detectado, com limite de detecção de 1 ppm.

do Mar, Estado de São Paulo, peneirado (abertura de 2,83 mm) para retirar os restos de vegetais e pedras grandes e estocado para ensaios posteriores. Em laboratório, o solo foi homogeneizado por sucessivos quarteamentos e caracterizado (SOUZA SANTOS, 1975; van RAIJ, *et al.*, 2001; US-EPA, 2006). Os resultados estão na Tabela 1.

O solo homogeneizado foi contaminado com 5000 ppm de benzeno p.a.. A contaminação foi feita em um ciclo de homogeneização de 40 min em misturador de bolas. Após contaminação com benzeno o solo foi colocado em frascos lavadores de gás conectados a um segundo frasco (frasco coletor), contendo acetona para absorver possíveis emissões.

Sobre o solo recém colocado nos reatores aspergiram-se as soluções de reagentes. Foram feitas cinco séries de testes (reatores): a) KMnO₄ no solo natural; b) KMnO₄ no solo com pH corrigido para 8,0 com auxílio de solução de NaOH; c) H₂O₂ no solo natural; d) H₂O₂ no solo com pH corrigido para 4,0 com auxílio de solução de ácido acético; e) solo sem adição de oxidantes, para degradação

espontânea do benzeno, como controle. As concentrações finais de KMnO₄ e H₂O₂ foram, respectivamente, 3,2 mmol e 2,2 mmol por grama de solo seco. As concentrações das soluções foram ajustadas para que ao final do ajuste de pH e da adição dos reagentes oxidantes todos os reatores continham solo com 18% de umidade em base seca a 110°C.

A determinação de pH do solo foi feita com o solo suspenso em uma solução tampão de CaCl₂ com pH neutro (van RAIJ, *et al.*, 2001).

Como em ensaios preliminares a adição de H₂O₂ provocou forte ação exotérmica; para os ensaios a solução de H₂O₂ foi adicionada à velocidade de 1 mL/min para permitir a dissipação de calor.

Os conjuntos de reator/ frasco coletor de emissões foram lacrados imediatamente após a adição dos reagentes e mantidos em temperatura ambiente, na ausência de luz durante todo o estudo. Periodicamente foram coletadas amostras do solo do reator e da acetona do coletor de emissões para determinação de benzeno. Os ensaios foram conduzidos em duplicata e os

resultados apresentados se referem à média destas amostras.

Para a determinação de benzeno, amostras de solo foram homogeneizadas com sulfato de magnésio seco em frasco com tampa rosqueável, adicionou-se acetona, tampou-se o frasco e sonicou-se a amostra por 30 min. Depois deste período o frasco foi colocado em congelador por 15 min e filtrou-se a solução em filtro de PTFE 0,22 µm (BRAGATO e TENÓRIO, 2004). O extrato obtido foi imediatamente lido em Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), quantificando-se o benzeno em comparação com uma curva de calibração, construída segundo a Lei de Lambert-Beer, a partir de áreas de pico corrigidas obtidas para amostras de acetona com concentração conhecida de benzeno, usando-se a área do pico a 694 cm⁻¹, correspondente à vibração da deformação angular fora do plano do anel benzênico em meio de acetona (SILVERSTEIN, *et. al.* 1994). Para a determinação de benzeno na acetona do frasco coletor, a amostra de acetona retirada do frasco coletor foi lida diretamente em FT-IR no mesmo comprimento de onda.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de degradação do benzeno em função do tempo puderam ser expressos através de uma curva sigmoïdal, conforme pode ser observado na Figura 1. Desta forma a equação de Johnson-Mehl-Avrami, Equação (1), foi utilizada para o tratamento cinético. Nesta equação dependência da fração transformada (χ) com o tempo de transformação (t) a uma temperatura constante é definida por (JONHSON, MEHL, 1939; AVRAMI, 1941):

$$\chi = 1 - \exp(-bt^n) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde 'b' e 'n' são as constantes da equação que se relacionam com as características da transformação. As constantes da equação de Johnson-Mehl-Avrami são obtidas pela Equação (2) (RAY, 1993):

$$\ln \ln[1/(1-\chi)] = n \ln(t) + \ln b \quad \text{Equação (2)}$$

Assim, para a comparação dos dados os resultados são apresentados em gráficos segundo as equações 1 e 2.

Para a avaliação do significado dos termos cinéticos 'n' e 'b' na cinética de oxidação do benzeno *in-situ* em solo, considerou-se que o processo de oxidação de benzeno ocorre através de um mecanismo de reação radicalar em cadeia, iniciado por uma reação de decomposição radicalar do reagente oxidante, seguido de ataque do radical

recém-formado ao benzeno, gerando intermediários aromáticos radicalares os quais posteriormente reagem entre si ou com novas moléculas de benzeno formando produtos inativos (ODIAN, 1981; HUANG, 2003, TOOGE, 2004). A partir deste mecanismo 'b' se relaciona à taxa de formação dos radicais iniciadores, no caso dos radicais oxidantes, e 'n' se relaciona à taxa de transformação do substrato, ou seja à taxa da reação entre o benzeno e os radicais.

EFEITO DO PH SOBRE A AÇÃO DOS AGENTES OXIDANTES

A literatura indica que para reações em fase líquida homogênea a oxidação de aromáticos por KmnO₄ é favorecida por meio alcalino (HAINES, 1985). Na Figura 1 pode-se observar a comparação entre os resultados para o tratamento no natural (pH igual a 5,6) e

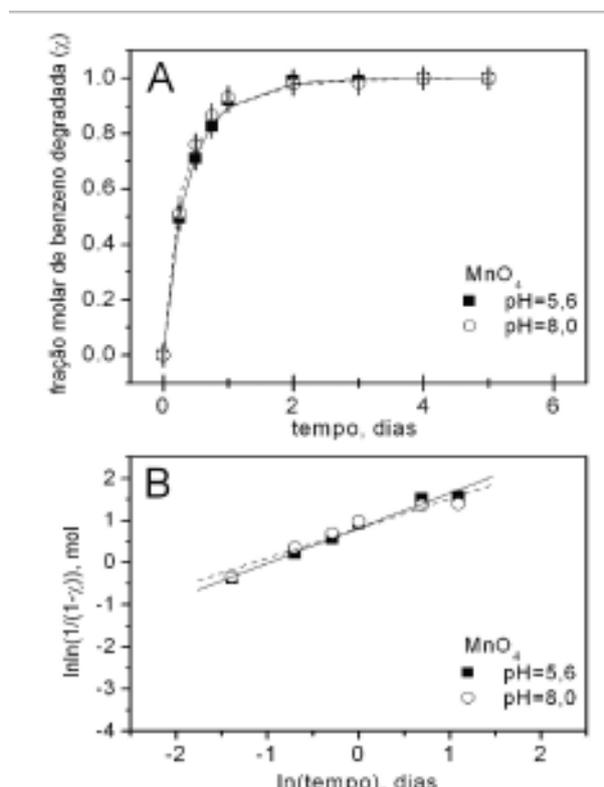


Figura 1 – Fração degradada de benzeno no solo contaminado com benzeno para tratamento por KMnO₄ sem correção de pH (pH=5,6) e com correção para pH igual a 8,0. Ajuste segundo equações 1 (A) e 2 (B)

no solo com pH corrigido para 8,0. Os parâmetros de ajuste para a Equação (2) foram 'b' igual a 2,25 ($\pm 0,10$); 'n' igual a 0,83 ($\pm 0,10$) com r^2 igual a 0,98 para o solo normal; e para o solo com correção de pH os valores foram 'b' igual a 2,25 ($\pm 0,10$); 'n' igual a 0,70 ($\pm 0,10$) com r^2 igual a 0,98. Assim, dada a precisão obtida no ajuste dos parâmetros cinéticos, a correção de pH de 5,6 para 8,0 não interferiu na descontaminação de benzeno em solo por permanganato de potássio.

O H₂O₂ foi testado no solo com pH natural de 5,6 e com correção para 4,0, valor considerado o ponto ótimo para oxidações por H₂O₂ em fase líquida. Os resultados são apresentados na Figura 2. O solo normal apresentou os seguintes parâmetros de ajuste para a Equação (2): 'b' igual a 1,92 ($\pm 0,10$); 'n' igual a 1,04 ($\pm 0,10$); r^2 igual a 0,98. No solo com pH corrigido para 4,0 os valores de ajuste foram 'b' igual a 1,34 ($\pm 0,10$); 'n' igual a 0,96 ($\pm 0,10$) com r^2 igual a 0,96. Assim, enquanto a correção de pH não alterou o valor do parâmetro 'n', o valor 'b' foi reduzido em 30%, de 1,92 para 1,34. Como o valor de 'b' é diretamente proporcional à eficiência ou à concentração do radical iniciador da reação (ODIAN, 1981; HUANG, 2003), os resultados indicam que a correção de pH diminuiu a concentração dos radicais iniciadores do processo de oxidação por H₂O₂. Esta menor disponibilidade dos radicais iniciadores, entretanto, não foi suficiente para alterar o tempo necessário para a extinção do benzeno no solo, que ficou em 5 dias para os dois casos, como e sem correção de pH.

Watts e colaboradores haviam verificado que hidrocarbonetos aromáticos sofrem oxidação em solos com pH natural próximo a 7 (WATTS *et al.*, 2000). Os resultados aqui apresentados, para solo com pH natural igual a 5,6, concordaram com estes

autores e ainda indicaram que a correção do pH do solo para o ponto ideal para a oxidação em meio líquido homogêneo não acelerou a oxidação do benzeno pelos oxidantes KMnO₄ e H₂O₂. O fato da correção de pH não interferir na degradação do benzeno, é importante, pois sugere ser desnecessário corrigir o pH do solo antes da aplicação de tratamentos oxidativos. Isto viria a simplificar aplicação do tratamento oxidativo no solo contaminado com derivados de petróleo; o que poderia reduzir o consumo de reagentes, além de possivelmente diminuir os custos do tratamento.

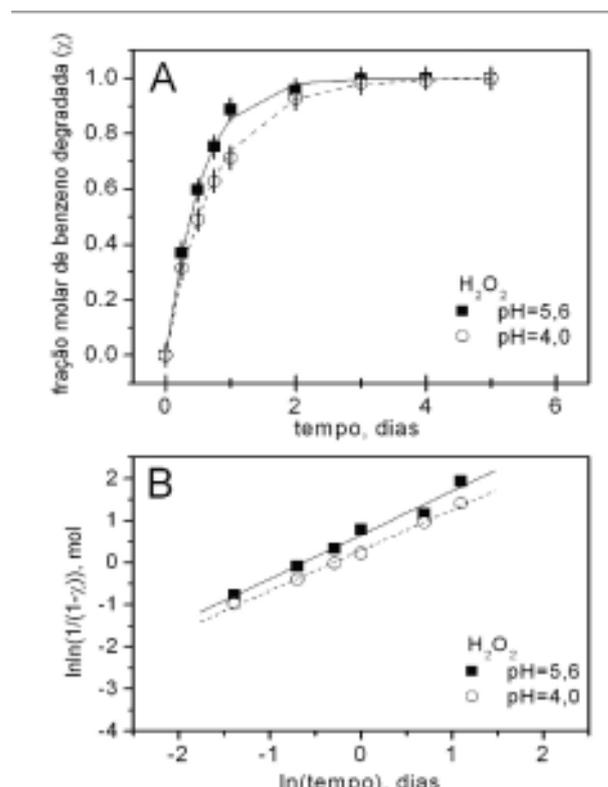
COMPARAÇÃO ENTRE OS REAGENTES OXIDATIVOS

A comparação da ação dos reagentes KMnO₄ e H₂O₂ para a degradação *in-*

situ de benzeno no solo sem correção de pH, ou seja, solo com pH igual a 5,6 se encontra na Figura 3. Foram incluídos também os dados para o processo de degradação espontânea de benzeno nas mesmas condições de ensaio. Os resultados indicaram que os oxidantes tiveram comportamento equivalente entre si degradando totalmente o benzeno em cinco dias, enquanto o processo espontâneo degradou apenas 60% do benzeno original no mesmo período.

Os parâmetros 'b' e 'n' obtidos pelo ajuste segundo a Equação (2) para a degradação de benzeno no solo são apresentados na Tabela 2 -. Os valores obtidos para os tratamentos por KMnO₄ e H₂O₂ não apresentaram *entre si* diferenças estatísticas significativas em um nível de confiança de 95%, segundo o test t de Student (DOGGETT e SUTCLIFFE, 1995).

Figura 2 – Fração degradada de benzeno no solo contaminado com benzeno para tratamento por H₂O₂ sem correção de pH (pH=5,6) e com correção para pH igual a 8,0. Ajuste segundo equações 1 (A) e 2 (B)



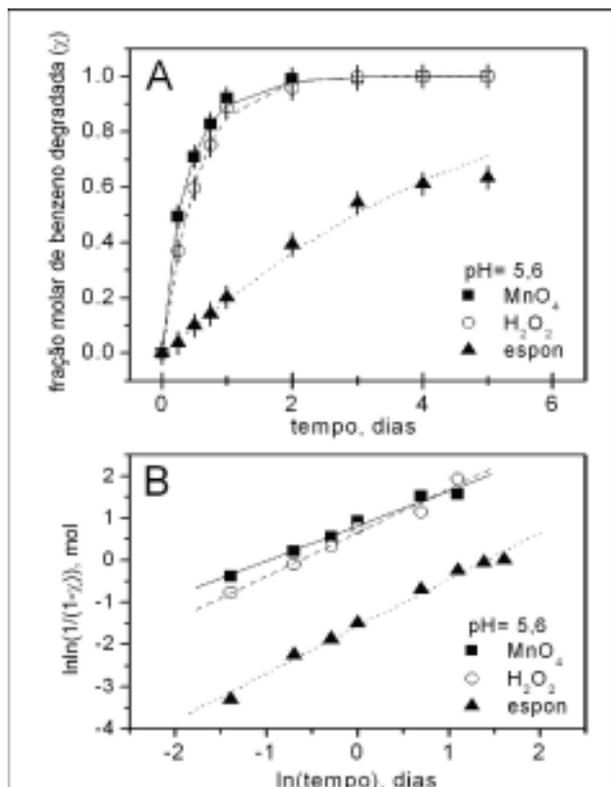


Figura 3 – Fração degradada de benzeno no solo contaminado sob processo espontâneo (espon) e sob ação dos oxidantes sem correção de pH. Ajuste segundo equações 1 (A) e 2 (B)

CONCLUSÕES

Neste estudo foram comparadas as ações dos reagentes oxidantes permanganato

de potássio (KMnO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para a degradação de benzeno em solo simulando aplicação *in-situ*. Considerando as condições experimentais deste trabalho pode-se concluir que: A) Os tratamentos com peróxido de hidrogênio apresentaram reação

exotérmica, dificultando a aplicação do reagente. B) O acerto do pH natural do solo de 5,6 para o pH considerado ótimo para reações de oxidação em fase líquida homogênea não interferiu na degradação do benzeno para os reagentes estudados. C) Os tratamentos oxidativos foram mais efetivos que o processo espontâneo. D) A capacidade dos reagentes estudados de degradar totalmente benzeno foi equivalente. E) A degradação do benzeno nos tratamentos oxidativos seguiu uma

cinética com perfil sigmoidal, de acordo com o modelo de Johnson-Mehl-Avrami e que pode ser explicada considerando-se que a degradação do benzeno no solo ocorreu segundo um mecanismo radicalar em cadeia.

Tratamento	Parâmetros		
	b (±0,10)	n (±0,10)	r ²
espontâneo	0,21	1,11	0,99
KMnO ₄	2,25	0,83	0,98
H ₂ O ₂	1,92	1,04	0,98

Tabela 2 – Ajuste segundo a Equação 2 para a degradação de benzeno no solo pelos tratamentos oxidativos

Ao se comparar os dados dos tratamentos oxidativos com o resultado para o processo espontâneo, o parâmetro 'n' não foi estatisticamente diferente; entretanto os valores de 'b' para os tratamentos oxidativos foram cerca de dez vezes maiores que o valor de 0,21 obtido para o processo espontâneo. Considerando-se os fatores que influenciam o mecanismo

de reação radicalar em cadeia, o valor de 'b' é diretamente proporcional à eficiência ou à concentração do radical iniciador da reação. Assim, pode-se verificar que a presença dos agentes oxidantes aumenta a eficiência da oxidação espontânea do benzeno por disponibilizar mais radicais iniciadores para a reação radicalar de decomposição do benzeno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AVRAMI, M.; Kinetics of Phase Change III; **J. Chem. Phys.**, v. 9, p. 177-184, 1941.
- BRAGATO, M.; TENÓRIO, J. A.S. Eficiência de Solventes para a Extração de Poluentes Orgânicos Visando a Quantificação da Contaminação. *in*: Congresso de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável – ICTR 2004, Florianópolis – SC, 2004
- DOGGETT, G.; SUTCLIFFE, B.T.; **Mathematics for Chemistry**, Harlow: Longman Sci. Tech.; 1995, p.182-187.

HAINES, A.H. **Methods for the oxidation of organic compounds**. London: Academic Press, 1985; pp-185-195.

http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp; acessada em Maio 2006

HUANG, Q.; **A mechanistic study of peroxidase-catalyzed phenol coupling in water/soil/sediment systems**. Tese de Doutorado, University Of Michigan, 2003, 193pp. Orientador: Walter J. Weber, Jr.

JONHSON, W. A.; MEHL, R. F.; Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth; **Transactions AIME**, v. 135, p. 416, 1939.

ODIAN, G.; **Principles of Polymerization**, New York: John Wiley & Sons, 1981, 2nd. Ed.; p.186-246.

RAY, H.S.; **Kinetics of Metallurgical Reactions**, New Delhi: Oxford & IBH, 1993. p.33-37.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 1994, pp.85-152.

SOLANO-SERENA, F.; MARCHAL, R.; LEBEAULT, J.-M.; VANDECASTEELE, J.-P.; Distribution in the environment of degradative capacities for gasoline attenuation.; **Biodegradation**, v. 11, p. 29–35, 2000.

SOUZA SANTOS, P.; **Tecnologia de Argilas, aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda.; EDUSP, 1975, vol.1-fundamentos, Capt. 9 a 12.

TOOGE, C.A.B.; **Uso do reagente de Fenton como oxidante secundário em sistemas de destruição de resíduos através de oxidação térmica**. Tese de Doutorado; São Paulo: Instituto de Química da USP; 2004. Orientador: Jaim Lichtig. p. 43-46.

U.S. EPA; SW 846; disponível para download em www.epa.gov, dezembro/ 2006. VAN RAIJ, B.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; (eds.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001, 285 p.

WATTS, R.J.; HALLER, D.R.; JONES, A.P.; TEEL, A.L.; A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions; **J. Hazardous Materials**, B. v. 76, n.1, p. 73-89, 2000.

AGRADECIMENTOS

À Fapesp pelo auxílio à pesquisa.
À CAPES pela bolsa.