

DEGRADAÇÃO DE NAFTALENO VIA PROCESSO AVANÇADO FENTON

Ana Alice de F. N. TORRES (1); Mayara S. OLIVEIRA (1); Antônio Hermeson S. CASTRO (1); Ivan B. OLIVEIRA JÚNIOR (2); Alice C. G. LIMA (2); Rinaldo S. ARAÚJO (2).

(1) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Avenida 13 de Maio, 2081, Benfica, 60411-220, Fortaleza-CE-Brasil, Fone: (85) 33073611, Fax: (85) 33073711, e-mail: aatorress@hotmail.com

(2) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará/Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental e-mail: rinaldo@ifce.edu.br

RESUMO

O naftaleno é um hidrocarboneto poliaromático (HPA) comumente encontrado em fluxos antropogênicos, tais como vapores de combustão, óleo usado, esgotos, etc. Devido à sua alta solubilidade (31,7 ppm) à temperatura ambiente, é o dominante na água. É considerado como possível cancerígeno pela USEPA tanto para seres humanos como para animais. Neste trabalho, estudou-se a cinética de degradação de naftaleno ($C_o = 10\text{mg/L}$) utilizando-se o processo Fenton para diferentes concentrações de H_2O_2 (1,60; 3,20 e 4,80 mM) e de Fe^{2+} (0,03; 0,06; 0,09 e 0,12 mM). A maior porcentagem de degradação encontrada foi de 80,6% para o emprego de 4,8 mM de H_2O_2 e 0,06 mM de Fe^{2+} . Do ponto vista cinético, a constante reacional ($1/\rho, \text{min}^{-1}$) mais favorável foi apresentada na reação em que se utilizou 3,2 mM de H_2O_2 e 0,12 mM de Fe^{2+} , correspondente a $3,65 \text{ min}^{-1}$. Adicionalmente, a investigação de co-produtos formados após o tratamento avançado mostrou a presença de traços de compostos mais simples e menos tóxicos.

Palavras-chave: naftaleno, degradação, processo Fenton

1 INTRODUÇÃO

Há correntemente grande interesse no que diz respeito à ocorrência e destruição de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), os quais estão entre os poluentes ambientais mais frequentemente detectados. HPAs são formados principalmente em processos antropogênicos, especialmente como co-produtos de combustão incompleta da matéria orgânica. Ambientes industriais tipicamente associados à produção de gás, refino de petróleo e preservação de madeira são altamente contaminados com HPAs, e a remediação de tais lugares é um grande desafio (JONSSON et al., 2007).

Atualmente, o processo Fenton é uma metodologia bastante utilizada para tratar águas residuais de várias indústrias assim como matrizes sólidas contaminadas, tais como solos, sedimentos ou lodos. Além disso, a oxidação Fenton é um processo que pode ser usado em combinação com técnicas de biorremediação de águas residuárias; como pré-tratamento para a oxidação de HPAs a compostos mais biodegradáveis ou ainda como pós-tratamento de HPAs residuais (FLOTTRON et al., 2005).

De acordo com Flotron et al. (2005), a reação Fenton é baseada na decomposição do peróxido de hidrogênio na presença do íon ferroso para produzir um radical hidroxilo (Equação 01).



O processo reacional geralmente é conduzido em meio ácido (pH = 2 a 3) para prevenir a precipitação do ferro e a evitar a diminuição do potencial de oxidação dos radicais hidroxilos que se dá em meio alcalino, (KIM et al., 1997 apud BERTO, 2006).

A vantagem da utilização do reagente de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) no tratamento de águas de abastecimento decorre da possibilidade de se combinar os fenômenos de oxidação e coagulação do efluente usando o mesmo reagente, pois ambos os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} formam espécies hidrolisadas que atuam como coagulantes.

Em particular, neste trabalho investigou-se a aplicação do processo Fenton na degradação a temperatura ambiente de soluções aquosas de naftaleno.

2 METODOLOGIA

2.1 Reagentes

Naftaleno foi fornecido por Acros Organics, acetonitrila 99,9% por Carlo Erba Reagente, peróxido de hidrogênio 30% por Isofar, sulfato ferroso heptahidratado por Vetec, ácido clorídrico por Quimex e hidróxido de sódio por Vetec. Água ultra-pura (condutividade 0,055 mS/cm) usada na preparação de todas as soluções foi proveniente de uma unidade UHQ PS-MK3 ELGA.

2.2 Solução Aquosa Sintética

Utilizaram-se soluções de naftaleno com concentração de 10 mg/L, preparadas a partir de soluções estoque (1000 mg/L) do respectivo poliaromático.

2.3 Ensaios de Degradação Fenton

A solução aquosa teve seu pH inicial ajustado para a faixa de 2 a 3 com uma solução de ácido clorídrico 1,0 M. Em seguida foram realizados doze experimentos, onde se combinaram diferentes concentrações de H_2O_2 (1,60; 3,20 e 4,80 mM) e de Fe^{2+} (0,03; 0,06; 0,09 e 0,12 mM).

Todos os experimentos foram realizados em batelada, à temperatura ambiente (27 °C). O volume reacional adotado foi de 100 mL e as alíquotas foram retiradas em intervalos regulares de 1, 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos. As alíquotas retiradas tiveram o seu pH elevado para aproximadamente 7 com uma solução de hidróxido de sódio 0,01 M e foram filtradas em filtro-seringas de 0,45 µm para eliminação do ferro residual.

2.4 Cinética de Degradação

A cinética de degradação do HPA foi acompanhada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando-se um cromatógrafo Varian Pro Star UV-VIS, com vazão de 1,5 mL/min da fase móvel acetonitrila/água (70:30) usando coluna Zorbax-C18 250 mm x 4,6 mm no comprimento de onda (λ) de 217 nm.

A modelagem cinética da degradação foi feita para aplicação de um modelo não-linear de pseudo-primeira ordem (Equação 02), proposto por Chan e Chu (2003), que analisa tanto a constante cinética como a capacidade oxidativa das moléculas reagentes.

$$\frac{C_i}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma} \quad [\text{Eq. 02}]$$

Onde: C_i é a concentração do produto remanescente no sistema após um tempo reacional t (min) e C_0 é a concentração inicial do poluente orgânico. Os parâmetros ρ e σ são constantes experimentais relacionadas à cinética reacional (min) e à capacidade de oxidação (adimensional) das moléculas orgânicas em estudo, respectivamente.

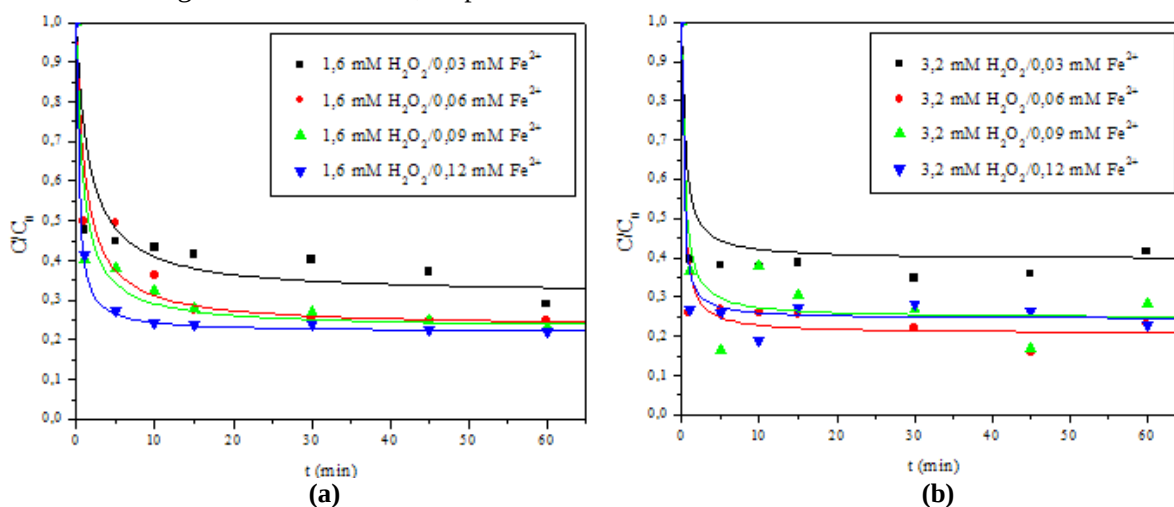
2.5 Determinação dos co-produtos de degradação

As amostras nos tempos finais de 60 minutos foram submetidas à extração em funil de decantação com diclorometano. A fase orgânica extraída foi seca em sulfato de sódio anidro para retirada de água remanescente, filtrada em lã de vidro e, posteriormente, concentrada em um rota-evaporador Biothec a 40 °C. A Identificação dos co-produtos da degradação Fenton do naftaleno foi realizada através de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS) em coluna capilar BPX-5 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, sob as seguintes condições: hélio como gás de arraste (1 mL/min), temperatura do injetor de 250 °C, temperatura do detector de 200 °C, temperatura inicial do forno de 30 °C e temperatura final de 290 °C. O espectro de massa foi obtido no modo de impacto de elétrons a 70 eV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinética de degradação do naftaleno

Os dados experimentais da cinética de degradação do naftaleno em solução aquosa sintética e os parâmetros cinéticos obtidos segundo o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem de Chan e Chu (2003) estão apresentados na Figura 1 e na Tabela 1, respectivamente.



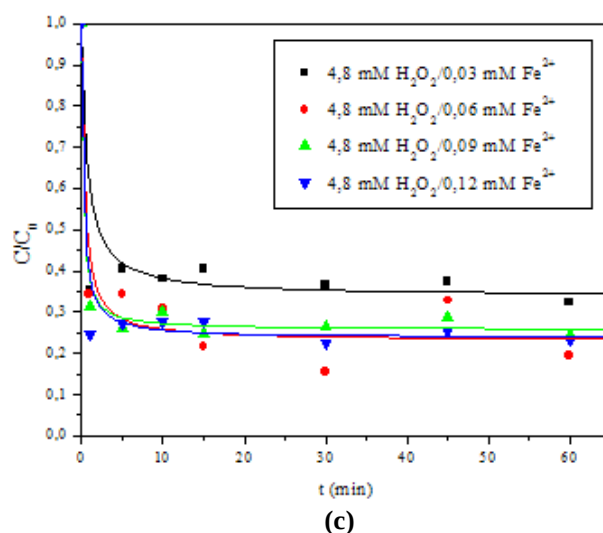


Figura 1 – Cinética reacional, segundo o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem, para degradação da solução aquosa sintética contendo naftaleno pela Reação Fenton a concentrações constantes de H_2O_2 : (a) 1,60 mM, (b) 3,20 mM e (c) 4,80 mM. $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos, segundo modelo não-linear de pseudo-primeira ordem, para a degradação da solução aquosa sintética de naftaleno via processo Fenton a diferentes concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} .

H_2O_2	Fe^{2+}	$1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1/\sigma$
1,60 mM	0,03 mM	0,43	0,69
	0,06 mM	0,67	0,77
	0,09 mM	0,90	0,77
	0,12 mM	2,58	0,78
3,20 mM	0,03 mM	1,38	0,60
	0,06 mM	2,90	0,79
	0,09 mM	2,07	0,75
	0,12 mM	3,65	0,76
4,80 mM	0,03 mM	0,95	0,66
	0,06 mM	2,05	0,77
	0,09 mM	3,54	0,74
	0,12 mM	3,02	0,76

Através da análise dos dados da Tabela 1, pode-se observar, em geral, um aumento nos valores das constantes cinéticas ($1/\rho$) à medida que a concentração do íon ferroso é aumentada. O aumento da velocidade de degradação decorre do aumento na geração de $\cdot\text{OH}$ pela decomposição do H_2O_2 nas condições

investigadas. De acordo com Kang e Hua (2005), se o H₂O₂ residual não for suficiente para as reações na fase mais lenta (regeneração do íon ferroso segundo as Equações 3 e 4), mesmo se houver suficiente Fe²⁺ solúvel disponível, a taxa de remoção do composto não aumenta. Como no grupo dos experimentos em que se utilizaram 1,60 e 3,20 mM de H₂O₂ a degradação do naftaleno foi maior quando maiores quantidades de Fe (II) estavam presentes, verificou-se que as concentrações de H₂O₂ empregadas geram o resíduo necessário às reações desejadas.



Observa-se ainda, que para concentrações de 4,80 mM de H₂O₂ e 0,12 mM de Fe²⁺ houve um decréscimo da constante cinética. Essa redução na taxa de reação provavelmente pode ser atribuída ao fato de que sob condições de excesso de Fe²⁺ o peróxido de hidrogênio é rapidamente convertido em radicais hidroxilos e estes, por sua vez, podem se combinar com outros radicais hidroxilos para produzir peróxido de hidrogênio, conforme a Equação 5 (MALIK e SAHA, 2003):



Além disso, nessas condições altamente oxidantes onde um excesso de H₂O₂ está presente, o Fe²⁺ é rapidamente convertido a Fe³⁺ devido à oxidação por H₂O₂ e pelo oxigênio dissolvido. Os valores de capacidade oxidativa, por sua vez, são muito semelhantes, denotando mecanismos reacionais de mesma natureza.

Em termos da porcentagem de degradação, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Porcentagem de degradação do naftaleno em meio aquoso via Reação Fenton a 27^o C.

H ₂ O ₂	Fe ²⁺	% Degradação
1,6 mM	0,03 mM	71
	0,06 mM	75,3
	0,09 mM	77
	0,12 mM	77,9
3,2 mM	0,03 mM	58,5
	0,06 mM	76,8
	0,09 mM	71,8
	0,12 mM	77
4,8 mM	0,03 mM	67,5
	0,06 mM	80,6
	0,09 mM	75,6
	0,12 mM	77,7

3.2 Determinação dos co-produtos de degradação

Particularmente nesta etapa a degradação do naftaleno não foi completa e os cromatogramas (não apresentados) de todas as soluções finais indicaram a presença dos mesmos compostos residuais, representados por moléculas derivadas dos ácidos pentadecanóico, octadecatrienóico, dodecanodióico e octadecenóico e ainda da colestanona.

4 CONCLUSÕES

A reação Fenton se mostrou eficiente na degradação do naftaleno, uma vez que porcentagens de remoção superiores a 80 foram encontradas durante um período relativamente curto de tratamento (1 h).

Dentre os experimentos, o que apresentou a maior constante cinética foi aquele em que se utilizaram concentrações de 3,2 mM de H_2O_2 e 0,12 mM de Fe^{2+} , mesmo quando considerado condições em que se utilizaram maiores concentrações de peróxido. Estes valores demonstram que a remoção de naftaleno aumenta com concentrações mais elevadas de H_2O_2 , entretanto esta taxa é limitada pela disponibilidade de Fe^{2+} sob condições de excesso de H_2O_2 .

De maneira geral, pode-se afirmar que, nas condições investigadas, a reação Fenton é uma alternativa promissora na remediação de efluentes contaminados com naftaleno em fase aquosa, produzindo co-produtos de degradação menos tóxicos e recalcitrantes que os compostos iniciais.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico/Ministério da Ciência e Tecnologia/Fundos Setoriais dos Recursos Hídricos (CT-Hidro) e Saúde (CT-Saúde) pelo apoio financeiro concedido durante a execução do trabalho.

REFERÊNCIAS

BERTO, J. **Tratamento de efluentes hospitalares pela reação Fenton e foto-Fenton: comparação da eficiência**. 2006, 57 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2006.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere** 51, 305-311, 2003.

FLOTRON V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. **Chemosphere** 59, 1427-1437, 2005.

JONSSON, S.; PERSSON, Y.; FRANKKI, S.; VAN BAVEL, B.; LUNDSTEDT, S.; HAGLUND, P.; TYSKLIND, M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. **Journal of Hazardous Materials** 149, 86-96, 2007.

KANG, N.; HUA, I. Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. **Chemosphere** 61, 909-922, 2005.

MALIK, P. K.; SAHA, S. K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology** 31, 241-250, 2003.