

CONSUMO DE PERSULFATO PARA OXIDAÇÃO QUÍMICA EM SOLOS TROPICAIS

Fernanda Campos de Oliveira¹; Renata de Mello Rollo²; Sheila A. C. Furquim³, Cláudio Augusto Oller do Nascimento⁴; Juliana Gardenalli de Freitas⁵

Resumo

O uso da oxidação química *in situ* para remediação de áreas contaminadas por compostos orgânicos vem crescendo nos últimos anos. Para a aplicação eficiente dessa técnica é fundamental compreender a interação do oxidante com os solos, que pode resultar num consumo excessivo do oxidante. Para avaliar a interação entre o persulfato e solos de clima tropical úmido, foram realizados ensaios de bancada simulando o processo de oxidação química *in situ*. As taxas de decaimento do oxidante em contato com três solos: Latossolo Vermelho (LV), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Neossolo Quartzarênico (NQ) foram determinadas. O decaimento das concentrações de persulfato em todos os reatores foi de primeira ordem, sendo que as taxas de decaimento foram superiores para o LV, seguido pelo NQ e LVA, com resultados muito similares para esses dois solos.

Palavras-chave: Oxidação Química, persulfato, solos tropicais.

Abstract

In the last years, the use of in-situ chemical oxidation for the remediation of contaminated sites grew significantly. To be able to perform an effective remediation, it is crucial to understand how the oxidant interacts with different soils, which might result in large oxidant consumption. Batch tests were performed to evaluate the interaction between persulfate and tropical soils. The reaction decay rates of oxidant in contact with three soils: Neossolo Quartzarênico (NQ), Latossolo Vermelho (LV) and Latossolo Vermelho Amarelo (LVA); were determined. The persulfate decay followed a first order model in all reactors, and the highest decay rate was measured for LV, with NQ and LVA presenting a very similar behavior.

Keywords: Chemical oxidation, persulfate, tropical soils.

1. Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica de São Paulo – Av. Prof. Almeida Prado, nº 83. São Paulo/SP (11) 973747699 oliveira.fcamos@usp.br; 2. Universidade Federal de São Paulo – Av. São Nicolau, nº 210. Diadema/SP. (11) 3319-3584 renata_rollo@hotmail.com; 3 - Universidade Federal de São Paulo – Av. São Nicolau, nº 210. Diadema/SP. (11) 3319-3584 sfurquim@unifesp.br; 4 - Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica de São Paulo – Av. Prof. Almeida Prado, nº 83. São Paulo/SP (11) 3091-2237 oller@usp.br; 5. Universidade Federal de São Paulo – Av. São Nicolau, nº 210. Diadema/SP. (11) 3319-3584 jgfreitas@unifesp.br.

1. INTRODUÇÃO

A oxidação química *in situ* é uma tecnologia em expansão para a remediação de compostos orgânicos em subsuperfície, por potencialmente apresentar vantagens como rapidez e custos satisfatórios quando comparada com tecnologias tradicionais [1]. O persulfato é um dos oxidantes empregado para a oxidação química e sua aplicação tem ganhado notoriedade em virtude do seu elevado potencial de oxidação e maior estabilidade no ambiente [2,3].

A interação do oxidante com espécies naturais do solo é determinante para maximização da eficiência da remediação [3]. No entanto, a interação do persulfato com o solo e a descrição da sua forma de atuação ainda são pouco conhecidas [4]. De acordo com Johnson, Tratnyek e Johnson (2008), as principais espécies naturais do solo responsáveis pelo consumo dos oxidantes são a matéria orgânica e as espécies reduzidas de minerais. Ao contrário dos solos observados em regiões de clima temperado, os solos de clima tropical úmido possuem elevado grau de desenvolvimento e mineralogia composta basicamente por minerais silicatados do tipo 1:1 e óxidos de ferro e alumínio [6]. Considerando as características dos solos de clima tropical bem como o escasso número de pesquisas que avaliem a interação de soluções de persulfato com estes tipos de solo, teve-se como objetivo avaliar o consumo de persulfato por solos tropicais.

2. METODOLOGIA

Para a realização do estudo foram selecionados amostras de Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), os quais são comumente encontrados em território brasileiro. Esses solos possuem estágio avançado de desenvolvimento e apresentam diferentes proporções dos minerais frequentemente encontrados nos latossolos. Além destes, amostras de Neossolo Quartzarênico (NQ) foram selecionadas para fim de comparação, já que este solo encontra-se em estágio inicial de desenvolvimento. As amostras de LVA e LV foram coletadas no município de Piracicaba, São Paulo, e o NQ foi coletado em São Carlos, SP. Todas as amostras de solo foram secadas ao ar e passadas em peneira de 2mm.

Foram realizados ensaios de batelada para simular o processo de oxidação química e avaliar o decaimento do oxidante. Em cada reator foram adicionados 200g de solo e

300mL de solução de persulfato, preparadas a partir de persulfato de potássio (K₂S₂O₈). A concentração inicial dos reatores foi de 0 g/L (controle), 1g/L (C1) e 14g/L (C2). O ensaio foi realizado em triplicatas e todos os reatores foram mantidos à temperatura ambiente e em ausência de luz. O pH nos reatores foi medido tanto antes da adição de persulfato, no dia considerado como 0, quanto após 1 e 15 dias da adição do oxidante. As concentrações de persulfato nos reatores foram medidas periodicamente por espectrofotometria UV-visível pelo método de Huang, Couttenye e Hoag (2002). Foi necessário adaptar o método a fim de corrigir a interferência da coloração do solo [2]. Passados 120 dias, as concentrações de persulfato foram elevadas para aproximadamente 1000 g/L, nos reatores de concentração C1.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adição de persulfato causa acidificação da solução pela liberação de íons H⁺ provenientes da degradação do persulfato por reações de hidrólise conforme representada pela **equação 1** [2]. O LV foi o solo com maior capacidade de tamponar a solução (Tabela 1). Em todos os reatores o pH se manteve igual ou acima de 3, indicando que a degradação de persulfato por reações de catalise ácida não foi significativa neste período [2].



Tabela 1: Variação do pH nos reatores em função do tempo.

| | Dia | 0 | 1 | 15 | | Dia | 0 | 1 | 15 | | Dia | 0 | 1 | 15 |
|------|----------|-----|-----|-----|------|----------|-----|-----|------|-------|-----|-----|-----|-----|
| 0g/L | LVA | 5,6 | 5,6 | 5,5 | 1g/L | LVA | 5,6 | 4,5 | 4,5 | 14g/L | LVA | 5,6 | 3,3 | 3,1 |
| | LV | 4,8 | 4,8 | 4,7 | | LV | 4,8 | 4,0 | 4,0 | | LV | 4,8 | 3,2 | 3,3 |
| | Nq | 5,1 | 4,7 | 4,6 | | Nq | 5,1 | 3,9 | 3,77 | | Nq | 5,0 | 3,1 | 3,0 |
| | Controle | 6,5 | 4,0 | 3,5 | | Controle | 6,5 | 4,0 | 3,5 | | C2 | 5,9 | 3,3 | 2,6 |

Apesar do maior valor de pH, o maior consumo do oxidante ocorreu no LV. Após 30 dias, a massa de persulfato nos reatores com LV e concentração inicial de 1 g/L encontrava-se abaixo de 0,5 g/L. O decaimento da concentração de persulfato em todos os reatores seguiu o modelo de primeira ordem (as constantes de velocidade de reação são apresentadas na Tabela 2). As constantes de reação foram maiores para a concentração C1 do que para a C2. Para todos os solos avaliados, as constantes de reação foram elevadas em comparação às reportadas na literatura para outros tipos de solos [3].

Tabela 2: Constante da velocidade da reação (dias⁻¹).

| | C1 (1 g/L) | C2 (14 g/L) | C1 2 ^a adição de persulfato |
|----------|------------|-------------|--|
| Controle | -0,002 | -0,004 | -0,002 |
| LVA | -0,015 | -0,009 | -0,013 |
| LV | -0,123 | -0,018 | 0,036 |
| NQ | -0,018 | -0,008 | -0,010 |

Pode-se observar que o consumo do persulfato pelo solo após a primeira adição foi superior ao consumo observado após a segunda adição de persulfato nos três solos, indicando que deve ter ocorrido o consumo de alguma substância no solo resultando num decréscimo da taxa de reação na 2^a adição. Surpreendentemente, o consumo de persulfato no NQ e no LVA foi muito similar, apesar do diferente estágio de desenvolvimento entre estes dois solos.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), por auxílio Jovem Pesquisador 2011/12158-2. Agradecemos também ao apoio de pesquisadores da ESALQ-USP na seleção e coleta de solos.

5. REFERÊNCIAS

- [1] SIEGRIST, R. L.; CRIMI, M.; SIMPKIN, T.J. **In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation**. New York: Springer, 2011. p. 5. ISBN: 978-1-4419-7825-7 e-ISBN: 978-1-4419-7826-4
- [2] TEEL, A. L.; AHMAD, M.; WATTS, R. J. **Persulfate activation by naturally occurring trace minerals**. Journal of Hazardous Materials, v. 1996, 2011, p. 153-159.
- [3] SRA, K. S.; THOMSON, N. R.; BARKER, J. F. **Persistence of Persulfate in Uncontaminated Aquifer Materials**. Environmental Science & Technology, v. 44, n. 8, 2010, p. 3098-3104.
- [4] WATTS, R. J.; TEEL, A.L. **Treatment of Contaminated Soils and Groundwater Using ISCO**. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, v. 10, 2006, p. 2-9.
- [5] JOHNSON, R. L.; TRATNYEK, P. G.; JOHNSON, R. O. B. **Persulfate Persistence under Thermal Activation Conditions**. Environmental Science & Technology, v. 42, n. 24, 2008, p. 9350-9356.
- [6] FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. **Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy**. Soil Science Society of America Journal, v.55, 1991.
- [7] HUANG, K. C.; COUTTENYE, R. A.; HOAG, G. E. **Kinetics of Heat-assisted Persulfate Oxidation of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE)**. Chemosphere, v. 49, 2002, p. 413-420.