

Monografia de Graduação

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE SOLO CONTAMINADO COM FENANTRENO ATRAVÉS DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO QUÍMICA COMBINADO COM A TECNOLOGIA DE BARREIRA REATIVA PERMEÁVEL EM REGIME CONTÍNUO

José Daladiê Barreto da Costa Filho

Natal, Novembro de 2018



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química



Trabalho de Conclusão de Curso

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE SOLO CONTAMINADO COM FENANTRENO ATRAVÉS DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO QUÍMICA COMBINADO COM A TECNOLOGIA DE BARREIRA REATIVA PERMEÁVEL EM REGIME CONTÍNUO

José Daladiê Barreto da Costa Filho

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Coorientador: Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza

Natal/RN

Novembro de 2018

José Daladiê Barreto da Costa Filho

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE SOLO CONTAMINADO COM
FENANTRENO ATRAVÉS DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO QUÍMICA
COMBINADO COM A TECNOLOGIA DE BARREIRA REATIVA PERMEÁVEL
EM REGIME CONTÍNUO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
– UFRN, para obtenção do título de
Engenheiro Químico.

Orientar: Prof. Dr. Osvaldo Chivone Filho

Coorientador: Prof. Dr. Domingos Fabiano de
Santana Souza

Natal/RN

Novembro de 2018

DA COSTA-FILHO, José Daladiê Barreto – Avaliação do tratamento de solo contaminado com fenantreno através do processo de oxidação química combinado com a tecnologia de barreira reativa permeável em regime contínuo. Trabalho de Conclusão de Curso, UFRN, Departamento de Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental. 2018, Natal/RN, Brasil.

Orientar: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Coorientador: Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza

RESUMO: A remediação do solo contaminado com hidrocarbonetos é uma questão crítica, devido ao solo ser um meio heterogêneo. Assim, pesquisas na literatura são escassas, principalmente envolvendo ensaios em coluna. Um sistema de leito fixo foi construído para avaliar a remoção do fenantreno por meio da oxidação química *in situ* combinado com uma barreira permeável de catalisador (diatomita modificada). O oxidante persulfato de sódio foi injetado na coluna de forma ascendente, a vazão e a concentração com que foi injetado seguiu um planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais, o persulfato foi ativado ao atravessar a camada de catalisador na coluna, gerando os radicais sulfatos, e estes por sua vez atacam o contaminante logo em seguida. Os resultados obtidos das diferentes regiões da coluna evidenciaram que o aumento da concentração do oxidante e a redução da vazão aumentam o percentual de remoção do contaminante. Sendo a remoção a combinação da degradação (oxidação) e o arraste pela fase líquida, com a vazão ótima de $3,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ obtida do planejamento experimental, foi realizado um ensaio controle injetando água durante 4 horas na coluna e, por fim, a quantidade residual de fenantreno no solo foi determinada. O arraste foi de 0,2 e 3% na base e no topo da seção contaminada da coluna. Por fim, foram avaliadas duas novas configurações de preenchimento do leito, misturando o catalisador com o solo e transferindo o catalisador da coluna para um cartucho externo. Em duas horas de reação, o melhor desempenho de degradação foi da configuração da barreira reativa.

Palavras-chave: Ensaio em coluna, Processo Oxidativo Avançado, persulfato, barreira reativa permeável, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fenantreno.

DA COSTA-FILHO, José Daladiê Barreto - Evaluation of the soil contamination process through the chemical oxidation process combined with continuous permeable reactive barrier technology. Course Conclusion Work, UFRN, Department of Chemical Engineering Area of concentration: Chemical Engineering. Line of research: Environmental Engineering. 2018, Natal / RN, Brazil.

Supervisor: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-supervisor: Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza

ABSTRACT: The remediation of soil contaminated with hydrocarbons is a critical issue because soil is a heterogeneous medium. Thus, researches in the literature are scarce, covering the column tests. A column system was set up to evaluate the removal of phenanthrene by in situ chemical oxidation combined with a permeable catalyst barrier (modified diatomite). The sodium persulfate oxidant was injected into an upstream column, with an emphasis on injectables in an experimental design of $2^2 + 3$ central points, the persulfate was activated by traversing a layer of catalyst in the column, generating the sulphate radicals, and they count their atacama soon contaminating soon after. The results obtained from the different regions of the evidence evidenced the increase of the oxidation and the reduction of the pressure increased the percentage of removal of the contaminant. You are in a combination of boiling energy in the liquid phase, with a flow of 3.5 ml.min^{-1} from the experimental design, was conducted in a temperature control for 4 hours in the column and finally a residual residue of phenanthrene in soil was determined. The drag was 0.2 and 3% at the base and at the top of the contaminated column section. Finally, two new sensors were added to fill the lacerator with the soil catalyst and transfer the catalyst from the column to an external cartridge. In two hours of testing, the best degradation performance was the configuration of the reactive barrier.

Keywords: Column experiments, advanced oxidative process, persulfate, permeable reactive barrier, polycyclic aromatic hydrocarbons, phenanthrene

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tudo que ele me permitiu conquistar até hoje e vencer todos os obstáculos na minha vida.

A minha família por todo o apoio, amor e investimento que me permitiram ser quem sou hoje.

A Vitor Troccoli, por me aguentar nos dias mais difíceis e me dar forças para ir cada vez mais longe.

Aos Professores Dr. Osvaldo Chiavone Filho, Dr. Domingos Fabiano, Dr. Jackson Araújo de Oliveira pela orientação, apoio e confiança.

Aos bons amigos que a vida me permitiu conquistar, que fazem o dia-a-dia mais alegre.

Aos laboratórios NUPEG e LEAFT por todo o apoio instrumental necessário durante esse trabalho. Em especial ao Dr. Anderson [...], do laboratório LEAFT, que me ajudou em todas as dificuldades desse trabalho.

Ao PET e todas as pessoas que fizeram/fazem parte desse grupo, que me proporcionaram um crescimento exponencial como ser humano.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Petróleo	16
2.1.1	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	16
2.1.1.1	Fenantreno	19
2.2	Solo	20
2.2.1	Contaminação	20
2.2.2	Tratamento	22
2.2.2.1	Processo Oxidativo Avançado	22
2.3	Catalisador	24
2.3.1	Diatomita modificada	25
2.4	Barreira reativa permeável	25
3	METODOLOGIA	29
3.1	Materiais e reagentes	29
3.2	Coleta do material	30
3.3	Caracterização do solo	30
3.3.1	pH em água	30
3.3.2	Umidade (base seca)	30
3.3.3	Densidade da partícula	30
3.3.4	Densidade aparente	31
3.3.5	Porosidade	31
3.3.6	Carbonos orgânicos totais (TOC)	32
3.3.7	Espectrômetro de fluorescência de raios (FRX)	32
3.3.8	Análise granulométrica por peneiramento	32
3.4	Contaminação artificial	33

3.5 Síntese do material catalítico	33
3.6 Montagem do sistema.....	34
3.7 Ensaio em coluna.....	38
3.7.1 Vazão e parâmetros relacionados.....	40
3.8 Remoção e Degradação em diferentes configurações	41
3.9 Preparo da curva de calibração	42
3.10 Extração e análise.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 Caracterização do solo	45
4.2 Planejamento experimental.....	46
4.2.1 Vazão	46
4.2.2 Reações	47
4.3 Arraste do contaminante	52
4.4 Configurações	53
5 CONCLUSÕES	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos hidrocarbonetos	16
Figura 2 – Fórmula estrutural do (a) fenantreno e (b) antraceno	19
Figura 3 - Diatomita bruta	25
Figura 4 – Configuração (a) contínua e (b) funil-portão de barreiras reativas permeáveis.....	26
Figura 5 – Fluxograma de síntese do CAT-1	34
Figura 6 – Fluxograma da montagem do sistema	35
Figura 7 – (a) Partes que compõem a coluna e (b) coluna montada.....	36
Figura 8 – Esquema computacional das tubulações, conexões e válvulas da unidade.....	37
Figura 9 – Sistema completo	37
Figura 10 – Esquema de funcionamento reacional durante a ISCO.....	39
Figura 11 – Cartucho de catalisador.....	42
Figura 12 – Configurações da coluna (a) barreira reativa permeável; (b) Solo contaminado misturado com catalisador; e (c) catalisador externo à coluna ...	42
Figura 13 – Concentrações de fenantreno na base, meio e topo da coluna para as diferentes condições do planejamento experimental após 4 horas de reação	48
Figura 14 – Superfícies de contorno da remoção do fenantreno na (a) base, (b) meio, (c) topo e (d) média da coluna	50
Figura 15 – Superfície de resposta 3D para a remoção média na coluna	51
Figura 16 – Arraste do fenantreno na base, meio e topo da coluna	52
Figura 17 – Remoção e degradação do fenantreno em solo para diferentes configurações	53
Figura 18 – Simulação do deslocamento do oxidante em solo contaminado misturado com catalisador.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Número de anéis aromáticos e classificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos quanto ocorrência segundo US EPA, carcinogenicidade segundo IARC e periculosidade segundo ABNT	18
Tabela 2 – Valores orientadores para solos e águas subterrâneas	20
Tabela 3 – Vantagens e limitações de usar o método da ISCO em técnica de PRB	27
Tabela 4 – Valores normalizados e absolutos dos limites adotados para o planejamento experimental 2 ² com 3 pontos centrais	38
Tabela 5 – Características do solo utilizado nos experimentos	45
Tabela 6 – Análise granulométrica do solo utilizado nos experimentos	46
Tabela 7 – Vazão e parâmetros relacionados (velocidades superficial e intersticial, e tempo de residência)	47
Tabela 8 – Percentual de remoção do fenantreno experimental e calculado na base, meio, topo e média da coluna	49

ABREVIações

Sigla	Nome
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DNAPLs	Dense Non-Aqueous Phase Liquids
EEA	Agência Ambiental Europeia
HPA	Hidrocarboneto policíclico aromático
IARC	International Agency for Research on Cancer
ISCO	<i>In Situ Chemical Oxidation</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LNAPLs	<i>Light Non-Aqueous Phase Liquids</i>
P S	Persulfato de sódio
POA	Processo oxidativo avançado
PRB	<i>Permeable Reactive Barrier</i>
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

CAPÍTULO 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

Atividades do petróleo e seus derivados associadas a exploração, transporte e estocagem levam à liberação de resíduos de hidrocarbonetos no meio ambiente, o que causa grande impacto negativo (Peng *et al.*, 2008). O meio corriqueiramente afetado por esses vazamentos é o solo, principalmente em regiões próximo a postos de combustível. Em 90% dos casos de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), os solos são as áreas contaminadas. São registrados alguns casos de contaminação de solos por HPAs em regiões da Europa, nos Estados Unidos, São Paulo e Natal, contudo, apesar dos esforços dos órgãos regulamentadores, não se pode eliminar totalmente a contaminação por HPAs, pois a sua ocorrência está associada ao cotidiano dos seres humanos (Souza, 2016).

Devido ao caráter carcinogênico e mutagênico, assim como a elevada resistência a biodegradação e persistência no meio, os HPAs são considerados poluentes de grande preocupação. O fenantreno é um HPA constituído de três anéis aromáticos arranjados não linearmente, e segundo a EPA é um poluente prioritário devido a sua elevada toxicidade.

Comumente o tratamento de solo se dá através da escavação, seguido da transferência para um local isolado e por fim essa região se torna um aterro. Entretanto, esse procedimento não é eficiente pois a contaminação continua existindo e a ameaça é somente transferida para futuras gerações. Diante desse contexto, nos últimos anos várias tecnologias têm sido estudadas para remediar áreas contaminadas, tais como extração por solventes, técnicas térmicas, remediação biológica e eletroquímica, fitorremediação, degradação fotocatalítica e processos oxidativos avançados (POA) (Gan; Lau; Ng, 2009). Os processos de oxidação ganham destaque pois esses são capazes de converter uma extensa gama de contaminantes em compostos inertes, em um intervalo de tempo relativamente curto (Mendes, 2018). A Oxidação Química *In Situ* (ISCO) é uma das formas de POA, que consiste em injetar oxidantes na região da contaminação, reduzindo os poluentes em formas menos nocivas ou até mesmo levá-los a completa mineralização através de reações químicas.

Oxidantes utilizados na remediação de solo contraminado são: peróxido de hidrogênio, persulfato, permanganato e ozônio. O persulfato tem chamado atenção principalmente em escala de bancada, pois têm um tempo de meia-vida mais longo, e não sofre significativas influências de alterações de pH (Liao *et al.*, 2014; Usman *et al.*, 2012). A ativação convencional desse oxidante na presença de Fe^{2+} para produção do radical sulfato ocorre em pH baixo, contudo, o meio ácido pode alterar as características naturais e afetar negativamente o ecossistema existente (Jorfi, 2013). Em catalise heterogênea o ferro é estabilizado na estrutura porosa do material suporte e durante a reação de ativação não é necessária uma acidificação do meio (Silva-Rackov *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2015; Pouran *et al.*, 2014).

Catalisadores que tem como fase ativa íons ferrosos e férricos, e o suporte a diatomita se mostraram eficientes na ativação do persulfato para degradação de fenantreno em solo em regime de batelada (Silva *et al.*, 2015; Silva-Rackov *et al.*, 2017). Entretanto, ensaios em coluna em regime contínuo apresentam um caráter mais representativo para condições *in situ* (Souza, 2016; Biache, Lorgeoux, Andriatsihoarana, Colombano, & Faure, 2015).

Barreira Reativa Permeável (PRB, do inglês *permeable reactive barrier*) consiste em um meio reativo alocado em subsuperfície projetado para interceptar uma pluma contaminada. O processo de Oxidação Química *In Situ* combinado a tecnologia de barreiras e catálise heterogênea consiste em posicionar no solo uma barreira de catalisador capaz de ativar eficientemente a solução oxidante injetada no meio contaminado gerando os radicais para degradar os poluentes existentes (Thiruvengkatachari, Vigneswaran,; Naidu, 2008).

Diante desse contexto, o principal objetivo deste trabalho é tratar um solo contaminado com fenantreno por Oxidação Química *In Situ* utilizando diatomita modificada por ferro em regime contínuo. Os objetivos específicos são:

- Construir curva de calibração do fenantreno para cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado com UV-Vísivel (HPLC-UV) da Shimadzu;
- Construir sistema para ensaios em coluna em regime contínuo;

- Avaliar a influência da vazão de injeção e concentração da solução oxidante em regime contínuo com a tecnologia de barreira reativa permeável aplicado a oxidação química *in situ*, a partir de um planejamento experimental 2² mais 3 pontos centrais, assim como determinar as melhores condições para remoção do fenantreno;
- Analisar o comportamento do processo de ISCO em diferentes regiões da coluna;
- Avaliar a transferência do fenantreno para a fase líquida (arraste) na condição de vazão ótima;
- Testar outras configurações do preenchimento da coluna, assim como determinar a porcentagem de remoção e degradação do contaminante em duas horas de reação.

Esta Monografia está dividida em 5 capítulos. No Capítulo 1 são mostrados a introdução do tema, assim como os objetivos do trabalho. O Capítulo 2 traz o levantamento bibliográfico dos aspectos teóricos relativos aos processos aplicados. No Capítulo 3 são encontradas as metodologias de cada etapa, bem como os materiais e equipamentos utilizados. O Capítulo 4 apresenta os resultados e discussões relativos a esta pesquisa, e, por fim, são introduzidas as conclusões no Capítulo 5.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

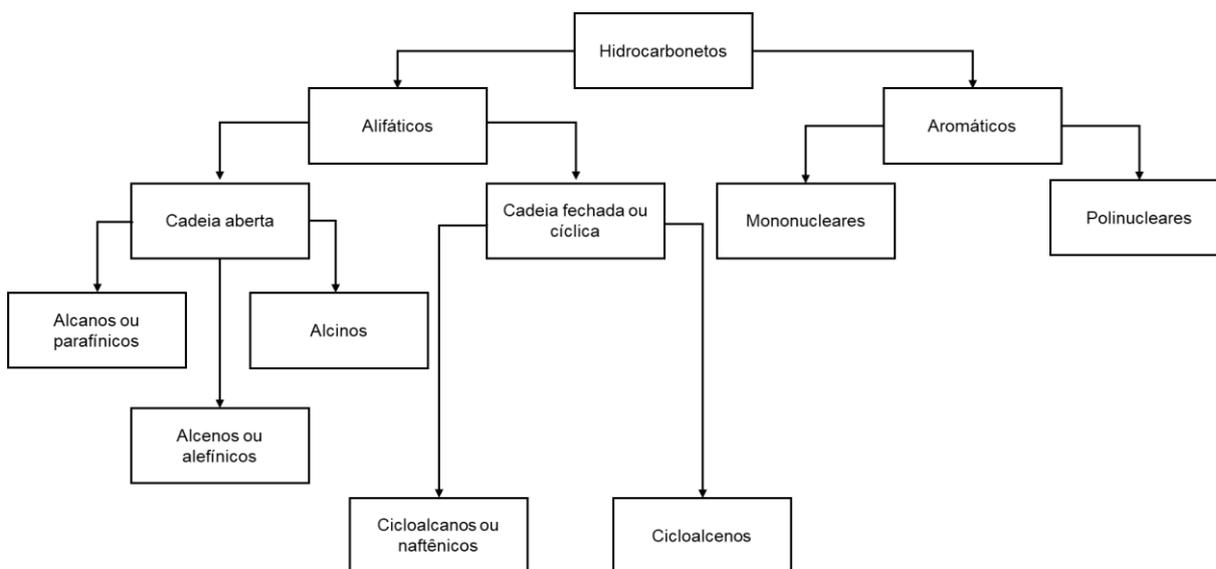
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Petróleo

Segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) o petróleo é definido como “uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, contendo ainda compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos”. Devido a composição química bastante heterogênea pode ser utilizado como matéria prima para produzir derivados como combustíveis, lubrificantes e produtos petroquímicos (Brasil *et al.*, 2000)

Uma caracterização mais aprofundada mostra que os hidrocarbonetos são compostos químicos hidrófobos, com solubilidade reduzida na água e tendência de formar associações com partículas sólidas. A Figura 1 mostra os detalhes da classificação e as suas subfamílias.

Figura 1 – Classificação dos hidrocarbonetos



Fonte: Brasil *et al.*, (2000).

2.1.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Uma das subfamílias de hidrocarbonetos são os polinucleares aromáticos, também conhecidos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Os HPAs são compostos químicos formados por dois ou mais anéis aromáticos fundidos podendo apresentar um arranjo linear ou angular, esses são obtidos a partir da combustão incompleta e da pirólise da matéria orgânica.

Normalmente são constituídos apenas de carbono e hidrogênio, contudo moléculas de oxigênio, nitrogênio, enxofre podem substituir o anel benzendo formando compostos aromáticos heterocíclicos.

A divisão dos HPAs se dá em duas classes principais: HMW (alto peso molecular ou, do inglês, high molecular weight) e LMW (baixo peso molecular ou, do inglês, low molecular weight). Os HPAs-HMW são aqueles que apresentam de 4 a 7 anéis aromáticos e sua toxicidade é significativamente maior quando comparada à dos HPAs-LMW como o naftaleno, fluoreno, fenantreno e o antraceno, (formados por 2 ou 3 anéis de benzeno) (Netto *et al.*, 2000).

Devido à natureza hidrofóbica, os HPAs possuem uma elevada afinidade pela fase orgânica do solo e pela superfície de minerais específicos (74 a 76). A contaminação da subsuperfície está intimamente relacionada com a captura desses contaminantes por plantas que crescem nessas regiões (Fismes *et al.*, 2002), podendo ser introduzido por meio da cadeia alimentar nas populações animal e humana (Alagic *et al.*, 2015). Além do contato indireto, a exposição direta pode acontecer por meio oral ou dérmico e inalação, variando de acordo com a situação do local contaminado.

Os HPAs estão classificados na 9ª posição da lista da ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*), além disso, estudos reportam que a exposição a essas substâncias estão associadas a várias formas de câncer (Patowary, Patowary, Kalita, & Deka, 2018)

Aproximadamente 130 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foram reconhecidos pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), sendo alguns desses considerados poluentes de maior preocupação devido a sua significativa toxicidade, caráter mutagênicos e carcinogênico após ativação metabólicas e efeitos negativos na habilidade reprodutiva (Ranc *et al.*, 2016). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) classifica alguns HPAs como agentes prioritários devido a seu caráter carcinogênico e ocorrência no ambiente. A *International Agency for Research on Cancer* (IARC) classifica-os segundo a sua carcinogenicidade, enquanto a norma NBR 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) documenta substâncias e espécies químicas que apresentam periculosidade à saúde e ao meio ambiente,

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

sendo encontrados na lista hidrocarbonetos polinucleares aromáticos. Na Tabela 1 são evidenciados 16 HPAs prioritários segundo a US EPA, o número de anéis aromáticos e sua classificação conforme os parâmetros adotados pela IARC e ABNT.

Tabela 1– Número de anéis aromáticos e classificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos quanto ocorrência segundo US EPA, carcinogenicidade segundo IARC e periculosidade segundo ABNT

HPAs	Nº de anéis	US EPA	IARC	ABNT
Benzo(g,h,i)perileno	6	P	3	NM
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	6	P	2B	CP
Benzo(a)pireno	5	P	1	CP
Benzo(b)fluoranteno	5	P	2B	CP
Benzo(k)fluoranteno	5	P	2B	NM
Dibenzo(a,h)antraceno	5	P	2A	CP
Benzo(a)antraceno	4	P	2B	CP
Criseno	4	P	2B	CP
Fluoranteno	4	P	3	CP
Pireno	4	P	3	NM
Acenafteno	3	P	3	NM
Acenaftileno	3	P	NC	NM
Antraceno	3	P	3	NM
Fenantreno	3	P	3	NM
Fluoreno	3	P	3	NM
Naftaleno	2	P	2B	CP

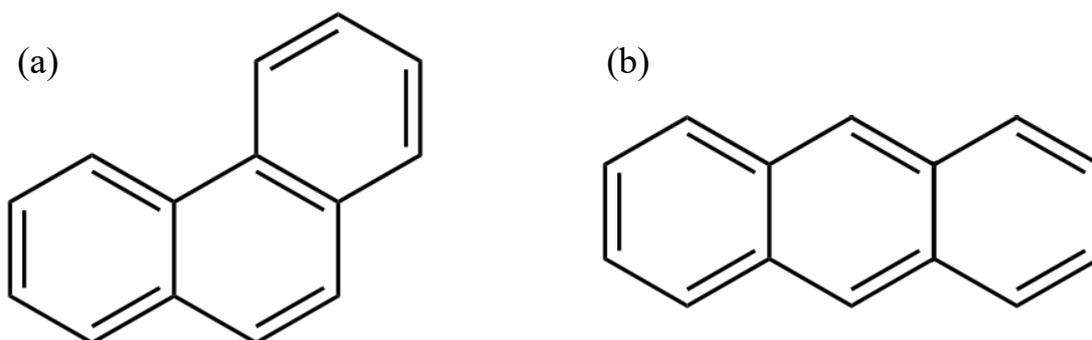
US EPA: Environmental Protection Agency; IARC: International Agency for Research on Cancer; ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 10.004). P = Prioritário (US EPA); 1 = carcinogênico para humanos; 2A = Provável carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e suficiente em animais (IARC); 2B = Possível carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e insuficiente em animais (IARC); 3 = Não é classificado como carcinogênico para humanos (IARC); CP = Confere periculosidade (ABNT); NM = Não mencionado no anexo C (ABNT).

Fonte: Adaptado de Souza (2016)

2.1.1.1 Fenantreno

O fenantreno ($C_{14}H_{10}$) é um HPA formado por três anéis aromáticos fundidos (figura 2a), possui um peso molecular de $178,23 \text{ g mol}^{-1}$ e solubilidade em água de $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ (Netto *et al.*, 2000). Em comparação com o seu isômero antraceno (figura 2b), o fenantreno apresenta um dos anéis não linearmente arranjado em relação aos demais, conforme mostra a figura 2a.

Figura 2– Fórmula estrutural do (a) fenantreno e (b) antraceno



Fonte:

A temperatura ambiente, o fenantreno se comporta como um sólido de cor branca, é considerado insolúvel em água, mas solúvel em solventes orgânicos (álcool etílico, hexano, tolueno, ácido acético, benzeno).

Esse composto pode ser encontrado tanto em áreas de contaminação por vazamento de hidrocarbonetos do petróleo assim como em áreas onde houve manipulação, uso, ou derramamento de creosoto de alcatrão. O creosoto é uma mistura complexa de mais de 200 compostos, era utilizado para preservar e impermeabilizar a madeira das linhas férreas e postes de linhas de energia. Em um único local de contaminação por essa mistura, mais de 30 diferentes tipos de HPAs podem ser encontrados. Apesar da composição variada, 85% em massa consiste em hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, entre eles o fenantreno (BEZZA; CHIRWA, 2016).

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 fenantreno se encontram na Tabela 2.

Tabela 2– Valores orientadores para solos e águas subterrâneas

Substância	Prevenção	Solo (mg.Kg ⁻¹ de peso seco)			Água subterrânea (µg.L ⁻¹)
		Intervenção			Intervenção
		Agrícola	Residencial	Industrial	
Fenantreno	3,3	15	40	95	140

Fonte: Resolução CONAMA 420/2009.

2.2 Solo

Segundo 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”. Durante o processo de formação, a decomposição das rochas provocada por agentes físicos está relacionada à atuação de agentes de transporte, como o vento e água, ou ainda variações de temperatura. Já a decomposição química está associada à mecanismos de hidratação, oxidação, carbonatação e lixiviação (Mendes, 2018).

Devido à grande variedade da composição química e mineralógica, assim como de microrganismos, os solos são considerados ecossistemas complexos, o que dificulta estudos na área. Contudo, pesquisas em solos se fazem necessárias afim de se evitar ou até mesmo remediar esses alvos de contaminação, pois solos poluídos podem prejudicar ou até impossibilitar o desenvolvimento de vegetais e microrganismos na região, além de colocar em risco a saúde humana, e, dependendo dos compostos e do grau de contaminação o solo pode se tornar inutilizável (Nascimento, 2011; Kostarelos et al., 2015).

2.2.1 Contaminação

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2001, capítulo 1000, p.3) define “áreas contaminadas como: “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”.

As atividades de exploração, transporte e estocagem de petróleo e seus derivados levam à liberação de uma enorme quantidade de resíduos de hidrocarbonetos no meio ambiente, o que causa grande impacto negativo (Peng *et al.*, 2008). Os principais locais de contaminação por hidrocarbonetos ocorrem principalmente em tanques de estocagem com vazamento em postos de combustíveis, sendo essa situação agravada nos grandes centros urbanos devido à grande concentração de postos distribuidores. Esses vazamentos de combustíveis podem formar bolsões contaminando aquíferos e solo.

O comportamento do poluente irá depender dos fatores do solo, como por exemplo: área específica, porosidade, permeabilidade, pH, umidade e temperatura, assim como das próprias características do contaminante.

A densidade dos poluentes orgânicos líquidos é um fator importante no transporte através do solo. Compostos menos densos que a água (LNAPLs, do inglês *Light Non-Aqueous Phase Liquids*) tendem a permanecer no solo, enquanto os mais densos (DNAPLs do inglês *Dense Non-Aqueous Phase Liquids*), como o fenantreno, tendem a se concentrar no leito do lençol freático. A solubilidade do componente em água e sua hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade também são características que interferem no transporte (Bragato, 2006; Fetter; Boving; Kremer, 2017).

Em pesquisa realizada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos no ano de 2009, foram identificados no país mais de 488.000 vazamentos em tanques de armazenamento subterrâneo de hidrocarbonetos de petróleo. Consta na Lista Nacional Prioritária da US EPA um total de 1408 áreas contaminadas, sendo encontrado hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em pelo menos 600 das áreas catalogadas. Em 2012, a Agência Ambiental Europeia (EEA) registrou um total de 1,5 milhões de regiões contaminadas na Europa, das quais 200.000 são contaminadas por HPAs (Biache, Lorgeoux, Andriatsihoarana, Colombano, & Faure, 2015).

A CETESB, em 2017, atualizou o registro do Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas em São Paulo, no qual são listadas 5942 regiões, dessas, 72% são relativos a atividades de postos de combustíveis e em 2494 locais (42%) são encontrados HPAs (CETESB, 2017).

Anjos (2012) detectou em sua pesquisa a presença de HPAs em uma possível fonte de contaminação próxima a um posto de combustível em Natal/RN, sendo essa descoberta uma informação preocupante uma vez que 70% do abastecimento da cidade é proveniente de águas subterrâneas.

2.2.2 Tratamento

A complexa estrutura molecular dos HPAs torna esses compostos resistentes a biodegradação, e, devido a essa característica, estes são considerados poluentes orgânicos persistentes (KUPPUSAMY, 2016). Várias tecnologias têm sido estudadas para remediar áreas contaminadas com HPAs, tais como extração por solventes, técnicas térmicas, remediação biológica e eletroquímica, fitorremediação, degradação fotocatalítica e oxidação química (Gan; Lau; Ng, 2009). Segundo Ranc *et al.* (2016), métodos de tratamentos químicos são mais baratos e rápidos quando comparado com métodos biológicos.

O Processo Oxidativo Avançado (POA) tem se mostrado uma técnica promissora e eficiente para remover poluentes orgânicos em áreas contaminadas.

2.2.2.1 Processo Oxidativo Avançado

Os Processos Oxidativos Avançados são baseados na geração de radicais livres, sendo o mais utilizado o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$). A principal finalidade é promover a degradação oxidativa de vários compostos através de reações químicas, gerando compostos inertes em um curto intervalo de tempo.

A Oxidação Química *In Situ* (ISCO, do inglês *in situ chemical oxidation*) é uma das formas de aplicação do POA, que surgiu como uma tecnologia efetiva de remediação. O processo consiste em criar condições oxidativas *in situ* capazes de promover a degradação dos contaminantes, tratando a área sem a necessidade de remoção (Ranc, *et.al.*, 2016). Seu destaque perante as outras técnicas de tratamento deve-se a:

(1) capacidade de consegue degradar diferentes compostos e não somente transferi-los de uma fase para outra;

(2) em um tempo de intervalo remediação de tempo relativamente curto, reduz, eficientemente, a massa do contaminante;

(3) geração de gerando resíduos inertes;

(4) devido ao fato do tratamento acontecer na própria região da contaminação o investimento em infraestrutura para o tratamento é menor;

(5) economia na manutenção e materiais;

(6) monitoramentos menos rigorosos durante o processo.

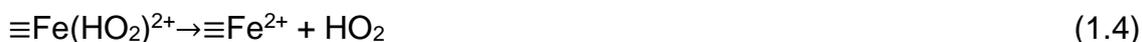
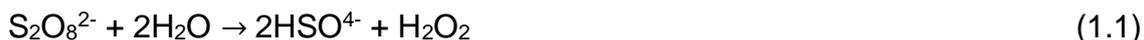
Contudo, em casos que se faça necessário o uso excessivo de oxidantes para tratar grandes áreas contaminadas, a ISCO pode apresentar limitações devido ao custo-benefício do tratamento (Mendes, 2018).

Os oxidantes mais estudados na ISCO são: permanganato (MnO_4^-), persulfato ($S_2O_8^{2-}$), reagentes do processo Fenton (peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+})) e ozônio (O_3). O persulfato tem chamado atenção para à aplicação *in situ* pois segundo Usman *et al.* (2012), esse é um oxidante com o tempo de meia-vida mais longo, podendo permanecer estável no meio reacional por semanas até meses, além de não sofrer significativas influencias de alterações de pH, dessa forma, é capaz de percorrer distancias maiores em subsuperfície (Liao *et al.*, 2014).

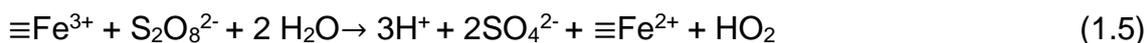
O persulfato de sódio em solução aquosa sofre dissociação gerando o ânion persulfato ($S_2O_8^{2-}$), cujo o potencial redox é $E_0 = 2,01$ V. Apesar da capacidade oxidativa, a cinética de reação para degradação de compostos orgânicos recalcitrantes é lenta, dessa forma, é necessária uma ativação para formar os radicais livres sulfato ($SO_4^{2- \cdot}$) aumentando o potencial redox para $E_0 = 2,6$ V. Metais de transição podem ser utilizados para a ativação, sendo o ferro preferível devido a sua abundancia e menor toxicidade quando comparado com outros metais como Cu(I) e Ag(I) (Silva *et al.*, 2015). O íon de Fe^{2+} é corriqueiramente utilizado para a ativação do persulfato, contudo, se faz necessário um pH ácido para que a reação aconteça, tornando o método convencional de ativação desvantajoso para a ISCO. Misturas de óxidos de Fe^{2+} e Fe^{3+} suportados em materiais porosos têm se mostrado uma alternativa viável para ativação em reações de oxidação química de hidrocarbonetos de petróleo

e outros poluentes persistentes, e em catalise heterogênea o ferro é estabilizado na estrutura porosa do suporte e durante a reação de ativação não é necessária uma acidificação do meio (Silva-Rackov *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2015).

Silva-Rackov *et al.* (2017) propõe o seguinte mecanismo para a ativação do ânion persulfato na presença de um catalisador que tem como fase ativa os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} suportados em diatomita.



É possível obter a reação geral (Equação 1.5) a partir das Equações de (1.1) a (1.4).



A geração do radical sulfato ($\text{SO}_4^{2- \cdot}$) é descrita pela reação 6 (Equação 1.6)



2.3 Catalisador

Catalisadores são substâncias químicas que aceleram a velocidade da reação por meio da redução da energia de ativação, criando uma rota reacional alternativa. A catálise pode ser homogênea ou heterogênea sendo a segunda mais vantajosa devido a menor contaminação dos produtos, maior facilidade de separação do meio reacional e o catalisador e a possibilidade de regenerar e reutilizar o material.

Os catalisadores sólidos são constituídos de duas fases, o suporte e a fase ativa. A primeira deve ser estável, resistente a substâncias químicas e variações de temperatura e com uma área superficial elevada para dispersar a fase ativa, essa por sua vez, é a responsável por interagir com o oxidante gerando os radicais livres. A fase ativa pode ser obtida por impregnação, precipitação ou deposição (Silva *et al.*, 2015)

2.3.1 Diatomita modificada

A diatomita (Figura 3) é uma rocha siliciosa de origem sedimentária, composta principalmente por restos de esqueletos fossilizados de diatomáceas. As diatomáceas são algas microscópicas formadas por uma célula só com núcleo e cromatóforo, fechada em uma cápsula siliciosa chamada frústula. A composição química do esqueleto fossilizado é principalmente opala com pequenas quantidades de alumina, ferro, terras alcalinas e metais alcalinos (Minera José Cholino e Hijos S.A., 2018).

Figura 3 - Diatomita bruta



Silva-Rackov *et al.*, (2017) avaliou diferentes sínteses de catalisadores (ferro suportado em diatomita) na ativação do persulfato de sódio para o tratamento de solo contaminado com fenantreno em regime de batelada. Quatro catalisadores foram preparados, em que a única variável foi a concentração de hidróxido de sódio (NaOH – 1, 2, 5 e 20 molar) utilizado para precipitar hidróxidos de ferro na diatomita. O catalisador sintetizado utilizando NaOH 1 molar (CAT-1) foi selecionado como o mais promissor, degradando entre 87 e 98% do fenantreno em 168 horas de reação. Diante desse resultado, nessa pesquisa utilizou-se o CAT-1 para avaliar a remoção e degradação do fenantreno em solo em regime contínuo.

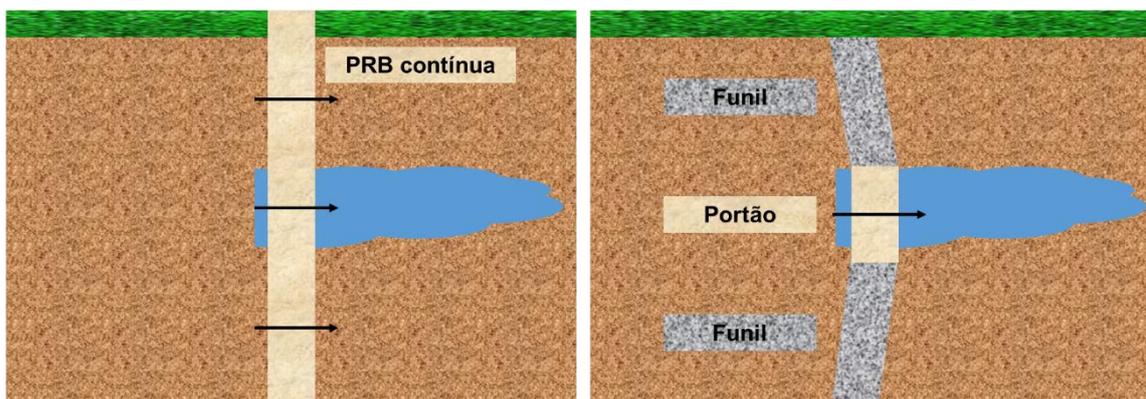
2.4 Barreira reativa permeável

Barreira Reativa Permeável (*PRB*, do inglês *permeable reactive barrier*) pode ser definido como um meio reativo alocado na subsuperfície projetado para interceptar uma pluma contaminada, gerar um fluxo através do meio reativo e transformar o(s) contaminante(s) em formas ambientais aceitáveis segundo as regulamentações (Thiruvengkatachari, Vigneswaran,; Naidu, 2008).

As *PRBs* conseguem degradar ou imobilizar poluentes *in situ* sem que haja a necessidade de levá-los a superfície, dessa forma, não existe a possibilidade de uma contaminação cruzada. Além disso, não são necessárias instalações dispendiosas para armazenagem, tratamento, transporte ou eliminação.

Existem duas configurações convencionais de barreiras reativas, a contínua (Figura 4a) e a funil-portão – do inglês *Funnel-Gate* – (Figura 4b). A primeira consiste em uma única zona reativa enquanto a segunda existe um portão permeável (zona reativa) alocada entre duas paredes impermeáveis direcionando o fluxo formando uma espécie de funil.

Figura 4– Configuração (a) contínua e (b) funil-portão de barreiras reativas permeáveis



Fonte: Autoria própria

De forma geral, o mecanismo de remoção dos poluentes por meio de barreiras pode ser classificado em três categorias: precipitação, sorção e degradação, sendo somente o último mecanismo aquele que consegue alterar o estado químico do contaminante convertendo-o em compostos inofensivos.

A *ISCO* pode ser combinada com as *PRBs* afim de gerar um processo de degradação eficiente de poluentes em subsuperfície. Nesse caso, a barreira tem a função de ativar o oxidante formando os radicais livres, esses radicais são carregados até a fonte da contaminação devido à combinação do bombeamento e o gradiente natural de fluxo subterrâneo. A tabela 3 mostra as vantagens e as limitações de usar o método de Oxidação Química *In Situ* aplicando a tecnologia das Barreiras Reativas Permeáveis.

Tabela 3– Vantagens e limitações de usar o método da ISCO em técnica de PRB

Vantagens	Limitações
<ul style="list-style-type: none"> • Tratamento rápido; • Capacidade de contaminantes serem degradados em compostos inócuos finais como dióxido de carbono, água e cloreto; • Oxidantes podem ser injetados e podem ser aplicados em profundidades maiores em comparação com o método que exige escavação; • Também adequado para compostos orgânicos complexos (compostos recalcitrantes) e fluxos de resíduos mistos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Informações limitadas estão disponíveis no histórico operacional; • A seleção adequada do oxidante deve ser feita dependendo do local características e natureza dos contaminantes; • Problemas como a evolução do gás (também vapores explosivos), subprodutos tóxicos, a re-solubilização de metais e a redução da biomassa; • Certos materiais como matéria orgânica natural (NOM), compostos inorgânicos reduzidos como ferro e manganês podem exercer uma demanda por oxidantes; • Preocupações com saúde e segurança ocupacional; • O controle preciso do pH, temperatura e tempo de contato é importante.

Fonte: Thiruvkatachari^a, Vigneswaran^{a,*}, Naidu^b, 2008

CAPÍTULO 3

Metodologia

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais e reagentes

Os materiais e os reagentes utilizados nessa pesquisa foram:

- Diatomita. Marca: BF-Clay Especialidades Ltda.
- Sulfato de Ferro II Heptahidratado P.A. 99%; fórmula: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; massa molar: 278,01 g.mol⁻¹; marca: Neon Comercial Ltda.; lote: 13006.
- Sulfato de Ferro III P.A. (ICO); fórmula: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; massa molar: 399,88 g.mol⁻¹; marca: Vetec Química Fina Ltda.; lote: 1005184.
- Hidróxido de Sódio 97%; fórmula: NaOH; massa molar: 40 g.mol⁻¹; marca: Neon Comercial Ltda; lote: 9535.
- Fenantreno 98%; fórmula: C₁₄H₁₀; massa molar: 178,23 g.mol⁻¹; marca: Sigma Aldrich; lote: S37908-347.
- Hexano P.A.; fórmula: C₆H₁₄; massa molar: 86,16 g.mol⁻¹; marca: LABSYNTH Produtos para Laboratórios Ltda.; lote: 190116.
- Persulfato de sódio P.A. 99%; fórmula: Na₂S₂O₈; massa molar: 238,11 g.mol⁻¹; marca: LABSYNTH Produtos para Laboratórios Ltda; lote: 192807.
- Acetonitrila P.A. 99.5%; fórmula: CH₃CN; massa molar: 41,05 g.mol⁻¹; marca: EMD Millipore Corporation; lote: K43561103.
- Filtro de seringa CHROMAFIL Xtra PA-45/25. Marca: Macherey-Nagel.
- Tubos de PVC de 3/4 de diâmetro
- Conexões de PVC rosqueada 3/4 de diâmetro interno
- Tubo de borossilicato de 2,2 cm de diâmetro interno
- Mangueiras de silicone de 0,22 cm de diâmetro interno
- Conexões T de engate rápido
- Conexões joelho de engate rápido
- Válvulas agulha

3.2 Coleta do material

O solo utilizado nesse estudo foi um solo arenoso coletado em Natal/RN, próximo ao Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG), a 30 cm de profundidade com trado manual, quarteadas e passadas por peneira de 2 mm (mesh 10) para remoção de pedras e raízes.

3.3 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 com base nos métodos descritos no Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (1997).

Análises de fluorescência de raios X por energia dispersa (FRX) e de carbonos orgânicos totais (TOC) também foram realizadas a fim de determinar o ferro total e o teor de carbono presente no solo, respectivamente.

3.3.1 pH em água

Uma suspensão de solo foi preparada em uma proveta de 100 mL foi adicionado um volume de 10 mL de solo e 25 mL de água destilada. A suspensão foi homogeneizada com um bastão de vidro e deixado em repouso durante uma hora. Após este tempo, o material foi agitado novamente e a leitura do pH foi realizada mergulhando os eletrodos na suspensão.

3.3.2 Umidade (base seca)

A partir da perda de massa da amostra do solo quando submetida a temperaturas elevadas, é possível se avaliar a umidade do material. Em um béquer de vidro com massa conhecida foi adicionado 5 g de solo, em seguida a amostra foi colocada na estufa durante 24 horas a uma temperatura entre 105 e 110 °C, por fim, o béquer com a amostra de solo seco foi pesado. A umidade em porcentagem foi determinada a partir da Equação (3.1).

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

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

3.3.3 Densidade da partícula

Uma massa de 20 g de solo amostra foi adicionada a um béquer de peso conhecido, levada à estufa por 6 horas, dessecada e pesada com a finalidade de obter a massa da amostra seca a 105°C. Após a secagem, o solo foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL, nesse foi adicionado álcool etílico até completar o volume, durante esse processo o balão foi agitado afim de eliminar bolhas de ar que são formadas. O volume utilizado para preencher o balão foi anotado. A partir das informações obtidas, utilizando a Equação (3.2) foi possível determinar a densidade da partícula.

$$d_p = \frac{m_s}{50 - V_a} \quad (3.2)$$

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

3.3.4 Densidade aparente

Utilizou-se o método da proveta para a determinação da densidade aparente. Pesou-se uma proveta de 100 mL. Na proveta foi adicionado, de uma única vez, aproximadamente 35 mL de solo seco, o qual foi compactado através de repetidas batidas da proveta em superfície não rígida, repetindo a adição de amostra até que o nível do solo atingisse o volume de 35 mL. Após o aferimento, a proveta com a amostra foi pesada. O cálculo da densidade aparente foi feito através da Equação (3.3).

$$d_a = \frac{m_p - m_v}{100} \quad (3.3)$$

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

3.3.5 Porosidade

A porosidade é determinada a partir dos valores de densidade da partícula e a densidade aparente utilizando a Equação (3.4).

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

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

3.3.6 Carbonos orgânicos totais (TOC)

A análise de carbono orgânico total (TOC, do inglês *total organic carbons*) é realizada com a finalidade de determinar o teor de matéria orgânica presente em uma amostra, para isso são determinados o carbono total (TC, do inglês *total carbon*) e o carbono inorgânico (IC, do inglês *inorganic carbon*), a partir dessas informações é possível determinar o TOC. Foi utilizado um equipamento TOC com amostrador sólido, sendo necessário o uso de barquinhas de cerâmica para conter as amostras de solo analisadas.

Durante a análise do TC, 1 g da amostra de solo foi submetida a 900 °C, fazendo com que o carbono existente fosse totalmente convertido em CO₂ por meio da queima, e este foi contabilizado. De forma semelhante, para a análise do IC, 0,5 g de solo seco combinado com ácido fosfórico (H₃PO₄) foi submetido a queima a uma temperatura de 200 °C e novamente o CO₂ foi contabilizado. O TOC foi calculado segundo a Equação (3.5)

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

O equipamento utilizado foi o TOC-VCPH da marca Shimadzu (Columbia, MD, USA).

3.3.7 Espectrômetro de fluorescência de raios (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios-X foi utilizada afim de determinar a composição elementar do solo utilizado no estudo. A análise quantitativa foi feita para os maiores elementos, em forma de seus óxidos, com interesse principal na identificação de ferro na amostra, sendo essa uma substância que pode interferir de forma positiva na eficiência do processo de oxidação. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Philips modelo PW 2400 XRF. Os raios-x foram gerados utilizando um tubo de raios-X de ânodo Rh.

3.3.8 Análise granulométrica por peneiramento

O método de peneiramento foi utilizado para realizar a análise granulométrica. Esse método se aplica a amostras que contenham partículas com tamanhos variáveis, sendo vantajoso devido a ampla utilização e a praticidade do procedimento (SUGUIO, 1973).

Inicialmente, pesou-se 60 g de solo seco. 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) durante 20 minutos com o auxílio de um agitador de peneiras. O material retido em cada peneira foi pesado e os resultados obtidos foram analisados para gerar a classificação granulométrica da amostra.

3.4 Contaminação artificial

A contaminação dos solos foi realizada em laboratório utilizando como solvente o hexano. Devido as dificuldades de se trabalhar com uma mistura de hidrocarbonetos, foi utilizado somente o fenantreno como contaminante no estudo.

Tendo em vista que a concentração máxima permitida pela CETESB para o fenantreno em áreas industriais é de 90 mg.kg⁻¹, os solos foram contaminados com concentração de 200 mg de fenantreno (98% da Sigma Aldrich) por quilograma de solo.

Inicialmente o contaminante foi pesado de acordo com a massa de solo desejada a ser contaminada, em seguida dissolvido em hexano, por fim, essa solução foi adicionado ao solo e este foi homogeneizado em um misturador automático rotativo para garantir uma contaminação uniforme de todo o solo. Em seguida o material foi mantido em repouso na capela durante 48 horas para que todo o hexano volatilizasse.

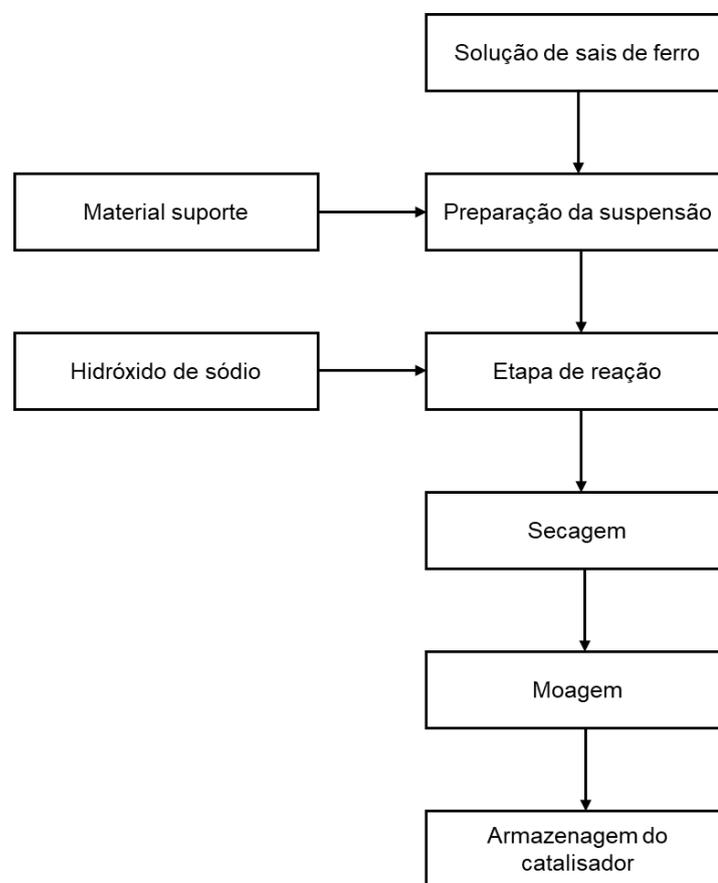
3.5 Síntese do material catalítico

Silva-Rackov *et. al.* (2017) preparou e testou em sistema de batelada um conjunto de catalisadores suportados por diatomita quanto a remediação de solo contaminado com fenantreno na presença de persulfato de sódio. Os resultados obtidos mostraram que o catalisador utilizando em sua preparação hidróxido de sódio a uma concentração de 1 molar foi o mais eficiente. Diante desse resultado, optou-se por se trabalhar com esse material nessa pesquisa, e o seu processo de síntese seguiu as etapas apresentadas na figura 5.

- Preparação de 112 mL da solução de ferro a partir de sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) com uma concentração de 366g.L⁻¹ e sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) com uma concentração de 186g.L⁻¹);

- Preparação da suspensão a partir da adição de 100 gramas do material de suporte (diatomita) a solução de ferro homogeneizada em reator de mistura intensa;
- Adição de 220 mL de hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹ em quatro etapas durante 1 hora sob agitação constante (etapa de reação);
- Secagem durante 24h a 60°C em estufa;
- Moagem com almorafiz e pistilo;
- Armazenagem do catalisador em *vials* de vidro.

Figura 5– Fluxograma de síntese do CAT-1

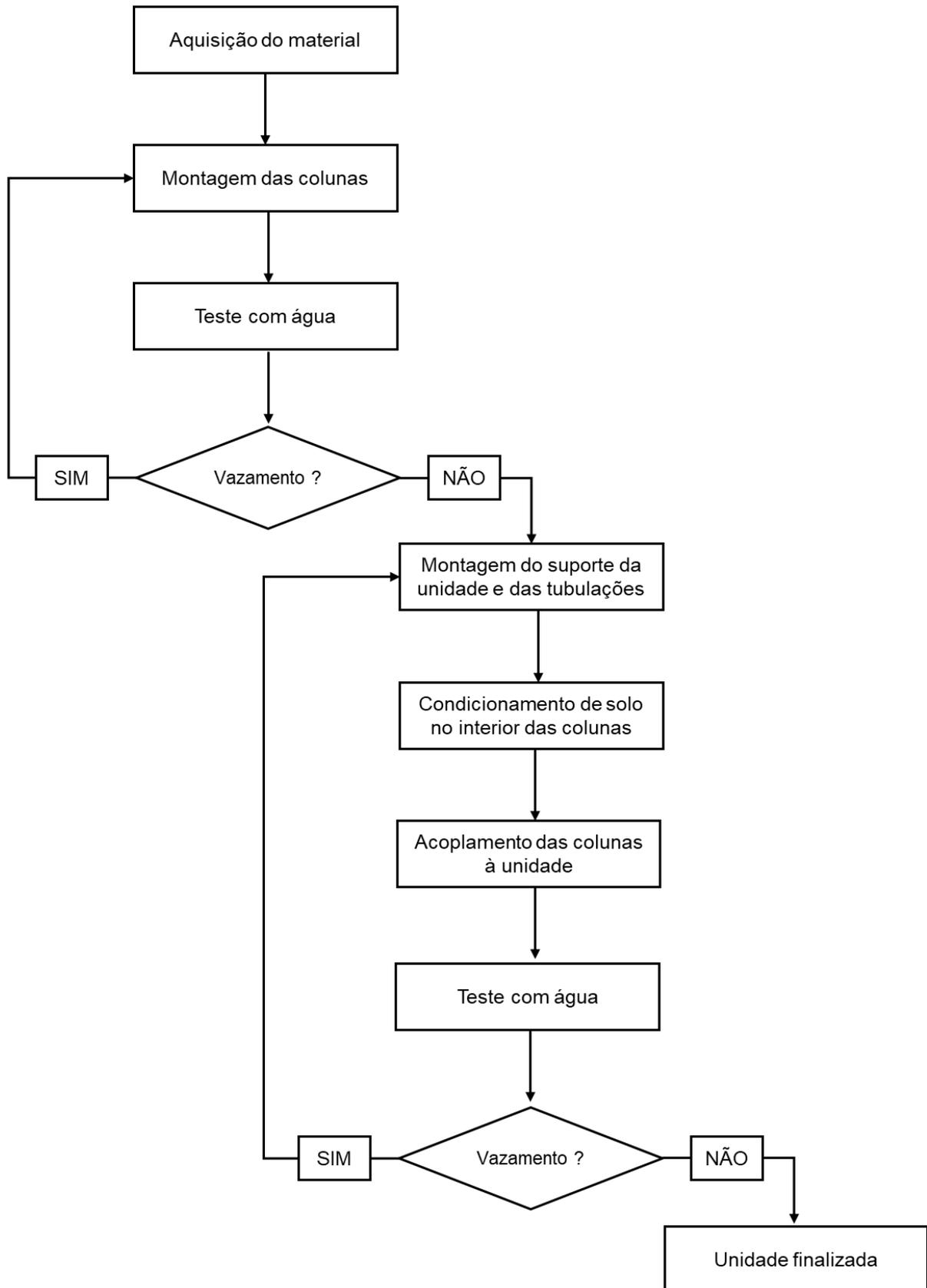


Fonte: Autoria própria

3.6 Montagem do sistema

Os ensaios em coluna apresentam um caráter mais representativo para condições *in situ* quando comparados a ensaios em batelada. Dessa maneira, foi construído uma unidade conforme mostrado na figura 6 objetivando avaliar a remoção e a degradação do fenantreno em solo por ISCO.

Figura 6– Fluxograma da montagem do sistema

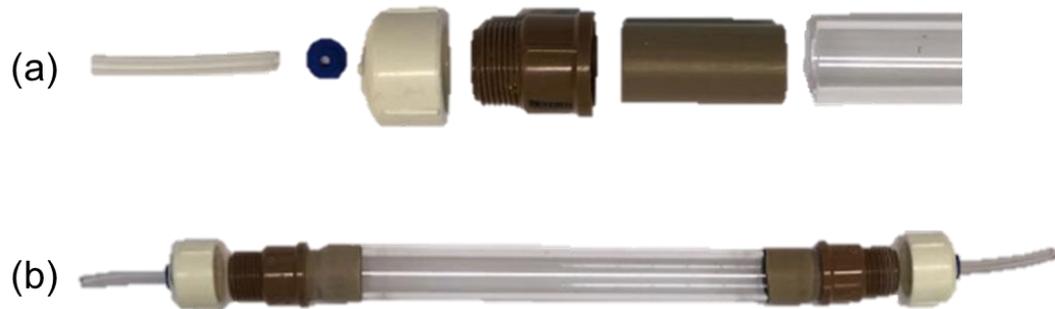


Fonte: Autoria própria

A extremidade de um tubo de PVC com 5,0 cm de comprimento e 2,0 cm de diâmetro interno foi acoplado a uma conexão rosqueável, enquanto a outra extremidade do tubo foi aquecida, tornando-a moldável para o encaixe no tubo de borossilicato de 25 cm de comprimento e 2,2 cm de diâmetro interno. Esse procedimento foi realizado nos dois lados do tubo de borossilicato, formando uma coluna de 35,0 cm de altura. As conexões de PVC para a entrada e saída das colunas foram acopladas a tubos de silicone de diâmetro externo de 0,55 cm e diâmetro interno de 0,22 cm.

Na figura 7 é possível observar cada uma das partes da coluna antes e após a montagem.

Figura 7– (a) Partes que compõem a coluna e (b) coluna montada



Fonte: Autoria própria

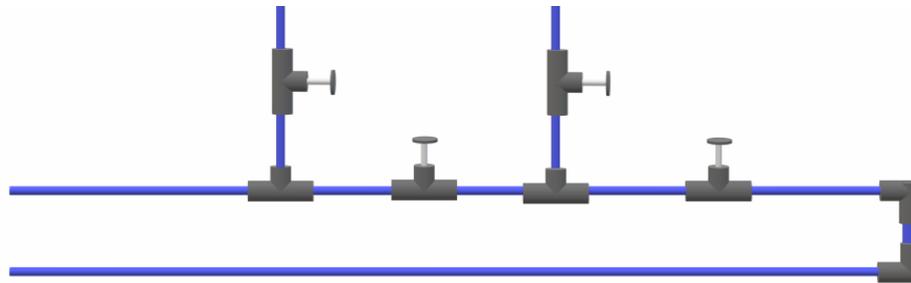
Após a montagem das colunas, foi realizado o primeiro teste de vazamento com água. Uma das extremidades da coluna foi fechada com a tampa rosqueável, e o tubo que permite o fluxo foi vedado, em seguida foi acondicionado água no interior da coluna preenchendo toda a sua capacidade. Essa foi posicionada na vertical e observada durante 10 minutos se existia algum vazamento. Posteriormente, a operação foi realizada na outra extremidade e caso não houvesse vazamentos a coluna era dita finalizada.

Com as duas colunas idênticas concluídas, foi montado um suporte de madeira de 42 x 64 cm para que todo o sistema ficasse imóvel, garantindo que as colunas sempre operem na mesma configuração. As tubulações da unidade foram montadas para que apenas um ou as duas colunas funcionem simultaneamente, ademais, quatro válvulas foram posicionadas (Figura 8) de modo a manipular as vazões de injeção na coluna conforme desejado e foi adotado uma adaptação caso a vazão mínima que

Capítulo 3 – Metodologia

entra no sistema seja superior ao desejado, no qual o excedente retorna para reservatório (local onde fica armazenado a solução a ser injetada na unidade).

Figura 8– Esquema computacional das tubulações, conexões e válvulas da unidade



Fonte: Autoria própria

As colunas foram preenchidas com o solo livre de contaminação, e posteriormente foram presas junto a tubulação no suporte de madeira. Utilizando uma bomba peristáltica (vazão máxima de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) foi realizado o segundo teste de vazamento, no qual água foi injetada no sistema durante 10 minutos de forma ascendente e foi observado se existia algum vazamento, caso existisse, a montagem foi reavaliada com o intuito de sanar o problema, caso contrário a unidade estaria finalizada.

O sistema completo é constituído da unidade montada, uma bomba peristáltica e dois recipientes de dois litros cada, um que funciona como o reservatório da solução a ser injetada nas colunas e o segundo que funciona como descarte do material após a passagem pela unidade (Figura 9).

Figura 9 – Sistema completo



Fonte: Autoria própria

3.7 Ensaios em coluna

Silva-Rackov et al. (2017) realizou um planejamento experimental em batelada no qual as variáveis foram concentração de persulfato e massa do CAT-1, obtendo uma degradação ótima do fenantreno de 98% utilizando 1 g de catalisador para 10 g de solo contaminado com fenantreno e uma concentração de persulfato de sódio de 45 g.L⁻¹. Diante disso, foi decidido se trabalhar com a mesma proporção de catalisador e solo (1:10). Para avaliar a influência da vazão de injeção na coluna e da concentração do persulfato de sódio em regime contínuo, foi realizado um planejamento experimental 2² com três pontos centrais. As variáveis independentes adotadas foram vazão de injeção e concentração de persulfato e, a variável resposta, a remoção do fenantreno na base do solo contaminado, no meio e no topo, além da remoção média da coluna, utilizando essas duas variáveis e obtendo com respostas a remoção do fenantreno na base do solo contaminado, no meio e no topo, além dessas foi gerado dados da remoção média da coluna.

A literatura mostra que as vazões utilizadas em ensaios em coluna são baixas de modo a evitar que ocorra o desempacotamento e, conseqüentemente, a expansão do leito. Observa-se também que o fluxo comumente utilizado é ascendente, evitando a formação de caminhos preferenciais na coluna. (Mahmoodlu *et al.*, 2015; O'Connor *et al.*, 2018; Thiruvengkatachari *et al.*, 2008; Liang *et al.*, 2011).

Na Tabela 4 são mostrados os limites adotados no planejamento.

Tabela 4– Valores normalizados e absolutos dos limites adotados para o planejamento experimental 2² com 3 pontos centrais

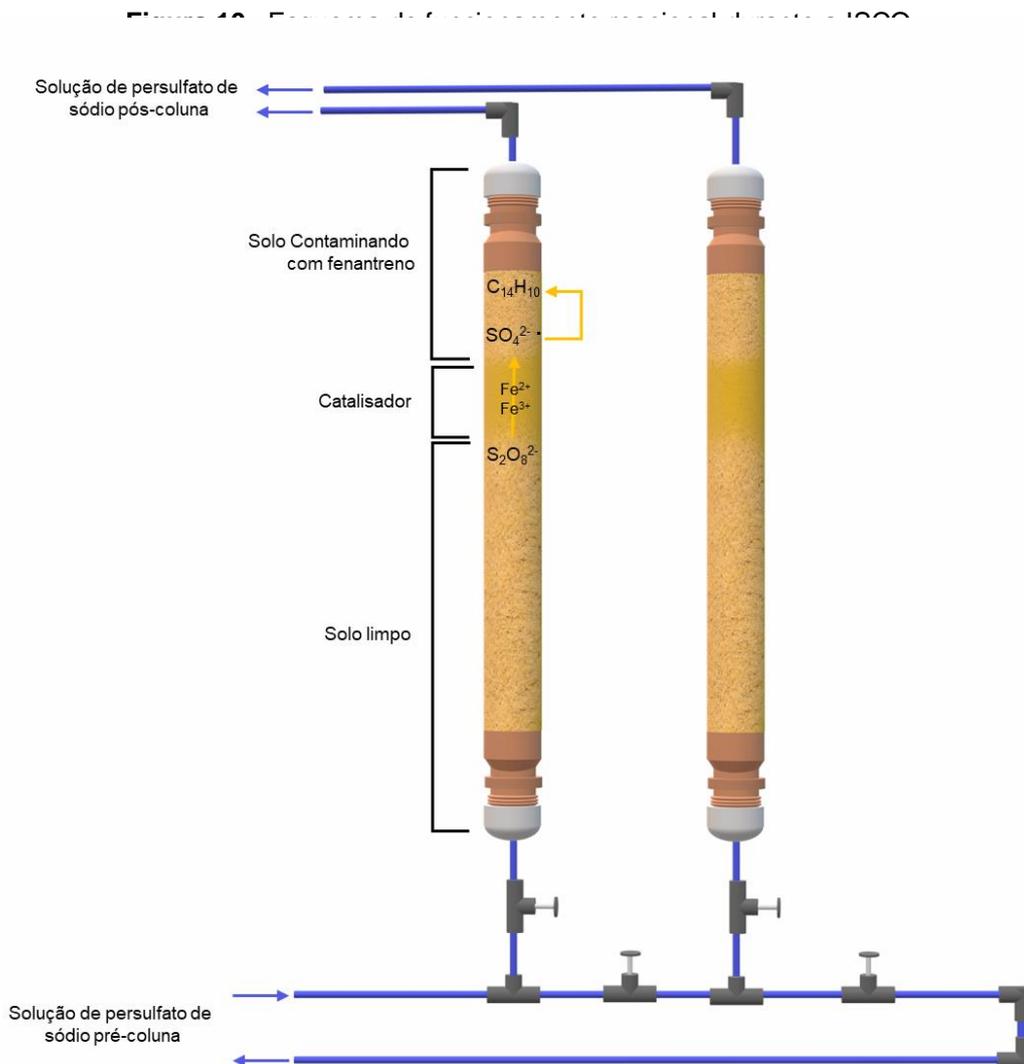
Ensaio	Valores normalizado		Valores absolutos	
	Vazão de injeção (mL.min ⁻¹)	Concentração do PS (g.L ⁻¹)	Vazão de injeção (mL.min ⁻¹)	Concentração do PS (g.L ⁻¹)
1	+1	+1	7,5	45
2	+1	-1	7,5	15
3	-1	+1	3,5	45
4	-1	-1	3,5	15
5	0	0	5,5	30
6	0	0	5,5	30
7	0	0	5,5	30

Fonte: Autoria própria

Capítulo 3 – Metodologia

A configuração adotada na coluna foi de 50 g de solo contaminado no topo, seguido por 5 g de catalisador formando uma PRB contínua, o restante do volume da coluna foi preenchido com solo livre de contaminação afim de garantir uma estabilidade fluidodinâmica da solução injetada até atingir a barreira reativa. Na base e no topo da coluna foram colocados papéis filtros de 0,44 μm de diâmetro de poro evitando que o material fosse perdido da coluna. A figura 10 mostra um esquema do funcionamento da unidade, no qual a solução ascendente é injetada na coluna, passa pela região do solo limpo e logo em seguida entra em contato com o catalisador, no qual a fase ativa (Fe^{2+} e Fe^{3+}) convertem os ânions persulfato em radicais sulfato, esses radicais são carregados e atacam o fenantreno enquanto passam pela região de solo contaminado. A duração de cada uma das reações foi de quatro horas.

Fonte: Autoria própria



3.7.1 Vazão e parâmetros relacionados

Para garantir que as vazões do planejamento fossem seguidas fielmente, antes da etapa de reação, foram realizadas exaustivas medidas utilizando o método da proveta e cronômetro, no qual o tubo inferior da coluna foi retirado, a bomba foi acionada e o volume captado em uma proveta de 25 mL, o tempo necessário para preencher o volume foi anotado e, por fim, a vazão foi determinada utilizando a equação (3.6)

$$Q = \frac{25}{t} \left(\frac{ml}{min} \right) \quad (3.6)$$

Onde Q é a vazão e t é a tempo.

Após a certeza de a vazão estar coerente, as reações foram iniciadas. A cada hora de reação, a vazão foi novamente medida para garantir a estabilidade da variável.

Conforme descrito por Cremasco (2012), a velocidade superficial (q) com que um fluido alimenta uma coluna pode ser obtida a partir da relação de vazão e área circular da seção transversal (A). Portanto, as velocidades superficiais do fluido para as vazões de 3,5; 5,5 e 7,5 mL.min⁻¹ utilizadas no planejamento foram calculadas a partir da equação (3.7)

$$q = \frac{Q}{A} \left(\frac{cm}{min} \right) \quad (3.7)$$

Contudo, a velocidade real com que o fluido percorre o leito na presença da fase particulada, conhecida como velocidade intersticial (u), dependerá da porosidade do preenchimento da coluna (ϵ). A velocidade intersticial foi determinada a partir da equação (3.8)

$$u = \frac{q}{\epsilon} \left(\frac{cm}{min} \right) \quad (3.8)$$

O tempo de residência da fluído na coluna também foi determinado pela equação (3.9).

$$t_r = \frac{V}{q} (min) \quad (3.9)$$

3.8 Remoção e Degradação em diferentes configurações

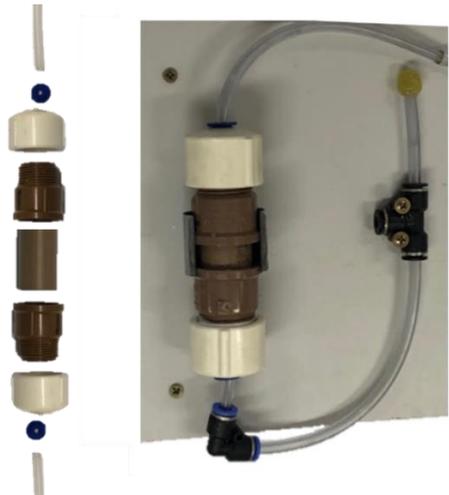
Tendo em vista que no processo de remoção existe a combinação da degradação proveniente da ISCO e, apesar da baixa solubilidade do fenantreno, a lixiviação e o arraste desse contaminante para a fase aquosa, foi realizado um ensaio controle na coluna com a mesma configuração do planejamento. Somente foi injetando água com a vazão ótima obtida para quantificar o quanto do contaminante é arrastado na base, meio e topo do solo contaminado.

Em posse desse resultado, foram realizados três novos ensaios com uma duração de duas horas de reação. O objetivo desses experimentos foi comparar outras duas configurações com a de uma PRB continua para o tratamento do solo contaminando.

A primeira configuração é utilizada para contaminações menos profundas na qual com retroescavadeiras o catalisador é misturado ao solo contaminado formando um único meio, e nesse é injetado o oxidante fazendo com que ao mesmo tempo que ocorre a ativação do persulfato ocorra a degradação.

A segunda configuração consiste em retirar o catalisador do solo e deixá-lo externo, fazendo com que a solução oxidante passe por esse cartucho preenchido com o material catalítico acima do solo, e logo em seguida seja injetada no meio contaminado.

Para a realização desse ensaio, foi necessário a criação de um cartucho para o alocar o catalisador, esse foi construído utilizando um tubo de PVC de 10 cm de comprimento e 2,0 cm de diâmetro, nas extremidades foram colocados tubos conexões rosqueáveis e as tampas utilizadas passaram pelo mesmo procedimento que as das colunas. O cartucho foi preso a uma base de madeira e essa unidade se tornou um anexo do sistema (Figura 11). Assim como nas colunas o fluxo do oxidante no cartucho de catalisador foi ascendente.

Figura 11– Cartucho de catalisador

Fonte: Autoria própria

A vazão e a concentração de oxidante utilizada para esses ensaios foram as condições ótimas obtidas do planejamento. A Figura 12 mostra as três configurações usadas nesse ensaio.

Figura 12– Configurações da coluna (a) barreira reativa permeável; (b) Solo contaminado misturado com catalisador; e (c) catalisador externo à coluna

Fonte: Autoria própria

3.9 Preparo da curva de calibração

Uma solução mãe de 200 ppm de fenantreno foi inicialmente preparada e em seguida realizou-se diluições a partir dessa afim de obter as concentrações de 100,

50, 35, 20 e 10 ppm. Essas amostras de concentrações conhecidas foram transferidas para *vials* de 1,5 mL e analisadas cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado com UV-Vísivel (HPLC-UV) da Shimadzu. A partir da correlação entre concentração do contaminante e área fornecida pelo cromatógrafo foi possível obter uma relação matemática.

3.10 Extração e análise

Para quantificar a concentração residual de fenantreno no solo após o tempo de reação, amostras de 2,5 gramas de solo foram retiradas da base, do meio e do topo da coluna e transferidas para vials de 30 mL, nos quais foram adicionados 10 mL de acetonitrila. Em seguida, durante 30 minutos, os vials foram submetidos a extração sólido-líquido por meio do ultrassom. Após a extração, uma alíquota foi retirada, filtrada em filtros de 0,45 micrometro. O extrato foi adicionado em vials de 1,5 mL para análise em cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado com UV-Vísivel (HPLC-UV) da Shimadzu, a coluna utilizada foi a C18 Varian (150 mm×4,6mm) preenchida com partículas de 5 µm.

Uma mistura de acetonitrila e água ultrapura (70:30 v/v) foi usada como fase móvel no HPLC a uma vazão de 1 mL.min⁻¹. A pressão foi mantida em torno de 100 kgf.cm⁻². O tempo de corrida de cada amostra foi de 8 minutos, com o pico do fenantreno sendo separado no tempo de 3,2 minutos.

CAPÍTULO 4

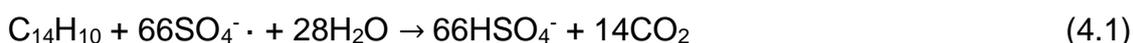
Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do solo

As características naturais do solo são informações importantes a serem coletadas pois essas podem interferir na reação de oxidação.

Os resultados das caracterizações realizadas para o material utilizado nesse estudo estão descritos na tabela 5. É possível notar que o solo tem um leve caráter ácido, além de possuir um baixo teor de umidade. O teor de matéria orgânica é reduzido, dessa forma a interação entre o fenantreno e o solo será fraca, além disso, as baixas concentrações do COT não interferem no processo de oxidação química *in situ*, pois normalmente a matéria orgânica natural do solo compete com o contaminante pelos radicais utilizados na reação de degradação (Equação 4.1).



A partir da análise no FRX, foi observado que a quantidade de óxido de ferro existente no solo (0,53%) é insuficiente para que o oxidante seja ativado, evidenciando a necessidade de um catalisador.

Tabela 5– Características do solo utilizado nos experimentos

pH em água	5,7
Umidade	0,64%
Densidade da partícula	4,03 g.mL ⁻¹
Densidade aparente	1,52 g.mL ⁻¹
Porosidade total	0,62
Teor de matéria orgânica	0,13 mg.kg ⁻¹
Fe ₂ O ₃ (FRX)	0,53%

Fonte: Autoria própria

Com relação a distribuição granulométrica, os resultados são mostrados na tabela 6. De acordo com tal distribuição e com base no Sistema de Classificação de Solos do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

(USDA, 1993), o solo é dito arenoso com uma composição de aproximadamente 98% de areia, 1,16% de silte e 0,44% de argila.

Tabela 6– Análise granulométrica do solo utilizado nos experimentos

Especificação granulométrica	Diâmetro da partícula (mm)	% retido	% retido acumulado	% passante
Grânulo	2,830	0,00	0,00	100,00
	2,000	0,02	0,02	99,98
Areia muito grossa	1,410	0,06	0,08	99,92
	1,000	0,17	0,25	99,75
Areia grossa	0,707	0,41	0,66	99,34
	0,500	4,71	5,37	94,63
Areia média	0,354	15,76	21,13	78,87
	0,250	2,15	23,28	76,72
Areia fina	0,177	65,96	89,24	10,76
	0,125	7,66	96,90	3,10
Areia muito fina	0,088	1,15	98,05	1,95
	0,062	0,33	98,38	1,62
Silte grosso	0,031	0,40	98,78	1,22
Silte médio	0,016	0,52	99,30	0,70
Silte fino	0,008	0,17	99,47	0,53
Silte muito fino	0,004	0,09	99,56	0,44
Argila	< 0,004	0,44	100,00	0,0

Fonte: Autoria própria

4.2 Planejamento experimental

4.2.1 Vazão

Os parâmetros associados a vazão são apresentados na Tabela 7. Para o cálculo da velocidade intersticial, foi considerado que a porosidade do leito foi igual a porosidade do solo pois a quando comparado o volume ocupado pelo catalisador o solo, o segundo é superior. Observa-se que as velocidades são diretamente proporcionais a vazão, dessa forma, quanto maior a vazão, maior

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

serão as velocidades, diferentemente do tempo de residência, que a medida que a vazão aumenta, o tempo que a solução permanece na coluna diminui.

Tabela 7– Vazão e parâmetros relacionados (velocidades superficial e intersticial, e tempo de residência)

Vazão (mL.min ⁻¹)	Velocidade superficial (cm.min ⁻¹)	Velocidade intersticial (cm.min ⁻¹)	Tempo de residência (min)
3,50	0,92	1,49	38,56
5,50	1,45	2,33	24,54
7,50	1,97	3,18	17,99

Fonte: Autoria própria

4.2.2 Reações

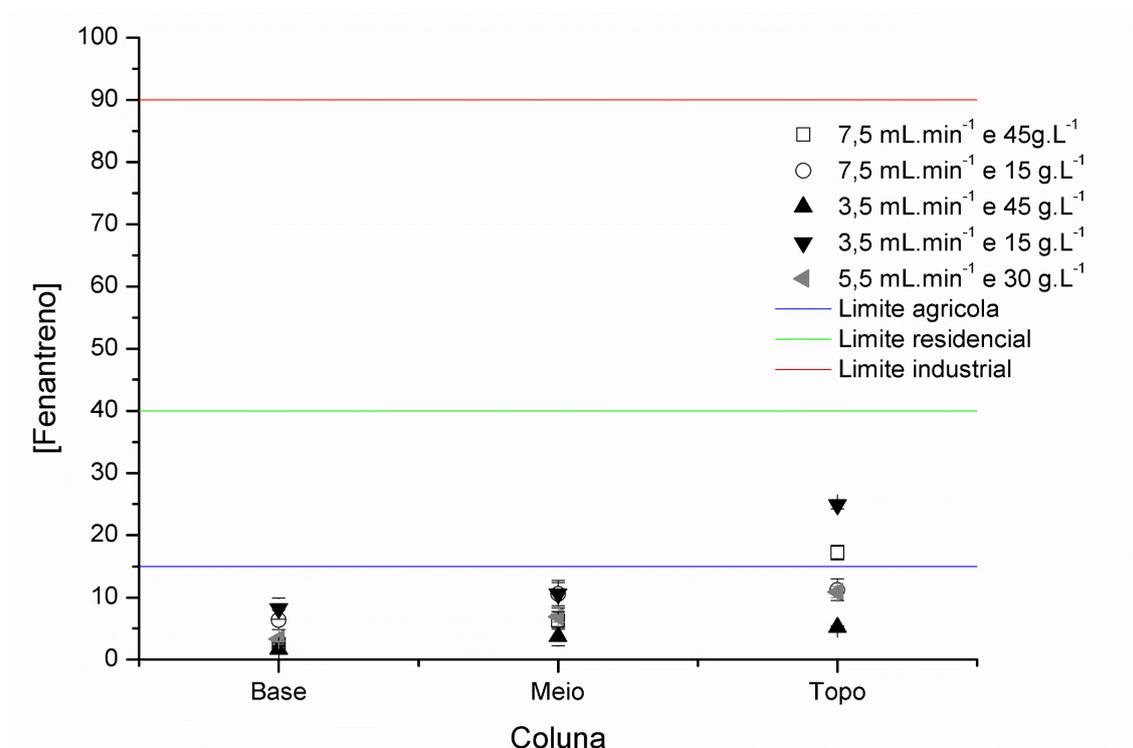
As concentrações foram calculadas utilizando a equação (4.2) obtida a partir curva de calibração presente no Apêndice A.

$$[Fenantreno] = 0,0002 \times A - 1,2274 \quad (4.2)$$

Sendo “A” a área obtida no HPLC.

A Figura 13 mostra as o valor residual de fenantreno alcançadas após quatro horas bombeando a solução oxidante na coluna para cada condição do planejamento experimental. Observa-se que após a reação para todas as regiões da coluna (base, meio e topo da região de solo com fenantreno), a concentração do contaminante estavam abaixo dos valores exigidos pelo CONAMA para as áreas industriais (90 mg.Kg⁻¹ de solo seco) e residenciais (40 mg.Kg⁻¹ de solo seco). Entretanto para as condições com uma vazão de injeção de 3,5 mL.min⁻¹ e uma concentração de persulfato de sódio de 15 g.L⁻¹, assim como para uma vazão de 7,5 mL.min⁻¹ e concentração de 45g.L⁻¹, as concentrações finais do poluente no topo da coluna foram 24,91 ± 0,66 mg.Kg⁻¹ e 17,22 ± 1,15 mg.Kg⁻¹, respectivamente, sendo esses valores superiores ao nível exigido para áreas agrícolas (15 mg.Kg⁻¹ de solo seco), não atingindo dessa forma todas os limites de intervenção exigidos pelo CONAMA.

Figura 13– Concentrações de fenantreno na base, meio e topo da coluna para as diferentes condições do planejamento experimental após 4 horas de reação



Fonte: Autoria própria

Em posse das concentrações inicial do contaminante no solo e após o tempo reacional, foi possível determinar o percentual de remoção do fenantreno (y), sendo essa a resposta de interesse do planejamento. As relações empíricas entre o percentual e as variáveis codificadas x_1 e x_2 (vazão de injeção e concentração do oxidante) são dadas pelas equações (4.1) para a base (região após a PRB), (4.2) para o meio da coluna, (4.3) para o topo e (4.4) para a remoção da coluna (média da base, meio e topo). O intervalo de confiança adotado foi de 95% e os coeficientes de correlação (R^2) para cada modelo foi 0,89; 0,92; 0,89 e 0,89 respectivamente. Todos os coeficientes são superiores a 0,8 dessa forma os ajustes são aceitáveis (Silva-Rackov *et al.*, 2017).

$$y_{base} = 97,939376994509 + 0,13798047896962x_1 + 1,3087391829342x_2 - 0,32871302072851x_1x_2 \quad (4.1)$$

$$y_{meio} = 96,275516775436 - 0,32657476353391x_1 + 1,3875025155967x_2 - 0,32491446971222x_1x_2 \quad (4.2)$$

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

$$y_{topo} = 93,449587442141 + 0,20829140672167x_1 + 1,7256993358825x_2 - 3,2332461259811x_1x_2 \quad (4.3)$$

$$y_{coluna} = 95,888160404029 + 0,006565707385795x_1 + 1,473980344804x_2 - 1,2956245388073x_1x_2 \quad (4.4)$$

A tabela 8 mostra os resultados da remoção obtida nas diferentes regiões da coluna. O desvio padrão máximo entre os valores obtidos experimentalmente e os valores calculados pelas equações (4.1) a (4.2) foi de 1,01% (Tabela completa com desvios no Apêndice B), evidenciando que o modelo se ajusta aos dados experimentais. A remoção ótima foi a referente ao ensaio 3, cuja vazão corresponde ao limite inferior e a concentração o limite superior.

Tabela 8– Percentual de remoção do fenantreno experimental e calculado na base, meio, topo e média da coluna

Ensaio	Vazão (mL.min ⁻¹)	[PS] (g.L ⁻¹)	Base		Meio		Topo		Média da coluna	
			Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
1	1	1	98,77 %	99,06%	96,84%	97,01%	91,39%	92,15%	95,67%	96,1%
2	1	-1	96,82 %	97,1%	94,73%	94,89%	94,39%	95,17%	95,31%	95,74%
3	-1	1	99,15 %	99,44%	98,14%	98,31%	97,4%	98,2%	98,23%	98,66%
4	-1	-1	95,89 %	96,16%	94,73%	94,89%	87,55%	88,28%	92,72%	93,15%
5	0	0	98,51 %	97,94%	96,04%	96,28%	94,06%	93,45%	96,2%	95,91%
6	0	0	98,35 %	97,94%	96,79%	96,28%	94,77%	93,45%	96,64%	95,91%
7	0	0	98,18 %	97,94%	96,82%	96,28%	94,88%	93,45%	96,62%	95,91%

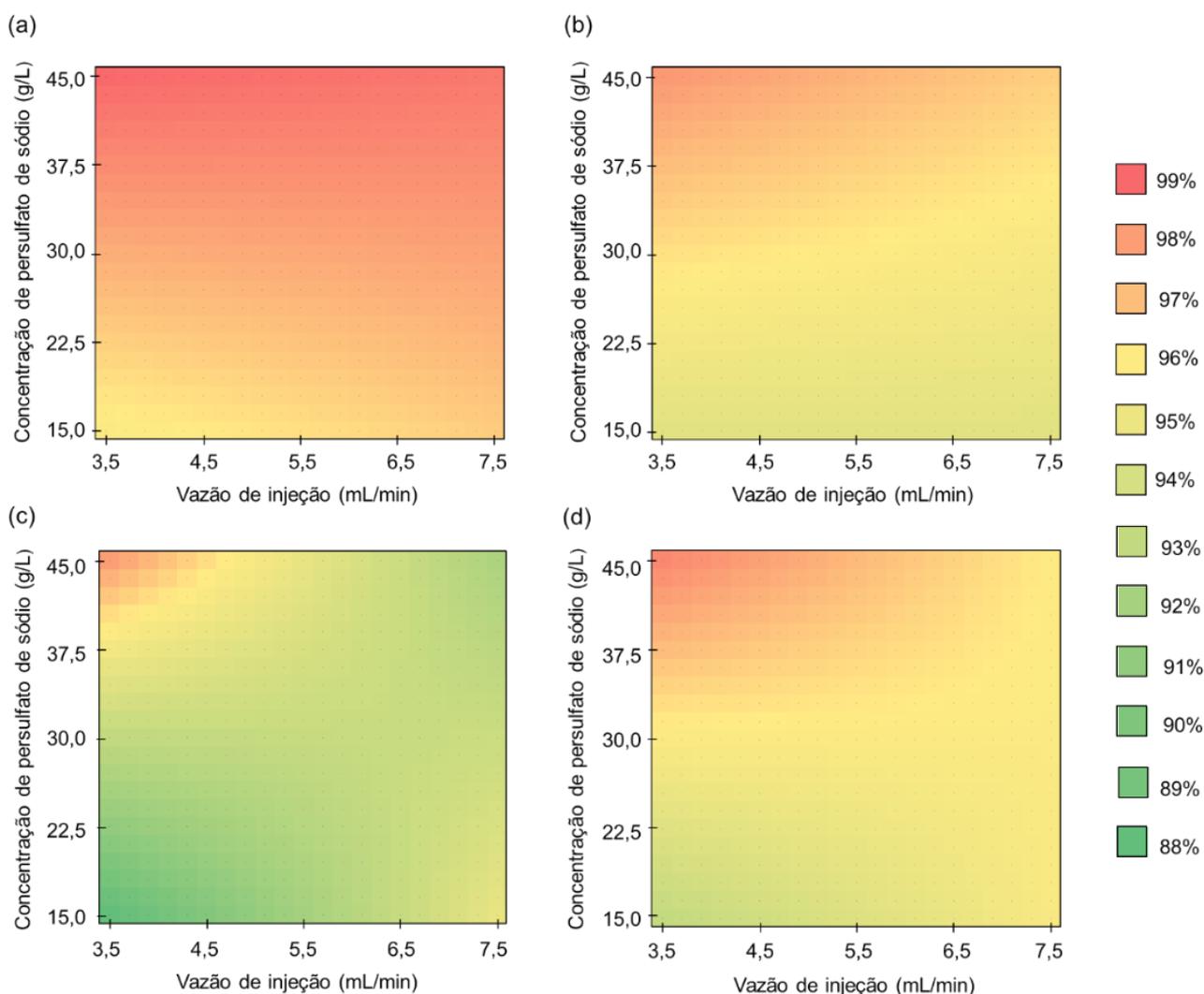
Fonte: Autoria própria

A partir da análise dos gráficos de Pareto das quatro respostas (Apêndice C), foi observado que somente a concentração de persulfato é uma variável significativa para a remoção. Essa variável está diretamente associada as concentrações de radicais livres formados e conseqüentemente a disponibilidades desses para reagir com o fenantreno no solo.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Ainda utilizando os modelos de (4.1) a (4.4), foi possível obter as superfícies de contorno da base (Figura 14a), do meio (Figura 14b), do topo (Figura 14c) e coluna (Figura 14d). Essas foram construídas utilizando o Microsoft Excel.

Figura 14 – Superfícies de contorno da remoção do fenantreno na (a) base, (b) meio, (c) topo e (d) média da coluna



Fonte: Autoria própria

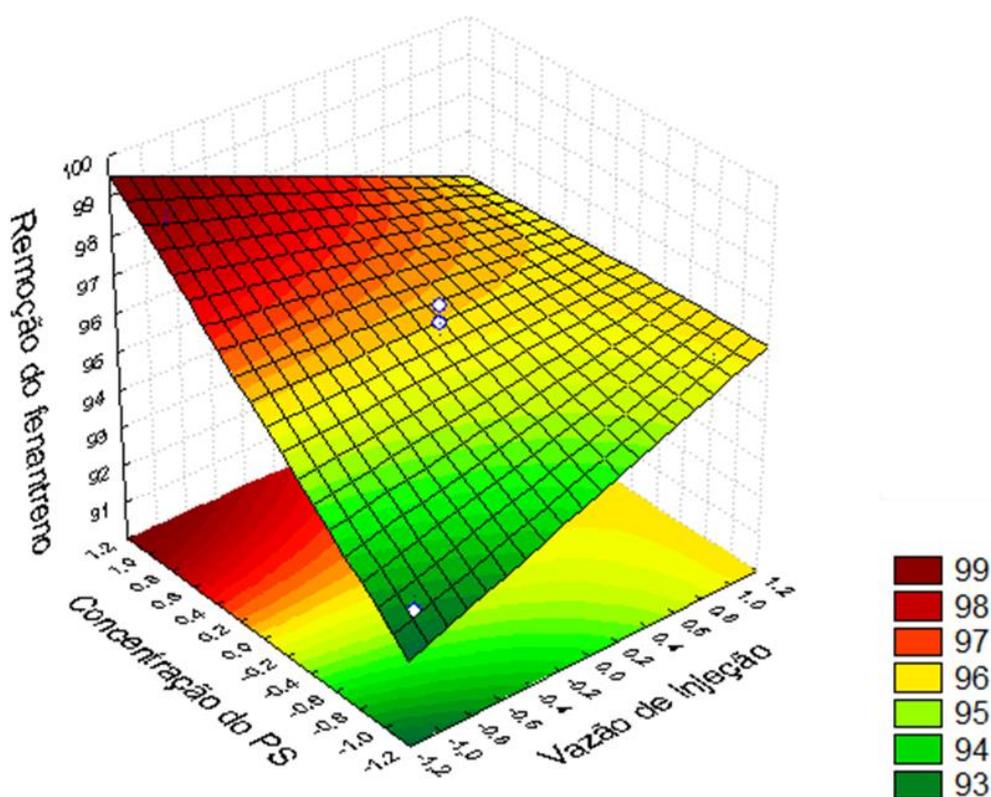
A remoção do contaminante varia de 88% a 99%, contudo observa-se que a região da base tem uma maior remoção (entre 99% e 96%), no meio são observados valores intermediários (entre 98% a 93%) e no topo é a área com a menor remoção (entre 96% e 88%). Esse comportamento pode ser explicado pela proximidade da barreira reativa permeável, o ânion sulfato ao passar pela PRB de catalisador é logo ativado e forma os radicais sulfato, dessa forma o solo contaminado mais próximo (base) recebe as maiores concentrações do radical

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

livre, e ao longo do percurso do fluido, o material reage com o fenantreno fazendo com que as maiores distâncias (topo) recebam menores quantidades de radicais, reduzindo a porcentagem de poluente removido. Esse comportamento também é possível ser observado na Tabela 8 com os valores experimentais do experimento.

Nas quatro superfícies de contorno, as regiões com maiores remoções são aquelas com maiores concentrações de persulfato de sódio, e menores vazões de injeção da solução. A Figura 15 mostra a superfície de resposta em três dimensões para a remoção média da coluna, na qual é observado uma remoção de quase 100% do poluente.

Figura 15 – Superfície de resposta 3D para a remoção média na coluna



Fonte: Autoria própria

O comportamento da variável concentração é coerente com o descrito por Silva-Rackov *et al.* (2017), ela observou que em regime de batelada, maiores concentrações do oxidante provocaria uma maior degradação do contaminante, esse comportamento se repete em regime contínuo. Com relação a segunda variável (vazão de injeção), esperava-se que menores valores provocassem

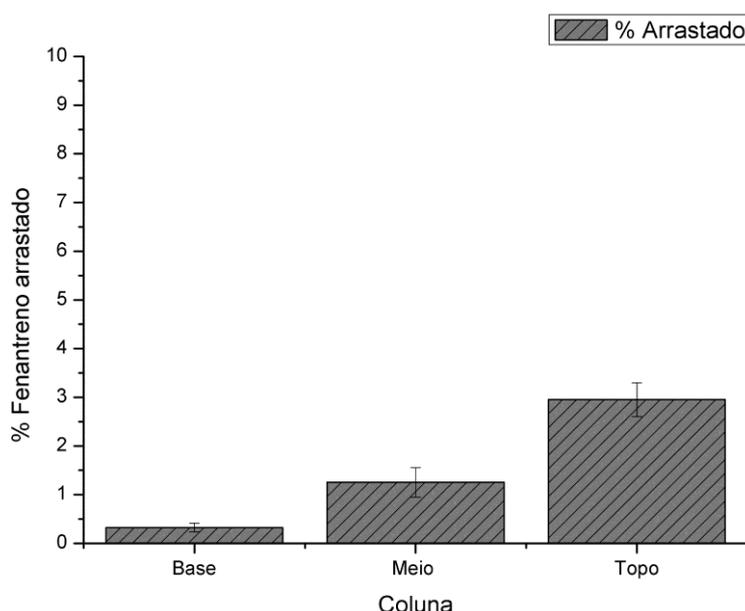
Capítulo 4 – Resultados e Discussão

maiores porcentagens de remoção. Conforme descrito na tabela 7, vazões menores, como a de $3,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, estão relacionadas a velocidades inferiores do fluido no leito poroso, assim como a um maior tempo de residência da solução na coluna, dessa forma, os radicais conseguem interagir melhor com o fenantreno fazendo com que o processo de remoção seja acentuado para essa condição operacional do sistema.

4.3 Arraste do contaminante

No processo de remoção, conforme descrito na metodologia, ocorre a degradação proveniente da oxidação química e o arraste do contaminante pela fase líquida. O ensaio controle realizado com uma vazão ótima de $3,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ provou que o processo de arraste do contaminante é reduzido, variando entre 0,3% e 3% para as diferentes regiões da coluna conforme evidenciado na figura 16, esse comportamento é explicado pelas características do contaminante, conforme discutido na revisão bibliográfica, o fenantreno é um composto DNAPL, dessa forma, na configuração ascendente, o arraste desse é dificultado. O arraste é maior no topo da coluna, podendo ser explicado devido a facilidade de lixiviação na extremidade do leito, tendo em vista a não existência de uma camada de solo acima, como no meio e na base da coluna.

Figura 16– Arraste do fenantreno na base, meio e topo da coluna



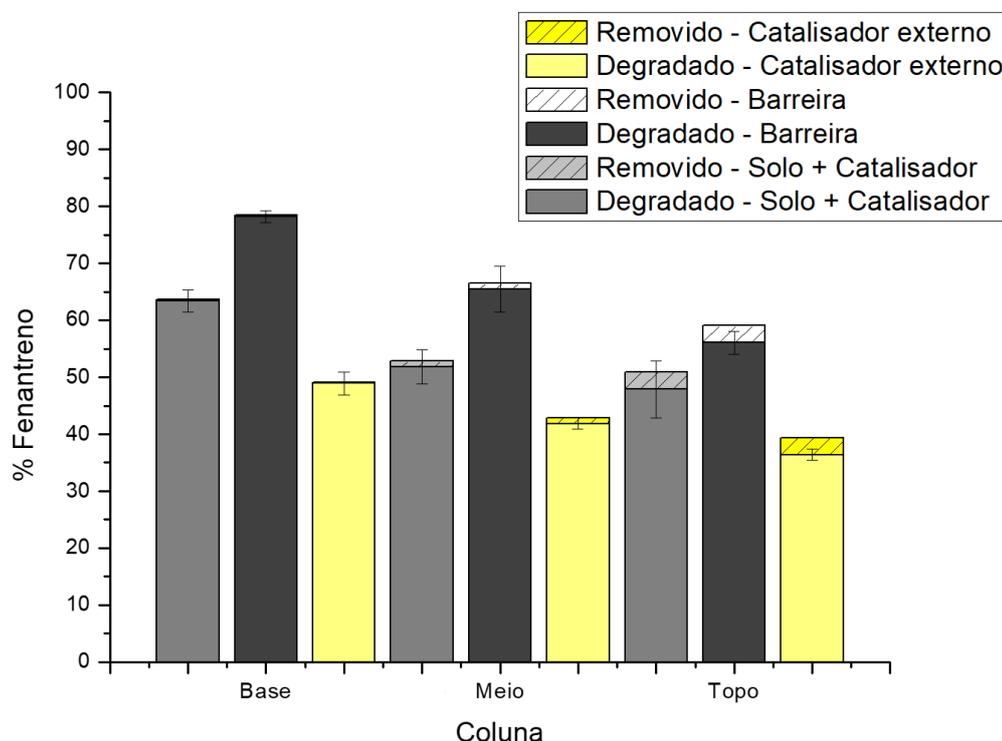
Fonte: Autoria própria

4.4 Configurações

A degradação média em duas horas de reação utilizando a tecnologia de barreira reativa permeável foi de $65,1 \pm 2,33\%$, enquanto a configuração que mistura catalisador e solo contaminado foi $52,9 \pm 3,33\%$ e a com o cartucho de catalisador externo foi de $40,9 \pm 1,49\%$.

Os resultados para remoção e degradação em cada região da coluna para as três configurações testadas são mostrados na Figura 17.

Figura 17 – Remoção e degradação do fenantreno em solo para diferentes configurações



Fonte: Autoria própria

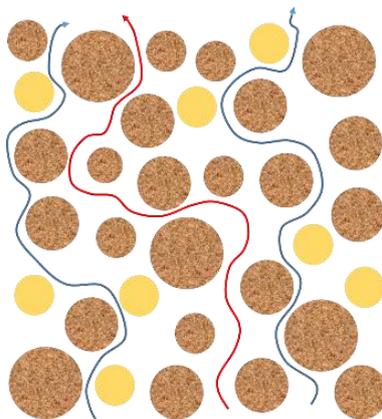
A configuração da PRB foi a que apresentou o melhor desempenho quando comparada com as demais. A justificativa para esse acontecimento é que nessa configuração toda a solução oxidante passa por uma camada de catalisador obrigando que ocorra a ativação e conseqüentemente a formação do radical livre.

A mistura do catalisador e o solo contaminado apresentou um comportamento intermediário, e apesar de ter a mesma massa de material catalítico que a PRB, não teve um desempenho tão favorável. Nesse tipo de configuração, conforme exibido na figura 18, existe a possibilidade de a solução

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

oxidante atravessar a região da contaminação e não entrar em contato, ou em quantidade insuficiente para ativar o ânion sulfato, dessa forma prejudicando a reação de oxidação.

Figura 18– Simulação do deslocamento do oxidante em solo contaminado misturado com catalisador



Fonte: Autoria própria

A configuração que teve o pior desempenho foi a com o cartucho de catalisador externo. O persulfato é um oxidante estável, podendo permanecer no local da contaminação por semanas, diferente do radical sulfato que é altamente instável. Portanto, nessa configuração em que o persulfato atravessa o cartucho de catalisador e imediatamente é ativado e convertido em radical sulfato, perdendo sua estabilidade, é possível que parte desses radicais livres seja perdido na tubulação antes de entrar em contato com a região da contaminação (Ranc, *et.al.*, 2016).

CAPÍTULO 5

Conclusão

5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram realizados ensaios para tratar solo contaminado artificialmente com fenantreno por oxidação química *in situ* utilizando diatomita modificada por ferro na forma de barreira reativa permeável, com injeção contínua de persulfato de sódio. As conclusões obtidas foram:

- A curva de calibração obtida foi precisa com um coeficiente de correlação de 0,9987;
- O sistema construído foi eficiente para os ensaios e este é adaptável para diferentes condições operacionais, isso é, as válvulas da unidade podem ser manipuladas afim de alterar as vazões de injeção na coluna, além de poder ser operado com duas colunas em funcionamento simultâneo, assim como operar com vazões moderadas de entrada na unidade sem que ocorra a perda da solução oxidante, pois o material que não é injetado na coluna retorna ao reservatório devido ao sistema de *by-pass*;
- Em quatro horas de reação, é possível obter remoções superiores a 90% do contaminante, atingindo concentrações menores que as exigidas pelos CONAMA para regiões de solo industrial e residencial;
- As áreas de solo contaminado mais próximas da barreira de catalisador apresentam remoções superiores, e a medida que a distância entre a barreira e o solo aumenta, ocorre uma redução no percentual de remoção;
- Foram obtidos modelos com coeficientes de correlação (R^2) bons para processos de tratamento de solo;
- As condições favoráveis a ISCO com PRB são baixas vazões de injeção e altas concentrações de persulfato;
- Para baixas vazões de injeção, o arraste do contaminante pela fase aquosa é inferior a 3%;
- A configuração de PRB foi a mais eficiente na ISCO.

Referências bibliográficas

Referências Bibliográficas

Alagic, S.C., Maluckov, B.S., Radojicic, V.B., 2015. How can plants manage polyaromatic hydrocarbons? May these effects represent a useful tool for an effective soil remediation? A review. *Clean Technologies and Environmental Policy* 17, 597–614.

ANJOS, R.B. *Avaliação de HPA e BTEX no Solo e Água Subterrânea, em Postos de Revenda de Combustíveis: Estudo de Caso na Cidade de Natal-RN*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Ciências e Engenharia de Petróleo, 2012.

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.

Biache, C., Lorgeoux, C., Andriatsihoarana, S., Colombano, S., & Faure, P. (2015). Effect of pre-heating on the chemical oxidation efficiency: Implications for the PAH availability measurement in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.041>

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.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Decisão de Diretoria nº 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 19 out. 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 19 out. 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 19 out. 2018.

DO BRASIL, Nilo Indio; ARAÚJO, Maria Adelina Santos; DE SOUSA, Elisabeth Cristina Molina. *Processamento de petróleo e gás*. Grupo Gen-LTC, 2000.

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

Referências Bibliográficas

Fismes, J., Perrin-Ganier, C., Empereur-Bissonnet, P., Morel, J.L., 2002. Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*. 31, 1649–1656.

Gan, S., Lau, E. V., & Ng, H. K. (2009). Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 532–549. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.118>

JORFI, S.; REZAEI, A.; MOHEB-ALI, G.; JAAFARZADEH, N. Pyrene removal from contaminated soils by modified Fenton oxidation using iron nano particles. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 1, 2013, 11-17.

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.

Liao, X., Zhao, D., Yan, X., & Huling, S. G. (2014). Identification of persulfate oxidation products of polycyclic aromatic hydrocarbon during remediation of contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 276, 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.018>

Liang, S. H., Kao, C. M., Kuo, Y. C., Chen, K. F., & Yang, B. M. (2011). In situ oxidation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using passive ISCO system. *Water Research*, 45(8), 2496–2506. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2011.02.005>

Mahmoodlu, M. G., Hassanizadeh, S. M., Hartog, N., Raof, A., & van Genuchten, M. T. (2015). Evaluation of a horizontal permeable reactive barrier for preventing upward diffusion of volatile organic compounds through the unsaturated zone. *Journal of Environmental Management*, 163, 204–213. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2015.08.025>

MINERA JOSÉ CHOLINO E HIJOS S.A. Diatomita. Disponível em: <<http://www.mineracholino.com.ar/pt/produto/diatomita?ap=90>>. Acesso em: 11 nov. 2018.

MENDES, G.P. *Tratabilidade de solo contaminado com naftaleno através de oxidação química: análises da fase sorvida, aquosa e vapor*. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.

Referências Bibliográficas

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.

NETTO, A.D.P.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAS): uma revisão metodológica. *Química Nova*, 23(6), 2000, 765-773.

O'Connor, D., Hou, D., Ok, Y. S., Song, Y., Sarmah, A. K., Li, X., & Tack, F. M. G. (2018). Sustainable in situ remediation of recalcitrant organic pollutants in groundwater with controlled release materials: A review. *Journal of Controlled Release*, 283, 200–213. <https://doi.org/10.1016/J.JCONREL.2018.06.007>

Patowary, R., Patowary, K., Kalita, M. C., & Deka, S. (2018). Application of biosurfactant for enhancement of bioremediation process of crude oil contaminated soil. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.01.004>

Peng, R.H., Xiong, A.S., Xeo, Y., Fu, X.Y., Gao, F., Zhao, W., Tian, Y.S., Yao, Q.H., 2008. Microbial biodegradation of polyaromatic hydrocarbons: a review. *FEMS Microbiology Reviews*, 32, 927–955. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1574-6976.2008.00127.x>.

POURAN, S.R.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, 64, 2014, 24-35.

Ranc, B., Faure, P., Croze, V., & Simonnot, M. O. (2016). Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 312, 280–297. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.068>

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

SILVA, C.K.O.; VIANNA, M. M. G. R.; FOLETTO E.L.; CHIAVONE-FILHO, O.; NASCIMENTO, C.A.O. Optimizing Phenanthrene and Anthracene Oxidation by Sodium Persulfate and Fe-Modified Diatomite Using the Response Surface Method. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015, 226:88.

Referências Bibliográficas

Silva-Rackov, C. K. O., Aguiar, L. G., Souza, A. R., Silva, S. S. O., Câmara, A. G., Vianna, M. M. G. R., ... Chiavone-Filho, O. (2017). Remediation of Phenanthrene-Contaminated Soil by Persulfate Activated with Fe-Modified Diatomite: Kinetic and Statistical Approaches. *Water, Air, and Soil Pollution*, 228(8). <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3456-8>

Souza, A. R. *Remediação de solo contaminado com fenantreno utilizando persulfato de sódio ativado por método inovador*. Trabalho de conclusão de curso, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016

Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., & Naidu, R. (2008). Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(2), 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2007.10.001>

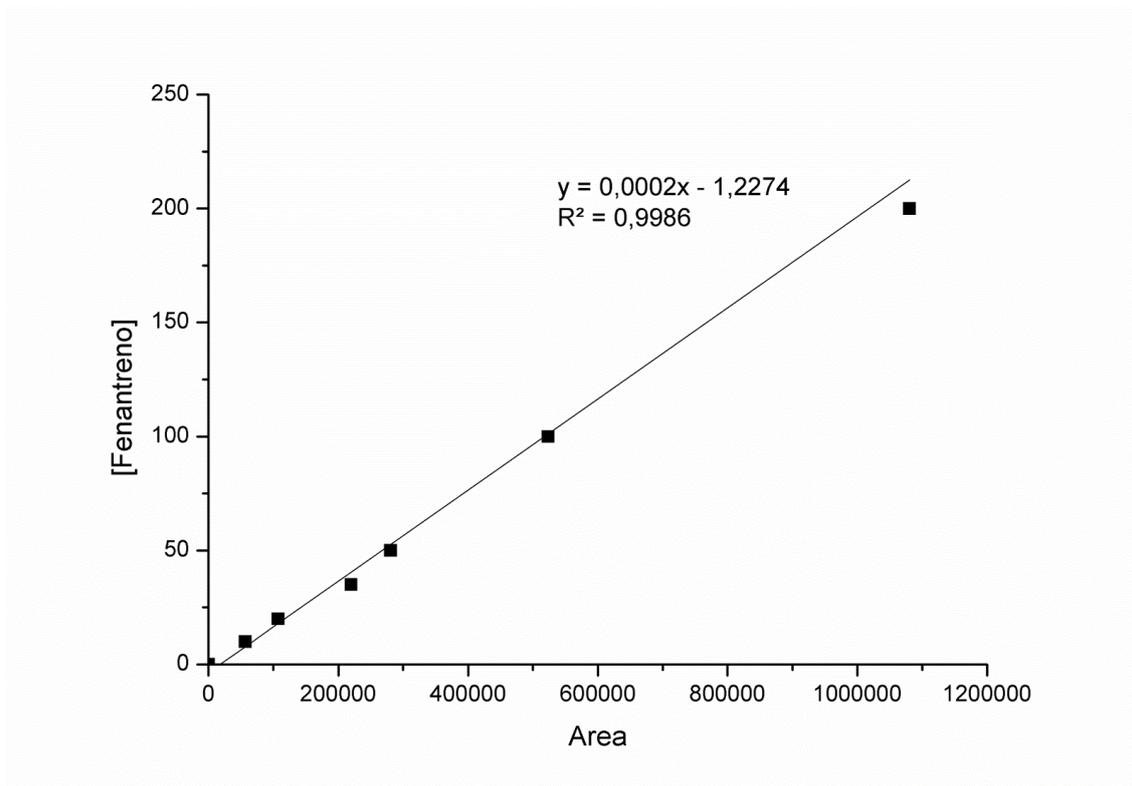
USMAN, M.; FAURE, P.; HANNA, K.; ABDELMOULA, M.; RUBY, C. Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination. *Fuel*, v. 96, p. 270–276, 2012.

Apêndices

APÊNDICE A

Curva de calibração para o fenantreno para cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado com UV-Vísivel (HPLC-UV) da Shimadzu

Figura – Curva de calibração do Fenantreno



Fonte: Autoria própria

APÊNDICE B

Valores de remoção obtidos experimentalmente e a partir dos modelos gerados, assim como o desvio padrão entre esses valores.

Tabela – Remoção calculada e experimental e desvio padrão

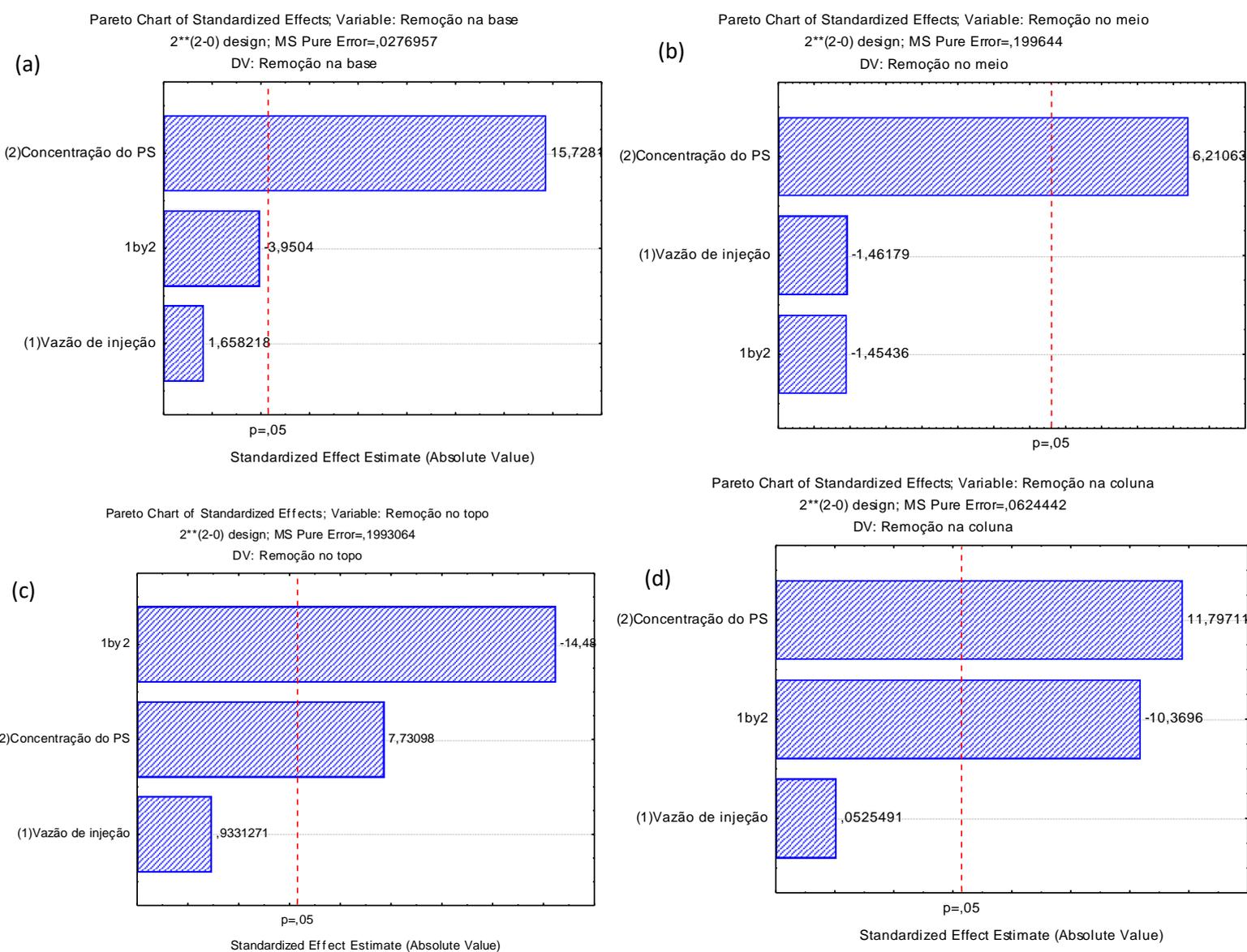
Ensaio	Vazão (mL.min ⁻¹)	[PS] (g.L ⁻¹)	Base			Meio			Topo			Média da coluna		
			Experimental	Calculado	Desvio padrão	Experimental	Calculado	Desvio padrão	Experimental	Calculado	Desvio padrão	Experimental	Calculado	Desvio padrão
1	1	1	98,77%	99,06%	0,21%	96,84%	97,01%	0,12%	91,39%	92,15%	0,54%	95,67%	96,10%	0,30%
2	1	-1	96,82%	97,10%	0,20%	94,73%	94,89%	0,11%	94,39%	95,17%	0,55%	95,31%	95,74%	0,30%
3	-1	1	99,15%	99,44%	0,21%	98,14%	98,31%	0,12%	97,40%	98,20%	0,57%	98,23%	98,66%	0,30%
4	-1	-1	95,89%	96,16%	0,19%	94,73%	94,89%	0,11%	87,55%	88,28%	0,52%	92,72%	93,15%	0,30%
5	0	0	98,51%	97,94%	0,40%	96,04%	96,28%	0,17%	94,06%	93,45%	0,43%	96,20%	95,91%	0,21%
6	0	0	98,35%	97,94%	0,29%	96,79%	96,28%	0,36%	94,77%	93,45%	0,93%	96,64%	95,91%	0,52%
7	0	0	98,18%	97,94%	0,17%	96,82%	96,28%	0,38%	94,88%	93,45%	1,01%	96,62%	95,91%	0,50%

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE C

Gráficos de Pareto obtidos do planejamento experimental para as regiões de base, meio e topo da coluna, bem como a degradação média

Figura – Gráfico de Pareto nas regiões da (a) base, (b) meio, (c) topo, e (d) média da coluna



Fonte: Autoria própria