

Dissertação de Mestrado

Tratabilidade de solo contaminado com naftaleno através de oxidação química: análises das fases sorvida, aquosa e vapor

Gabriela Paupitz Mendes

Natal, julho de 2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Tratabilidade de solo contaminado com naftaleno através de oxidação química: análises da fase sorvida, aquosa e vapor

Gabriela Paupitz Mendes

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Coorientadora: Dra. Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna

Natal/RN

Julho/2018

Gabriela Paupitz Mendes

Tratabilidade de solo contaminado com naftaleno através de oxidação química: análises das fases sorvida, aquosa e vapor

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chivone-Filho e coorientação da Dra. Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna.

Natal/RN

Julho/2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Mendes, Gabriela Paupitz.

Tratabilidade de solo contaminado com naftaleno através de oxidação química: análises da fase sorvida, aquosa e vapor / Gabriela Paupitz Mendes. - 2018.

90f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Pós Graduação em Engenharia Química, Natal, 2018.

Orientador: Dr. Osvaldo Chiavone Filho.

Coorientadora: Dra. Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna.

1. Processo oxidativo avançado - Dissertação. 2. Persulfato - Dissertação. 3. Remediação de solo - Dissertação. 4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - Dissertação. 5. Naftaleno - Dissertação. I. Chiavone Filho, Osvaldo. II. Vianna, Marilda Mendonça Guazzelli Ramos. III. Título.

MENDES, Gabriela Paupitz - Tratabilidade de solo contaminado com naftaleno através de oxidação química: análises das fases sorvida, aquosa e vapor. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental. 2018, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Coorientadora: Dra. Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna

RESUMO: A contaminação do solo por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) é um assunto cada vez mais discutido. O naftaleno (NAP) é um HPA e está entre os 16 poluentes prioritários listados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). Os processos oxidativos avançados podem ser aplicados para remediação das áreas contaminadas com HPAs através do uso de agentes oxidantes, como o persulfato. Esse oxidante pode sofrer ativação alcalina ou por íons de ferro, entre outras formas. O objetivo desse trabalho foi a avaliação de ensaios de tratabilidade através da aplicação de oxidação química em solo arenoso artificialmente contaminado com naftaleno. Foram feitas extrações sólido-líquido e líquido-líquido das fases sorvida e aquosa, respectivamente, segundo métodos da USEPA. As amostras coletadas foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS). A fase vapor também foi coletada e analisada no GC-MS. A partir dos ensaios realizados de acordo com planejamento fatorial $2^3 + 3$ pontos centrais, foi possível obter as condições ótimas para a reação em estudo: $[PS] = 18,37 \text{ g L}^{-1}$; $[FeSO_4] = 4,25 \text{ g L}^{-1}$; e $pH_{inicial} = 3,00$. O percentual de degradação atingido foi de $82,61 \pm 1,19\%$. Mais de 60% do NAP no sistema foi transferido para a fase vapor, no início do processo. Ao final da reação, mais de 99% do NAP presente no vapor foi removido. Em relação à concentração de NAP no solo, foi possível atingir níveis abaixo do valor de intervenção estipulado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Os ensaios cinéticos foram ajustados adequadamente a um modelo de primeira ordem, indicando que o tempo de degradação é diretamente proporcional à concentração de NAP no sistema.

Palavras-chave: Processo oxidativo avançado, persulfato, remediação de solo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, naftaleno.

GABRIELA PAUPITZ MENDES

**TRATABILIDADE DE SOLO CONTAMINADO COM
NAFTALENO ATRAVÉS DE OXIDAÇÃO QUÍMICA:
ANÁLISES DAS FASES SORVIDA, AQUOSA E VAPOR**

Aprovada em: 23 / julho / 2018

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.



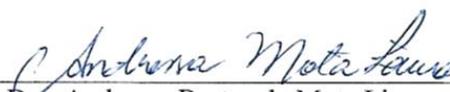
Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho



Dra. Marilda M. G. Ramos Vianna



Prof. Dr. Douglas do Nascimento Silva



Dra. Andressa Bastos da Mota Lima.

MENDES, Gabriela Paupitz – Tratability studies of naphthalene contaminated soil applying chemical oxidation: sorbed, aqueous and vapor phases analyses. 2018. 87 p. Post-graduation program of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte. Area of Concentration: Chemical Engineering. Line of Research: Environmental Engineering. 2018, Natal/RN, Brazil.

Supervisor: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Co-supervisor: Dra. Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna

ABSTRACT: Soil contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is a worldwide discussed subject. Naphthalene (NAP) is a PAH and it is among the 16 priority pollutants listed by the United States Environmental Protection Agency (USEPA). Advanced oxidation processes can be applied for remediation of PAH contaminated areas through the use of chemicals such as persulfate. This oxidant can be activated by either alkaline medium or ferrous iron, among other forms. The aim of this work was the evaluation of treatability experiments using chemical oxidation in a sandy soil artificially contaminated with naphthalene. Solid-liquid and liquid-liquid extractions were performed for sorbed and aqueous phases, respectively, according to USEPA methods. The collected samples were analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). The vapor phase was also collected and analyzed in the GC-MS. According to the factorial design applied, $2^3 + 3$ central points, the reaction optimum conditions were: $[PS] = 18.37 \text{ g L}^{-1}$; $[FeSO_4] = 4.25 \text{ g L}^{-1}$; and $pH_{\text{initial}} = 3.00$. $82.61 \pm 1.19\%$ of NAP removal was achieved. More than 60% of the NAP in the system was transferred to the vapor phase at the beginning of the process. At the end of the reaction, more than 99% of NAP in the vapor phase was removed. Regarding to the NAP concentration in the soil, it was possible to reach levels below the intervention value stipulated by the Environmental Company of São Paulo (CETESB). First order reaction fit accurately the kinetic series of experimental data, indicating that degradation time is directly proportional to the NAP concentration in the system.

Keywords: Advanced oxidation process, persulfate, soil remediation, polycyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene.

AGRADECIMENTOS

Ao bom Deus, pelo dom da vida.

Ao meu marido Luciano, pelo amor e paciência.

À toda minha família, pelo carinho e dedicação.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho e à Dr. Marilda Vianna, pela orientação, apoio e confiança.

Aos amigos, que participaram de perto dessa caminhada, deixando a vida mais divertida.

Aos amigos e irmãos das Igrejas Luteranas de João Pessoa e de Natal, pelas orações.

Aos profissionais e colegas da Universidade de São Paulo (USP) e da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), pela colaboração.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado, à CAPES, pela missão de estudos através do projeto de cooperação acadêmica PROCAD e aos laboratórios da UFRN (FOTEQ) e da USP (LSCP e Laboratório de Sedimentologia), pelo suporte para a pesquisa.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Fundamentação teórica	17
2.1.1 O solo	17
2.1.1.1 Contaminação do solo.....	18
2.1.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).....	20
2.1.2.1 Naftaleno	21
2.1.3 Processo oxidativo avançado	23
2.1.3.1 Persulfato de sódio.....	24
2.2 Estado da arte	26
3 METODOLOGIA	31
3.1 Materiais	31
3.1.1 Reagentes.....	31
3.1.2 Equipamentos.....	32
3.2 Métodos.....	32
3.2.1 Coleta do solo	32
3.2.2 Caracterização do solo.....	33
3.2.2.1 Análise do pH em água	33
3.2.2.2 Umidade	33
3.2.2.3 Densidade da partícula e densidade aparente	33
3.2.2.4 Porosidade total	34
3.2.2.5 Espectrômetro de fluorescência de raios (FRX).....	34
3.2.2.6 Análise de carbonos orgânicos totais (TOC).....	35
3.2.2.7 Análise granulométrica por peneiramento	35
3.2.3 Contaminação do solo	35
3.2.4 Ensaio de oxidação	37

3.2.4.1 Determinação do ponto estacionário.....	42
3.2.5 Métodos de extração e procedimentos analíticos.....	42
3.2.5.1 Preparo da curva de calibração e quantificação do NAP na fase vapor.....	44
3.2.6 Análise dos dados cinéticos da reação	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1 Caracterização do solo	47
4.2 Ensaio preliminares.....	48
4.2.1 Determinação da metodologia para contaminação do solo	48
4.2.2 Determinação do tempo de reação	49
4.3 Ensaio de oxidação.....	50
4.3.1 Ensaio controle solo e água.....	59
4.3.2 Determinação do ponto estacionário	59
4.4 Validação do ponto estacionário	61
4.5 Ensaio cinéticos	63
4.5.1 Análise da concentração de persulfato	66
4.5.2 Análise da ordem da reação.....	67
4.5.3 Reavaliação dos ensaios controle dos planejamentos experimentais.....	68
5 CONCLUSÃO	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
APÊNDICE A.....	82
APÊNDICE B.....	83
APÊNDICE C.....	84
APÊNDICE D.....	85
APÊNDICE E.....	86
APÊNDICE F.....	87
APÊNDICE G.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural do naftaleno.	22
Figura 2 – Esquema da metodologia de contaminação do solo.....	36
Figura 3 – Procedimento do preparo das amostras para os ensaios de oxidação.	38
Figura 4 – Resumo dos ensaios, e respectivas análises, realizados ao longo do trabalho.	43
Figura 5 – Estudo da contaminação do solo com naftaleno ao longo de 48 h.	48
Figura 6 – Superfície de resposta e superfície de contorno para o DCCR 1.....	52
Figura 7 – Exemplo de amostras preparadas em <i>vials</i> selados de 20 mL contendo solo, solução de oxidante e solução de catalisador.	52
Figura 8 – Superfície de resposta e superfície de contorno para o DFC.....	54
Figura 9 – Superfície de resposta e superfície de contorno para o DCCR 2.....	56
Figura 10 – Superfície de resposta e superfície de contorno para o DCCR 3.....	58
Figura 11 – Análise das superfícies de resposta e de contorno para os resultados do DFC, com x_1 igual a 1,15.	61
Figura 12 – Controles SA sem ajuste de pH analisados ao longo de 4 h e mantidos a 25 °C; solo contaminado com NAP a uma concentração média inicial de $103,34 \pm 13,23 \text{ mg kg}^{-1}$ e massa inicial média de NAP igual a $0,3875 \pm 0,0496 \text{ mg}$	64
Figura 13 – Ensaio de degradação do NAP promovida por persulfato de sódio ($18,37 \text{ g L}^{-1}$) e sulfato ferroso ($4,25 \text{ g L}^{-1}$) a $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$ por 4 h a 25 °C, com contaminação inicial de NAP média igual a $73,69 \pm 17,19 \text{ mg kg}^{-1}$ e massa inicial média de NAP igual a $0,2997 \pm 0,0533 \text{ mg}$	65
Figura 14 – Consumo de PS ao longo de 4 h de reação.....	66
Figura 15 – Ajuste para modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordem da reação de oxidação do NAP promovida por persulfato de sódio ($18,37 \text{ g L}^{-1}$) e sulfato ferroso ($4,25 \text{ g L}^{-1}$) a $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$ por 4 h e temperatura igual a 25 °C.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Delineamento composto central rotacional $2^3+6+3PC$ (DCCR 1) para os ensaios de degradação do NAP a 25 °C por 4 h, com as variáveis: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (3,17 a 19,79 g L ⁻¹); concentração de sulfato ferroso [FeSO ₄], x_2 (0,88 a 4,54 g L ⁻¹); e pH _{inicial} , x_3 (2,62 a 9,38).....	39
Tabela 2 – Delineamento composto central rotacional $2^3+6+3PC$ (DCCR 2) para os ensaios de degradação do NAP a 25 °C por 4 h, com as variáveis: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (9,10 a 20,74 g L ⁻¹); concentração de sulfato ferroso [FeSO ₄], x_2 (1,29 a 8,05 g L ⁻¹); e pH _{inicial} , x_3 (2,00 a 7,00).....	40
Tabela 3 – Delineamento composto central rotacional $2^2+4+3CP$ (DCCR 3) para os ensaios de degradação do NAP a 25 °C por 4 h, com as variáveis: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (10,07 a 18,37 g L ⁻¹); e pH _{inicial} , x_2 (9,50 a 13,00).....	41
Tabela 4 – Características do solo utilizado nos ensaios de oxidação química.....	47
Tabela 5 – Análise granulométrica do solo utilizado nos ensaios de oxidação.....	48
Tabela 6 – Resultados do DCCR 1 obtidos para a degradação do NAP, e percentual de remoção calculado a partir da Equação 4.1.	50
Tabela 7 – Análise de variância (ANOVA) para a resposta $y_{DCCR,1}$ (% remoção de NAP)....	51
Tabela 8 – Resultados do DFC obtidos para a degradação do NAP, e percentual de remoção calculado a partir da Equação 4.4.	53
Tabela 9 – Análise de variância (ANOVA) para a resposta y_{DFC} (% remoção de NAP).....	54
Tabela 10 – Resultados do DCCR 2 obtidos para a degradação do NAP, e percentual de remoção calculado a partir da Equação 4.5.....	55
Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) para a resposta $y_{DCCR,2}$ (% remoção de NAP)..	56
Tabela 12 – Resultados do DCCR 3 obtidos para a degradação do NAP, e percentual de remoção calculado a partir da Equação 4.6.	57
Tabela 13 – Análise de variância (ANOVA) para a resposta $y_{DCCR,3}$ (% remoção de NAP)..	58
Tabela 14 – Resultados obtidos para os controles SA realizados durante as bateladas dos planejamentos DCCR 1, DFC/DCCR 2 e DCCR 3 a 25 °C por 4 h.....	59
Tabela 15 – Resumo dos resultados obtidos para os planejamentos experimentais DCCR 1, DFC, DCCR 2 e DCCR 3.....	60
Tabela 16 – Massa de NAP obtida para as fases sorvida, aquosa e vapor, após 4 h de reação, a 25 °C, nas condições: [PS] = 18,37 g L ⁻¹ , [FeSO ₄] = 4,25 g L ⁻¹ e pH _{inicial} = 3,00; contaminação	

inicial média de $86,62 \pm 17,44 \text{ mg kg}^{-1}$ e massa inicial média de NAP igual a $0,3248 \pm 0,0653 \text{ mg}$	62
Tabela 17 – Concentração de persulfato, [PS], analisada na solução inicial, no início da reação e após 4 h de reação.	62
Tabela 18 – Resultados para o percentual de remoção do NAP real nos controles SA durante as bateladas dos planejamentos DCCR 1, DFC/DCCR 2 e DCCR 3.	68
Tabela 19 – Valores reais de percentual de remoção do NAP para os melhores resultados obtidos pelos planejamentos experimentais DCCR 1, DFC/DCCR 2 e DCCR 3.	68

ABREVIACES

Sigla	Nome
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Controles SA	Ensaio controle solo e gua
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DCM	Diclorometano
DFC	Delineamento Fatorial Completo
FRX	Espectrômetro de fluorescência de raios-X
GC-MS	Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa
IC	<i>Inorganic carbono</i> ou carbonos inorgânicos
LMW	<i>Low molecular weight</i> ou baixo peso molecular
HMW	<i>High molecular weight</i> ou alto peso molecular
NAP	Naftaleno
NUPEG	Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás
NPL	<i>National priorities list</i> ou Lista Nacional Prioritária
POA	Processo Oxidativo Avançado
PS	Persulfato de sódio
SVOCs	<i>Semi-volatile organic compounds</i> ou compostos orgânicos semi-voláteis
TC	<i>Total carbono</i> ou carbonos totais
TOC	<i>Total organic carbons</i> ou carbonos orgânicos totais
VI	Valor de intervenção
VOCs	<i>Volatile organic compounds</i> ou compostos orgânicos voláteis
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> ou Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
ZVI	Ferro zero-valente

CAPÍTULO 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e águas subterrâneas por hidrocarbonetos tem sido um assunto cada vez mais discutido, tanto por conta da elevada toxicidade desses contaminantes quanto devido à significativa quantidade que tem sido despejada no meio ambiente, seja de forma acidental ou negligente. Essa contaminação está relacionada a atividades como vazamentos em tanques de armazenamento ou tubulações subterrâneas, derramamentos acidentais durante transporte, descarte de águas residuais aplicadas no processo de produção de petróleo, entre outras situações. A incidência de áreas contaminadas vem sendo relatada por pesquisadores de todo o mundo, situação que preocupa as autoridades ambientais (GOI; TRAPIDO; KULIK, 2009; CHN; CHANG; CHIOU, 2015; PARDO et al., 2015; CHENG et al., 2015; SONG et al., 2017; VIDONISH; ALVAREZ; ZYGOURAKIS, 2018).

Muitos países desenvolvidos têm buscado a aplicação de legislações para regulamentar a remediação de solo, água subterrânea e água superficial, a fim de diminuir os níveis de contaminação no ambiente. Nos Estados Unidos, por exemplo, as legislações relacionadas a áreas contaminadas datam do final das décadas de 1970 e 1980 e a “indústria de remediação” é altamente dependente de incentivos do governo. As principais atividades poluidoras incluem atividades de mineração, industriais, disposição de resíduos urbanos e perigosos, processamento de madeira, antigas manufaturas de carvão e petróleo, entre outras. Destaca-se a presença de compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês *volitile organic compounds*), com predominância dos produtos de petróleo (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos, ou BTEX), compostos orgânicos semi-voláteis (SVOCs, do inglês *semi-volitile organic compounds*) e metais (IPT, 2016).

No Brasil, a preocupação com áreas contaminadas vem ganhando atenção desde 2000, mas a publicação de norma específica sobre o assunto ocorreu somente em 2009, com a Resolução nº 420 do CONAMA. Essa resolução traz os valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas. Os estados das regiões sudeste e sul têm avançado significativamente na gestão dessas áreas, principalmente São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro. No nordeste, Pernambuco também vêm realizando ações para o gerenciamento de áreas contaminadas. Entretanto, na maior parte do país a legislação ainda está por ser atendida (ARAÚJO-MOURA; CAFFARO FILHO, 2015; IPT, 2016).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) estão presentes em derivados do petróleo e são um grupo de compostos orgânicos que possuem anéis de benzeno arranjados de forma linear e angular ou, ainda, agrupados. O tratamento de áreas contaminadas com HPAs é

um desafio científico e técnico, devido à elevada estabilidade e alta afinidade biológica desses compostos orgânicos (CHOI; SHIRISHAGAWALAND, 2009). O naftaleno (NAP) é o menor dos HPAs e é formado a partir da fusão de um par de anéis de benzeno. Dentre os HPAs, é o que possui a maior solubilidade em água (31,7 mg L⁻¹ a 25 °C) e é comumente encontrado tanto em fase aquosa quanto em fase sorvida, em ambientes contaminados por compostos como diesel, óleo de alcatrão e creosoto (ANDERSEN et al., 2008; LIANG; GUO, 2010; GARCÍA-SEGURA et al., 2017). Em relação à sua densidade, é classificado como um DNAPL (do inglês, *Dense non-Aqueous Phase Liquid*), ou seja, é mais denso do que a água e tende a se infiltrar na subsuperfície, contaminando regiões inclusive abaixo dos lençóis freáticos e parando apenas quando atinge camadas impermeáveis de rocha. Tal comportamento dificulta a localização e investigação das regiões contaminadas (JAWITZ et al., 2000).

O NAP é classificado como um composto orgânico semi-volátil (SVOC), dada sua pressão de vapor de 0,087 mmHg a 25 °C, e é o mais volátil dos HPAs, sendo um dos componentes alvo em estudos relacionados aos SVOCs, VOCs (compostos orgânicos voláteis) e HPAs (JIA; BATTERMAN, 2010). Dessa forma, NAP pode ser encontrado também no ar, o que aumenta a toxicidade do ar ambiente. Algumas manifestações tóxicas de exposição de seres humanos e animais de laboratório ao NAP incluem sensibilidade pulmonar e ocular (STOHS; OHIA; BAGCHI, 2002; JIA; BATTERMAN, 2010). Sendo o NAP um SVOC, a fase vapor deve ser avaliada durante a aplicação de oxidação química para garantir que o contaminante em estudo está sendo degradado, e não está apenas mudando das fases sorvida e líquida para a fase vapor.

Além disso, NAP é classificado como poluente prioritário pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2014) e está no grupo 2B da Agência Internacional de Pesquisa do Câncer, considerado um composto possivelmente cancerígeno ao homem (IARC, 2002). Altas concentrações de NAP podem destruir células vermelhas do sangue, causando anemia hemolítica. A exposição ao NAP ocorre principalmente através de inalação de ar contaminado, seguido por outros mecanismos como a cadeia alimentar, um resultado da exposição de animais a resíduos contendo NAP (STOHS; OHIA; BAGCHI, 2002; JIA; BATTERMAN, 2010; LI et al., 2010; DAVIE-MARTIN et al., 2017).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são uma opção eficiente para eliminar uma extensa gama de contaminantes. Dentre as formas de aplicação dos POAs, está a oxidação química *in situ* (ISCO), processo que consiste na deposição de oxidantes químicos diretamente no solo, sem necessidade de retirá-lo. Essa técnica tem o propósito de tratar os poluentes orgânicos no próprio local, sendo capaz de transformá-los em espécies menos nocivas ou até

mesmo levá-los à mineralização completa (HULING; PIVETZ, 2006; WATTS; TEEL, 2006; BACIOCCHI, 2013; WU et al., 2016).

Exemplos de agentes oxidantes utilizados em remediação de solo contraminado são: peróxido de hidrogênio, permanganato, ozônio e persulfato (YEN et al., 2011). O persulfato é um agente oxidante que pode ser aplicado em POAs e tem a vantagem de permanecer maior tempo no meio, quando comparado ao peróxido de hidrogênio ou ao ozônio, por exemplo, percorrendo maiores distâncias na subsuperfície (HULING; PIVETZ, 2006; USMAN et al., 2012; PENG et al., 2017). Dentre as formas de ativação desse oxidante, estão o uso de metais de transição, por exemplo íons de Fe^{2+} , aplicação de calor e ativação alcalina. Portanto, o persulfato pode ser aplicado para o tratamento de solo contaminado com HPAs, dentre eles o naftaleno (WATTS; TEEL, 2006; YEN et al., 2011; WU et al., 2016).

Devido à elevada heterogeneidade e às características específicas de cada solo, estudos relacionados à eliminação ou redução dos contaminantes estão sendo constantemente desenvolvidos, a fim de aperfeiçoar as técnicas de remediação de áreas contaminadas. Nesse contexto, o principal objetivo dessa pesquisa foi realizar ensaios de tratabilidade em um solo contaminado com naftaleno e avaliar o percentual de degradação, através da aplicação de reações de oxidação química com persulfato ativado de duas formas: íons de ferro (II) e meio alcalino. Os objetivos específicos foram:

- Avaliar o melhor método de ativação do persulfato;
- Encontrar as condições ótimas de reação;
- Analisar o naftaleno presente nas fases sorvida, aquosa e vapor;
- Estudar a cinética de degradação do naftaleno.

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos. O Capítulo 1 apresenta a introdução do tema e os objetivos do trabalho. O Capítulo 2 trata da revisão bibliográfica, e nele são abordados aspectos teóricos relativos aos processos aplicados, bem como outros estudos relacionados ao tema e utilizados para o embasamento da pesquisa. O Capítulo 3 traz a metodologia desenvolvida para a realização dos experimentos, incluindo os materiais e equipamentos utilizados e as condições experimentais empregadas. No Capítulo 4 estão os resultados e discussões relativos aos ensaios realizados e as conclusões obtidas são apresentadas no Capítulo 5. Esse trabalho foi desenvolvido durante missão de estudos na Universidade de São Paulo (USP), através do Projeto PROCAD-CAPES No. 88881.068433/2014-01.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foram descritos os principais fundamentos e aspectos teóricos relacionados ao desenvolvimento deste trabalho. Foi realizada uma análise geral a respeito do solo e sua contaminação, bem como formas de remediação. Posteriormente, os resultados de algumas pesquisas encontradas durante a revisão da literatura foram destacados.

2.1 Fundamentação teórica

Neste tópico serão discutidos os termos de principal relevância para o trabalho, em especial os processos oxidativo avançados (POAs) e a oxidação química *in situ* (ISCO), bem como o oxidante em estudo, persulfato, e suas formas de ativação.

2.1.1 O solo

De acordo com a ABNT (NBR 6502/1995, p.17), solo é o “material proveniente da decomposição das rochas pela ação de agentes físicos ou químicos, podendo ou não conter matéria orgânica”. Entretanto, dependendo dos objetivos imediatos da sua utilização, o termo “solo” assume diferentes conceitos. Por exemplo, o ecologista avalia o solo voltando-se para os processos de produção e decomposição, responsáveis por reciclar a matéria e manter o ecossistema em equilíbrio. Na área da agronomia e da agricultura, por sua vez, o foco é nas características para o suporte da produção agrícola, enquanto que, para o engenheiro de minas, são destacadas a importância das jazidas minerais (BRAGA; HESPANHOL; CONEJO, 2002; SUNGUR et al., 2014).

Na formação dos solos, a decomposição das rochas por agentes físicos está relacionada à ação de agentes de transporte, como água e vento, ou ainda variações de temperatura, induzindo o desenvolvimento de solos com partículas mais grossas. A decomposição química, por sua vez, está relacionada aos mecanismos de oxidação, hidratação, carbonatação e lixiviação. Solos argilosos com partículas mais finas são resultantes desses processos (CRUZ, 2008).

Por serem ecossistemas complexos, os solos são constituídos de grande variedade de composição química e mineralógica, bem como de microrganismos. Solos mais profundos apresentam teor de matéria orgânica inferior ao observado em solos superficiais, por exemplo, pois os últimos contam com a presença de plantas em decomposição. Sendo assim, há uma

maior variedade de concentração de microrganismos, nesse caso (BRAGATO, 2006). Braga, Hespanhol e Conejo (2002, p.126) afirmam que as proporções dos componentes do solo podem variar. Entretanto, em termos médios de ordem de grandeza, são encontrados nas proporções de “45% de elementos minerais, 25% de ar, 25% de água e 5% de matéria orgânica”.

Em relação à qualidade do solo, esta depende de fatores externos e não pode ser diretamente medida. De forma geral, esse termo define a capacidade do solo de funcionar como se estivesse em condições naturais, mantendo sua estrutura, sustentando a produtividade do sistema, promovendo a saúde de plantas e animais e mantendo a qualidade do ambiente (CASTILHO, 2014). A contaminação do solo, porém, pode prejudicar ou até mesmo impossibilitar o desenvolvimento de microrganismos e vegetais na região. Dependendo do grau da contaminação e do tipo dos contaminantes, o solo pode se tornar inutilizável até sua completa recuperação. Além dos riscos trazidos para o ecossistema natural, a contaminação do solo pode prejudicar a saúde humana (NASCIMENTO, 2011; KOSTARELOS et al., 2015).

2.1.1.1 Contaminação do solo

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2001, capítulo 1000, p.3) propôs uma definição ampla para o termo “áreas contaminadas”, visando englobar o máximo de ocorrências e problemas relacionados a elas: “área contaminada consiste em qualquer área, terreno, ou local onde houve a introdução de substâncias ou resíduos depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou natural”. Dentre os objetivos da CETESB, está o desenvolvimento de metodologias para o gerenciamento de áreas contaminadas.

Esses poluentes ou contaminantes podem se concentrar tanto no solo quanto nas águas subterrâneas ou, de forma geral, nas zonas saturadas e não saturadas. Ainda, podem estar presentes nas paredes, pisos e estruturas de construções. Tais compostos podem ser transportados a partir desses meios, propagando-se por diferentes vias: ar, solo e águas subterrâneas ou superficiais, alterando suas características naturais ou qualidade. Impactos negativos são verificados na própria região e arredores (CETESB, 2001).

O destino de um poluente depende tanto dos fatores do solo, como por exemplo: umidade, área específica, pH, temperatura, porosidade e permeabilidade, quanto das características dos contaminantes. Em relação aos poluentes orgânicos líquidos, a densidade é uma das propriedades responsáveis pelo transporte através do solo. Compostos mais leves (menos densos que a água) tendem a permanecer no solo. São denominados LNAPLs (do inglês,

Light Non-Aqueous Phase Liquids). Caso atinjam o lençol freático, ficam na superfície da água e são transportados para longe da fonte de contaminação. Compostos mais pesados, por sua vez, tendem a se concentrar no leito do lençol freático, tornando-se uma fonte de contaminação por longos períodos. Estes são denominados DNAPLs (do inglês, *Dense Non-Aqueous Phase Liquids*). A solubilidade do componente em água e sua hidrofiliicidade ou hidrofobicidade também interferem no transporte (BRAGATO, 2006; FETTER; BOVING; KREAMER, 2017).

A contaminação do solo por petróleo e derivados geralmente ocorre durante processos de extração, transporte e estocagem desses produtos, incluindo vazamentos dos tanques de estocagem em postos distribuidores. Nesse último caso, o problema se torna mais grave, diante da elevada concentração de postos de combustíveis, principalmente nos grandes centros urbanos. Esses combustíveis podem soltar vapores (em situações de vazamento de gasolina misturada com etanol, por exemplo) ou formar bolsões no solo ou aquífero, contaminando-os. Entretanto, diante da variação da composição e da constituição física dos solos, bem como de suas propriedades de transporte, há dificuldades em modelar de forma precisa o destino e a taxa de decomposição dos contaminantes no solo (SPARKS, 2001; BRAGATO, 2006; BEZZA; CHIRWA, 2016; BERTIN, ESTRADA; ATTEIA, 2017).

De acordo com uma pesquisa feita em 2009 pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), mais de 488.000 vazamentos em tanques de armazenamento subterrâneo de hidrocarbonetos do petróleo foram confirmados no país (CHEN; CHANG; CHIOU, 2015). A USEPA identificou 1408 áreas contaminadas de maior risco, que constam na Lista Nacional Prioritária (NPL, do inglês *National Priorities List*), e HPAs foram encontrados em pelo menos 600 das áreas da NPL (DUAN et al., 2013). Um estudo realizado pela Agência Ambiental Europeia (EEA), em 2006, mostrou que cerca de 34% das áreas contaminadas foram afetadas por óleo mineral. Esse valor aumenta para 53%, caso sejam incluídas outras substâncias comuns do petróleo, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) ou os hidrocarbonetos aromáticos voláteis (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX)) (PINEDO et al., 2013). Na Europa, atualmente estima-se que haja 1.170.000 áreas potencialmente contaminadas. Metais pesados e óleo mineral representam cerca de 60 % dos contaminantes nos solos, seguidos de BTEX, hidrocarbonetos clorados, HPAs e outros) (IPT, 2016). O impacto causado no ambiente dependerá da concentração e da magnitude de liberação do contaminante, bem como do tempo de exposição do meio (APUL et al., 2016; WU et al., 2016).

Magalhães (2000) observou que, no final da década de 1990, havia atuação mínima no gerenciamento de áreas contaminadas brasileiras, se comparado ao observado nos EUA,

Canadá e outros países da Europa. O gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil começou a ser praticado na região sudeste. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) utilizou por muitos anos uma metodologia baseada no modelo holandês (ARAÚJO-MOURA; CAFFARO FILHO, 2015). Em 2009, foi estabelecida a Resolução CONAMA n° 420, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas. Em nível estadual, São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro redigiram legislação específica: Lei n° 13.577, de 08 de julho 2009; Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH n° 02, de 08 de setembro de 2010 e Resolução CONEMA n° 44 de 14 de dezembro de 2012, respectivamente. No Estado do Rio Grande do Norte, o atendimento dos critérios da Resolução CONAMA 420/09, está em andamento (ARAÚJO-MOURA; CAFFARO FILHO, 2015).

A CETESB divulgou, em dezembro de 2017, a última atualização do registro de áreas contaminadas do Estado de São Paulo, onde foram identificadas um total de 5942 registros no Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo. Desse total, 72% (ou 4284 registros) são relativos à atividade de postos de combustíveis. Dentre as áreas registradas, 1184 estão reabilitadas para uso declarado e 1525 estão em processo de remediação. Os principais grupos de contaminantes encontrados nessas áreas são: solventes aromáticos, combustíveis automotivos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), metais, hidrocarbonetos totais do petróleo (HTPs) e solventes halogenados. Os HPAs estão presentes em 2494 casos registrados (CETESB, 2017). No território de Minas Gerais foram identificadas 655 áreas contaminadas e reabilitadas, em 2017. O maior número de empreendimentos com áreas contaminadas cadastradas corresponde aos postos de combustíveis (76%). Os principais grupos de contaminantes identificados são os compostos orgânicos (70,3%), com destaque para os BTEX e HPAs, e os metais (28%) (FEAM, 2017).

2.1.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são comumente encontrados em áreas industriais contaminadas, podem ser facilmente adsorvidos à matéria orgânica do solo e alguns deles são resistentes à biodegradação. As características físico-químicas dos HPAs contribuem diretamente para sua natureza recalcitrante no meio ambiente, o que confere significativo risco ao ecossistema e à saúde humana (ZHAO et al., 2013; LIAO et al., 2014; DAVIE-MARTIN, 2017). Os HPAs são uma classe de compostos orgânicos que possuem dois

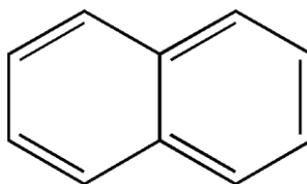
ou mais anéis benzênicos condensados. As propriedades físicas e químicas de HPAs são determinadas por seus sistemas de elétrons conjugados, que variam de acordo com o número e arranjo de anéis e, portanto, com suas massas molares (MOORE, RAMAMOORTHY, 1984). Apresentam-se como sólidos à temperatura ambiente e têm baixa solubilidade em água, com exceção do naftaleno, que é relativamente solúvel. Possuem elevado ponto de ebulição e de fusão, são altamente lipofílicos e, conseqüentemente, solúveis em solventes orgânicos (ALVES, 2007; AZEVEDO; ARAÚJO; SILVA, 2013).

Os HPAs Podem ser divididos em duas classes principais: LMW (do inglês, *low molecular weight* ou baixo peso molecular) e HMW (do inglês, *high molecular weight* ou alto peso molecular). Os LMW-HPAs são aqueles que apresentam de 2 a 3 anéis aromáticos, como o naftaleno, fluoreno, fenantreno e o antraceno e sua toxicidade é significativamente menor se comparada à dos compostos HMW-HPAs (4 a 7 anéis de benzeno), os quais são, geralmente, carcinogênicos ao homem. Além disso, os HPAs estão contidos em uma classe de poluentes orgânicos persistentes (POPs), e pelo menos 12 deles são potencialmente tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (KUPPUSAMY, 2016).

2.1.2.1 Naftaleno

O naftaleno (NAP, C₁₀H₈) é um HPA composto por dois anéis de benzeno (Figura 1), possui baixo peso molecular (128,18 g mol⁻¹) e maior solubilidade em água (31,7 mg L⁻¹ a 25 °C), se comparado a outros HPAs. É classificado como DNAPL, por ser mais denso que a água (1,16 g cm⁻³ a 20 °C), e SVOC, diante da sua pressão de vapor (0,087 mmHg a 25 °C). É o composto mais volátil dentre os HPAs. Pode ser encontrado na subsuperfície em três fases: sorvida, aquosa e vapor, contaminando tanto zonas saturadas quanto zonas não saturadas do solo. Tende a ser fortemente adsorvido pelo solo, sendo um dos primeiros compostos a atingir o lençol freático em caso de contaminação (JAWITZ et al., 2000; JIA; BATTERMAN, 2010; ICSC, 2015).

O NAP é sólido à temperatura ambiente, mas sublima facilmente. Sua ingestão ou inalação pelo homem pode provocar efeitos como: anemia hemolítica, catarata, aumento do baço e danos aos rins e ao cérebro. Ainda, pode levar à formação de estresse oxidativo (STOHS; OHIA; BAGCHI, 2002; ALVES, 2007; JIA; BATTERMAN, 2010). Segunda a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer, NAP se encontra no grupo 2B, onde estão listados os poluentes possivelmente cancerígenos ao homem (IARC, 2002). Ainda, é considerado um contaminante prioritário, de acordo com Lista de Poluentes Prioritários da USEPA (2014).

Figura 1 – Fórmula estrutural do naftaleno.

Fonte: NCBI (2005).

Esse composto pode estar presente tanto em áreas contaminadas por hidrocarbonetos do petróleo quanto em áreas onde houve o uso, manipulação ou derramamento de creosoto de alcatrão. O creosoto é uma mistura complexa de mais de 200 compostos. Mais de 30 diferentes HPAs podem estar presentes em uma única fonte de contaminação por creosoto. Sua composição é muito variada, mas cerca de 85% em peso consiste em HPAs, dentre eles o NAP. Essa mistura era utilizada para preservar e impermeabilizar a madeira das linhas férreas e postes de linhas de energia (BEZZA; CHIRWA, 2016).

O NAP foi selecionado como contaminante modelo para os ensaios de tratabilidade deste trabalho por estar entre os poluentes encontrados em uma área contaminada do Estado de São Paulo. Além disso, suas características permitem o estudo nas fases sorvida, aquosa e vapor.

O Anexo II da Resolução CONAMA nº 420 contém a lista de valores orientadores para solos e para águas subterrâneas em relação a diversos poluentes. Para o NAP, o valor relativo ao solo para áreas industriais é de 90 mg kg⁻¹; para áreas residenciais, esse valor é igual a 60 mg kg⁻¹ (CONAMA, 2009). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), por sua vez, estabelece valores limites de concentração de NAP para solo industrial e residencial iguais a 17 e 3,8 mg kg⁻¹, respectivamente (DAVIE-MARTIN, 2017). Neste trabalho, entretanto, optou-se por utilizar os valores de intervenção (VI) estipulados pela CETESB, por serem mais rígidos em relação à contaminação do solo com NAP: 5,9 e 1,8 mg kg⁻¹ para áreas industriais e residenciais, respectivamente (CETESB, 2016). Vale ressaltar que o VI estipulado pela CETESB (2016) para águas subterrâneas contaminadas com NAP é de 60 µg L⁻¹, ou seja, bem inferior à solubilidade do NAP em água.

Recentemente, a CETESB regulamentou sobre a necessidade da realização de mapeamento das áreas contaminadas antes de serem propostos projetos de remediação (CETESB, 2017). Caso VOCs e SVOCs sejam identificados entre os contaminantes presentes na área, a distribuição desses compostos na fase vapor deve ser avaliada antes da aplicação de qualquer tratamento. Ainda, é importante avaliar constantemente o ar ambiente durante a remediação da área, a fim de identificar ou não a presença de contaminantes no ar.

2.1.3 Processo oxidativo avançado

O conceito de processo oxidativo avançado (POA) foi inicialmente estabelecido por Glaze, Kang e Chapin (1987), baseando-se na geração dos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Os radicais hidroxila são espécies oxidantes e não seletivas, presentes no meio em quantidade suficiente para promover a degradação de vários compostos poluentes. O radical $\cdot\text{OH}$ é um dos radicais livres mais reativos, portanto é um dos oxidantes que possui maior potencial de oxidação ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$) (HUANG; DONG; TANG, 1993; ITRC, 2005; US PEROXIDE, [2000]; WU et al., 2016).

A maioria dos POAs combina um oxidante forte com um catalisador, em base aquosa, caracterizando o sistema entre homogêneo ou heterogêneo (catalisador sólido), podendo haver presença de irradiação ou não (HUANG; DONG; TANG, 1993). Além disso, uma das vantagens dos POAs é de serem um tratamento destrutivo em relação ao contaminante, pois este não é simplesmente transferido de fase, mas sim degradado através de uma sequência de reações químicas. Podem ser aplicados a uma vasta gama de contaminantes, transformando-os em compostos inofensivos (CHENG et al., 2015).

Uma das formas de aplicação dos processos oxidativos em áreas contaminadas é o método da oxidação química *in situ* (ISCO, do inglês *in situ chemical oxidation*), o qual vem sendo cada vez mais empregado. A técnica se propõe a criar condições oxidativas *in situ* capazes de promover a degradação dos contaminantes através da introdução de agentes oxidantes no meio, potencializada pela presença de catalisadores. Entretanto, durante as reações, compostos intermediários podem ser formados. Na maioria dos casos, porém, se a quantidade correta de oxidante for aplicada, a reação tende a se completar e os produtos finais são atingidos rapidamente (ITRC, 2005).

As vantagens da aplicação da ISCO em relação a outros tratamentos, como biorremediação e lavagem com surfactantes (YEN et al., 2011; MAO et al., 2015; ZHOU; ZHU, 2018), são: (1) a eficiência na redução da massa de contaminantes em um período de tempo relativamente curto, (2) o fato de não haver geração de grande quantidade de resíduos e (3) o tratamento pode ser implementado em um período menor de tempo. Além disso, (4) o investimento em infraestrutura é menor e, portanto, (5) há economia de material e manutenção, além de (6) monitoramento menos rigoroso. A respeito das limitações da técnica, há situações em que a ISCO pode se mostrar ineficiente para a degradação do contaminante presente e casos em que, devido à quantidade de oxidante necessária para o tratamento, a relação custo-benefício seria prejudicada (ITRC, 2005; PHAM; DOYLE; SEDLAK, 2012).

Dentre os oxidantes utilizados na ISCO estão: permanganato (MnO_4^-), reagentes do processo Fenton (peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+})), persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e ozônio (O_3). Esses oxidantes são capazes de transformar contaminantes encontrados no solo ou na água em produtos como CO_2 e H_2O (CHEN et al., 2009; PELUFFO et al., 2016). Neste trabalho, as reações de oxidação ocorreram através do uso do persulfato, pois é um oxidante que permanece mais tempo no meio reacional, devido à sua maior estabilidade, sendo capaz de ser transportado por distâncias maiores na subsuperfície do solo (USMAN et al., 2012).

2.1.3.1 Persulfato de sódio

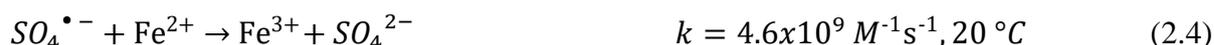
O persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) se apresenta na forma de sólido cristalino de cor branca, com peso molecular de $238,092 \text{ g mol}^{-1}$. O íon persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) é um forte oxidante ($E^\circ = 2,01 \text{ V}$) e tem sido testado em processos de oxidação química para a degradação de contaminantes orgânicos em solos e águas subterrâneas (NCBI, 2008; SILVA, 2007; WU et al., 2016). Quando ativado, o persulfato gera o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), que apresenta elevado potencial redox ($E^\circ = 2,60 \text{ V}$). Esse valor é semelhante ao potencial dos radicais hidroxila ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$).

A ativação do persulfato pode ocorrer através da adição de calor (HUANG et al., 2005; CHENG et al., 2015); ajuste de pH, promovendo um meio ácido (ROMERO et al.; 2011) ou alcalino (ZHAO et al., 2013); ou uso de metal de transição, como por exemplo os íons Fe^{2+} . Neste caso, as condições do meio devem ser mantidas ácidas, a fim de evitar a precipitação do catalisador (YAN; LO, 2013; LOMINCHAR et al., 2018). Outros metais de transição capazes de ativar o ânion persulfato através da transferência de elétron são: prata, cobre, cobalto, zinco e manganês (MATZEK; CARTER, 2016).

Neste trabalho, duas formas de ativação do persulfato foram utilizadas: com metal de transição, no caso íons Fe^{2+} , e alcalina. Inicialmente, a ativação por íons ferrosos foi escolhida pelo fato do ferro ser um metal presente naturalmente no solo. Mesmo que a quantidade existente não seja suficiente para ativar o oxidante, a adição de um composto natural do meio pode evitar perturbações bruscas no ecossistema. Diante dos resultados obtidos a partir dos ensaios iniciais realizados, optou-se por avaliar também a ativação alcalina.

i) Ativação com metal de transição (Fe^{2+})

A Equação 2.1 mostra a ativação do ânion persulfato por meio do metal de transição Fe^{2+} , o qual doa um elétron e é reduzido a íon férrico (Fe^{3+}). Então, pelas Equações 2.2 e 2.3, o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reage com a água ou hidróxido, respectivamente, gerando radicais HO^{\bullet} . Entretanto, uma quantidade excessiva de Fe^{2+} pode resultar no sequestro dos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ recém-gerados, como mostra a Equação 2.4. Isso ocorre devido à alta taxa de reação entre esses dois reagentes, como indica a constante de velocidade da Equação 2.4, se comparada à da Equação 2.1 (RASTOGI; AL-ABED; DIONYSIOU, 2009; PARDO et al., 2015; ZHU et al., 2016; SILVA-RACKOV et al., 2017; WATTS et al., 2018).

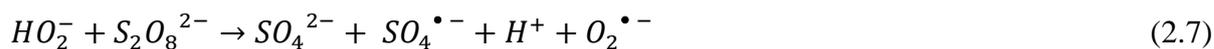


Dessa forma, a concentração necessária de Fe^{2+} para o sistema deve ser estudada e otimizada, pois caso a reação em que há consumo do $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pelo Fe^{2+} ocorra, uma menor eficiência de degradação será atingida, o que é indesejável para o processo (YEN et al., 2011; YAN; LO, 2013; PARDO et al., 2015). Portanto, neste trabalho avaliou-se a condição ótima de reação, considerando as concentrações de oxidante e catalisador necessárias para obter maior eficiência de degradação do contaminante.

ii) Ativação alcalina

De acordo com as Equações 2.5 a 2.7, a ativação alcalina envolve a hidrólise do persulfato em ânion hidroperóxido (SO_5^{2-}) e sulfato (SO_4^{2-}), catalisada pela base. Em seguida, há redução de outra molécula de persulfato pelo íon hidroperóxido. Essas reações ocorrem em pH elevado (pH 11-12) através da adição de uma solução básica concentrada, por exemplo, de hidróxido de sódio (NaOH) à solução de peróxido (FURMAN; TEEL; WATTS, 2010; GRAÇA, 2017).





Durante a reação, os radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$, $E^\circ = 0,33$ V), sulfato e hidroxila são produzidos. Entretanto, a produção dos radicais hidroxila é predominante em relação aos radicais sulfato para valores de pH maiores que 12. Assim, o pH inicial deve ser ajustado e mantido constante durante a reação, seja através da adição periódica de solução básica ou utilizando uma razão molar de base para persulfato suficientemente elevada desde o início do experimento (LOMINCHAR et al., 2018). Neste trabalho, foi utilizado solução de NaOH para ajustar o pH da reação e manter o meio básico. Assim, analisou-se a degradação do NAP por meio da ativação alcalina do persulfato.

2.2 Estado da arte

A literatura traz muitos estudos voltados para a remediação de solo real contaminado com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Dentre eles, alguns mencionam a concentração do naftaleno no meio a ser tratado. Outros, estudam a remediação de solos contaminados artificialmente com naftaleno, como é o caso desse trabalho. Entretanto, são poucos aqueles que analisam a fase vapor, a fim de confirmar a eficiência do processo oxidativo e se certificar de que não houve apenas transferência de fase do contaminante. Ainda, foi observada a aplicação de várias formas de ativação do persulfato, mas existem mais trabalhos de ativação com metal de transição do que com ativação alcalina. Além disso, em alguns casos mais de uma técnica de remediação é utilizada para se obter os resultados esperados. A seguir, são apresentados alguns desses estudos.

Killian et al. (2007) investigaram a remediação de solo contaminado com BTEX e HPAs, proveniente de uma planta de produção de gás (MGP, do inglês *manufactured gas plant*). O naftaleno estava presente dentre os HPAs identificados. O ânion persulfato foi utilizado como oxidante, mostrando-se viável para a degradação dos poluentes. O trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira, houve adição sequencial de ferro (II) e o persulfato degradou 86% do total de BTEX presente na amostra. Em relação aos HPAs, 56% foi degradado. Nesse último caso, o componente que apresentou maior redução em termos de concentração foi o naftaleno (1200 mg/kg de solo foram degradados). Na segunda etapa, onde ácido cítrico foi utilizado como agente quelante do ferro, houve oxidação de 95% do total de BTEX e 85% do total de HPAs presentes. Em ambas as etapas, não houve relação entre o percentual de redução em

concentração e a solubilidade relativa dos HPAs em meio aquoso, diferente do observado para os BTEX. Nesse estudo, os autores afirmam que não foi analisado o vapor presente no *headspace* do recipiente onde ocorreu a reação, o qual era aberto durante as adições sequenciais de catalisador. No caso da segunda etapa, onde não houve adição sequencial de catalisador, a tampa do recipiente foi mantida apenas apoiada, de forma a permitir que eventuais gases gerados a partir da reação fossem liberados. Diante dessas informações, é possível perceber que, de fato, os autores não levaram em consideração a importância da análise da fase vapor para a avaliação do percentual de remoção obtido a partir dos ensaios de oxidação, pois compostos voláteis e semi-voláteis estavam presentes entre os contaminantes estudados. Esses contaminantes podem ter apenas mudado de fase ao invés de terem realmente sido degradados.

Liang e Guo (2010) avaliaram o processo de transferência de massa e a oxidação química de partículas de naftaleno (NAP) utilizando persulfato ativado com ferro zero-valente (ZVI) em meio aquoso. O ZVI induz a oxidação dos contaminantes por meio do radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). Foi observada a oxidação do NAP dissolvido, a partir das partículas puras (sólidas), na fase aquosa do sistema. A destruição dessas partículas gerou um gradiente de concentração entre a fase sólida e a fase aquosa, levando à contínua solubilização do naftaleno e subsequente destruição dessas partículas por oxidação química. Os autores analisaram a taxa de degradação do contaminante ($k_{\text{obs,nap}}$) e o coeficiente global de dissolução por transferência de massa (k_{LA}) e observaram que o primeiro termo é muito maior do que o segundo. Eles realizaram testes com adição sequencial de ZVI em menor concentração para diminuir a velocidade de formação do radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e evitar seu consumo pelo próprio ZVI, melhorando a oxidação do naftaleno. Este trabalho mostra que o NAP é degradado na fase aquosa, através da dissolução do contaminante no meio, o que permitiu ampliar os conhecimentos a respeito do comportamento do NAP no sistema.

Yan e Lo (2013) analisaram a eficiência de remoção do naftaleno e de metais pesados de um solo contaminado artificialmente. A remediação foi realizada através de oxidação química por persulfato ativado com ferro quelato EDTA (FeEDTA), a fim de evitar a rápida conversão de Fe^{2+} em Fe^{3+} , através do sequestro de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pelo íon Fe^{2+} . Assim, a taxa de ativação do persulfato pode ser controlada na presença de EDTA. Os ensaios com solo foram realizados em razões molares de 300:10:1 e 10:1 para persulfato:FeEDTA:naftaleno e FeEDTA:naftaleno, respectivamente. Em 7 h, a remoção de naftaleno total do solo foi de 89% para persulfato:FeEDTA:naftaleno a 300:10:1. Na ausência de persulfato, a remoção foi de 6,35%, para o mesmo tempo de reação. Esse último resultado pode indicar eventuais perdas por evaporação, mas os autores não fazem quaisquer menções quanto a isso. Ao reportar os

resultados, consideraram que o termo “percentual de remoção” seria o NAP liberado do solo, o que incluiria o percentual de naftaleno degradado. Ou seja, parte do resultado obtido se refere também ao naftaleno que foi liberado do sistema, não sendo degradado de forma eficiente.

Zhao et al. (2013) estudaram os efeitos e mecanismos do persulfato ativado por diferentes métodos para remoção de HPAs em solo contaminado: térmico, citrato de ferro (mols de ferro:mols persulfato = 1:10, 1:4, 1:2), meio alcalino (pH 10, 11 e 12) e mistura binária de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e persulfato. A concentração de HPAs total da amostra analisada foi de 340 mg kg^{-1} de solo e, dentre os HPAs presentes, a concentração de naftaleno era de $6,3 \text{ mg kg}^{-1}$. A melhor eficiência de remoção foi de 97-99%, utilizando ativação térmica do persulfato. O sistema H_2O_2 -persulfato não se mostrou tão eficiente como a utilização de persulfato ativado termicamente, mas a remoção aumentou com o aumento da razão entre os dois componentes da mistura (1:1 e 1:10 mol H_2O_2 :mol persulfato). Naftaleno, acenafteno, antraceno, pireno, benzo-antraceno e benzo(g,h,i)perileno foram oxidados nesse caso. Sistemas isolados contendo somente H_2O_2 e somente persulfato removeram por volta de 53% e 70% de HPAs, respectivamente, enquanto que a remediação de HPAs com tratamento binário aumentou a remoção em 29% e 12%, indicando melhorias quando há adição de peróxido de hidrogênio para ativação do persulfato. A ativação alcalina resultou em baixa eficiência de remoção porque o radical superóxido foi predominante nesses sistemas. Os autores analisaram o consumo de persulfato ao longo da reação e identificaram que, para reações com ativação por meio de citrato de ferro, houve consumo de persulfato entre $0,91$ e $1,22 \text{ g kg}^{-1}$ de solo para um percentual de remoção de HPAs em torno de 73 a 83%. As reações ocorreram em *vials* próprios para compostos orgânico voláteis e após o tempo estipulado, os *vials* foram colocados em banho de gelo a fim de parar a reação. Foram analisadas as fases sólida e líquida, mas não houve menção a análises da fase vapor. No entanto, esse trabalho compara algumas formas de ativação do oxidante, dentre elas por meio de ferro e por ativação alcalina, técnicas também aplicadas neste estudo.

Srivastava, Hudson e Cassidy (2016) avaliaram a aplicação de oxidação química *in situ* e solidificação/estabilização *in situ* para o tratamento de solo contaminado coletado em uma planta de produção de gás (MGP, do inglês *manufactured gas plant*). A técnica de solidificação/estabilização *in situ* promove o isolamento dos poluentes, imobilizando-os. Os contaminantes encontrados na área foram BTEX, naftaleno e outros 17 HPAs de maior massa molecular, como, por exemplo, fenantreno, pireno e antraceno. Mais de 40% do total de HPAs presente no solo ($30.372 \text{ mg kg}^{-1}$) consistia em naftaleno, concentração correspondente a cerca de $13.500 \text{ mg kg}^{-1}$. Para a oxidação química, persulfato ativado com cimento Portland, material

empregado na construção civil, foi utilizado. A mistura de água com o cimento pode atingir pH igual a 13. Os autores afirmam que ativação alcalina começa a ocorrer a partir de pH igual a 10,5. Os ensaios foram realizados a 15 °C durante 28 dias e o vapor liberado dos reatores foi coletado para analisar contaminantes voláteis. Os autores afirmaram que a massa de contaminantes que volatilizou durante os ensaios foi considerada desprezível, em relação ao que foi degradado durante a reação. A ativação do persulfato se completou em 2,5 h, para a proporção de cimento:persulfato igual a 2:1. Os autores observaram maior eficiência na aplicação conjunta das técnicas de remediação, em relação à aplicação isolada do tratamento. Para um cenário de reação de 5% de PS para 10% de cimento, os autores obtiveram 91,4% de remoção de BTEX, 81,1% de remoção de naftaleno e 33,3% de remoção para os demais HPAs. Esse estudo serviu de base para determinar os valores de pH que seriam aplicados neste trabalho.

Diante das pesquisas apresentadas na literatura, as análises da fase vapor propostas neste trabalho, em conjunto com as análises das fases sorvida e aquosa do naftaleno (NAP), contribuem para mostrar a distribuição do contaminante em sistema fechado, cuja presença na fase vapor ocorre desde o início do processo. Portanto, é importante identificar a presença de tais contaminantes no solo antes de realizar a remediação de áreas contaminadas, diante do risco de exposição humana ao NAP, ou outros compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis. Se não forem tomadas ações para conter tais contaminantes, eles poderão ser liberados para o meio ambiente antes da degradação ocorrer.

CAPÍTULO 3

Metodologia

3 METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado em parceria com a Universidade de São Paulo (USP), durante missão de estudos entre os meses junho e dezembro de 2017, através do Projeto PROCAD-CAPES No. 88881.068433/2014-01. Os ensaios foram desenvolvidos no Laboratório ADOx, do Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados, Departamento de Engenharia Química, e nos Laboratórios de Sedimentologia e de Fluorescência de Raios-X (FRX), Instituto de Geociências, na USP. Também foram realizadas atividades no Laboratório do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG), na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

3.1 Materiais

Os materiais e reagentes utilizados estão descritos a seguir, bem como os principais equipamentos necessários para as reações e análises ao longo dos experimentos.

3.1.1 Reagentes

Naftaleno (NAP, $C_{10}H_8$, 99+%) e diclorometano (DCM, CH_2Cl_2 , P.A.) foram utilizados para a contaminação artificial do solo. Álcool etílico (C_2H_6O , 99,5%) foi utilizado na etapa de caracterização do solo. Durante os procedimentos de extração sólido-líquido e líquido-líquido, além de sulfato de sódio (Na_2SO_4 , P.A.) utilizado como agente secante, DCM também foi necessário. Soluções de persulfato de sódio (PS, $Na_2S_2O_8$, P.A.) e sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, P.A.) foram preparadas nas concentrações desejadas para os ensaios de oxidação. Outros reagentes utilizados incluíram iodeto de potássio (KI, 99,0%) e bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$, 99,0-100,5%), para o monitoramento da concentração de persulfato na solução. Hidróxido de sódio (NaOH, 97%) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95%) foram escolhidos para controle de pH. Os reagentes foram utilizados como recebidos do fabricante, sem purificações adicionais. Todas as vidrarias necessárias eram lavadas com DCM antes de serem utilizadas, para evitar contaminação com naftaleno. As soluções foram preparadas com água deionizada.

3.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para as reações de oxidação e análises necessárias incluíram:

- Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa (GC-MS), modelo QP2010 Plus, Shimadzu;
- Espectrofotômetro UV-Vísivel, modelo Cary 50 PROB, Varian;
- TOC-V_{CPH} acoplado ao módulo de sólidos, modelo SSM-5000^a, Shimadzu;
- Espectrômetro de fluorescência de raio-X (FRX), modelo PW2400 XRF, Philips;
- Banho ultrassônico, modelo USC 1400, UNIQUE;
- Incubadora, modelo TE-421, Tecnal;
- Agitador mecânico rotacional, modelo REAX 20, Heidolph;
- Conjunto de peneiras, Granutest;
- Agitador de peneiras, modelo T, Produtest;
- Balança analítica, modelo XS205, Mettler Toledo;
- Estufa, modelo 515, Fanem;
- pHmetro, modelo HI 221, Hanna.

3.2 Métodos

Os procedimentos e métodos aplicados durante a realização dos ensaios estão descritos a seguir. Envolve desde a coleta e caracterização do solo até sua contaminação artificial em laboratório, seguido dos ensaios de oxidação e métodos analíticos.

3.2.1 Coleta do solo

O solo utilizado nos estudos foi coletado nos arredores do campus da UFRN, em Natal. A coleta foi realizada com pá, a aproximadamente 30 cm de profundidade. Em seguida, as amostras foram peneiradas (8 Mesh, equivalente a abertura de 2,38 mm), a fim de remover materiais grosseiros. A homogeneização da amostra foi feita manualmente, misturando o conteúdo posteriormente armazenado em recipiente com tampa. O solo foi coletado em quantidade suficiente de modo que, ao longo de todos os experimentos, não houvesse variação relacionada à composição da amostra.

3.2.2 Caracterização do solo

As análises de pH em água, teor de umidade, densidade da partícula e densidade aparente, porosidade total e teor de ferro, relativas à caracterização do solo, foram realizadas de acordo com o Manual da EMBRAPA (1997). Além disso, foi feita a Análise Granulométrica de Sedimentos, para identificar o tipo de solo, e a análise de carbonos orgânicos totais (TOC), a fim de determinar o teor de matéria orgânica.

3.2.2.1 Análise do pH em água

Inicialmente, uma suspensão de solo em água foi preparada utilizando 10 mL de solo para 25 mL de água, medidos em proveta de 25 mL. Então, a suspensão foi homogeneizada com bastão de vidro e permaneceu em repouso durante 1 hora. Após agitação da suspensão, a leitura foi feita no pHmetro.

3.2.2.2 Umidade

A partir da perda de massa da amostra do solo é possível avaliar a umidade do material. Portanto, o ensaio de umidade foi realizado pesando-se cerca de 5 g de solo úmido em um béquer de peso conhecido. O solo foi colocado na estufa a 60°C e sua massa foi medida até se manter constante, o que ocorreu após cerca de 10 horas. O teor de umidade presente na amostra do solo (U) foi dado conforme Equação 3.1.

$$U = \frac{m_u - m_s}{m_s} * 100 (\%) \quad (3.1)$$

Onde m_u é a massa de amostra úmida e m_s é a massa de amostra seca.

3.2.2.3 Densidade da partícula e densidade aparente

A densidade da partícula foi analisada a partir da pesagem inicial de 20 g de solo em um béquer de peso conhecido. O solo foi mantido na estufa a 105°C durante um intervalo de 6 a 12 horas. Após esfriar no dessecador, esse material foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL e álcool etílico foi adicionado até a linha de aferição, agitando-se constantemente a mistura a fim de eliminar bolhas de ar. O volume de álcool etílico utilizado foi anotado. Por fim, o cálculo da densidade da partícula (d_p) foi realizado, de acordo com a Equação (3.2).

$$d_p = \frac{m_s}{(50 - V_a)} \left(\frac{g}{cm^3} \right) \quad (3.2)$$

Onde m_s é a massa de amostra seca e V_a é o volume de álcool adicionado.

A densidade aparente (d_a), por sua vez, foi analisada pelo método da proveta. Nesse caso, após pesar uma proveta de 100 mL e anotar o valor obtido, adicionou-se solo seco a 105 °C entre 6 a 12 horas (cerca de 35 mL de cada vez). O solo foi compactado através de 10 batidas repetidas da proveta sobre superfície não rígida, até o nível da amostra atingir a marca de aferição. A seguir, a proveta foi pesada. Então, a partir da Equação (3.3), obteve-se a densidade aparente do material.

$$d_a = \frac{m_p - m_v}{100} \left(\frac{g}{cm^3} \right) \quad (3.3)$$

Onde m_p é a massa da proveta com solo e m_v é a massa da proveta vazia.

3.2.2.4 Porosidade total

A porosidade total (P) da amostra foi calculada depois dos resultados de densidade terem sido obtidos, por meio da Equação (3.4).

$$P = \frac{d_p - d_a}{d_p} * 100 \quad (3.4)$$

Onde d_p é a densidade da partícula e d_a é a densidade aparente.

3.2.2.5 Espectrômetro de fluorescência de raios (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios-X foi utilizada para o reconhecimento da composição elementar do solo em estudo. A análise quantitativa foi feita para elementos maiores, em forma de seus óxidos, com interesse principal na identificação de metais na amostra, os quais poderiam ativar o oxidante durante as reações de oxidação, interferindo de forma positiva na eficiência do processo. As análises foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raios-X (FRX), no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

3.2.2.6 Análise de carbonos orgânicos totais (TOC)

A análise de carbono orgânico total (TOC, do inglês *total organic carbons*) é utilizada para indicar a quantidade de matéria orgânica presente em determinada amostra. O resultado de TOC é obtido a partir das análises referentes ao carbono total (TC, do inglês *total carbon*) e ao carbono inorgânico (IC, do inglês *inorganic carbon*). Como a análise feita foi para amostra de solo, foi necessário utilizar um equipamento TOC com amostrador sólido. Barquinhas de cerâmica foram necessárias para conter cada amostra pesada e analisada.

Durante a análise de TC, o equipamento TOC converte o carbono das moléculas em CO₂, através da queima da amostra à 900 °C. Para essa análise, foi utilizado 1 g de amostra de solo. Para a análise de IC, foi pesado 0,5 g de amostra de solo e o ácido fosfórico (H₃PO₄) foi adicionado. Nesse caso, apenas as moléculas de carbono inorgânico são queimadas à 200 °C. Por fim, é feito o cálculo de TOC, segundo a Equação 3.5.

$$TOC = TC - IC \quad (3.5)$$

3.2.2.7 Análise granulométrica por peneiramento

A análise granulométrica foi realizada pelo método de peneiramento, o qual aplica-se a amostras que contenham partículas com tamanhos variáveis. Dentre as vantagens do método estão a ampla utilização e facilidade de realização (SUGUIO, 1973).

Inicialmente, pesou-se 60 g de amostra de solo. Em seguida, a amostra foi passada pelas peneiras de 2,0 mm; 1,41 mm; 1,0 mm; 0,71 mm; 0,5 mm; 0,35mm; 0,25mm; 0,177mm; 0,125mm; 0,088mm; 0,062mm e fundo (< 0,062mm) com o auxílio de um agitador de peneiras, durante 20 minutos. O material retido em cada uma das peneiras foi pesado e os dados obtidos foram analisados para gerar a classificação granulométrica da amostra.

3.2.3 Contaminação do solo

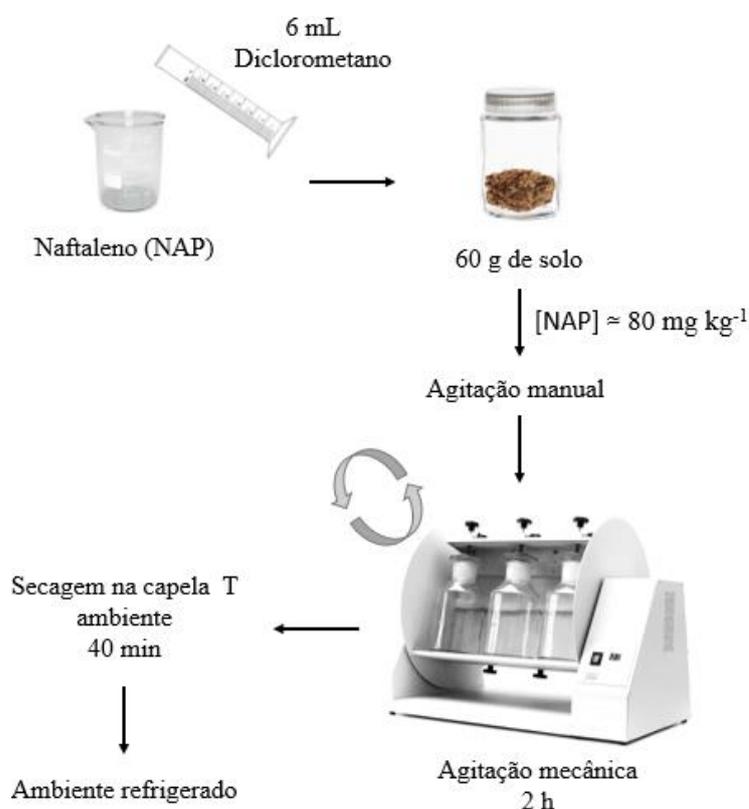
A contaminação artificial do solo foi realizada a partir da pesagem de 60 g de solo. Pesou-se também determinada massa de naftaleno (NAP), que foi diluída em 6 mL de diclorometano (DCM). A concentração mássica de contaminação estipulada para os ensaios foi em torno de 80 mg kg⁻¹ de solo seco, valor aproximadamente 13 vezes superior ao limite de intervenção estabelecido pela CETESB (2016) para o naftaleno em áreas industriais. Devido a variações da temperatura ambiente ao longo dos 6 meses em que os ensaios foram realizados,

foi necessário aumentar a massa de naftaleno utilizada para a contaminação do solo, a fim de atingir a concentração desejada.

O recipiente contendo o solo contaminado foi fechado e agitado manualmente por cerca de 30 s. Em seguida, foi homogeneizado em um agitador mecânico rotacional, a 15 rpm, por 2 h. Estabeleceu-se que seriam contaminados 60 g de solo de cada vez, a fim de evitar disparidades na etapa de homogeneização, mantendo-se o mesmo espaço livre dentro do recipiente em que o solo era agitado.

Após esse período, o recipiente foi aberto e mantido na capela por 40 minutos, para completa evaporação do solvente. O volume de DCM utilizado para dissolução do NAP foi mantido constante para todas as contaminações realizadas, a fim de que o tempo de secagem de cada solo fosse semelhante. O DCM foi escolhido por ser um solvente orgânico que, além de ter afinidade com o NAP, é capaz de evaporar rapidamente. Em seguida, o solo foi armazenado em ambiente refrigerado para uso posterior, com o propósito de evitar evaporação do contaminante. A Figura 2 ilustra a metodologia para contaminação do solo.

Figura 2 – Esquema da metodologia de contaminação do solo.



Fonte: Autoria própria.

Essas condições foram estabelecidas a partir da realização de um estudo para verificar o tempo máximo possível de armazenagem do solo após sua contaminação, de modo que os

ensaios de oxidação não fossem comprometidos. Nesse estudo, depois da agitação manual e homogeneização em agitador mecânico por 2 h, foram retiradas amostras em duplicata dos tempos de contaminação totais de 2, 4, 6, 24, 28 e 48 h. A amostra de 0 h foi analisada antes do solo ser homogeneizado mecanicamente e a amostra de 2 h foi analisada logo após a homogeneização, antes do solvente evaporar. As amostras seguintes, portanto, foram analisadas sempre após 2 h de agitação mecânica e cerca de 1 h com o recipiente aberto em repouso, para o DCM evaporar. Por fim, o solo foi armazenado em recipiente fechado e analisado de acordo com o tempo total estipulado para cada amostra. Os procedimentos de extração e análise da contaminação serão explicados nos tópicos seguintes.

3.2.4 Ensaios de oxidação

Neste trabalho, a degradação do NAP foi avaliada através da aplicação de um processo oxidativo avançado, onde o agente oxidante utilizado foi o persulfato ativado por íons de ferro (II). Os ensaios de oxidação foram realizados de acordo com a técnica de planejamento de experimentos (DOE, do inglês *Design of Experiments*), que permite utilizar a metodologia de superfície de resposta (RSM, do inglês *response surface methodology*) para avaliar a influência simultânea de múltiplas variáveis em relação a uma ou mais respostas de interesse. Assim, processos industriais ou reações químicas podem ser otimizados através da aplicação dessa técnica. Além disso, com esse método é possível reduzir o número de ensaios necessários e, conseqüentemente, o consumo de reagentes (ARSLAN-ALATON; TURELI; OLMEZ-HANCI, 2009).

Utilizando um software apropriado, consegue-se deduzir uma equação polinomial para descrever o modelo empírico, dado como $y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + e$, onde f representa a superfície de resposta desconhecida e e representa o erro do modelo. Modelos de primeira ordem descrevem uma superfície linear, enquanto que modelos de segunda ordem englobam termos quadráticos e descrevem, portanto, superfícies curvas (Equações 3.6 e 3.7).

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \varepsilon \text{ (primeira ordem)} \quad (3.6)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon_i \text{ (segunda ordem)} \quad (3.7)$$

Os parâmetros β_j , β_{jj} , β_{ij} , onde $i, j = 1, 2, \dots, k$, são os coeficientes de regressão; β_0 representa a média geral; e ε representa o erro do modelo. Então, as variáveis em estudo neste trabalho foram: concentração de persulfato de sódio ([PS]), concentração de sulfato ferroso

($[\text{FeSO}_4]$) e pH inicial ($\text{pH}_{\text{inicial}}$), ou em termos de variáveis codificadas: x_1 , x_2 e x_3 , respectivamente. A resposta de interesse do processo foi o percentual de remoção de NAP do sistema.

Figura 3 – Procedimento do preparo das amostras para os ensaios de oxidação.



Fonte: Autoria própria.

O procedimento típico para preparo de uma amostra consistia em pesar 3,75 g de solo contaminado em um *vial* de 20 mL, adicionar 6,5 mL de solução de oxidante (PS) e 1 mL de solução de sulfato ferroso, e ajustar o pH da mistura com solução de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4), conforme necessário. Em seguida, o *vial* era selado manualmente utilizando septo e tampa de alumínio apropriados. Em cada *vial*, a proporção de sólido para líquido era igual a 1:2 e o *headspace* tinha um volume de, aproximadamente, 12 mL. Os *vials* eram mantidos em repouso dentro de uma incubadora à temperatura controlada de 25 °C durante 4 h, a fim de simular condições reais do meio ambiente no caso de uma remediação *in situ* (SILVA, 2001). A Figura 3 mostra o procedimento de preparo das amostras.

O tempo de reação foi estabelecido com base em ensaios preliminares com amostras controle de solo contaminado e água (SA) e amostras com reação. Além de determinar o tempo de reação adequado para a oxidação química, tais ensaios tiveram o objetivo de verificar se o

NAP permaneceria no sistema ao longo do processo. As fases sorvida, aquosa e vapor foram analisadas nos tempos de 0, 3 e 24 h. Entretanto, nessa etapa inicial somente foi possível quantificar as fases sorvida e aquosa, através dos processos de extração sólido-líquido e líquido-líquido.

Tabela 1 – Delineamento composto central rotacional $2^3+6+3PC$ (DCCR 1) para os ensaios de degradação do NAP a 25 °C por 4 h, com as variáveis: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (3,17 a 19,79 g L⁻¹); concentração de sulfato ferroso [FeSO₄], x_2 (0,88 a 4,54 g L⁻¹); e pH_{inicial}, x_3 (2,62 a 9,38).

Ensaio	x_1	x_2	x_3	[PS] (g L ⁻¹)	[FeSO ₄] (g L ⁻¹)	pH _{inicial}
1	-	-	-	6,56	1,82	4,00
2	+	-	-	16,40	1,82	4,00
3	-	+	-	6,56	4,54	4,00
4	+	+	-	16,40	4,54	4,00
5	-	-	+	6,56	1,82	8,00
6	+	-	+	16,40	1,82	8,00
7	-	+	+	6,56	4,54	8,00
8	+	+	+	16,40	4,54	8,00
9	-1,69	0	0	3,17	3,18	6,00
10	1,69	0	0	19,79	3,18	6,00
11	0	-1,69	0	11,48	0,88	6,00
12	0	1,69	0	11,48	5,48	6,00
13	0	0	-1,69	11,48	3,18	2,62
14	0	0	1,69	11,48	3,18	9,38
15	0	0	0	11,48	3,18	6,00
16	0	0	0	11,48	3,18	6,00
17	0	0	0	11,48	3,18	6,00

Inicialmente, o planejamento adotado foi do tipo composto central rotacional, com as três variáveis mencionadas anteriormente ($k = 3$). Esse tipo de planejamento é formado por dois conjuntos de experimentos. O primeiro conjunto é a parte fatorial, onde são realizados 2^k ensaios e triplicatas no ponto central (PC), correspondendo aos ensaios de 1 a 8 da Tabela 1 e aos ensaios 15, 16 e 17, respectivamente. O segundo conjunto de experimentos envolve $2k$ ensaios, que ocorrem nos pontos axiais, a uma distância $\alpha = \pm 2^{k/4}$ do centro do planejamento (ensaios 9 a 14). Para $k = 3$, a distância é $\alpha = \pm 1,69$. Portanto, nesta primeira batelada de experimentos, 17 ensaios foram realizados ($2^3+6+3PC$). A Tabela 1 apresenta a matriz do

planejamento, ou delineamento, composto central rotacional (DCCR 1) para os valores codificados e os respectivos valores reais.

Tabela 2 – Delineamento composto central rotacional $2^3+6+3PC$ (DCCR 2) para os ensaios de degradação do NAP a 25 °C por 4 h, com as variáveis: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (9,10 a 20,74 g L⁻¹); concentração de sulfato ferroso [FeSO₄], x_2 (1,29 a 8,05 g L⁻¹); e pH_{inicial}, x_3 (2,00 a 7,00).

Ensaio	x_1	x_2	x_3	[PS] (g L ⁻¹)	[FeSO ₄] (g L ⁻¹)	pH _{inicial}
1	-	-	-	11,48	2,67	3,00
2	+	-	-	18,37	2,67	3,00
3	-	+	-	11,48	6,67	3,00
4	+	+	-	18,37	6,67	3,00
5	-	-	+	11,48	2,67	6,00
6	+	-	+	18,37	2,67	6,00
7	-	+	+	11,48	6,67	6,00
8	+	+	+	18,37	6,67	6,00
9	-1,69	0	0	9,10	4,67	4,50
10	1,69	0	0	20,74	4,67	4,50
11	0	-1,69	0	14,92	1,29	4,50
12	0	1,69	0	14,92	8,05	4,50
13	0	0	-1,69	14,92	4,67	2,00
14	0	0	1,69	14,92	4,67	7,00
15	0	0	0	14,92	4,67	4,50
16	0	0	0	14,92	4,67	4,50
17	0	0	0	14,92	4,67	4,50

A partir da análise dos resultados obtidos, outros dois planejamentos experimentais foram aplicados (DCCR 2 e DCCR 3). Conforme explicado anteriormente, para o DCCR 2 foram consideradas 3 variáveis (concentração de oxidante, concentração de catalisador e pH_{inicial}), totalizando também 17 ensaios ($2^3+6+3PC$). De igual modo, foram realizados inicialmente os ensaios relativos à parte fatorial, que consiste nos ensaios de 1 a 8 mais 3 PC (ensaios 15, 16 e 17) da Tabela 2. A análise dos resultados iniciais foi feita de acordo com um delineamento fatorial completo (DFC). Em seguida, os pontos axiais foram acrescentados (ensaios de 9 a 14). Então, o conjunto total dos resultados foi analisado novamente, dessa vez de acordo com o delineamento composto central rotacional.

Para o DCCR 3, optou-se por aplicar o método de ativação alcalina para o persulfato. Portanto, somente duas variáveis foram analisadas (concentração de oxidante e pH_{inicial}), i.e., k

= 2. Dessa forma, o DCCR 3 apresenta um total de 11 ensaios ($2^2+4+3PC$). Nesse caso, o conjunto dos pontos axiais foi realizado a uma distância $\alpha = \pm 2^{k/4} = \pm 1,41$.

As matrizes dos planejamentos para ambos os casos, DCCR 2 e DCCR 3, então descritas nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Tabela 3 – Delineamento composto central rotacional $2^2+4+3CP$ (DCCR 3) para os ensaios de degradação do NAP a 25 °C por 4 h, com as variáveis: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (10,07 a 18,37 g L⁻¹); e pH_{inicial}, x_2 (9,50 a 13,00).

Ensaio	x_1	x_2	[PS] (g L ⁻¹)	pH _{inicial}
1	-	-	11,48	10,00
2	+	-	18,37	10,00
3	-	+	11,48	12,50
4	+	+	18,37	12,50
5	-1,41	0	10,07	11,25
6	1,41	0	19,78	11,25
7	0	-1,41	14,92	9,50
8	0	1,41	14,92	13,00
9	0	0	14,92	11,25
10	0	0	14,92	11,25
11	0	0	14,92	11,25

Ao longo das três bateladas de experimentos (DCCR 1, 2 e 3), foram preparados também ensaios controle de solo contaminado e água (controles SA), sob as mesmas condições de reação e em duplicata. O objetivo desses ensaios foi distinguir o processo de oxidação de outros processos que poderiam ocorrer no meio, como, por exemplo, a passagem do NAP para a fase vapor ou sua transferência natural para a fase aquosa. Os resultados foram analisados através do *software* STATISTICA 7.0.

Dentre os três planejamentos experimentais empregados, selecionou-se aquele com melhor desempenho, em termos estatísticos, a fim de ser otimizado. Assim, as condições obtidas para as variáveis x_1 , x_2 e x_3 , a partir dos cálculos realizados, foram aplicadas em reações em triplicata. Portanto, foi possível validar o ponto selecionado como ótimo para o processo. A seguir, foi realizado um ensaio cinético em duplicata nas condições do ponto ótimo, para os tempos de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min, a fim de avaliar o comportamento do sistema ao longo de 4 h de reação e obter a ordem e a constante cinética do processo. De igual modo, também foi feito ensaio cinético do controle SA, em duplicata, a fim de avaliar a perda do NAP por outros meios, que não por remoção ao longo da reação.

3.2.4.1 Determinação do ponto estacionário

A partir da equação de regressão obtida por meio do tratamento estatístico dos dados experimentais, foi possível encontrar a combinação ótima dos fatores analisados (ponto estacionário). Esse ponto estacionário poderia ser: (a) ponto de máximo; (b) ponto de mínimo; (c) ponto de sela; ou (d) uma indeterminação. Entretanto, caso a superfície de resposta resultasse em um ponto de sela, seria obtido ao mesmo tempo pontos de máximo e de mínimo, representando uma situação de difícil solução e aplicação prática (Lima, 2006).

Assim, pontos críticos (a , b , c) de uma função $z = f(l, m, n)$ com três variáveis foram obtidos a partir da resolução de um sistema de equações. Esse sistema foi formado a partir das derivadas parciais do modelo com respeito a cada uma das variáveis, conforme representado pela Equação 3.8. Então, essa metodologia de cálculo foi aplicada no modelo selecionado e o ponto estacionário foi obtido.

$$\frac{\partial z}{\partial l} = \frac{\partial z}{\partial m} = \frac{\partial z}{\partial n} = 0 \quad (3.8)$$

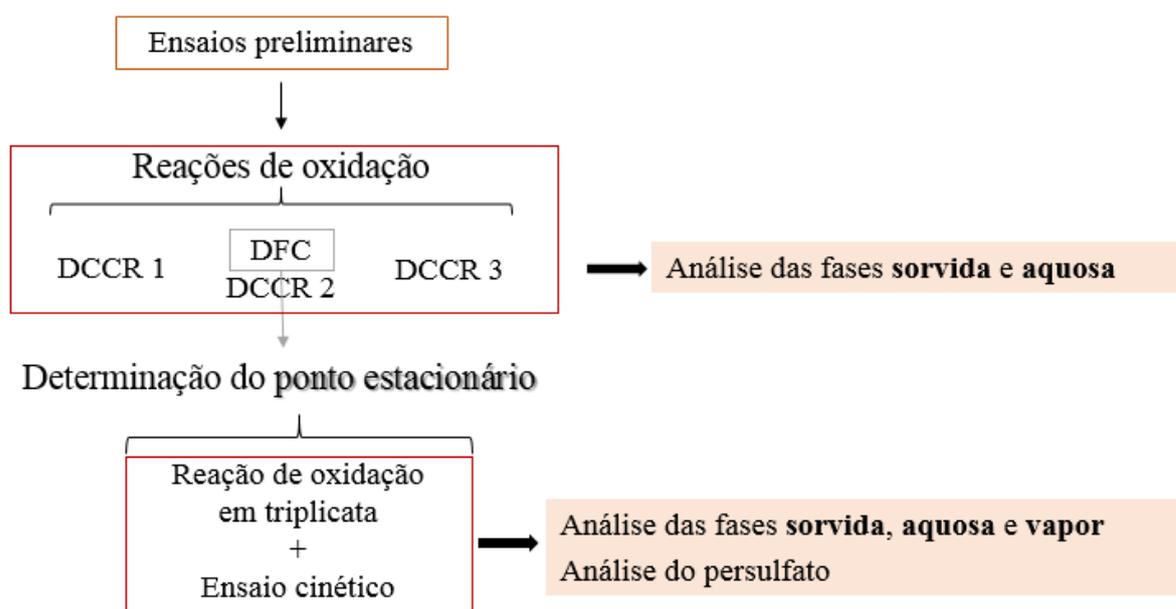
3.2.5 Métodos de extração e procedimentos analíticos

Ao final da reação, a matriz sólida foi separada da fase líquida no *vial* por decantação, para que fosse possível quantificar a concentração residual de NAP em cada uma das fases (sorvida e aquosa). Então, 5 mL da fase líquida foram transferidos para um funil de separação com capacidade de 125 mL, juntamente com 5 mL de diclorometano (DCM), a fim de que o contaminante, que apresenta maior afinidade por solventes orgânicos, fosse extraído para a fase orgânica (extração líquido-líquido). A fase orgânica foi filtrada utilizando lã de vidro e sulfato de sódio como agente secante, a fim de remover completamente a água da amostra. O volume final de DCM, contendo a amostra extraída, foi registrado e a amostra foi analisada posteriormente. A metodologia de extração líquido-líquido foi seguida de acordo com o Método 3510C (USEPA, 1996). A extração sólido-líquido, por sua vez, foi realizada conforme indicado pelo Método 3550C (USEPA, 2007), onde 15 mL de DCM foram adicionados a cada *vial* contendo a amostra de solo após a reação. A mistura foi colocada em um banho ultrassônico por 3 minutos. Então, o sobrenadante foi filtrado utilizando lã de vidro e agente secante. Esse procedimento foi repetido duas vezes e o volume final de DCM foi anotado. Então, a amostra foi coletada para análise. A fim de determinar a contaminação inicial média do solo para cada

batelada de experimentos, o procedimento de extração sólido-líquido foi aplicado em duplicata para 3,75 g de solo no início e no final da pesagem, durante o preparo das amostras para a reação.

As amostras coletadas após as extrações sólido-líquido e líquido-líquido foram analisadas por cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massa (GC-MS), com o objetivo de quantificar a concentração residual de NAP em cada *vial*. Foi utilizada uma coluna capilar HP-5MS 30 m x 0,25 mm e a rampa de aquecimento foi configurada conforme segue: temperatura inicial de 60 °C e aquecimento até 300 °C a uma taxa de 5 °C min⁻¹; temperatura final mantida por 20 min. O gás de arraste utilizado foi hélio, com pressão de entrada de 0,03 MPa.

Figura 4 – Resumo dos ensaios, e respectivas análises, realizados ao longo do trabalho.



Fonte: Autoria própria.

Para os ensaios de validação do ponto ótimo e os ensaios cinéticos (reação e controle SA), além das análises habituais descritas acima, foi também analisada a fase vapor. Para tanto, coletou-se 2,5 mL de amostra diretamente do *headspace* em cada *vial*, utilizando uma seringa do tipo *gas tight* (Hamilton). A amostra de vapor foi injetada manualmente no GC-MS para análise. Além disso, foi verificada a concentração residual de persulfato na fase líquida, de acordo com o método desenvolvido por Liang et al. (2008). Nesse caso, 0,1 mL de amostra foi adicionada à 40 mL de solução contendo 4 g de iodeto de potássio (KI) e 0,2 g de bicarbonato de sódio (NaHCO₃). A solução foi monitorada a 400 nm em um espectrofotômetro UV-vis. A Figura 4 resume os ensaios e análises realizados nesse trabalho.

3.2.5.1 Preparo da curva de calibração e quantificação do NAP na fase vapor

De posse dos resultados da massa de NAP para as fases sorvida e aquosa do ensaio controle realizado em duplicata durante os experimentos de cinética, a massa de NAP na fase vapor foi calculada através do balanço de massas. A seguir, foi obtida uma correlação normalizada entre a concentração de NAP na fase aquosa do sistema (valores experimentais) e a concentração de NAP na fase vapor (valores calculados através do balanço de massas), ambas divididas pela massa inicial média de NAP no sistema, para um total de 17 pontos.

Em seguida, foi preparada uma curva de calibração da fase vapor, do seguinte modo: quatro *vials* contendo 3,75 g de solo contaminado e 7,5 mL de água destilada foram colocados em banho termostático a 25 °C por 30 minutos, antes de cada análise. Um volume específico de amostra de vapor foi coletado manualmente do *headspace* do *vial*. Completou-se o volume da seringa *gas tight* com ar ambiente, a fim de diluir a amostra. Em seguida, injetou-se a amostra no GC-MS. As proporções de amostra/ar ambiente foram iguais a 0,4; 0,5; 0,6 e 1,0. O equipamento estava ajustado conforme mencionado no tópico anterior. As fases sorvida e aquosa em cada *vial* também foram analisadas.

Utilizando a correlação normalizada obtida anteriormente e a partir da análise da fase aquosa para cada um dos *vials*, bem como das respectivas diluições realizadas, foi possível estimar valores para a concentração de NAP no vapor. Então, com as áreas dos picos dadas pelo GC-MS e os valores de concentração de NAP na fase vapor, foi obtida a curva de calibração normalizada. Por fim, os valores de massa de NAP na fase vapor do ensaio controle dos experimentos cinéticos (17 pontos) foram recalculados, possibilitando avaliar a perda de NAP do sistema.

3.2.6 Análise dos dados cinéticos da reação

Modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordem foram utilizados para analisar os ensaios cinéticos de degradação do NAP, de acordo com as expressões a seguir.

$$\frac{dm}{dt} = -k_0 \text{ (Ordem zero)} \quad (3.9)$$

$$\frac{dm}{dt} = -k_1 m \text{ (Primeira ordem)} \quad (3.10)$$

$$\frac{dm}{dt} = -k_2 m^2 \text{ (Segunda ordem)} \quad (3.11)$$

Onde m é a massa total de NAP no *vial* (mg); k_0 , k_1 e k_2 são as constantes cinéticas de reação de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem, respectivamente; e t é o tempo de reação (min). Integrando as Equações 3.9, 3.10 e 3.11, a massa de NAP ao longo do tempo é obtida (m_t), conforme mostra as equações 3.12 a 3.14.

$$m_t = m_0 - k_0 t \quad (3.12)$$

$$m_t = m_0 e^{-k_1 t} \quad (3.13)$$

$$\frac{1}{m_t} = \frac{1}{m_0} + k_2 t \quad (3.14)$$

Comparando o coeficiente de correlação obtido após realizar o ajuste dos dados experimentais para cada um dos modelos em questão, foi possível determinar a ordem da reação.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o trabalho, onde foi avaliada a viabilidade de aplicação de processos oxidativos avançados na degradação de naftaleno (NAP) presente em solo contaminado artificialmente. Os ensaios foram realizados de acordo com planejamentos experimentais (DCCR 1, DFC, DCCR 2 e DCCR 3). Além disso, estudou-se a distribuição desse contaminante nas três fases (sorvida, aquosa e vapor), para comprovar a real degradação do composto e não apenas sua possível mudança de fase.

4.1 Caracterização do solo

Os resultados das análises de caracterização do solo coletado e utilizado como modelo para aplicação dos ensaios de tratabilidade estão descritos na Tabela 4. Pode-se perceber que o solo apresenta características ácidas, a partir do resultado obtidos através da análise do pH em água. Além disso, possui baixo teor de umidade. Diante do baixo teor de matéria orgânica, é possível antecipar que as ligações do contaminante às partículas de solo serão fracas. A análise de FRX (Apêndice A) mostra quantidade ínfima de metais na composição do solo. Por exemplo, os óxidos de ferro (Fe_2O_3) correspondem a 0,53% da amostra, quantidade insuficiente para ativação do oxidante durante as reações de oxidação. Esse resultado comprova a necessidade de adição de um catalisador para esse fim.

Tabela 4 – Características do solo utilizado nos ensaios de oxidação química.

pH em água	5,70
Umidade	0,64%
Densidade da partícula	4,03 g mL ⁻¹
Densidade aparente	1,52 g mL ⁻¹
Porosidade total	0,62
Fe ₂ O ₃ (FRX)	0,53%
Teor de matéria orgânica	0,13 mg kg ⁻¹

A distribuição granulométrica do solo está apresentada na Tabela 5. O resultado completo se encontra no Apêndice B. De acordo com tal distribuição e com base no Sistema de Classificação de Solos do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 1993), o solo é caracterizado como arenoso, em uma proporção de aproximadamente 98% de areia, 1,16% de silte e 0,44% de argila.

Tabela 5 – Análise granulométrica do solo utilizado nos ensaios de oxidação.

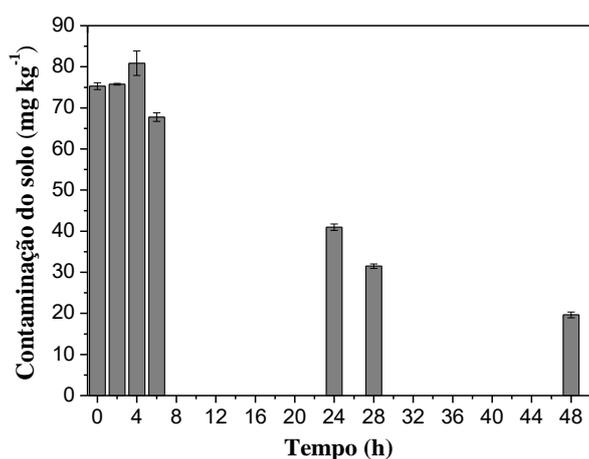
Especificação granulométrica	% retido
Grânulo	0,02
Areia grossa	5,36
Areia média	17,90
Areia fina	75,11
Silte	1,17
Argila	0,44

4.2 Ensaio preliminares

Foram realizados ensaios preliminares para determinar as etapas de contaminação do solo e definir o tempo necessário para as reações de oxidação. Os resultados obtidos estão apresentados nos tópicos a seguir.

4.2.1 Determinação da metodologia para contaminação do solo

A Figura 5 mostra os resultados obtidos a partir do estudo da contaminação.

Figura 5 – Estudo da contaminação do solo com naftaleno ao longo de 48 h.

Fonte: Autoria própria.

Pode-se perceber que, logo após a agitação manual e antes da homogeneização em agitador mecânico (0 h), o resultado para a concentração de naftaleno (NAP) no solo foi muito próximo do valor obtido após 2 h de agitação mecânica. Entretanto, a fim de promover uma contaminação sistemática, optou-se por manter as 2 h de agitação mecânica como parte da metodologia de contaminação do solo.

Para as amostras coletadas após 4 h do início da contaminação, é visível o decaimento da concentração de NAP no solo. Portanto, decidiu-se que o tempo total entre o início da contaminação e o uso do solo contaminado não passaria de 4 h. O tempo de 40 min demonstrou ser suficiente para que o diclorometano (DCM) evaporasse completamente.

Durante esse estudo, o solo não foi armazenado em ambiente refrigerado. Tal ação foi introduzida na metodologia e o solo passou a ser armazenado em ambiente refrigerado entre as pesagens das amostras de uma mesma batelada de experimentos, a fim de reduzir a evaporação do contaminante.

Portanto, a cada batelada de experimentos, o solo foi previamente contaminado e verificou-se tanto a sua contaminação inicial quanto a contaminação ao final das pesagens das amostras, em duplicata. Assim, obteve-se um valor médio para a contaminação inicial do solo, posteriormente submetido aos ensaios de oxidação.

4.2.2 Determinação do tempo de reação

As análises realizadas durante os experimentos preliminares tiveram um perfil mais qualitativo do que quantitativo. Ainda assim, foram úteis para ajudar a determinar o tempo de reação adequado para a degradação do NAP, nas condições em estudo. Para os controles SA, i.e. sem reação, NAP foi detectado nas três fases ao final de 24 h: sorvida, aquosa e vapor. Porém, diante da impossibilidade de quantificar a fase vapor no início deste trabalho, a avaliação do percentual de remoção de NAP ao longo do processo não foi realizada nesse bloco inicial de ensaios. No entanto, ao observar o cromatograma gerado pela análise da fase vapor, percebe-se que a amostra de 3 h apresentou um pico (área) maior do que a amostra de 24 h, o que poderia ser um indício de perda de NAP ao longo do tempo. Para os ensaios com reação nos tempos de 3 e 24 h não foi detectado naftaleno (NAP) na fase vapor. As fases sorvida e líquida dessas mesmas amostras apresentaram resultados similares em relação à concentração residual de NAP analisada para ambos os casos.

Dessa forma, foi possível constatar que o contaminante passou para a fase vapor, ou seja, no *headspace* do *vial*, nos casos em que não houve reação (controle SA). Esses resultados mostraram a importância da análise da fase vapor durante a oxidação química, a fim de averiguar a real degradação do contaminante. Como os resultados de oxidação para 3 e 24 h foram semelhantes e levando em consideração a possível perda do contaminante por evaporação, observada a partir dos controles SA, optou-se por realizar as reações durante um período de 4 h.

4.3 Ensaios de oxidação

A Tabela 6 mostra os resultados da primeira batelada de ensaios de oxidação, de acordo com o DCCR 1. A concentração média de NAP no solo foi de $53,90 \pm 8,53$ mg kg⁻¹. Pode-se perceber que o experimento 4 atingiu o melhor resultado de degradação. A razão molar entre [PS] e [FeSO₄] para esse ensaio foi de 4:1. Para a concentração de persulfato, [PS], e a massa de NAP no meio reacional, a razão molar foi de 220:1.

Tabela 6 – Resultados do DCCR 1 obtidos para a degradação do NAP, e percentual de remoção calculado a partir da Equação 4.1.

Ensaio	[PS] (g L ⁻¹)	FeSO ₄ (g L ⁻¹)	pH _{inicial}	% remoção obtido	% remoção calculado
1	6,56	1,82	4,00	79,57	77,44
2	16,40	1,82	4,00	79,69	78,35
3	6,56	4,54	4,00	86,80	83,84
4	16,40	4,54	4,00	90,30	88,25
5	6,56	1,82	8,00	79,40	75,09
6	16,40	1,82	8,00	78,53	75,99
7	6,56	4,54	8,00	79,93	74,91
8	16,40	4,54	8,00	82,70	79,33
9	3,17	3,18	6,00	75,28	81,01
10	19,79	3,18	6,00	82,79	85,50
11	11,48	0,88	6,00	63,80	66,98
12	11,48	5,48	6,00	70,15	75,20
13	11,48	3,18	2,62	85,57	87,81
14	11,48	3,18	9,38	72,06	78,28
15	11,48	3,18	6,00	78,45	78,73
16	11,48	3,18	6,00	79,25	78,73
17	11,48	3,18	6,00	79,92	78,73

A relação empírica entre a resposta de interesse $y_{DCCR\ 1}$ (% remoção de NAP) e as variáveis codificadas em estudo x_1 , x_2 e x_3 ([PS], [FeSO₄] e pH_{inicial}, respectivamente) é dada pelo modelo apresentado na Equação 4.1. Os termos estatisticamente significativos foram mantidos na equação, com intervalo de confiança de 90%. O coeficiente de correlação (R^2) para esse modelo foi 0,68.

$$y_{DCCR\ 1} = 78,61 + 1,34x_1 + 1,60x_1^2 + 2,45x_2 - 2,69x_2^2 - 2,84x_3 + 1,52x_3^2 - 1,65x_2x_3 \quad (4.1)$$

A análise de variância (ANOVA) está apresentada na Tabela 7. O baixo coeficiente de correlação obtido para o modelo é justificado pela grande falta de ajuste apresentada na ANOVA. Analisando a razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$, onde F_{calc} é obtido pela razão entre as médias quadráticas (MQ) da regressão e do resíduo, pode-se deduzir que o modelo não é significativo, pois $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} < 1$.

Tabela 7 – Análise de variância (ANOVA) para a resposta $y_{\text{DCCR},1}$ (% remoção de NAP).

Fator de variação	SQ ^a	GL ^a	MQ ^a	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	$F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$
Regressão ^b	436,875	8	54,609	2,139	F_{8,8}	0,826
Resíduo	204,278	8	25,535			
Falta de Ajuste	203,174	6	33,862			
Erro puro	1,104	2	0,552			
Total	641,153	16				

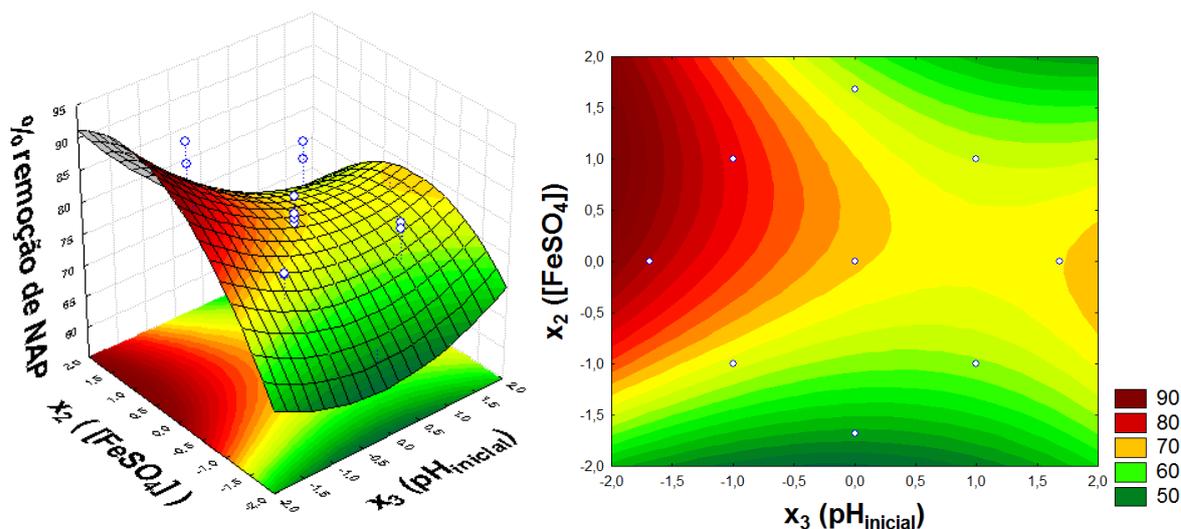
^aSQ = Soma quadrática; GL = Graus de liberdade; MQ = Média quadrática

^b $R^2 = 0,68$

As avaliações das superfícies de resposta e de contorno ao longo do trabalho foram feitas em relação às variáveis $[\text{FeSO}_4]$ e $\text{pH}_{\text{inicial}}$, (ou x_2 e x_3 , respectivamente), com PS (x_1) no ponto 0, pois essa interação se mostrou significativa durante a análise estatística dos modelos (com exceção do DCCR 3, onde não houve adição de ferro pois a ativação foi alcalina). A superfície de resposta gerada a partir do modelo da Equação 4.1 (Figura 6) apresentou um ponto de sela. Ao analisar as regiões com cores laranja e vermelho, percebe-se que correspondem a percentuais de remoção iguais ou maiores que 80%.

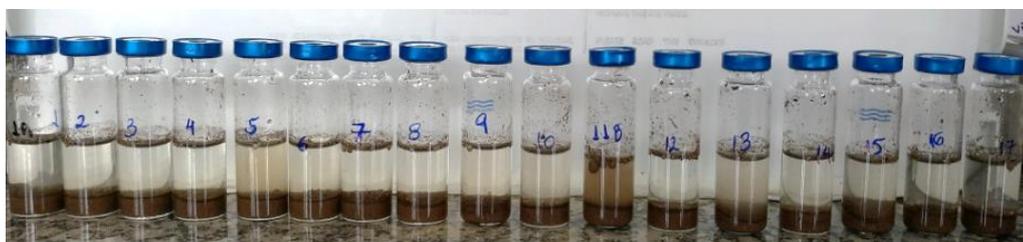
Para melhores resultado de degradação, duas opções se mostram possíveis: reação em meio ácido ou reação em meio alcalino. Esses resultados estão de acordo com o observado na literatura, pois o persulfato pode ser ativado tanto por metais de transição, em meio ácido, quanto por reação em meio alcalino (HUANG et al., 2005; FURMAN; TEEL; WATTS, 2010; GHAUCH; AYOUB; NAIM, 2013; LOMINCHAR et al., 2018). Ainda, analisando o modelo é possível afirmar que maiores níveis de concentração de oxidante melhorariam o percentual de remoção do NAP, dado o sinal positivo para a variável x_1 (Equação 4.1).

Dessa forma, optou-se por realizar outras duas bateladas de experimentos, DCCR 2 e DCCR 3, a fim de estudar diferentes faixas de $\text{pH}_{\text{inicial}}$, voltadas para condições específicas de pH ácido (DCCR 2) e básico (DCCR 3). A concentração de persulfato também foi 1,3 vezes aumentada, deslocando-se o ponto central de 11,48 para 14,92 g L⁻¹.

Figura 6 – Superfície de resposta e superfície de contorno para o DCCR 1.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 7 serve de ilustração para todos os conjuntos de experimentos que foram realizados durante este trabalho, apresentando as amostras em *vials* de 20 mL, selados manualmente. Pode-se observar o solo contaminado e a fase líquida no interior dos *vials*, prontos para serem levados à incubadora, onde a reação ocorreu durante as 4 h seguintes, à temperatura controlada (25 °C). A curva de calibração de NAP em diclorometano, utilizada para quantificar o contaminante nas amostras coletadas após a reação, encontra-se no Apêndice C.

Figura 7 – Exemplo de amostras preparadas em *vials* selados de 20 mL contendo solo, solução de oxidante e solução de catalisador.

Fonte: Autoria própria

Foi realizada, então, a segunda batelada de experimentos e, nesse caso, o $\text{pH}_{\text{inicial}}$ variou de 2,00 a 7,00. Apesar dos ensaios em meio ácido não serem adequados para aplicações *in situ*, por conta de eventuais distúrbios no meio natural, são necessários para manter os íons ferrosos em solução. Além disso, a própria adição de PS em meio aquoso mantém o pH do meio baixo,

por conta da liberação de íons H^+ , como mostram as equações a seguir (GHAUCH; AYOUB; NAIM, 2013).



(4.3)

Os resultados obtidos para o conjunto fatorial de ensaios em relação ao percentual de remoção de NAP estão apresentados na Tabela 8. A concentração média de NAP no solo foi de $47,93 \pm 0,64 \text{ mg kg}^{-1}$. Para essa batelada, foi ajustado um modelo linear (delineamento fatorial completo, DFC). Considerou-se apenas os oito primeiros ensaios da Tabela 2 e os três pontos centrais, apresentados na Tabela 8 como ensaios 9, 10 e 11.

Tabela 8 – Resultados do DFC obtidos para a degradação do NAP, e percentual de remoção calculado a partir da Equação 4.4.

Ensaio	[PS] (g L^{-1})	[FeSO ₄] (g L^{-1})	pH _{inicial}	% remoção obtido	% remoção calculado
1	11,48	2,67	3,00	73,29	72,72
2	18,37	2,67	3,00	73,38	74,28
3	11,48	6,67	3,00	68,46	69,37
4	18,37	6,67	3,00	76,47	75,90
5	11,48	2,67	6,00	67,87	68,78
6	18,37	2,67	6,00	67,62	67,05
7	11,48	6,67	6,00	71,56	70,99
8	18,37	6,67	6,00	73,31	74,22
9	14,92	4,67	4,50	72,69	71,66
10	14,92	4,67	4,50	70,62	71,66
11	14,92	4,67	4,50	73,02	71,66

O modelo obtido consta na Equação 4.4, onde y_{DFC} indica o percentual de remoção de NAP e x_1 , x_2 e x_3 correspondem a [PS], [FeSO₄] e pH_{inicial}, respectivamente. Este modelo se ajustou aos dados experimentais com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,89, a 90% de confiança. Para um ajuste satisfatório, o coeficiente de correlação deve ser, no mínimo, igual a 0,8 (JOGLEKAR; MAY, 1987).

$$y_{DFC} = 71,66 + 1,19x_1 + 0,95x_2 - 1,402x_3 + 1,24x_1x_2 - 0,82x_1x_3 + 1,39x_2x_3 \quad (4.4)$$

A análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 9, mostra que foi possível reduzir o valor encontrado para a falta de ajuste do modelo, em relação ao valor obtido durante a aplicação da batelada de experimentos do DCCR 1 (Tabela 7). Além disso, analisando a razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$, onde F_{calc} é obtido para a razão entre as médias quadráticas (MQ) da regressão e do resíduo, é possível observar que o modelo é significativo, pois $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} > 1$. Então, analisando agora a razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$, onde F_{calc} é a razão entre as médias quadráticas (MQ) da falta de ajuste e do erro puro, encontra-se que o modelo é também preditivo, pois $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} < 1$.

Tabela 9 – Análise de variância (ANOVA) para a resposta y_{DFC} (% remoção de NAP).

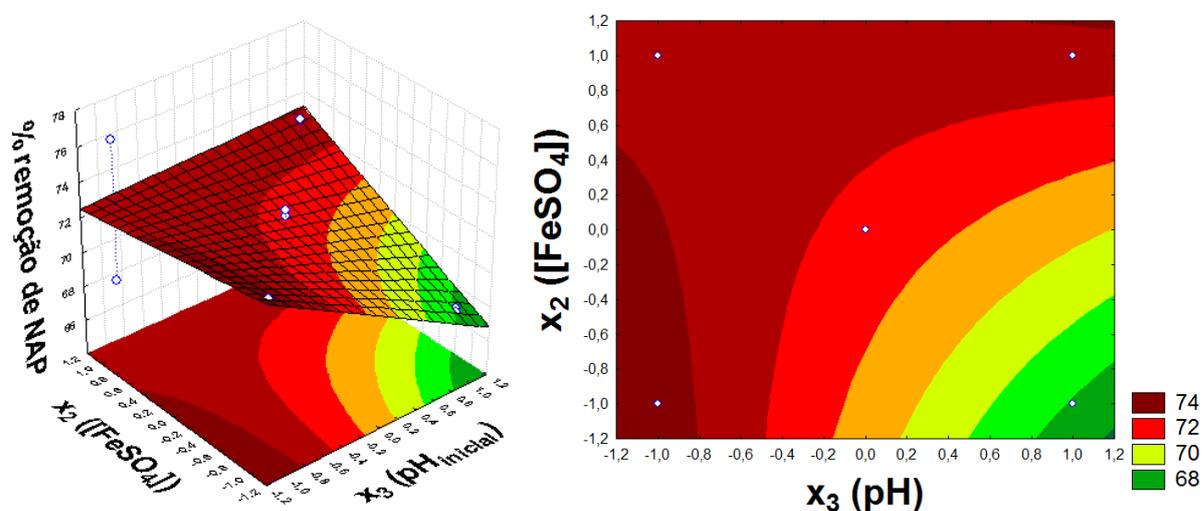
Fator de variação	SQ ^a	GL ^a	MQ ^a	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	$F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$
Regressão ^b	67,767	6	11,294	5,264	F_{6,4}	1,313
Resíduo	8,582	4	2,145		4,01	
Falta de Ajuste	5,193	2	2,596	1,532	F_{2,2}	0,170
Erro puro	3,389	2	1,694		9	
Total	76,349	10				

^aSQ = Soma quadrática; GL = Graus de liberdade; MQ = Média quadrática

^b $R^2 = 0,89$

A Figura 8 apresenta ambas as superfícies de resposta e de contorno para o DFC. Analisando a superfície de resposta em termos das variáveis codificadas, observa-se leve inclinação, indicando maior percentual de remoção para a região de menor pH (entre -0,8 e -1,2) e com concentração de sulfato ferroso entre 0,4 e -1,2.

Figura 8 – Superfície de resposta e superfície de contorno para o DFC.



Fonte: Autoria própria.

Sendo assim, o planejamento experimental foi expandido de forma a permitir o ajuste de uma função quadrática (polinômio de segundo grau), de acordo com o DCCR 2. Para isso, o segundo conjunto de experimentos, referente aos pontos axiais, foi acrescentado ao conjunto de ensaios do planejamento fatorial (DFC), apresentado anteriormente. O resultado completo para o DCCR 2 está apresentado na Tabela 10. O modelo quadrático ajustado aos dados experimentais está apresentado na Equação 4.5. O coeficiente de correlação (R^2) foi 0,73, com intervalo de confiança de 90%.

$$y_{DCCR\ 2} = 72,18 + 0,17x_1 - 0,44x_1^2 + 1,32x_2 - 0,16x_2^2 - 1,52x_3 + 0,32x_3^2 + 1,24x_1x_2 - 0,82x_1x_3 + 1,39x_2x_3 \quad (4.5)$$

Onde $y_{DCCR\ 2}$ corresponde ao percentual de remoção de NAP e x_1 , x_2 e x_3 correspondem a [PS], [FeSO₄] e pH_{inicial}, respectivamente.

Tabela 10 – Resultados do DCCR 2 obtidos para a degradação do NAP, e percentual de remoção calculado a partir da Equação 4.5.

Ensaio	[PS] (g L ⁻¹)	[FeSO ₄] (g L ⁻¹)	pH _{inicial}	% remoção obtido	% remoção calculado
1	11,48	2,67	3,00	73,29	73,73
2	18,37	2,67	3,00	73,38	73,22
3	11,48	6,67	3,00	68,46	71,12
4	18,37	6,67	3,00	76,47	75,58
5	11,48	2,67	6,00	67,87	69,55
6	18,37	2,67	6,00	67,62	65,76
7	11,48	6,67	6,00	71,56	72,50
8	18,37	6,67	6,00	73,31	73,67
9	9,10	4,67	4,50	73,66	70,63
10	20,74	4,67	4,50	69,31	71,20
11	14,92	1,29	4,50	69,15	69,46
12	14,92	8,05	4,50	75,38	73,94
13	14,92	4,67	2,00	76,48	75,67
14	14,92	4,67	7,00	70,82	70,53
15	14,92	4,67	4,50	72,69	72,18
16	14,92	4,67	4,50	70,62	72,18
17	14,92	4,67	4,50	73,02	72,18

Pela análise de variância (ANOVA), percebe-se que a falta de ajuste do modelo foi mais alta do que o ajuste para o DFC (Falta de ajuste = 5,193, Tabela 9). Além disso, o modelo não foi significativo ($F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} < 1$).

Tabela 11 – Análise de variância (ANOVA) para a resposta $y_{\text{DCCR},2}$ (% remoção de NAP).

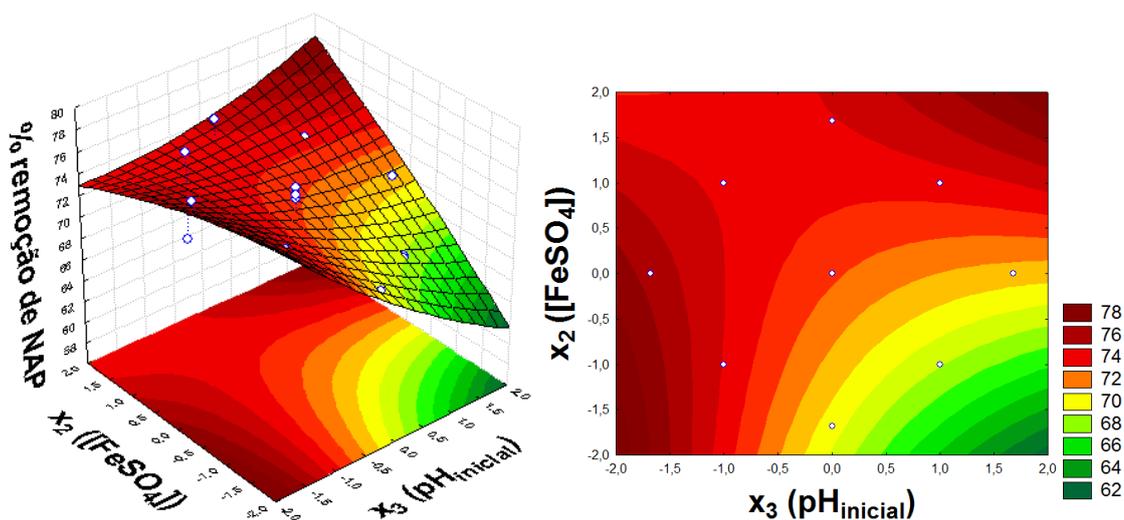
Fator de variação	SQ ^a	GL ^a	MQ ^a	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	$F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$
Regressão ^b	94,146	9	10,461	2,127	F_{9,7}	0,780
Resíduo	34,429	7	4,9185			
Falta de Ajuste	31,041	5	6,20814			
Erro puro	3,389	2	1,6944			
Total	128,575	16				

^aSQ = Soma quadrática; GL = Graus de liberdade; MQ = Média quadrática

^b $R^2 = 0,73$

A superfície de resposta e a superfície de contorno estão indicadas na Figura 9. Pode-se perceber que a faixa experimental utilizada para as variáveis em estudo não foi adequada para obter um ponto estacionário como um ponto de máximo. Assim, não foi possível determinar condições que atingissem maiores percentuais de remoção de NAP e otimizar o processo através do DCCR 2.

Figura 9 – Superfície de resposta e superfície de contorno para o DCCR 2.



Fonte: Autoria própria.

A terceira batelada de experimentos de oxidação foi realizada por ativação alcalina do oxidante. Nesse caso, o $\text{pH}_{\text{inicial}}$, ou variável codificada x_2 , variou entre 9,50 e 12,50. Para esses ensaios, decidiu-se contaminar o solo a fim de atingir uma concentração de 160 mg kg^{-1} , pois foi observado que a contaminação inicial do solo estava atingindo apenas pouco mais de 50%

da contaminação desejada. Então, para o DCCR 3, a concentração média de NAP no solo foi de $100,59 \pm 16,55 \text{ mg kg}^{-1}$. Os resultados obtidos e calculados para o percentual de remoção de NAP, de acordo com o DCCR 3, estão apresentados na Tabela 12. O modelo obtido está apresentado na Equação 4.6. O coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,59, a 90% de confiança, indicando que o modelo não se ajustou de forma adequada aos dados experimentais.

$$y_{DCCR\ 3} = 64,66 - 0,73x_1 + 2,012 x_1^2 + 3,15 x_2 + 4,56 x_2^2 + 0,77 x_1x_2 \quad (4.6)$$

Onde $y_{DCCR\ 3}$ equivale ao percentual de remoção de NAP e x_1 , x_2 e x_3 correspondem a [PS], $[\text{FeSO}_4]$ e $\text{pH}_{\text{inicial}}$, respectivamente.

Tabela 12 – Resultados do DCCR 3 obtidos para a degradação do NAP, e percentual de remoção calculado a partir da Equação 4.6.

Ensaio	[PS] (g L^{-1})	$\text{pH}_{\text{inicial}}$	% remoção obtido	% remoção calculado
1	11,48	10,00	68,03	69,59
2	18,37	10,00	64,99	66,59
3	11,48	12,50	74,96	74,34
4	18,37	12,50	74,99	74,42
5	10,07	11,25	70,18	69,69
6	19,78	11,25	68,17	67,63
7	14,92	9,50	71,36	69,29
8	14,92	13,00	77,19	78,16
9	14,92	11,25	66,15	64,66
10	14,92	11,25	71,92	64,66
11	14,92	11,25	55,91	64,66

Percebe-se que há variação significativa nos ensaios em triplicata do ponto central (Tabela 12, ensaios 9, 10 e 11), indicada pelo valor elevado do erro puro apresentado na análise de variância (ANOVA) (Tabela 13). Isso mostra que os experimentos não foram reproduzíveis, possivelmente devido à heterogeneidade do solo e consequente falta de homogeneidade do meio. Além disso, o modelo também não é significativo, pois a razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ é menor do que a unidade.

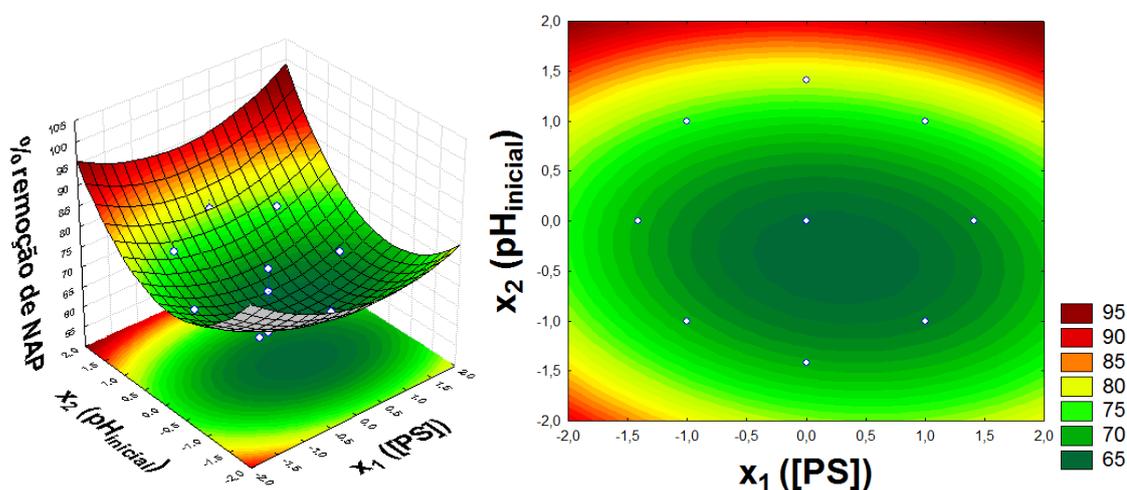
Tabela 13 – Análise de variância (ANOVA) para a resposta $y_{DCCR,3}$ (% remoção de NAP).

Fator de variação	SQ ^a	GL ^a	MQ ^a	F _{calculado}	F _{tabelado}	F _{calc} /F _{tab}
Regressão ^b	206,061	5	41,212	1,442	F_{5,5} 5,05	0,285
Resíduo	142,915	5	28,583			
Falta de Ajuste	11,370	3	3,790			
Erro puro	131,545	2	65,772			
Total	348,976	10				

^aSQ = Soma quadrática; GL = Graus de liberdade; MQ = Média quadrática

^bR² = 0,59

Caso fosse encontrado o ponto estacionário indicado pelo modelo obtido a partir do DCCR 3 (Equação 4.6), percebe-se pela Figura 10 que o resultado seria um ponto de mínimo. Portanto, seria necessário caminhar pela superfície a fim de determinar novas condições para as variáveis em estudo, e realizar novos ensaios, a fim de atingir uma região de ponto de máximo. Analisando ambas as superfícies, observa-se que o percentual de remoção de NAP seria próximo a 100% para um pH em valor codificado próximo a 2, ou seja, pH real entre 13 e 14. Isso indica que a ativação do oxidante não foi completa e seria necessário aumentar a alcalinidade do meio a fim de obter maior eficiência do processo.

Figura 10 – Superfície de resposta e superfície de contorno para o DCCR 3.

Fonte: Autoria própria.

Considerando a intenção de aplicar os ensaios de tratabilidade em um processo de remediação *in situ*, a principal limitação da ativação alcalina do persulfato é o custo e a logística associada à injeção de grandes volumes de soluções cáusticas várias vezes, a fim de manter as condições alcalinas na subsuperfície. Essa necessidade é impulsionada pela capacidade tampão natural do meio e as condições ácidas criadas quando o persulfato se decompõe (FURMAN; TEEL; WATTS, 2010; GHAUCH; AYOUB; NAIM, 2013; WILSON et al, 2013). Portanto,

além das desvantagens citadas e diante dos resultados obtidos, a ativação do persulfato por meio do metal de transição se mostrou mais viável para a situação em estudo.

4.3.1 Ensaios controle solo e água

Foram feitos ensaios controle solo e água (controles SA), nas mesmas condições que a reação. As análises das fases sorvida e aquosa de NAP foram realizadas e os resultados também foram avaliados em termos de percentual de remoção de NAP (Tabela 14). De modo geral, cerca de 67% de NAP foi “removido” do sistema quando o solo entrou em contato com a água, durante 4 h a 25 °C.

De acordo com a caracterização apresentada na Tabela 4, o teor de matéria orgânica presente no solo é baixo, então pode-se considerar que a eficiência de extração não seria afetada por processos de adsorção do contaminante ao solo. Portanto, os controles SA indicam que um percentual de NAP está presente na fase vapor, provavelmente no *headspace* do *vial* selado. Entretanto, até o momento em que esses ensaios foram realizados, não tinha sido possível quantificar a fase vapor. Dessa forma, os controles SA para as bateladas de oxidação serão discutidos posteriormente nesse trabalho.

Tabela 14 – Resultados obtidos para os controles SA realizados durante as bateladas dos planejamentos DCCR 1, DFC/DCCR 2 e DCCR 3 a 25 °C por 4 h.

Controle SA	% remoção de NAP
DCCR 1 ^a	66,14±4,02
DFC/DCCR 2 ^b	61,79±4,62
DCCR 3 ^c	69,87±2,16

^a [NAP]_{inicial, DCCR1} = 53,90±8,53 mg kg⁻¹

^b [NAP]_{inicial, DFC/DCCR2} = 47,93±0,64 mg kg⁻¹

^c [NAP]_{inicial, DCCR3} = 100,59±16,55 mg kg⁻¹

4.3.2 Determinação do ponto estacionário

Um resumo dos resultados obtidos para os planejamentos experimentais estudados e os dados estatísticos analisados está apresentado na Tabela 15. É importante destacar que os planejamentos DFC e DCCR 2 partiram da mesma batelada de ensaios, mas a análise estatística e o ajuste do modelo foram diferentes. Apesar do maior percentual de remoção de NAP atingido pelo DCCR 1 (90,30%), o modelo estatístico obtido pelo DFC se mostrou melhor ajustado aos dados experimentais e, conseqüentemente, teve melhores condições de ser otimizado.

Sendo o planejamento DFC um modelo linear, os resultados obtidos a partir da solução do sistema de equações das derivadas parciais leva a um ponto estacionário. Esse ponto não é indicativo de ponto de máximo ou de mínimo, pois esses casos seriam determinados partindo-se de equações de segundo grau ou maior. Ainda assim, é possível encontrar as condições em que o melhor percentual de remoção seria alcançado, dentro da faixa estudada.

Tabela 15 – Resumo dos resultados obtidos para os planejamentos experimentais DCCR 1, DFC, DCCR 2 e DCCR 3.

Planejamento	% remoção de NAP	R ²	ANOVA	
			Significância	Predição
DCCR 1	90,30	0,68	-	-
DFC	76,47	0,89	x	x
DCCR 2	76,48	0,73	-	-
DCCR 3	77,92	0,59	-	-

Portanto, após realizar o cálculo das derivadas parciais do modelo DFC com respeito às variáveis independentes e resolver o sistema de equações obtido, o ponto estacionário foi determinado e os valores codificados estão apresentados a seguir, bem como o percentual de remoção de NAP que seria encontrado caso as condições de reação fossem aplicadas.

$$x_1 = 1,15 \quad (4.7)$$

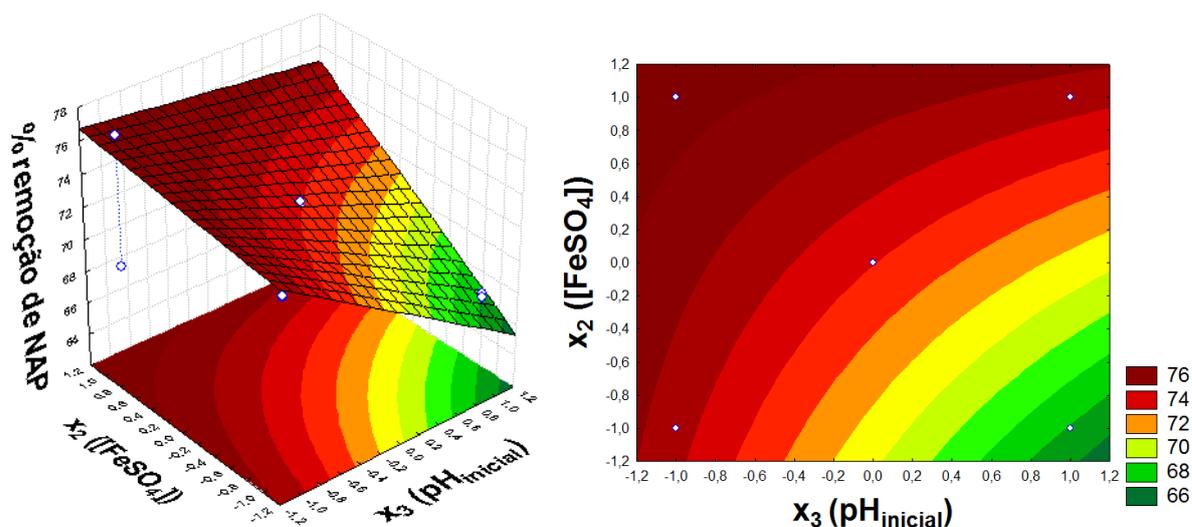
$$x_2 = -0,20 \quad (4.8)$$

$$x_3 = -2,06 \quad (4.9)$$

$$y_{DFC} = 78,01\% \quad (4.10)$$

Considerando o fato de que o ponto estacionário não é indicativo de um ponto de máximo ou mínimo em particular, dado o caráter linear do modelo em estudo, as superfícies de resposta foram analisadas novamente com respeito a esses pontos, dessa vez observando duas variáveis e selecionando a terceira de acordo com a condição indicada pelo ponto estacionário encontrado. Por exemplo, a Figura 11 mostra a situação em que as variáveis x_2 e x_3 foram analisadas para x_1 igual a 1,15. Para todos os casos, o percentual máximo de remoção observado ficou em torno de 76%.

Figura 11 – Análise das superfícies de resposta e de contorno para os resultados do DFC, com x_1 igual a 1,15.



Fonte: Autoria própria.

O modelo DFC foi obtido para a faixa de -1 a 1, em todas as variáveis. Então, optou-se por manter as variações entre esses níveis. Finalmente, foi definido que os melhores valores codificados para (x_1, x_2, x_3) seriam 1, -0,2 e -1, i.e., $[\text{PS}] = 18,37 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{FeSO}_4] = 4,25 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$. Esse valor de pH favorece a dissolução do ferro no meio líquido e permite, então, a ativação do oxidante (SANTOS; COSTA; PERALTA-ZAMORA, 2017). Assim, essas condições foram aplicadas em um ensaio em triplicata, a fim de validar o ponto estacionário encontrado.

4.4 Validação do ponto estacionário

O conjunto de experimentos seguinte foi realizado para as condições do ponto estacionário: $[\text{PS}] = 18,37 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{FeSO}_4] = 4,25 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$, a fim de verificar o percentual de remoção de NAP. Para esses ensaios, além das fases sorvida e aquosa, também foi quantificado o NAP na fase vapor. Os resultados estão apresentados na Tabela 16. A correlação e a curva de calibração normalizadas, utilizadas para os cálculos envolvendo a fase vapor, se encontram no Apêndice D. No início dos experimentos, a concentração de NAP média no solo foi de $86,62 \pm 17,44 \text{ mg kg}^{-1}$ e a massa de NAP, nesse caso, foi de $0,3248 \pm 0,0653 \text{ mg}$.

Observou-se, pela massa total de NAP no início e após 4 h de reação, que foi possível degradar $80,59 \pm 3,13\%$ da massa de NAP contida no *vial* selado, considerando cerca de 10% de remoção já no início do processo. Os ensaios foram conduzidos em triplicata e nenhum composto intermediário foi detectado nos cromatogramas analisados.

Tabela 16 – Massa de NAP obtida para as fases sorvida, aquosa e vapor, após 4 h de reação, a 25 °C, nas condições: [PS] = 18,37 g L⁻¹, [FeSO₄] = 4,25 g L⁻¹ e pH_{inicial} = 3,00; contaminação inicial média de 86,62±17,44 mg kg⁻¹ e massa inicial média de NAP igual a 0,3248±0,0653 mg.

Tempo (min)	Sorvida (mg)	Aquosa (mg)	Vapor (mg)	NAP Total (mg)
0	0,0339±0,0055	0,0605±0,0042	0,2169±0,0219	0,3026±0,0307
240	0,0167±0,0019	0,0018±0,0009	0,0041±0,0001	0,0225±0,0029

Muitos estudos afirmam que as reações de oxidação química são processos viáveis para a remediação de áreas contaminadas com HPAs, como é o caso do naftaleno (NADIM; HUANG; DAHMANI, 2005; ZHAO et al. 2013; USMAN et al. 2016; BENDOUIZ et al. 2017). Entretanto, a maioria deles não leva em consideração a concentração dos contaminantes na fase vapor. Por exemplo, Yan e Lo (2013) atingiram entre 75 e 89% de remoção ao longo de reações de oxidação com persulfato ativado por FeEDTA/FeEDDS e consideraram o termo “percentual de remoção” como sendo todo o NAP liberado do solo, incluindo o percentual degradado.

Dessa forma, não é possível assumir que todo o percentual de remoção de NAP está de fato relacionada à degradação desse contaminante, pois compostos orgânicos semi-voláteis e voláteis (SVOCs e VOCs, respectivamente) podem ser liberados para a atmosfera antes mesmo de ocorrer a oxidação química. Entretanto, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 16, o percentual de remoção obtido certamente pode ser atribuído à degradação do composto orgânico por reações de oxidação, uma vez que a distribuição do contaminante no sistema foi avaliada e as fases de NAP sorvida, aquosa e vapor foram quantificadas.

A concentração de persulfato, indicada por [PS], na fase líquida do sistema foi avaliada e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 17. A curva de calibração utilizada para quantificar os resultados consta no Apêndice E.

Tabela 17 – Concentração de persulfato, [PS], analisada na solução inicial, no início da reação e após 4 h de reação.

[PS]	(g L ⁻¹)
Solução inicial	18,34±0,011
0 min	15,53±0,014
240 min	15,05±0,039

Percebe-se que a solução inicial apresenta concentração de acordo com o que foi estabelecido a partir do ponto estacionário ($[PS] = 18,37 \text{ g L}^{-1}$). Entretanto, ao ser analisada novamente após entrar em contato com a solução de ferro adicionado no sistema (0 min), seu valor cai para $15,53 \text{ g L}^{-1}$. Por fim, percebe-se que a concentração permanece constante ao longo do experimento, dado o seu valor após 240 min, ou 4 h de reação: $15,05 \text{ g L}^{-1}$.

Portanto, não foi verificado consumo notável de persulfato entre o início e o fim da reação, apesar da concentração de persulfato necessária ter sido estimada de acordo com dados da literatura e os resultados iniciais do planejamento experimental. Pode-se destacar, porém, que no momento do contato entre as soluções de persulfato e ferro há um decaimento da concentração em relação à solução inicial. Graça, Velosa e Teixeira (2017) estudaram a degradação do pesticida amicarbazone em meio aquoso e perceberam que, no momento do contato entre a solução de persulfato e a solução de ferro, houve degradação instantânea do composto, seguida de um estado de estagnação onde não foi observado degradação. Os autores justificaram esse comportamento pela formação imediata de radicais, os quais foram consumidos nas reações de oxidação do pesticida. Sendo assim, foram realizados ensaios cinéticos a fim de analisar a degradação do NAP ao longo de 4 h de reação.

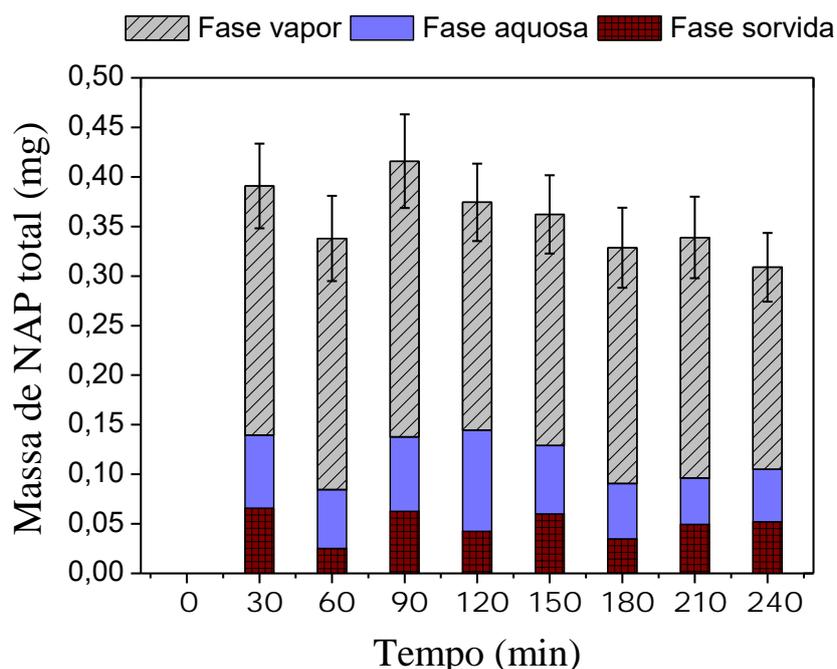
4.5 Ensaios cinéticos

As Figuras 12 e 13 mostram os dados cinéticos para o NAP (mg) nas fases sorvida, aquosa e vapor. Os experimentos foram realizados em duplicata e os resultados foram reprodutíveis; nenhum intermediário foi verificado. Os ensaios controle solo e água, ou controles SA (Figura 12), são aqueles em que não ocorre reação química. Nesse caso, o solo contaminado utilizado apresentou concentração média inicial de NAP igual a $103,34 \pm 13,23 \text{ mg kg}^{-1}$ e massa inicial média de NAP igual a $0,3875 \pm 0,0496 \text{ mg}$. Os resultados para 0 e 15 minutos apresentaram dispersões maiores do que 30% em relação ao valor médio dos 10 ensaios analisados e, portanto, foram descartados na análise. A leve diminuição do contaminante ao longo do processo foi atribuída à evaporação do NAP durante a pesagem das amostras de solo, antes de iniciar os experimentos.

Os resultados apresentados para os controles SA da Figura 12 provam que o NAP foi imediatamente transferido das fases sorvida e aquosa para a fase vapor. Esse comportamento persiste ao longo de todo o experimento e o percentual de NAP encontrado na fase vapor dos *vials* foi de $62,30 \pm 2,48\%$. Os ensaios foram realizados em sistema fechado, então é possível observar a distribuição do NAP nas três fases. Entretanto, técnicas de remediação aplicadas *in situ*, em áreas contaminadas reais, ocorrem em ambiente aberto. Então, é importante destacar o

fato de que, caso compostos orgânicos voláteis ou semi-voláteis (VOCs ou SVOCs) estejam presentes entre os contaminantes no solo durante a remediação, há grande probabilidade desses poluentes serem emitidos para a atmosfera sem nenhum tipo de tratamento.

Figura 12 – Controles SA sem ajuste de pH analisados ao longo de 4 h e mantidos a 25 °C; solo contaminado com NAP a uma concentração média inicial de $103,34 \pm 13,23 \text{ mg kg}^{-1}$ e massa inicial média de NAP igual a $0,3875 \pm 0,0496 \text{ mg}$.

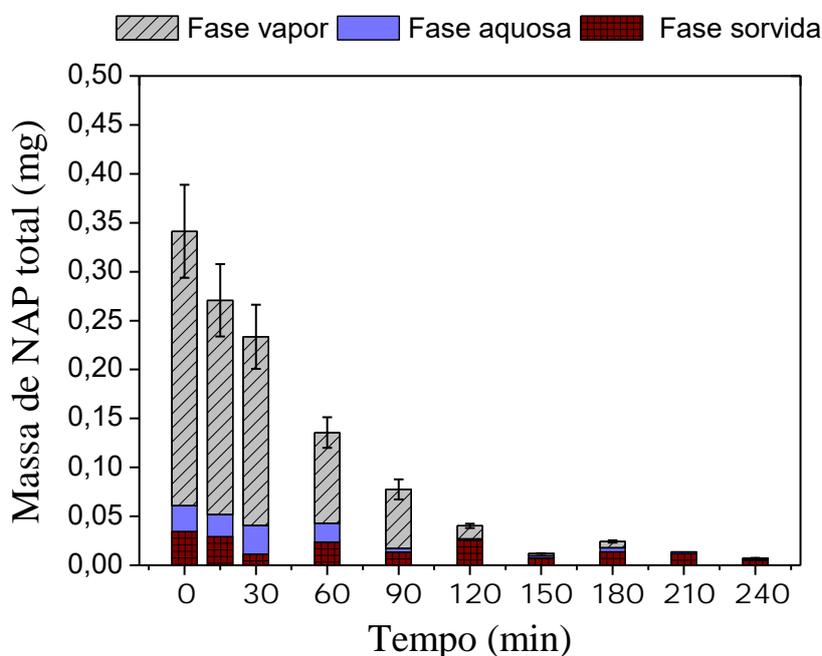


Fonte: Autoria própria.

Sendo assim, projetos de remediação devem conter uma etapa prévia de avaliação da área contaminada antes mesmo de ser tomada a decisão final a respeito de qual técnica de remediação será empregada. Dessa forma, é possível identificar os SVOCs e VOCs que por ventura existam no meio, pois esses poluentes apresentam alta mobilidade e tendem a ocupar espaços vazios em zonas não-saturadas do solo. Isso significa que, se não forem tomadas ações com o objetivo de reter tais contaminantes durante a remediação, como por exemplo aplicação da técnica de extração de vapores do solo, os poluentes orgânicos podem ser liberados para o ar antes mesmo do processo de oxidação e consequente degradação ocorrerem. Essa liberação contribuirá para o aumento da toxicidade do ar. Diante disso, é urgente não somente o tratamento do solo, mas também o controle dos contaminantes liberados para o ar enquanto áreas contaminadas são remediadas.

A Figura 13 mostra a degradação do NAP durante a reação de oxidação. Para esse conjunto de experimentos, a contaminação inicial de NAP média do solo foi de $73,69 \pm 17,19 \text{ mg kg}^{-1}$ e massa inicial média de NAP igual a $0,2997 \pm 0,0533 \text{ mg}$.

Figura 13 – Ensaio de degradação do NAP promovida por persulfato de sódio ($18,37 \text{ g L}^{-1}$) e sulfato ferroso ($4,25 \text{ g L}^{-1}$) a $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$ por 4 h a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, com contaminação inicial de NAP média igual a $73,69 \pm 17,19 \text{ mg kg}^{-1}$ e massa inicial média de NAP igual a $0,2997 \pm 0,0533 \text{ mg}$.



De acordo com os resultados obtidos (Figura 13), é possível notar que o tratamento ocorre simultaneamente por transferência do NAP entre as fases vapor e sorvida com sua fase aquosa, pois a reação de oxidação acontece, de fato, na fase líquida do sistema. Valores satisfatórios de degradação foram atingidos em 4 horas de reação, resultado observado em ambos os ensaios cinéticos realizados em duplicata. Ou seja, o resultado foi considerado reprodutível. Vale ressaltar que 16% de perdas de NAP foram observadas por meio dos controles SA (Figura 12). Considerando estas perdas, o percentual real de remoção do NAP é estimado em $82,61 \pm 1,19\%$. Como todas as três fases foram avaliadas, essa remoção ocorreu por conta da degradação do contaminante.

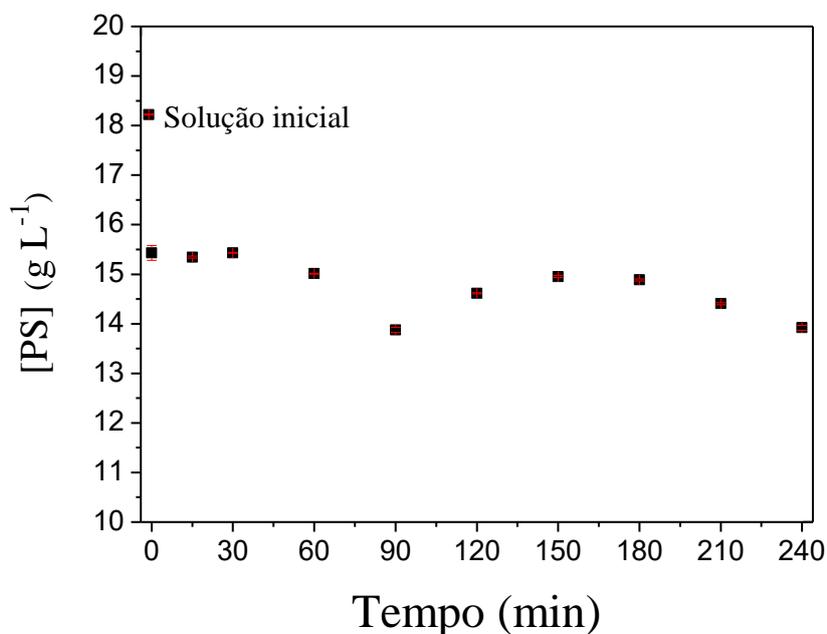
Em relação aos valores absolutos de NAP (mg) na fase sorvida, cerca de 82% de remoção foi atingido, o que resultou em uma concentração final no solo igual a $1,38 \pm 0,22 \text{ mg kg}^{-1}$, abaixo dos limites industrial e residencial estabelecidos pela CETESB (2016). Com respeito à fase vapor, mais de 99% do NAP foi efetivamente reduzido.

4.5.1 Análise da concentração de persulfato

Durante os ensaios cinéticos, foi possível observar a degradação do NAP ao longo das 4 h de reação. Da mesma forma, a concentração de PS na fase líquida foi monitorada (Figura 14). Mais uma vez, observou-se queda instantânea no valor da concentração após a solução inicial de oxidante entrar em contato com a solução de ferro (0 min). Entretanto, diferentemente do observado por Graça, Velosa e Teixeira (2017), onde a degradação do pesticida em meio aquoso estagnou a partir do momento em que os radicais foram todos produzidos, neste estudo foi observado degradação contínua do NAP durante 4 h de ensaio (Figura 13). Dessa forma, levantou-se a hipótese de que os radicais são gerados quase em sua totalidade no início da reação e persistem no meio, promovendo degradação do NAP pelas 4 h seguintes.

Após a geração dos radicais no início da reação, nenhum ou pouco persulfato continua sendo ativado pelos íons Fe^{2+} , como mostra o decaimento da curva na Figura 14. Assim, o consumo de PS observado ao longo da reação foi considerado desprezível, se comparado com a diferença observada entre a concentração da solução inicial de PS e a concentração medida no ponto 0 min.

Figura 14 – Consumo de PS ao longo de 4 h de reação.



Fonte: Autoria própria.

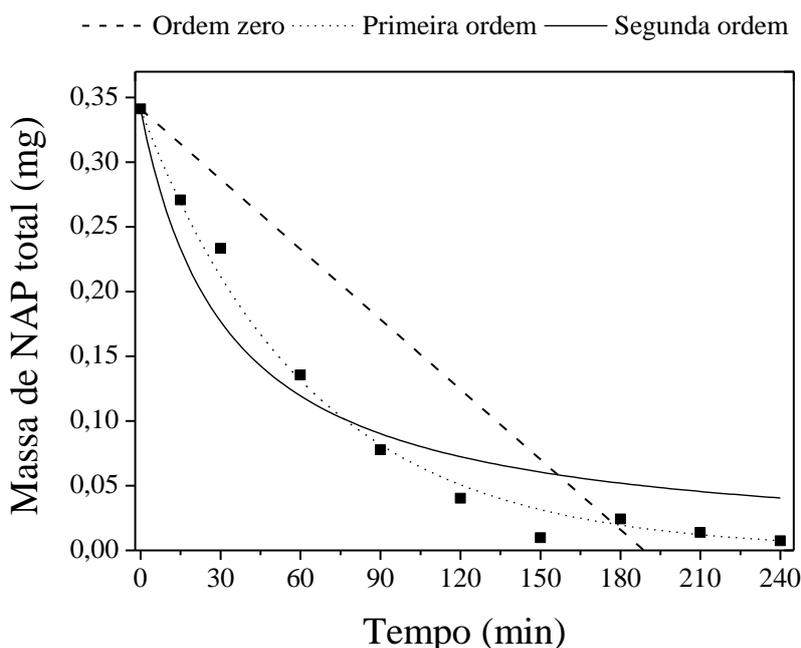
Tal comportamento também foi observado anteriormente, durante a validação do ponto estacionário, apesar dos resultados mostrados na Figura 14 apresentarem maior variação entre

os pontos inicial e final em relação aos dados anteriores. Erros como a pesagem dos reagentes e o tempo de análise de cada amostra influenciam nos resultados e podem ser atribuídos à maior variação obtida. Os valores de concentração para cada ponto estão apresentados no Apêndice F.

4.5.2 Análise da ordem da reação

Nesse trabalho, modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordem foram utilizados para analisar os ensaios de degradação do NAP. O resultado obtido após realizar a análise de regressão para os três casos mencionados está apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Ajuste para modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordem da reação de oxidação do NAP promovida por persulfato de sódio ($18,37 \text{ g L}^{-1}$) e sulfato ferroso ($4,25 \text{ g L}^{-1}$) a $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$ por 4 h e temperatura igual a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Autoria própria.

O coeficiente de correlação próximo a unidade mostra um ajuste excelente para o modelo cinético de primeira ordem ($R^2 = 0,99$), melhor do que os resultados obtidos para as reações de ordem zero e segunda ordem, $R^2 = 0,65$ e $0,91$, respectivamente. A constante de reação estimada foi $k_1 = 0,0159 \pm 0,0007 \text{ min}^{-1}$. O ajuste para uma cinética de primeira ordem indica que o tempo de reação é diretamente proporcional à concentração de NAP no sistema, ou seja, quanto maior a concentração de contaminante no solo, maior será o tempo necessário para ocorrer a degradação.

4.5.3 Reavaliação dos ensaios controle dos planejamentos experimentais

Após quantificar a massa de NAP no vapor para os controles SA mostrados na Figura 12, foi possível estimar o percentual de NAP na fase vapor dos ensaios controle indicados na Tabela 14, referentes aos experimentos de oxidação realizados no início desse trabalho (DCCR 1, DFC/DCCR 2 e DCCR 3). Assim, recalculou-se o percentual de NAP removido do sistema, conforme apresentado na Tabela 18, obtendo-se valores de acordo com o esperado.

Tabela 18 – Resultados para o percentual de remoção do NAP real nos controles SA durante as bateladas dos planejamentos DCCR 1, DFC/DCCR 2 e DCCR 3.

Controle SA	% remoção de NAP real
DCCR 1 ^a	22,48±0,39
DFC/DCCR 2 ^b	23,31±1,74
DCCR 3 ^c	20,24±3,77

^a [NAP]_{inicial, DCCR1} = 53,90±8,53 mg kg⁻¹

^b [NAP]_{inicial, DFC/DCCR2} = 47,93±0,64 mg kg⁻¹

^c [NAP]_{inicial, DCCR3} = 100,59±16,55 mg kg⁻¹

De posse dos resultados apresentados na Tabela 18, os valores reais de remoção de NAP podem ser obtidos para as reações de oxidação (experimentos dos planejamentos DCCR 1, DFC/DCCR 2 e DCCR 3).

Tabela 19 – Valores reais de percentual de remoção do NAP para os melhores resultados obtidos pelos planejamentos experimentais DCCR 1, DFC/DCCR 2 e DCCR 3.

Planejamento	Ensaio	% remoção de NAP	Controle SA (%)	% remoção de NAP real
DCCR 1	4	90,30	22,48	67,82
DFC	4	76,48	23,31	53,16
DCCR 2	13	76,47	23,31	53,17
DCCR 3	8	77,19	20,24	56,95

Para o cálculo do percentual de remoção de NAP real, basta deduzir os valores dos respectivos controles SA para cada um dos ensaios realizados, pois o NAP perdido durante os ensaios controle também foi possivelmente perdido durante os ensaios de degradação. Por exemplo, para os melhores resultados observados em cada um dos planejamentos, os valores reais estimados para o percentual de degradação do NAP seriam os apresentados na última

coluna da Tabela 19. Os resultados para todos os ensaios realizadas no início do trabalho, de acordo com os planejamentos experimentais propostos, encontram-se no Apêndice G.

Desse modo, fica evidenciado mais uma vez a importância de analisar o processo considerando a real degradação do(s) contaminante(s). Caso contrário, resultados superestimados serão obtidos.

CAPÍTULO 5

Conclusão

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram realizados ensaios de tratabilidade a fim de avaliar a degradação do naftaleno (NAP) em solo arenoso contaminado em laboratório. Processo oxidativo avançado foi o método escolhido para o tratamento, com ativação do persulfato por íons de ferro e meio alcalino. Dentre as duas técnicas de ativação estudadas, o uso de íons de ferro mostrou-se mais adequado para o processo, apresentando melhor ajuste do modelo obtido.

As condições ótimas de reação, selecionadas a partir do cálculo do ponto estacionário para o delineamento fatorial completo (DFC) aplicado, foram: $[PS] = 18,37 \text{ g L}^{-1}$; $[FeSO_4] = 4,25 \text{ g L}^{-1}$; e $pH_{\text{inicial}} = 3,00$ por 4 h a 25 °C. Atingiu-se $82,61 \pm 1,19\%$ de degradação efetiva de NAP, onde as fases sorvida, aquosa e vapor foram quantificadas.

A concentração de NAP no solo ao final do ensaio estava abaixo do valor de intervenção estipulado pela CETESB para áreas residenciais, apesar do solo ter sido inicialmente contaminado com concentração quarenta vezes maior do que tal limite. Além disso, mais de 99% do NAP presente na fase vapor foi removido ao longo das 4 h de reação. Não foi observado formação de intermediários durante a reação.

O modelo de primeira ordem se ajustou adequadamente ao sistema estudado, com uma constante de reação igual a $k_1 = 0,0159 \pm 0,0007 \text{ min}^{-1}$. Esse resultado é um indicativo de que o tempo de reação é diretamente proporcional à concentração de contaminante no solo.

Em relação ao consumo de persulfato, deduziu-se que a geração dos radicais ocorre quase em sua totalidade no início da reação. Esses radicais promovem uma degradação contínua do NAP ao longo das 4 h de reação.

Ainda, a respeito das análises do NAP nas fases sorvida, aquosa e vapor, percebeu-se que mais de 60% do contaminante presente no *vial* é transferido para a fase vapor no início do processo. Esse resultado mostra a importância da análise e identificação dos contaminantes presentes no solo antes da aplicação de qualquer técnica de remediação, diante do risco de liberação de contaminantes voláteis e/ou semi-voláteis para o ar ambiente. Além disso, uma análise correta do solo antes do tratamento pode reduzir custos e aumentar a eficiência do processo.

Referências bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rochas e Solos. *NBR 6502*, Rio de Janeiro, 1995.

ALVES, B. N. G. *Biodegradação de naftaleno em solos contaminados por derivados de petróleo em Caratinga – MG*. 2007. 49 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Sustentabilidade) – Centro Universitário de Caratinga, Caratinga, 2007.

ANDERSEN, R. G.; BOOTH, E. C.; MARR, L. C.; WIDDOWSON, M. A.; NOVAK, J. T. Volatilization and Biodegradation of Naphthalene in the Vadose Zone Impacted by Phytoremediation. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 7, p. 2575–2581, 2008.

APUL, O. G.; DAHLEN, P. DELGADO, A. G.; SAHRIF, F. Treatment of heavy, long-chain petroleum-hydrocarbon impacted soils using chemical oxidation. *Journal of Environmental Engineering*, v. 146, n. 12, 2016.

ARAÚJO-MOURA A. A. C.; CAFFARO FILHO, R. A. Panorama do gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil após a resolução CONAMA 420/09. *Águas Subterrâneas*, v. 29, n. 2, p. 202-212, 2015.

ARSLAN-ALATON, I.; TURELI, G.; OLMEZ-HANCI, T. Treatment of azo dye production wastewaters using photo-Fenton-like advanced oxidation processes: optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, v. 202, n. 2–3, p. 142–153, 2009.

AZEVEDO, J. A. H.; ARAÚJO, R. S.; SILVA, G. M. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos de fontes automotivas: uma breve revisão. *HOLOS*, v. 1, 2013.

BACIOCCHI, R. Principles, Developments and Design Criteria of In Situ Chemical Oxidation. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 224, p. 1717, 2013.

BENDOUIZ, M.; DIONNE, J.; TRAN, L. H.; COUDERT, L. MERCIER, G. BLAIS, J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Oxidation from Concentrates Issued from an Attrition Process of Polluted Soil Using the Fenton Reagent and Permanganate. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 228, p. 115, 2017.

BERTIN, H.; ESTRADA, E. D. C.; ATTEIA, O. Foam placement for soil remediation. *Environmental Chemistry*, v. 14, n. 5, p. 338-343, 2017.

BEZZA, F. A.; CHIRWA, E. M. N. Biosurfactant-enhanced bioremediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in creosote contaminated soil. *Chemosphere*, v. 144, p. 635-644, 2016.

BRAGA. B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo: Prentice Hall, 2002.

BRAGATO, M. *Tratamento ‘in-situ’ de solo contaminado por derivado de petróleo e metais*. 2006. 194 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

CASTILHO, S. C. P. *Influência da transformação floresta-pastagem nos atributos do solo em área de agricultura familiar no oeste do estado do Pará*. 2014. 165 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Decisão de Diretoria n° 256/2016: *Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*. São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf>>. Acesso em 24 abr. 2018.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental*. São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-038-2017-C.pdf>>. Acesso em 12 abr. 2018.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Manual de gerenciamento de áreas contaminadas*. 2 Ed. São Paulo, 2001, 389 p.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Relação de áreas contaminadas*. São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/relacao-de-areas-contaminadas/>>. Acesso em 18 jun. 2018.

CHEN, F.; CHANG, C.; CHIOU, W. Remediation of diesel-contaminated soil using *in situ* chemical oxidation (ISCO) and the effects of common oxidants on the indigenous microbial community: a comparison study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 91, p. 1877-1888, 2015.

CHEN, W.; HOU, L.; LUO, X.; ZHU, L. Effects of chemical oxidation on sorption and desorption of PAHs in typical Chinese soils. *Environmental Pollution*, v. 175, p. 1894-1903, 2009.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 582-598, 2015.

CHOI, H.; SHIRISHAGAWALAND, A. S. Adsorption and Simultaneous Dechlorination of PCBs on GAC/Fe/Pd: Mechanistic Aspects and Reactive Capping Barrier Concept. *Environmental Science & Technology*, v. 43, p. 488-493, 2009.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução n° 420, de 28 de dezembro de 2009*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

CRUZ, S. I. C. *Caracterização e utilização de solos dispersivos nos aterros compactados da barragem de Sobradinho*. 2008. 203 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia Geotécnica) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

DAVIE-MARTIN, C. L. STRATTON, K. G.; TEEGUARDEN, J. G.; WATERS, K. M.; SIMONICH, S. L. M. Implications of Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Contaminated Soils for Human Health and Cancer Risk. *Environmental Science & Technology*, v. 51, n. 17, p. 9458–9468, 2017.

DUAN, L.; NAIDU, R. THAVAMANI, P.; MEAKLIM, J. MEGHARAJ, M. Managing long-term polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soils: a risk-based approach. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 12, p. 1-15, 2013.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 2 Ed. Rio de Janeiro, 1997.

FEAM. Fundação Estadual do Meio Ambiente. *Inventário de áreas contaminadas de Minas Gerais 2017*, 2017. Disponível em: <http://feam.br/images/stories/2017/AREAS_CONTAMINADAS/DADOS_2017/Invent%C3%A1rio_de_%C3%A1reas_contaminadas_-_2017.pdf>. Acesso em: 18 jun. 2018.

FETTER, C. W.; BOVING, T.; KREAMER, D. Contaminant Hydrogeology. 3Ed. Waveland Press, Inc., Estados Unidos, 2017.

FURMAN, O. S.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Mechanism of Base Activation of Persulfate. *Environmental Science & Technology*, v. 44, n. 16, p. 6423-6428, 2010.

GARCÍA-SEGURA, D.; CASTILLO-MURRIETA, I. M.; MARTÍNEZ-RABELO, F.; GOMEZ-ANAYA, A.; RODRÍGUEZ-CAMPOS, J.; HERNÁNDEZ-CASTELLANOS, B. CONTRERAS-RAMOS, S. M.; BAROIS, I. Macrofauna and mesofauna from soil contaminated by oil extraction, *Geoderma*, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.06.013>>. Acesso em: 12 mai. 2018.

GHAUCH, A.; AYOUB, G.; NAIM, S. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe⁰ in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 228, p. 1169-1181, 2013.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science. & Technology*, v. 9, p. 335-352, 1987.

GOI, A.; TRAPIDO, M.; KULIK, N. Contaminated soil remediation with hydrogen peroxide oxidation. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 52, p. 185-189, 2009.

GRAÇA, C. A. L. *Degradation of persistent pesticides via advanced oxidation and reductive processes*. 2017. 187 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

GRAÇA, C. A. L.; VELOSA, A. C.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Amicarbazone degradation by UVA-activated persulfate in the presence of hydrogen peroxide or Fe²⁺. *Catalysis Today*, v. 280, p. 80-85, 2017.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 13, p. 361-377, 1993.

HUANG, K.; ZHAO, Z.; HOAG, G. E.; DAHMANI, A.; BLOCK, P. A.. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere*, v. 61, p. 551-560, 2005.

HULING, S. G.; PIVETZ, B. E. In-situ chemical oxidation. *Engineering Issue*. USEPA, 2006, 60 p.

IARC. International Agency for Research on Cancer. *Iarc monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene*, v. 82, 843 p., Lyon, 2002.

ICSC. International Chemical Safety Cards. *Naphthalene*, 2015. Disponível em: <http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0667>. Acesso em 10 mai. 2018.

ITRC. Interstate Technology & Regulatory Council. *Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater*. 2 Ed. 2005. Disponível em: <<http://www.itrcweb.org>>. Acesso em: 10 mai. 2018.

IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. *Panorama GAC - mapeamento da cadeia de gerenciamento de áreas contaminadas*, 2016. Disponível em: <http://www.ipt.br/centros_tecnologicos/CTGeo/livros/60-panorama_do_setor_de_gerenciamento_de_areas_contaminadas_no_brasil.htm>. Disponível em: 18 jun. 2018.

JAWITZ, J. W.; SILLAN, R. K.; ANNABLE, M. D.; RAO, P. S. C.; WARNER, K.. In-Situ Alcohol Flushing of a DNAPL Source Zone at a Dry Cleaner Site, *Environmental Science & Technology*, v. 34, p. 3722-3729, 2000.

JIA, C.; BATTERMAN, S. A critical review of naphthalene sources and exposures relevant to indoor and outdoor air. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 7, p. 2903-2939, 2010.

JOGLEKAR, A.M.; MAY, A. T. Product excellence through design of experiments. *Cereal Food World*, v. 32, p. 857-868, 1987.

KILLIAN, P. F.; BRUELL, C. J.; LIANG, C.; MARLEY, M. C. Iron (II) activated persulfate oxidation of MGP contaminated soil. *Soil & Sediment Contamination*, v. 16, p. 523-537, 2007.

KOSTARELOS, K.; GAVRIEL, I.; STYLIANOU, M.; ZISSIMOS, A. M.; MORISSEAU E.; DERMATAS, D. Legacy Soil Contamination at Abandoned Mine Sites: Making a Case for Guidance on Soil Protection. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 94, n. 3, p. 269-274, 2015.

KUPPUSAMY, S.; THAVAMANI, P.; VENKATESWARLU, K.; LEE, Y. B.; NAIDU, R.; MEGHARAJ, M. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere*, v. 168, p. 944-968, 2016.

- LI, Z.; MULHOLLAND, J. A.; ROMANOFF, L. C.; PITTMAN, E. N.; TRINIDAD, D. A.; LEWIN, M. D.; SJÖDIN, A. Assessment of non-occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons through personal air sampling and urinary biomonitoring. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 12, p. 1110–1118, 2010.
- LIANG, C.; HUANG, C.; MOHANTY, N.; KURAKALVA, R. M. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere*, v. 73, p. 1540–1543, 2008.
- LIANG, C.; GUO, Y. Mass transfer and chemical oxidation of naphthalene particles with zerovalent iron activated persulfate. *Environmental Science & Technology*, v. 44, p. 8203–8208, 2010.
- LIAO, X.; ZHAO, D.; YAN, X.; HULING, S. G. Identification of persulfate oxidation products of polycyclic aromatic hydrocarbon during remediation of contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, v. 276, p. 26–34, 2014.
- LIMA, C. N. *Ajuste de uma superfície de resposta no delineamento em blocos incompletos: análise de verossimilhança restrita e bayesiana em uma simulação de adubação em citros*. 2006. 71 f. Dissertação (Mestrado em Estatística e Experimentação Agropecuária) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2006.
- LOMINCHAR, M. A.; SANTOS, A.; MIGUEL, E.; ROMERO, A. Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate. *Science of the Total Environment*, v. 622–623, p. 41–48, 2018.
- MAGALHÃES, J. S. B. *Avaliação da Gestão de Sítios Contaminados por Resíduos Perigosos nos EUA, Canadá, Países Europeus e Brasil, e Exemplo de um Manual Simplificado de Avaliação de Saúde Ambiental destes Sítios para o Brasil*. 2000. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Saúde Pública) – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2000.
- MAO, X.; JIANG, R.; XIAO, W.; YU, J. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 285, n. 21, p. 419–435, 2015.
- MATZEK, L. W.; CARTER, K. E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere*, v. 151, p. 178–188, 2016.
- MOORE, S. W.; RAMAMOORTHY, S. *Organic chemicals in natural waters: Applied monitoring and impact assessment*. Springer-Verlag, New York, 1984.
- NADIM, F.; HUANG, K.; DAHMANI, A. M. Remediation of soil and groundwater contaminated with PAH using heat and Fe(II)-EDTA catalyzed persulfate oxidation. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 6, p. 227–232, 2005.
- NASCIMENTO, L. A. *Remediação de solos contaminados com óleo diesel utilizando um sistema de lavagem com microemulsões*. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

NCBI. National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Database: Naphthlane*. 2005. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/931>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

NCBI. National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Database: Sodium Persulfate*. 2008. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/62655>>. Acesso em: 28 abr. 2018.

PARDO, F.; ROSAS, J. M.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Remediation of a biodiesel blend-contaminated soil with activated persulfate by different sources of iron. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 226, p. 1-12, 2015.

PELUFFO, M.; PARDO, F.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil. *Science of the Total Environment*, v. 563–564, p. 649-656, 2016.

PENG, H.; ZHANG, W.; LIU, L.; LIN, K. Degradation performance and mechanism of decabromodiphenyl ether (BDE209) by ferrous-activated persulfate in spiked soil. *Chemical Engineering Journal*, v. 307, p. 750-755, 2017.

PHAM, A. L.; DOYLE, F. M.; SEDLAK, D. L. Inhibitory effect of dissolved silica on H₂O₂ decomposition by iron(III) and manganese(IV) oxides: implications for H₂O₂-based in situ chemical oxidation. *Environmental Science & Technology*, v. 46, p. 1055-1062, 2012.

PINEDO, J.; IBÁÑEZ, R.; LIJZEN, J. P. A.; IRABIEN, Á. Assessment of soil pollution based on total petroleum hydrocarbons and individual oil substances. *Journal of Environmental Management*, v. 130, p. 72-79, 2013.

RASTOGI, A.; AL-ABED, S. R.; DIONYSIOU, D. D. Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols. *Water Research*, v. 43, p. 684–694, 2009.

ROMERO, A.; SANTOS, A.; CORDERO, T.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; ROSAS, J. M.; VICENTE, F. Soil remediation by Fenton-like process: Phenol removal and soil organic matter modification. *Chemical Engineering Journal*, v. 170, p. 36-43, 2011.

SANTOS, A.; COSTA, G. S.; PERALTA-ZAMORA, P. Remediação de solos contaminados por processos Fenton: uma revisão crítica. *Química Nova*, v. 40, n. 3, p. 327-333, 2017.

SILVA, M. L. Características das águas subterrâneas numa faixa norte-sul na cidade de Manaus (AM). *Revista Escola de Minas*, 2001.

SILVA, P. T. S. *Estudo dos processos oxidativos avançados para o tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos*. 2007. 218 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

SILVA-RACKOV, C. K. O.; AGUIAR, L. G.; SOUZA, A. R.; SILVA, S. S. O.; CÂMARA, A. G.; VIANNA, M. M. G. R.; FOLETTTO, E. L.; NASCIMENTO, C. A. O.; CHIAVONE-FILHO, O. Remediation of Phenanthrene-Contaminated Soil by Persulfate Activated with Fe-Modified Diatomite: Kinetic and Statistical Approaches. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 228, p. 271, 2017.

SONG, Y.; BIAN, Y.; WANG, F.; XU, M.; NI, N.; YANG, X.; GU, C.; JIANG, X. Dynamic Effects of Biochar on the Bacterial Community Structure in Soil Contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 65, n. 32, p. 6789–6796, 2017.

SPARKS, D. L. Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma*, v. 100, p. 301-319, 2001.

SRIVASTAVA, V. J.; HUDSON, J. M.; CASSIDY, D. P. In Situ Solidification and In Situ Chemical Oxidation Combined in a Single Application to Reduce Contaminant Mass and Leachability in Soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 3, p.2857(8), 2016.

STOHS, S. J.; OHIA, S.; BAGCHI, D. Naphthalene toxicity and antioxidant nutrients. *Toxicology*, v. 180, p. 97-105, 2002.

SUGUIO, K., 1973. *Introdução a sedimentologia*. São Paulo, Edgard Blucher, EDUSP, 317 p.

SUNGUR, A.; SOYLAK, M.; YILMAZ, E.; YILMAZ, S.; OZCAN, H. Characterization of Heavy Metal Fractions in Agricultural Soils by Sequential Extraction Procedure: The Relationship Between Soil Properties and Heavy Metal Fractions. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, v. 24, p. 1-15, 2014.

US PEROXIDE. *Introduction to hydrogen peroxide*, [2000]. Disponível em: <<http://www.h2o2.com/products-and-services/us-peroxide-technologies.aspx?pid=112>>. Acesso em: 28 abr. 2018.

USDA. United States Department of Agriculture. *Clarification of Soil Texture Class Boundaries*, 1993. Disponível em: <https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs142p2_031477.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2018.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. *Priority Pollutant List*, 2014. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. *Method 3510C - Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction*, 1996.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. *Method 3550C - Ultrasonic Extraction*, 2007.

USMAN, M.; FAURE, P.; HANNA, K.; ABDELMOULA, M.; RUBY, C. Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination. *Fuel*, v. 96, p. 270–276, 2012.

USMAN, M.; CHAUDHARY, A.; BIACHE, C.; FAURE, P.; HANNA, K. Effect of thermal pre-treatment on the availability of PAHs for successive chemical oxidation in contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, p. 1371-1380, 2016.

VIDONISH, J. E.; ALVAREZ, P. J. J.; ZYGOURAKIS, K. Pyrolytic Remediation of Oil-Contaminated Soils: Reaction Mechanisms, Soil Changes, and Implications for Treated Soil Fertility. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 10, p. 3489–3500, 2018.

WATTS, R. J.; AHMAD, M.; HOHNER, A. K.; TEEL, A. L. Persulfate activation by glucose for in situ chemical oxidation. *Water Research*, v. 133, p. 247-254, 2018.

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, p. 2-9, 2006.

WILSON, S.; FARONE, W.; LEONARD, G.; BIRNSTINGL, J.; LEOMBRUNI, A. *Catalyzed Persulfate: Advancing In Situ Chemical Oxidation (ISCO) Technology*. REGENESIS Bioremediation Products, San Clemente, CA, 2013.

WU, H.; SUN, L.; WANG, H.; WANG, X. Persulfate Oxidation for the Remediation of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 25, p. 851-857, 2016.

YAN, D. Y. S.; LO, I. M. C. Removal effectiveness and mechanisms of naphthalene and heavy metals from artificially contaminated soil by iron chelate-activated persulfate. *Environmental Pollution*, v. 178, p. 15-22, 2013.

YEN, C.; CHEN, K.; KAO, C.; LIANG, S.; CHEN, T. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: feasibility and comparison with common oxidants. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 2097-2102, 2011.

ZHAO, D.; LIAO, X.; YAN, X.; HULING, S. G.; CHAI, T.; TAO, H. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. *Journal of Hazardous Materials*, v. 254-255, p. 228-235, 2013.

ZHOU, W.; ZHU, L. Mitigation and Remediation for Organic Contaminated Soils by Surfactants. In: Luo Y., Tu C., *Twenty Years of Research and Development on Soil Pollution and Remediation in China*. Springer, Singapore, 2018.

ZHU, C.; FANG, G.; DIONYSIOU, D. D.; LIU, C.; GAO, J.; QIN, W.; ZHOU, D. Efficient transformation of DDTs with Persulfate Activation by Zero-valent Iron Nanoparticles: A Mechanistic Study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 316, p. 232–241, 2016.

Apêndices

APÊNDICE A

Resultado da caracterização por fluorescência de raios-x (FRX) para a amostra de solo. Os elementos são expressos em termos de óxidos.

Composto	Solo (%)
SiO ₂	96,09
TiO ₂	0,366
Al ₂ O ₃	0,93
Fe ₂ O ₃	0,53
MnO	0,023
MgO	0,05
CaO	0,11
Na ₂ O	0,01
K ₂ O	0,15
P ₂ O ₅	0,015
PMI ^a	0,94
Total	99,22

^a Perda de massa por ignição

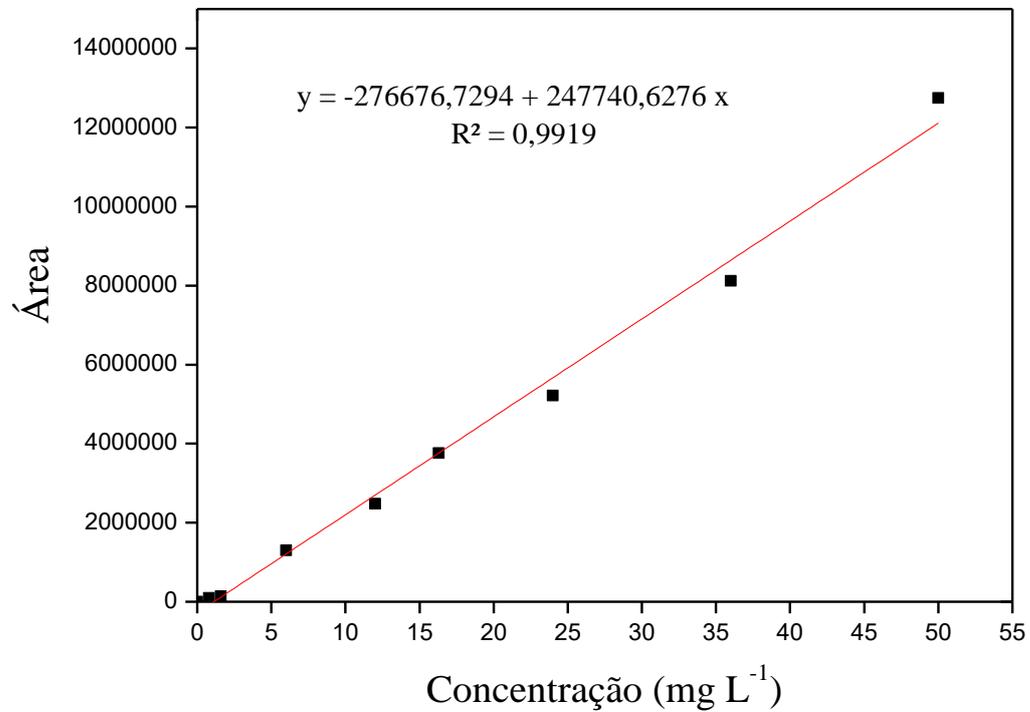
APÊNDICE B

Resultado da análise granulométrica para a amostra de solo.

Especificação granulométrica	Diâmetro da partícula (mm)	% retido	% retido acumulado	% passante
Grânulo	2,830	0,00	0,00	100,00
Grânulo	2,000	0,02	0,02	99,98
Areia muito grossa	1,410	0,06	0,08	99,92
Areia muito grossa	1,000	0,17	0,25	99,75
Areia grossa	0,707	0,41	0,66	99,34
Areia grossa	0,500	4,71	5,38	94,62
Areia média	0,354	15,76	21,13	78,87
Areia média	0,250	2,15	23,28	76,72
Areia fina	0,177	65,96	89,24	10,76
Areia fina	0,125	7,66	96,90	3,10
Areia muito fina	0,088	1,15	98,05	1,95
Areia muito fina	0,062	0,34	98,39	1,61
Silte grosso	0,031	0,40	98,79	1,21
Silte médio	0,016	0,52	99,30	0,70
Silte fino	0,008	0,17	99,48	0,52
Silte muito fino	0,004	0,09	99,56	0,44
Argila	< 0,004	0,44	100,00	0,00

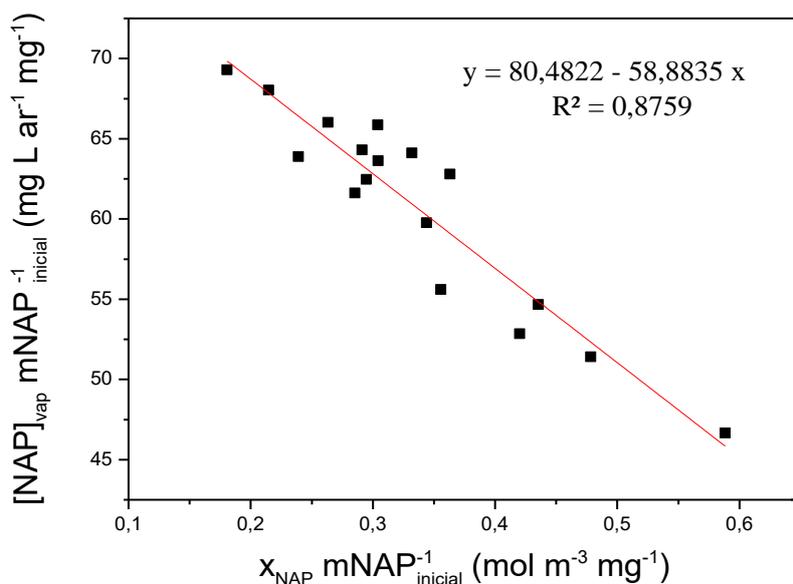
APÊNDICE C

Curva de calibração do naftaleno em diclorometano utilizada para as análises no GC-MS.

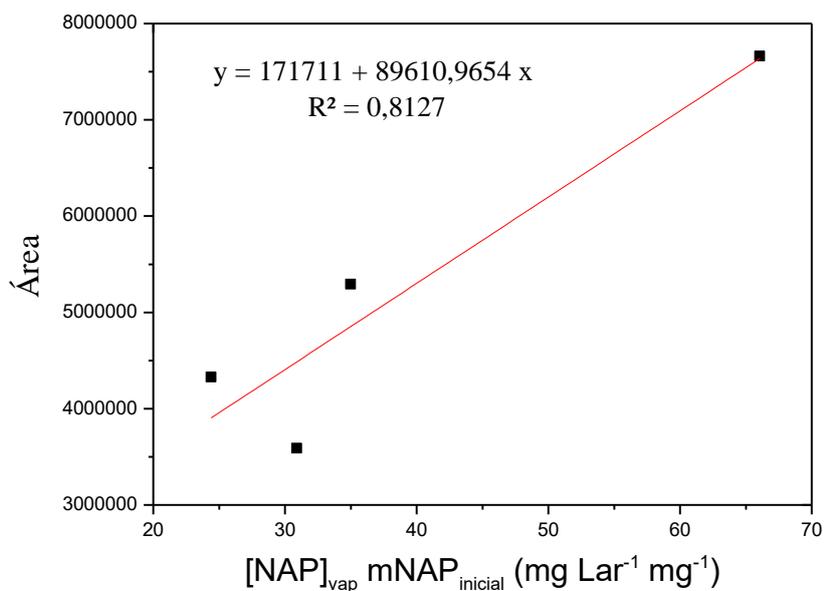


APÊNDICE D

Correlação normalizada entre o naftaleno (NAP) na fase aquosa ($\text{mol m}^{-3} \text{mg}^{-1}$) e o balanço de massa para NAP na fase vapor ($\text{mg L ar}^{-1} \text{mg}^{-1}$) utilizada para estimar a relação entre as duas fases.

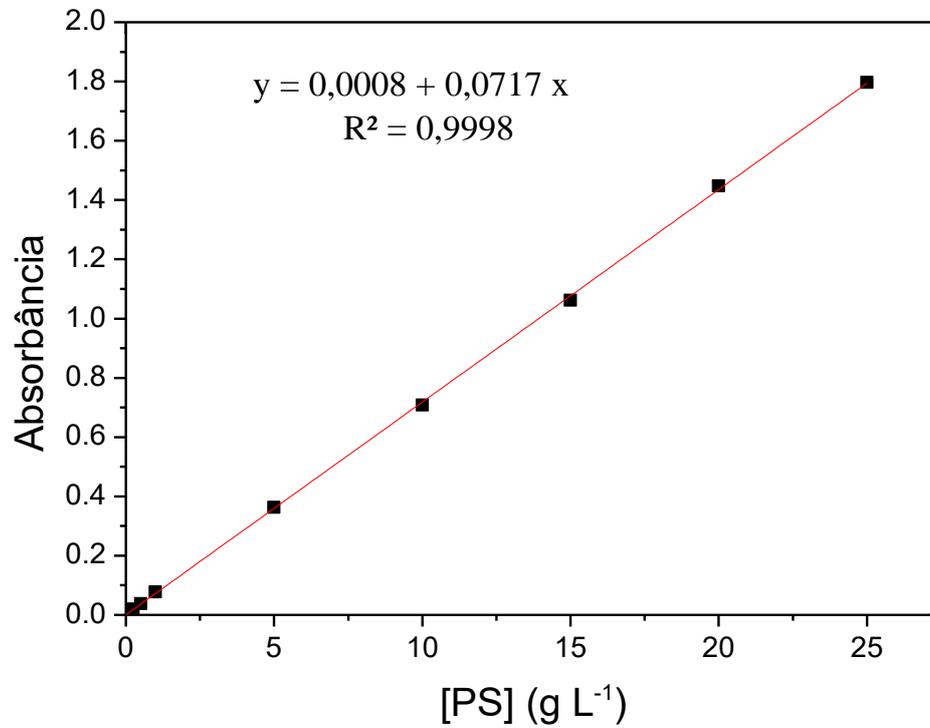


Curva de calibração do naftaleno no vapor utilizada para as análises no GC-MS.



APÊNDICE E

Curva de calibração para análise de persulfato no Espectrofotômetro UV-vis a 400 nm.



APÊNDICE F

Resultados das análises de persulfato no UV-vis, a 400 nm, durante os ensaios cinéticos de degradação do NAP.

Tempo (min)	Absorbância média	Desvio padrão	Concentração média (g L ⁻¹)	Desvio padrão
Solução inicial	0,6479	0,0005	18,22	0,01
0	0,5492	0,0052	15,43	0,15
15	0,5462	0,0008	15,34	0,02
30	0,5493	0,0003	15,43	0,01
60	0,5345	0,0004	15,01	0,01
90	0,4943	0,0019	13,88	0,05
120	0,5204	0,0003	14,62	0,01
150	0,5324	0,0006	14,95	0,02
180	0,5300	0,0008	14,88	0,02
210	0,5130	0,0009	14,41	0,02
240	0,4959	0,0019	13,92	0,05

APÊNDICE G

Dados experimentais recalculados após estimativa das perdas de NAP através dos resultados dos ensaios controle SA.

Ensaio	% Remoção de NAP real ^a		
	DCCR 1 ^b	DFC/DCCR 2 ^c	DCCR 3 ^d
1	57,09	49,98	47,79
2	57,21	50,07	44,75
3	64,32	45,15	54,72
4	67,82	53,16	54,75
5	56,92	44,56	49,94
6	56,05	44,31	47,93
7	57,45	48,25	51,12
8	60,22	50,00	56,95
9	52,80	50,35	45,91
10	60,31	46,00	51,68
11	41,32	45,84	35,67
12	47,67	52,07	
13	63,09	53,17	
14	49,58	47,51	
15	55,97	49,38	
16	56,77	47,31	
17	57,44	49,71	

^a Resultados associados à degradação efetiva do NAP

^{b,c} A variância dos ensaios foi considerada igual à obtida para os pontos centrais (15, 16 e 17)

^d A variância dos ensaios foi considerada igual à obtida para os pontos centrais (9, 10 e 11)