

Monografia de Graduação

Avaliação do comportamento do benzo(a)pireno em subsuperfície e de sua degradação em solo contaminado por oxidação

Joyce Azevedo Bezerra de Souza

Natal, outubro de 2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO BENZO(A)PIRENO EM
SUBSUPERFÍCIE E DE SUA DEGRADAÇÃO EM SOLO CONTAMINADO
POR OXIDAÇÃO**

JOYCE AZEVEDO BEZERRA DE SOUZA

NATAL/RN

2020

JOYCE AZEVEDO BEZERRA DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO BENZO(A)PIRENO EM
SUBSUPERFÍCIE E DE SUA DEGRADAÇÃO EM SOLO CONTAMINADO
POR OXIDAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN,
para obtenção do título de bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Coorientadora: Dra. Vivian Maria de Arruda Magalhães

NATAL/RN

2020

DE SOUZA, Joyce Azevedo Bezerra – Avaliação do comportamento do benzo(a)pireno em subsuperfície e de sua degradação em solo contaminado por oxidação. Trabalho de Conclusão de Curso, UFRN, Departamento de Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental. 2020, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Coorientadora: Dr. Vivian Maria de Arruda Magalhães

RESUMO: Uma das consequências da contaminação de solos e águas subterrâneas por petróleo e seus derivados é a inserção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nesses meios, ocasionando riscos à saúde humana e ao meio ambiente. HPAs podem apresentar propriedades tóxicas, cancerígenas e mutagênicas. O benzo(a)pireno (BaP) é um HPA classificado pela USEPA como um poluente prioritário e, pela IARC, como um poluente potencialmente cancerígeno ao homem. Processos oxidativos avançados (POAs) são muito utilizados para o tratamento de áreas contaminadas por HPAs a fim de mineralizar os poluentes transformando-os em água e CO₂ ou em compostos menos tóxicos que os iniciais. O presente trabalho objetivou realizar um levantamento bibliográfico acerca dos pontos relevantes do BaP, procurando levantar informações que norteassem a elaboração de planejamentos experimentais de testes de oxidação preliminares para remediação de solo contaminando artificialmente com BaP. Foram realizados dois planejamentos fatoriais completos do tipo 2³+3 pontos centrais. No primeiro planejamento, as variáveis estudadas foram a concentração de persulfato de sódio, a concentração da solução de ferro II e o pH e, no segundo, além das variáveis de concentração avaliou-se o tempo de reação. As amostras de solo foram extraídas e analisadas por um cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado a detector UV-Vis (HPLC-UV). Os dados obtidos como resultados foram tratados utilizando o *software* Statistica 7.0. Os testes preliminares dos ensaios de oxidação indicaram que a melhor condição experimental para a remediação da concentração de 20 mg kg⁻¹ de BaP seria: solução de [PS] = 20,0 g L⁻¹, solução de [Fe⁺²] = 27,5 g L⁻¹ e tempo reacional = 3 dias, com um pH de 3,0, que apresentou um percentual de aproximadamente 93,0% de remoção do contaminante, que corresponde a uma concentração residual de 1,77 mg kg⁻¹ no solo tratado, valor que encontra-se dentro da faixa recomendada pela CETESB.

Palavras-chave: processo oxidativo avançado, HPA, persulfato ativado, catálise homogênea, planejamento experimental, íons ferrosos.

DE SOUZA, Joyce Azevedo Bezerra – Evaluation of the behavior of benzo (a) pyrene in subsurface and its degradation in soil contaminated by oxidation. Course Conclusion Work, UFRN, Department of Chemical Engineering. Area of concentration: Chemical Engineering. Line of research: Environmental Engineering. 2020, Natal/RN, Brazil.

Supervisor: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-Supervisor: Dra. Vivian Maria de Arruda Magalhães

ABSTRACT: One of the consequences of the contamination of soils and groundwater by oil and its derivatives is the insertion of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in these environments, causing risks to human health and the environment. PAHs can have toxic, carcinogenic and mutagenic properties. Benzo (a) pyrene (BaP) is an HPA classified by USEPA as a priority pollutant and, by IARC, as a pollutant potentially carcinogenic to man. Advanced oxidative processes (AOPs) are widely used to treat areas contaminated by PAHs in order to mineralize the pollutants, transforming them into water and CO₂ or into less toxic compounds than the initial ones. The present work aimed to carry out a bibliographical survey about the relevant points of the BaP, seeking to gather information that would guide the elaboration of experimental plans of preliminary oxidation tests for remediation of soil artificially contaminating with BaP. Two complete factorial plans of the type 2³ + 3 central points were carried out. In the first planning, the studied variables were the concentration of sodium persulfate, the concentration of the iron solution II and the pH, and in the second, in addition to the concentration variables, the reaction time was evaluated. The soil samples were extracted and analyzed by a high performance liquid chromatograph coupled to a UV-Vis detector (HPLC-UV). The data obtained as results were treated using the Statistica 7.0 software. Preliminary tests of the oxidation tests indicated that the best experimental condition for the remediation of the concentration of 20 mg kg⁻¹ of BaP would be: solution of [PS] = 20.0 g L⁻¹, solution of [Fe⁺²] = 27, 5 g L⁻¹ and reaction time = 3 days, with a pH of 3.0, which showed a percentage of approximately 93.0% removal of the contaminant, which corresponds to a residual concentration of 1.77 mg kg⁻¹ in treated soil, a value that is within the range recommended by CETESB.

Keywords: advanced oxidative process, PAH, activated persulfate, homogeneous catalysis, experimental design, ferrous ions.

“Tudo posso naquele que me fortalece.”

Fl 4,13.

**Dedico este trabalho aos meus queridos pais e amigos, que
tornam minha vida mais cheia de amor.**

AGRADECIMENTOS

Todo o meu amor e gratidão inicial vão ao Deus da vida, que me proporcionou tudo que eu sempre tive e estive ao meu lado em todos os instantes, me fortalecendo e tornando-me capaz. A Ele toda honra e toda glória!

Em segundo lugar, gostaria de agradecer e reafirmar todo o meu amor e minha gratidão aos meus pais, Jailma e Antonio, ao meu irmão Antonio Junior e a todos os meus familiares por serem meu alicerce, meu refúgio e por acreditarem em mim até mesmo nos momentos que eu não acreditei.

Agradeço ao meu namorado, Auricélio Nogueira, por ter sido meu amparo em todos os momentos, por todo amor a mim dedicado e por ter sido companheiro de estudo, de orientações e de vida, sempre incentivando-me a ir mais longe, a voar cada vez mais alto.

Aos meus queridos amigos, que tornaram a jornada destes anos, que muitas vezes é tão pesada, cansativa e estressante, em dias cheios de lembranças alegres, momentos engraçados, situações memoráveis e das quais, tenho certeza, sentirei muita falta.

Agradeço, de forma especial, ao meu orientador Professor Osvaldo Chiavone, a minha querida coorientadora Vivian Magalhães, a Rayanne Macêdo, integrante da minha banca, e a minha amiga Raíssa (companheira de laboratório e de muitas angústias) por estarem comigo, acreditando em meu potencial, auxiliando-me, buscando soluções e orientando-me de uma forma tão ímpar e eficaz.

Pela viabilização e fornecimento do espaço e das condições para desenvolvimento do meu trabalho, agradeço imensamente à Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN em primeira instância, ao Departamento de Engenharia Química da UFRN, ao querido NUPEG e, mais especificamente, ao grupo FOTEQ.

Espero que assim como eu tive o prazer e a honra de fazer parte deste grupo, outros alunos mais o possam fazer.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivo geral	18
2.2. Objetivos específicos	18
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1. O solo.....	20
3.2. Importância do Petróleo.....	21
3.3. Contaminação do solo por petróleo e seus derivados	22
3.4. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	25
3.5. Processos oxidativos avançados	26
3.6. Persulfato de sódio	28
3.7. Ativação do ânion persulfato por catálise metálica	29
3.7.1. Ativação do ânion persulfato por íons de Fe ²⁺	30
4. BENZO(a)PIRENO: CARACTERÍSTICAS E COMPORTAMENTO EM SUBSUPERFÍCIE	32
4.1. Propriedades físico-químicas	32
4.2. Toxicidade.....	33
4.3. Particionamento do BaP nas diferentes fases	36
4.4. Comportamento da gasolina em contaminações em subsuperfície	37
5. METODOLOGIA	42
5.1. Materiais e reagentes	42
5.1.1. Materiais.....	42
5.1.2. Reagentes	42
5.1.3. Equipamentos.....	43
5.2. Coleta de solo.....	43
5.3. Caracterização do solo.....	43
5.3.1. Análise do pH em água.....	44
5.3.2. Umidade.....	44
5.3.3. Densidade da partícula e densidade aparente.....	45
5.3.4. Porosidade total	45
5.3.5. Teor de ferro	45
5.3.6. Carbono orgânico total (TOC)	46

5.3.7.	Espectrômetro de fluorescência de Raios (FRX)	46
5.3.8.	Análise granulométrica por peneiramento.....	47
5.4.	Remediação do solo contaminado com benzo(a)pireno.....	47
5.4.1.	Contaminação artificial do solo.....	47
5.4.2.	Preparação da curva de calibração.....	50
5.4.3.	Experimentos de oxidação em batelada.....	50
5.4.4.	Extração e análise	54
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
6.1.	Caracterização do solo.....	57
6.2.	Avaliação da contaminação inicial dos solos	58
6.3.	Curva de calibração	60
6.4.	Ensaio de oxidação	60
6.4.1.	Planejamento experimental I	60
6.4.2.	Planejamento experimental II.....	62
6.4.3.	Ensaio de validação.....	67
6.4.3.1.	Ponto 1.....	67
6.4.3.2.	Ponto central.....	68
7.	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
	APÊNDICES	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comportamento da contaminação de LNAPL em subsuperfície	23
Figura 2 – Comportamento da contaminação de DNAPL em subsuperfície.....	23
Figura 3 – Estrutura química dos HPAS prioritários listados pela USEPA	26
Figura 4 – Fórmula estrutural do benzo(a)pireno	32
Figura 5 – Ativação metabólica do benzo(a)pireno com formação de diolepóxido	35
Figura 6 - NAPL em fase livre e em fase residual, aprisionado nos poros em forma de gânglios.....	39
Figura 7 - Representação do comportamento de uma contaminação em subsuperfície de um LNAPL, em que encontram-se descritas as fases (1) vapor, (2) adsorvida, (3)residual, (4) livre e (5) dissolvida.....	40
Figura 8 – Metodologia para avaliar a homogeneidade da contaminação inicial do solo	48
Figura 9 – Metodologia para avaliar a extração de solo seco (a) e solo saturado (b)	50
Figura 10 – Esquema da elaboração do planejamento experimental em batelada	51
Figura 11 – Metodologia da extração das amostras.....	55
Figura 12 – Superfície de resposta e contorno relacionando a concentração da solução de PS (x_1), a solução de Fe^{2+} (x_2) com a concentração de BaP (y)	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de alguns dos principais HPAs.....	25
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do benzo(a)pireno.....	33
Tabela 3 – Classificação de alguns HPAs baseado nos grupos estabelecidos pela IARC, considerando evidências carcinogênicas	34
Tabela 4 - Valores de intervenção para contaminação por BaP	36
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas da gasolina	38
Tabela 6 – Matriz do planejamento fatorial completo I, do tipo $2^3 + 3$ PC com as variáveis: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (5,0 a 20,0 g L ⁻¹); concentração da solução de ferro [Fe], x_2 (10,0 a 80,0 g L ⁻¹) e pH, x_3 (2,0 a 6,0)	53
Tabela 7 – Matriz do planejamento fatorial completo II, do tipo $2^3 + 3$ PC com as variáveis: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (5,0 a 20,0 g L ⁻¹); concentração da solução de ferro [Fe], x_2 (5,0 a 50,0 g L ⁻¹) e tempo reacional, x_3 (1 a 5 dias)	53
Tabela 8 – Características do solo utilizado para realização dos planejamentos experimentais.....	58
Tabela 9 – Análise granulométrica do solo utilizado para os ensaios experimentais	58
Tabela 10 – Concentrações iniciais, desvio padrão e coeficientes de variância dos solos analisados	59
Tabela 11 – Valores de concentração final de BaP e o percentual de remoção obtidos no Planejamento I.....	61
Tabela 12 – Efeitos estimados para o planejamento experimental I de oxidação a 90% de confiança, onde x_1 representa a concentração de PS, x_2 representa a concentração da solução de Fe ²⁺ e x_3 o pH utilizado.	62
Tabela 13 – Valores de concentração final de BaP e o percentual de remoção obtidos no Planejamento II.....	63
Tabela 14 – Efeitos estimados para o planejamento experimental II de oxidação a 90% de confiança, onde x_1 representa a concentração de PS, x_2 representa a concentração da solução de Fe ²⁺ e x_3 o tempo reacional utilizado.....	64
Tabela 15 – Valores dos coeficientes de regressão linear, com seus respectivos desvios, dos parâmetros significativos do Planejamento II.....	65

Tabela 16 - Análise da variância para o Planejamento II	67
Tabela 17 – Valores da concentração final, da remoção e da remoção média de BaP da reavaliação do Ponto 1 do Planejamento II	69

LISTA DE SIGLAS

Sigla	Nome
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BaP	Benzo(a)pireno
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DNAPLs	Dense Non-Aqueous Phase Liquids
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FRX	Fluorescência de raio X
GC-MS	Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa
HPA	Hidrocarboneto policíclico aromático
HMW	Alto Peso Molecular
IARC	Internacional Agency for Research on Cancer
ISCO	<i>In Situ Chemical Oxidation</i> ou Oxidação Química <i>In Situ</i>
LNAPLs	Light Non-Aqueous Phase Liquids
LMW	Baixo Peso Molecular
NUPEG	Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás
PS	Persulfato de sódio
POA	Processo Oxidativo Avançado
TOC	Carbonos Orgânicos Totais
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por hidrocarbonetos tem se tornado, nas últimas décadas, um dos maiores problemas ambientais existentes. A preocupação existente se dá pela capacidade que estes compostos químicos possuem de afetar o ar, a vegetação e a fauna, além de poluir águas subterrâneas e superficiais e o solo (PEREIRA; MARQUES; PÉREZ, 2009).

A disseminação de tais compostos no ambiente pode ocorrer através de fenômenos naturais (incêndios florestais, erupções vulcânicas) ou por meio de ações humanas, através de procedimentos de combustão incompleta de combustíveis, madeira, carvão ou por meio de falhas nas atividades relacionadas à cadeia produtiva do petróleo, desde a exploração, passando pelo refino, armazenamento e distribuição do produto e de seus derivados (MARTINS, 2015; PELUFFO et al., 2016).

Um dos principais problemas relacionado à contaminação de solos e de águas por petróleo e seus derivados é a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em suas composições. Os HPAs são compostos formados por dois ou mais anéis de benzeno e possuem, em sua maioria, caráter tóxico, além de propriedades potencialmente mutagênicas e cancerígenas, acarretando inúmeros problemas de saúde para humanos e animais (RIVAS, 2006; PELUFFO et al., 2016).

Dentre os HPAs presentes nos derivados de petróleo, destaca-se o benzo(a)pireno (BaP), um HPA formado por cinco anéis aromáticos e massa molar de 252,38 g/mol. O BaP pode ser encontrado em fuligem doméstica, carvão, componentes do petróleo e, dentre os HPAs conhecidos, é considerado um dos mais potentes poluentes carcinogênicos e com propriedades teratogênicas e embriotóxicas. Por tais motivos, ele está classificado no Grupo 1 em uma relação de contaminantes com propriedades carcinogênicas para animais e humanos, de acordo com a Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC, 2020).

Visto os riscos e problemas relacionados à contaminação de solos e de águas por HPAs, medidas de remediação que objetivem a degradação ou a minimização destes poluentes tornam-se necessárias. Para o tratamento de solos e águas contaminadas com poluentes orgânicos, uma técnica que vem sendo amplamente estudada e aplicada é a oxidação química *in situ* (ISCO). Esse tipo de remediação visa à degradação dos

componentes, mineralizando-os à dióxido de carbono, água e espécies inorgânicas ou ao menos transformando-os em produtos biodegradáveis ou menos ofensivos (CHENG et al., 2016). Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) envolvem reações oxidativas com geração de radicais, espécies com alto potencial de oxirredução. O POA com aplicação *in situ* constitui um tipo de ISCO, que visa a injeção de oxidantes e catalisadores diretamente no local contaminado com o intuito de degradar os contaminantes presentes. Diferentes tipos de oxidantes podem ser utilizados na oxidação química, como permanganato, peróxido de hidrogênio, ozônio e persulfato (LIANG *et al.*, 2011).

Dentre os oxidantes empregados na ISCO, um relativamente novo, mas que vem sendo amplamente utilizado é o persulfato de sódio (PS, Na₂S₂O₈). Quando dissociado, gera o ânion persulfato (S₂O₈²⁻), que pode ser ativado gerando o radical sulfato (SO₄^{•-}) altamente reativo. O radical sulfato possui alto potencial redox (E° = 2,01 V), sendo capaz de degradar contaminantes orgânicos presentes no solo e água contaminados, além de possuir maior persistência em subsuperfície comparado ao radical hidroxila (HO[•]), sendo transportando por maiores distâncias, aumentando a eficiência da degradação (LIANG *et al.*, 2011). Dentre as formas de ativação do PS pode-se citar a aplicação de calor, ativação alcalina e o uso de metais de transição (catálise metálica), com íons de Fe²⁺, por exemplo (YEN *et al.*, 2011).

O trabalho está estruturado em sete capítulos. O Capítulo 1 aborda a introdução, onde o tema do trabalho é discutido de uma forma contextualizada, apresentado a problemática em questão. O Capítulo 2 engloba os objetivos do meu Trabalho de Conclusão de Curso Monografia, sendo dividido em objetivo geral e objetivos específicos, enfatizando o propósito do trabalho. O Capítulo 3 apresenta a fundamentação teórica, onde uma busca por embasamento teórico foi realizado, procurando por conceitos teóricos, estudos e pesquisas realizadas sobre o tema abordado; o Capítulo 4 aborda uma revisão bibliográfica sobre o contaminante benzo(a)pireno, buscando base teórica para realização dos ensaios preliminares. O Capítulo 5 expõe a metodologia utilizada para realizar os experimentos, além de todos os materiais, equipamentos e reagentes necessários. Os resultados obtidos e as discussões acerca destes estão expressos no Capítulo 6. No Capítulo 7 constam as conclusões obtidas no decorrer do trabalho.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Realizar um levantamento bibliográfico acerca do comportamento do benzo(a)pireno numa contaminação em subsuperfície, com base em suas propriedades físico-químicas e avaliar sua degradabilidade em solo contaminado através de ensaios de tratabilidade, aplicando o método convencional de oxidação química com ativação do persulfato de sódio por íons ferrosos.

2.2. Objetivos específicos

- Realizar estudo bibliográfico sobre o benzo(a)pireno, evidenciando suas características e sua toxicidade, assim como sua tendência de particionamento em subsuperfície com base em suas propriedades físico-químicas;
- Iniciar os estudos do nosso grupo de pesquisa FOTEQ com o contaminante benzo(a)pireno, até então não estudado;
- Realizar ensaios de oxidação preliminares, com base em informações bibliográficas sobre degradação por oxidação química, a fim de diagnosticar o comportamento e a capacidade de degradação do benzo(a)pireno aplicando o método convencional de oxidação química (persulfato ativado com Fe II);
- Avaliar as condições de oxidação de acordo com os diferentes planejamentos experimentais aplicados buscando encontrar a condição com maior remoção do BaP do solo;
- Analisar estatisticamente, quando possível, os resultados obtidos;
- Fornecer informações preliminares e sugestões para possíveis melhorias para estudos futuros, em que o contaminante estudado possa ser tratado por outras vias de oxidação química (com emprego de outros oxidantes, catalisadores sólidos, quelantes, entre outros).

CAPÍTULO 3
FUNDAMENTAÇÃO
TEÓRICA

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. O solo

Solo é o produto de transformação das substâncias orgânicas e minerais da superfície da terra sob a influência dos fatores ambientais que operam por um período de tempo muito longo e apresentam uma organização e morfologia definidas (SCHROEDER, 2017).

Os solos são formados a partir da ação de processos físicos, como vento, água, variações de temperatura que desencadeiam a desintegração das rochas em partículas menores; por meio de processos químicos, que estão relacionados com a ação do oxigênio, nos mecanismos de oxidação, lixiviação, hidratação e carbonatação, decompondo as rochas e seus respectivos minerais, originando novos minerais; além dos processos biológicos, com a ação de micro-organismos atuando na transformação dos constituintes orgânicos e minerais (PATRÍCIA, 2016).

É um ecossistema complexo, formado por uma mistura de compostos minerais (frações de rocha matriz, substâncias amorfas, minerais primários e secundários), componentes orgânicos (raízes de plantas, resíduos de plantas em decomposição, fauna, flora, substâncias húmicas recente), água e ar, tornando-se uma mistura de substâncias líquidas, sólidas e gasosas. O maior teor de matéria orgânica e de micro-organismos encontra-se na parte superficial do solo, em decorrência do maior contato com as plantas e demais organismos em processos de decomposição, quando se comparados aos solos pertencentes a camadas mais profundas (BRAGATO, 2006). Embora a composição do solo possa variar, devido a sua complexidade e fatores como clima, relevo, vegetação entre outros, Braga *et al.* (2002, p.126) afirma que a constituição dos componentes do solo em termos médios de ordens de grandeza podem ser encontrados “45% de compostos minerais, 25% de água, 25% de ar e 5% de matéria orgânica”.

3.2. Importância do Petróleo

O significativo crescimento populacional mundial ocorrido nos dois últimos séculos, a demanda cada vez mais significativa de alimentos, que são obtidos pela agricultura, e o desenvolvimento da industrialização desencadearam modificações na sociedade atual, trazendo mudanças significativas ao cenário mundial com aspectos positivos e negativos, como a poluição ambiental (CHAABAN, 2001).

Para suprir a demanda de produção em larga escala, necessitou-se de um aumento do consumo de combustíveis e maior utilização e desenvolvimento de substâncias químicas sintéticas, pesticidas, fármacos e fertilizantes que auxiliem e permitam o desenvolvimento da população que se encontra em crescimento. Como resultado desta busca por uma maior produção, tem-se o aumento dos descartes de resíduos potencialmente tóxicos, oriundos primordialmente das indústrias, no meio ambiente (ODUM, 1997; BERNOTH, 2000).

O desenvolvimento da indústria tornou-se muito dependente dos derivados do petróleo. O petróleo é formado a partir da acumulação e deposição de material orgânico, sob condições específicas de pressão e isolamento em camadas do subsolo de bacias sedimentares, mantidas nessa situação por milhares de anos, sofrendo modificações químicas no decorrer do tempo. Possui em sua composição química uma combinação complexa de hidrocarbonetos (moléculas compostas por átomos de carbono e hidrogênio), podendo apresentar pequenos percentuais de moléculas contaminantes (com oxigênio, nitrogênio, compostos de enxofre e íons metálicos). É um produto inflamável, oleoso, considerado como uma fonte de energia não renovável, de alto valor energético, geralmente menos denso do que a água, com cheiro característico e que apresenta coloração que pode ir do incolor ao preto (ANP, 2019).

Por ser uma mistura complexa de hidrocarbonetos, o petróleo bruto necessita passar por processos de separação para formar os diferentes derivados existentes e que são utilizados pela indústria geral. A partir das etapas de refino, pode ser obtido o gás de petróleo, gás liquefeito de petróleo, gasolina, querosene, nafta, óleo diesel, óleo combustível, entre outros. Essas etapas de refino e produção dos produtos oriundos do petróleo representam algumas das causas de contaminação do solo (ANP, 2019).

3.3. Contaminação do solo por petróleo e seus derivados

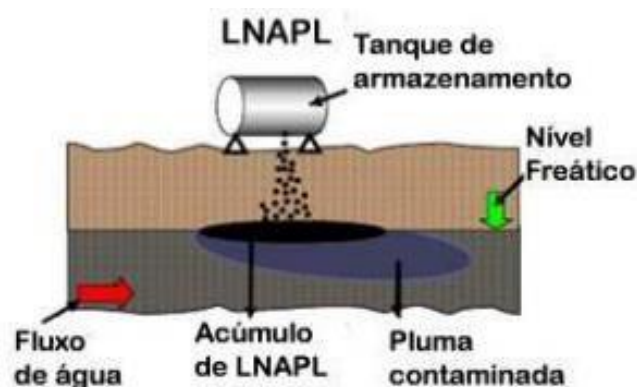
Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), uma definição que engloba problemas e ocorrências de contaminação de uma área seria “área contaminada consiste em qualquer área, terreno, ou local onde houve a introdução de substâncias ou resíduos depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou natural” (CETESB, 2001).

Tais contaminantes ou poluentes podem estar presentes nas águas subterrâneas, no solo ou no ar. Podem, ainda, estar aderidos nas superfícies dos pisos, das paredes e demais estruturas de construções. Conseguem propagar-se por diferentes meios, como solo, ar, águas subterrâneas ou superficiais, modificando as qualidades ou características naturais (CETESB, 2001).

Pelo fato de alguns dos hidrocarbonetos de petróleo ou derivados são compostos mais leves que a água, quando ocorre algum tipo de vazamento, eles se acumulam sobre o nível da água. Como a água e os hidrocarbonetos possuem propriedades físicas e químicas distintas há a formação de uma fase líquida imiscível à água, conhecida como fase líquida não aquosa (NAPL, do inglês *non-aqueous phase liquid*). Os NAPLs podem ser classificados como LNAPL (do inglês, *light non-aqueous phase liquid*) quando os contaminantes possuem densidades inferiores a da água; ou como DNAPL (do inglês, *dense non-aqueous phase liquid*), para contaminantes mais densos que a água (SANCHES, 2009).

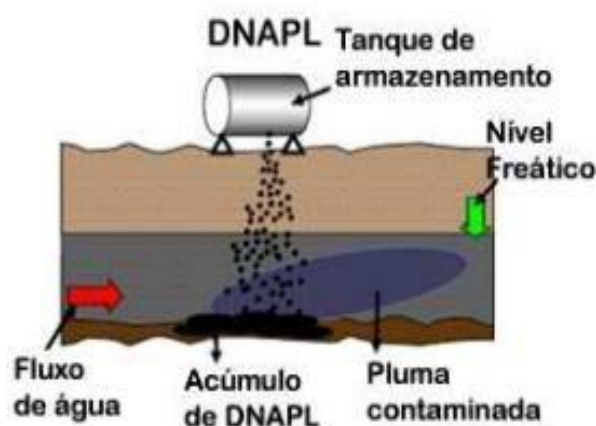
Quando presente na superfície, o NAPL tenderá, por ação de forças capilares, pela gravidade e fluatibilidade, a movimentar-se na subsuperfície de forma vertical e lateralmente. Por suas características, o LNAPL se dispersará até alcançar o nível do lençol freático, como demonstrado na Figura 1. Já o DNAPL possuirá um espalhamento que pode atingir longas profundidades, conseguindo ultrapassar o lençol freático, conforme pode ser observado na Figura 2 (MAGALHÃES, 2020).

Figura 1 - Comportamento da contaminação de LNAPL em subsuperfície.



Fonte: Marques (2012)

Figura 2 - Comportamento da contaminação de DNAPL em subsuperfície.



Fonte: Marques (2012)

As indústrias de petróleo, segundo Mariano (2001), são um dos principais responsáveis pela contaminação ambiental. Problemas com vazamento em tanques de armazenamento ou tubulações subterrâneas, derramamentos acidentais durante transporte, descarte de águas residuais utilizadas nas etapas da produção do petróleo, entre outras situações, são vivenciados diariamente pelas indústrias petrolíferas.

Dentre as etapas da cadeia petrolífera, grandes responsáveis pela contaminação, principalmente de águas subterrâneas, são os postos de combustíveis (PROMMER, 1999). Segundo uma pesquisa realizada pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), em setembro de 2009, existia cerca de 488 800 tanques de armazenamento subterrâneos de hidrocarbonetos de petróleo que apresentavam algum problema

estrutural, provocando vazamentos. Problemas como esse decorrerem por causa das condições estruturais dos tanques de armazenamento.

Até o fim da década de 80, os tanques não possuíam medidas confiáveis para controle de vazamentos, além de serem utilizados por um período longo, aumentando os riscos de desgastes, corrosão, com posteriores vazamentos (CORSEUIL, 1997). Atualmente, seguindo as recomendações da ABNT (NBR 16161/2019), os tanques de armazenamento de combustíveis devem possuir, obrigatoriamente, no mínimo duas camadas de revestimento além de sensores que detectem algum vazamento, buscando prevenir qualquer falha e conseqüentemente, vazamentos.

Em 2004, foi divulgado pelo Anuário da Agência Nacional de Petróleo (ANP) que o Brasil possuía 38.893 postos comercializando combustíveis, o que acaba por intensificar os riscos e as preocupações com as contaminações ambientais. Embora não existam, em âmbito nacional, estatísticas que expressem as contaminações existentes, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) publicou, em 2002, a primeira lista das áreas no Estado de São Paulo que possuía contaminação por produtos químicos, indicando que 255 apresentavam contaminações. Cinco anos após, em novembro de 2007, São Paulo já possuía 2.272 áreas contaminadas, enfatizando a ação dos postos de combustíveis.

Dados mais atuais do Banco de Dados Nacional de Áreas Contaminadas, levantados pelo CONAMA, no ano de 2009, demonstram que dos 27 estados brasileiros apenas três possuem realizam o controle das áreas contaminadas, sendo eles São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro. De acordo com dados levantados por relatórios, o estado de São Paulo (CETESB, 2018) possui 6.110 áreas contaminadas e reabilitadas, Minas Gerais (FEAM, 2018) contém 662 áreas e o Rio de Janeiro possui 328 áreas (INEA, 2015), sendo a parte mais significativa destas contaminações provocada por postos de combustíveis.

Dentre os inúmeros problemas relacionados ao vazamento de petróleo encontra-se a contaminação do solo com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que segundo a ATRSD (1996) são os contaminantes orgânicos, oriundos da combustão incompleta, mais frequentemente encontrados no meio ambiente e os primeiros a serem estudados acerca dos efeitos biológicos sobre a saúde humana (ALVES, 2007).

3.4. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) encontram-se na família de substâncias que possuem dois ou mais anéis aromáticos condensados. Podem ser obtidos a partir da pirólise ou por combustão incompleta da matéria orgânica. A exposição humana aos HPAs pode ocorrer por meio de inalação, ingestão ou contato dérmico. Algumas propriedades físico-químicas de um grupo representativo dos HPAs estão registradas na Tabela 1 (MAZZUCO, 2004; CARUSO; ALABURDA, 2008).

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de alguns dos principais HPAs.

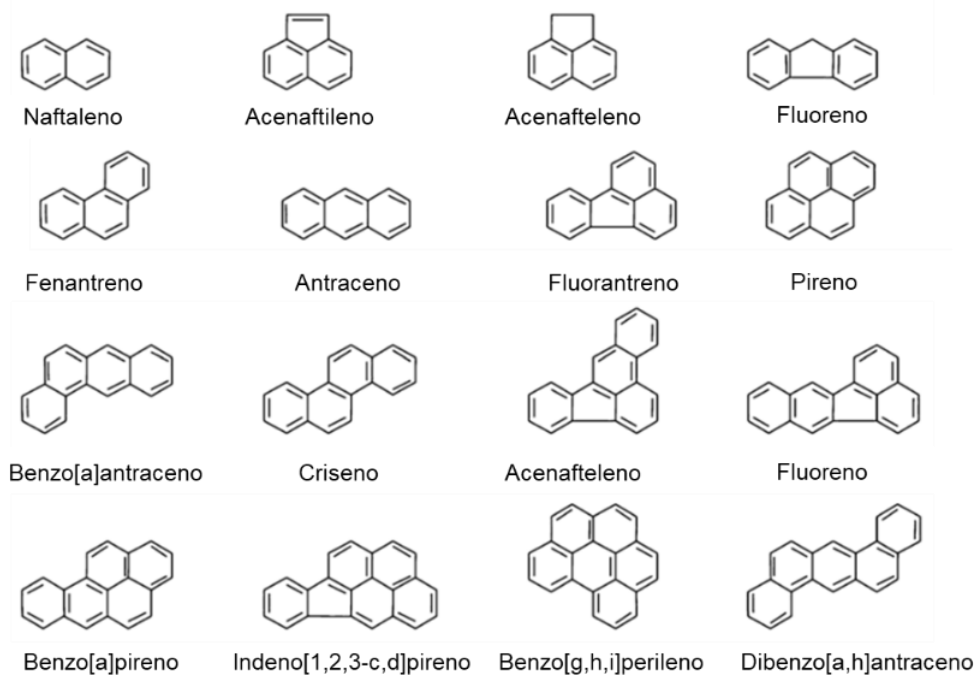
Substância	Ponto de fusão (°C)	Massa molar	Solubilidade (mg/L)	Pressão de vapor (Pa)	Coefficiente de partição octanol/água (log Kow)
Naftaleno	353,0	128,17	3,17E+01	1,04E+01	3,40
Fluoreno	389,0	166,22	1,90E+00	9,00E-02	4,18
Fenantreno	374,0	178,23	1,10E+00	2,00E-02	4,60
Antraceno	489,2	178,23	4,50E-02	1,00E-03	3,92
Fluoranteno	384,0	202,26	2,60E-01	1,20E-03	5,22
Pireno	429,0	202,26	1,32E-01	6,00E-04	5,18
Criseno	528,0	228,29	2,00E-03	5,70E-07	5,91
Benzo(a)pireno	448,0	252,32	3,80E-03	7,00E-07	6,50

Fonte: Adaptado de IPCS (1998)

Em relação ao peso molecular, os HPAs podem ser classificados em LMW (baixo peso molecular) e HMW (alto peso molecular). São conhecidos como LMW-HPA os poluentes que possuem de 2 a 3 anéis aromáticos, como fenantreno, antraceno, fluoreno e naftaleno, além de apresentarem uma toxicidade significativamente inferior aos demais contaminantes HMW-HPA, que apresentam de 4 a 7 anéis benzênicos e são considerados carcinogênicos ao homem (KUPPUSAMY, 2016). Por tais níveis de toxicidade e potenciais carcinogênicos e mutagênicos, nos EUA, a EPA inclui 16 HPAs em uma lista

de contaminantes prioritários de difícil biodegradação, e por isso torna-se importante o estudo de meios para degradação destes. A Figura 3, a seguir, mostra a estrutura química de tais HPA.

Figura 3 – Estrutura química dos HPAs prioritários listados pela USEPA.



Fonte: (SHUKLA *et al.*, 2014).

Dentre os HPAs listados pela USEPA como prioritários, destaca-se o benzo(a)pireno (BaP), um HPA constituído de cinco anéis aromáticos, que apresenta elevado grau de toxicidade e é considerado como um poluente de grande potencial carcinogênico para o homem, pertencente ao Grupo 1 pela classificação da IARC. Considerando o risco do BaP para a saúde humana e sua presença em diversas contaminações principalmente por combustíveis, este trabalho apresenta um foco neste composto, com o intuito de buscar adquirir e apresentar maiores conhecimentos sobre seu comportamento numa contaminação em subsuperfície e evidenciar as principais técnicas de remediação de áreas contaminadas por esse poluente.

3.5. Processos oxidativos avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são muito utilizados para remediação de áreas contaminadas com poluentes orgânicos e baseiam-se na formação de radicais altamente reativos que possuem a capacidade de degradar contaminantes, transformando-os em substâncias com menor toxicidade (HUANG; DONG; TANG, 1993; TEIXEIRA, 2002; ITRC, 2005).

Dentre os possíveis radicais que podem ser utilizados nesta técnica, o mais comumente empregado é o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), por possuir um elevado potencial de redução ($E^\circ = 2,80\text{V}$) sendo capaz de interagir e degradar diferentes compostos orgânicos (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

O POA normalmente é aplicado fazendo o uso conjunto de oxidantes fortes e catalisadores, apresentados em bases aquosas, podendo o sistema ser homogêneo ou heterogêneo (quando o catalisador empregado é sólido), ser exposto a irradiação ou não. (HUANG; DONG; TANG, 1993).

Uma forma de implementar os processos oxidativos avançados em áreas contaminadas é através do técnica de Oxidação química *in situ* (ISCO, em inglês *in situ chemical oxidation*). A técnica sugere que sejam introduzidas diretamente nas áreas contaminadas os oxidantes químicos, juntamente com os catalisadores, para que os poluentes presentes sejam degradados em substâncias mais inócuas. (ITRC, 2005).

O processo de degradação ocorre através de inúmeras reações químicas que resultam na mineralização completa dos compostos, transformando-os em dióxido de carbono e água, por exemplo. Entretanto, dependendo dos compostos poluentes presentes na zona contaminada e da quantidade de reações químicas necessárias para degradação, compostos intermediários podem ser gerados. Contudo, a formação da maioria dos intermediários formados pode ser evitada ajustando a quantidade de oxidantes utilizada, resultando em reações químicas completas e os resultados finais, inerentes, são obtidos (ITRC, 2005; HULING; PIVETZ, 2006).

A ISCO apresenta algumas vantagens quando comparada a outras formas de tratamentos:

- A técnica pode ser utilizada para remediação de uma gama de contaminantes;

- Apresenta-se como um processo de tratamento rápido;
- Pelo fato do tratamento ser realizado no local da contaminação, pode reduzir custos provenientes de outras tecnologias de reparo do ambiente;

- Os resíduos provenientes da técnica geralmente não possuem grandes proporções;
- Apresenta custos competitivos quando comparado a outras tecnologias.

Já em relação às desvantagens, pode-se citar a possibilidade do tratamento não ser eficiente para degradar o contaminante presente na área contaminada, além do risco de desencadear problemas ambientais para o solo, como redução da permeabilidade, inserção exacerbada de oxidantes ao solo (ITRC, 2005; HULING; PIVETZ, 2006).

A respeito dos oxidantes mais utilizados na ISCO, pode-se mencionar o permanganato (MnO^4), persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), reagentes utilizados no processo Fenton (peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}), além do ozônio (O_3) (Mendes, 2018). Dentre os oxidantes possíveis para aplicação da técnica, o presente trabalho utilizou o persulfato como oxidante nas reações de oxidação realizadas, considerando vantagens como sua capacidade de permanecer no meio reacional por mais tempo, quando comparado com O_3 e H_2O_2 , por exemplo, sendo, capaz de ser carregado por maiores distâncias na subsuperfície do solo e ir atuando na degradação dos contaminantes no decorrer do percurso, além de viabilizar um tratamento com menores custos, visto que a demanda do reagente seria inferior. (LIANG et al., 2011; USMAN *et al.*, 2012).

3.6. Persulfato de sódio

O persulfato é um tipo de oxidante amplamente utilizado nos POAs, por possuir a capacidade de degradar uma variedade de contaminantes diferentes em condições ambientais diversas (ZHAO *et al.*, 2013). Comercialmente apresenta-se nas formas de sais de sódio, potássio e amônio, sendo o mais utilizado para a ISCO o persulfato de sódio, visto que o persulfato de amônio pode desencadear a formação de amônia, que é um parâmetro de controle para águas subterrâneas, e o persulfato de potássio possui baixa solubilidade em água (ITRC, 2005).

O persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) possui peso molecular de $238,11 \text{ g mol}^{-1}$ e apresenta-se como um sólido cristalino de cor branca. Quando em solução aquosa, os

sais de persulfato dissociam-se formando o íon persulfato ($S_2O_8^{2-}$), que é um bom oxidante para degradar contaminantes ($E^\circ = 2,01 \text{ V}$). Esse íon pode ser ativado dando origem ao radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$), que é um oxidante ainda mais forte, com um elevado potencial de oxirredução ($E^\circ = 2,60 \text{ V}$), valor aproximado do potencial redox do radical hidroxila, que é de $E^\circ = 2,80 \text{ V}$ (HULING; PIVETZ, 2006; NCBI, 2008).

A ativação do íon persulfato pode ser realizada através da exposição à radiação UV (fotoativação); pela adição de calor; através do ajuste de pH, transformando o meio ácido ou alcalino; ou por meio da utilização de metais de transição (catálise metálica), íons Fe^{2+} por exemplo. Além do ferro, outros metais de transição que também podem ser utilizados para ativação do ânion persulfato são o cobre, manganês, prata, cobalto e cério (LIANG *et al.*, 2004a).

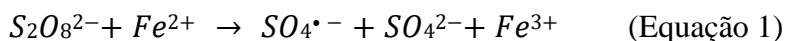
3.7. Ativação do ânion persulfato por catálise metálica

Entende-se por catálise o conjunto de conhecimentos necessários e os processos envolvidos para acelerar a velocidade das reações químicas ou alterar a dinâmica destas. Para este processo, faz-se o uso de catalisadores, que são substâncias ou misturas de substâncias eficazes com capacidade de aprimorar as transformações químicas (OLIVEIRA, 2008).

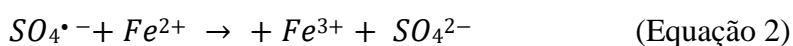
O processo de catálise pode ocorrer por duas rotas: a homogênea e a heterogênea. Na catálise homogênea os reagentes e os catalisadores envolvidos encontram-se na mesma fase, seja ela gasosa ou líquida. Os catalisadores utilizados encontram-se solubilizados no meio reacional, propiciando uma alta seletividade e elevada atividade catalítica, entretanto, possui uma maior dificuldade para ser removido da reação, visto que se encontra na mesma fase, aumentando os custos com a obtenção de novos catalisadores. Já na catálise heterogênea, os reagentes e o catalisador estão em fases diferentes. Os catalisadores utilizados possuem a dificuldade de atuação, pois os sítios ativos não se encontram completamente disponíveis para que as reações ocorram. Por outro lado, os catalisadores heterogêneos são mais fáceis de serem removidos no fim do processo, possibilitando a reutilização e a redução dos custos. (OLIVEIRA, 2008; OLIVEIRA 2013).

3.7.1. Ativação do ânion persulfato por íons de Fe²⁺

A ativação do ânion persulfato através do metal de transição Fe²⁺ ocorre, segundo Usman *et al.* (2012) pela reação química descrita na Equação 1, a seguir:



Contudo, diante desta reação química, dos produtos obtidos e do meio reacional em que ela ocorre, deve-se atentar para um fator: a concentração de Fe²⁺. Caso a concentração do metal esteja muito elevada, o radical SO₄^{•-} poderá interagir com o Fe²⁺ em excesso, gerando produtos que não serão eficazes para degradação dos poluentes, como demonstrado na Equação 2 (MENDES, 2018).



Outro problema relacionado a valores elevados de Fe²⁺ estão relacionados com a perda de eficiência da remediação, visto que pela alta concentração de ferro o persulfato decompõe-se rapidamente, impedindo sua atuação por um longo período. Vale-se ressaltar ainda, que quando o Fe²⁺ é oxidado transformando-se em Fe³⁺ e o meio reacional apresenta valores de pH superiores a 4, este torna-se insolúvel, precipita e impede que a catálise homogênea ocorra (YAN; LO, 2013; BLOCK, 2004).

Partindo da necessidade de conhecer a melhor concentração de Fe²⁺ que possibilite que a catálise ocorra, sem possibilitar a captura de SO₄^{•-} pelo Fe²⁺, diminuindo dessa forma a eficiência do processo, este trabalho objetivou avaliar a condição ótima da concentração do oxidante, assim como do catalisador, para que a remediação acontecesse com a maior eficiência possível.

CAPÍTULO 4
BENZO(a)PIRENO:
CARACTERÍSTICAS E
COMPORTAMENTO EM
SUBSUPERFÍCIE

4. BENZO(a)PIRENO: CARACTERÍSTICAS E COMPORTAMENTO EM SUBSUPERFÍCIE

O benzo(a)pireno é um hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) de grande importância quando se avalia o risco que sua exposição pode apresentar à saúde humana (IPCS, 1998).

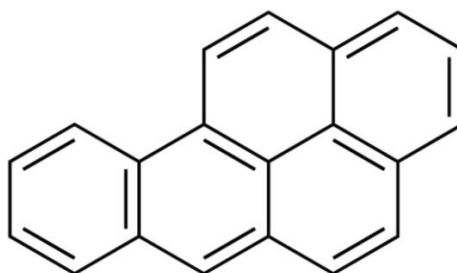
O estudo dos HPAs teve início no ano de 1931 quando foi possível obter o isolamento do BaP presente no carvão e, posteriormente realizar sua síntese. Como os estudos acerca dos HPAs progrediram, percebeu-se que o BaP encontra-se presente em diferentes meios, como no material particulado ambiental e na fuligem doméstica. No ano de 1970 foi caracterizado como um composto cancerígeno, identificado mundialmente em ambientes respiráveis e em aerossóis urbanos (COSTA, 2001).

O BaP é obtido a partir da queima incompleta da matéria orgânica. Pode ser encontrado na fumaça de cigarro, nos gases de escape de diesel e gasolina, no alcatrão de carvão e no piche de alcatrão de carvão, além de poder ser encontrado em alimentos que entraram em contato com carvão, na fumaça de fuligem, no óleo de creosoto, xisto e em óleos de asfalto (NCBI, 2004).

4.1. Propriedades físico-químicas

O benzo(a)pireno é um HPA constituído por 5 anéis aromáticos fundidos, possui a fórmula molecular $C_{20}H_{12}$ e peso molecular de 252,3 g/mol. A fórmula estrutural do composto encontra-se na Figura 4, a seguir.

Figura 4 - Fórmula estrutural do benzo(a)pireno.



Fonte: NCBI (2004).

O BaP possui aparência de pequenos cristais amarelo pálido que, em condições ambientais de contaminação, apresentam-se no estado líquido. As contaminações dissipam-se neste estado físico porque, mesmo apresentando baixa solubilidade em água, o BaP torna-se solúvel na presença de algumas substâncias orgânicas, como etanol, benzeno, tolueno, xileno, hexano e clorofórmio (NCBI, 2004). As principais propriedades físico-químicas do BaP encontram-se listadas na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do benzo(a)pireno.

Propriedades	Valores
Fórmula Molecular	C ₂₀ H ₁₂
Massa Molecular	252,3 g/mol
Ponto de Fusão	176,5°C
Ponto de Ebulição	495,0°C
Densidade	1,4 g/cm ³ (a 20°C)
Pressão de Vapor	5,49x10 ⁻⁹ mm Hg (a 25°C)
Coeficiente de Partição (log K _{ow})	6,13
Constante de Henry	4,57x10 ⁻⁷ atm m ³ / mol
Solubilidade em Água	1,62x10 ⁻³ mg/L (a 25°C)

Fonte: NCBI (2004).

4.2. Toxicidade

Pelo fato dos HPAs possuírem distribuição mundial e, sabendo dos riscos que eles podem acarretar para a vida humana com seus níveis de toxicidade, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) possui uma classificação que busca relacionar o HPA quanto à possibilidade de incidência de câncer. Segundo a IARC (2020), as substâncias classificam-se em cinco grupos, de acordo com a toxicidade que apresentam:

- Grupo 1 – a substância é cancerígena ao homem;
- Grupo 2A – a substância é provavelmente cancerígena ao homem;
- Grupo 2B – a substância é possivelmente cancerígena ao homem;
- Grupo 3 – a substância não é cancerígena ao homem;
- Grupo 4 – a substância provavelmente não é cancerígena ao homem.

A Tabela 3 relaciona alguns HPAs e suas respectivas classificações, de acordo com a IARC.

Tabela 3 – Classificação de alguns HPAs baseado nos grupos estabelecidos pela IARC, considerando evidências carcinogênicas.

HPA	Classificação
Antraceno	Grupo 3
Benzo(a)antraceno	Grupo 2B
Benzo(a)fluoranteno	Grupo 3
Benzo(j)fluoranteno	Grupo 2B
Benzo(k)fluoranteno	Grupo 2B
Benzo(g,h,i)fluoranteno	Grupo 3
Benzo(c)fenantreno	Grupo 2B
Benzo(a)pireno	Grupo 1
Criseno	Grupo 2B
Coroneno	Grupo 3
Dibenzo(a, c) antraceno	Grupo 3
Dibenzo(a, h) antraceno	Grupo 2A
Dibenzo(a, j) antraceno	Grupo 3
Fenantreno	Grupo 3

Fluoranteno	Grupo 3
Fluoreno	Grupo 3
Indeno(1, 2, 3-cd)pireno	Grupo 2B
Naftaleno	Grupo 2B
Pireno	Grupo 3

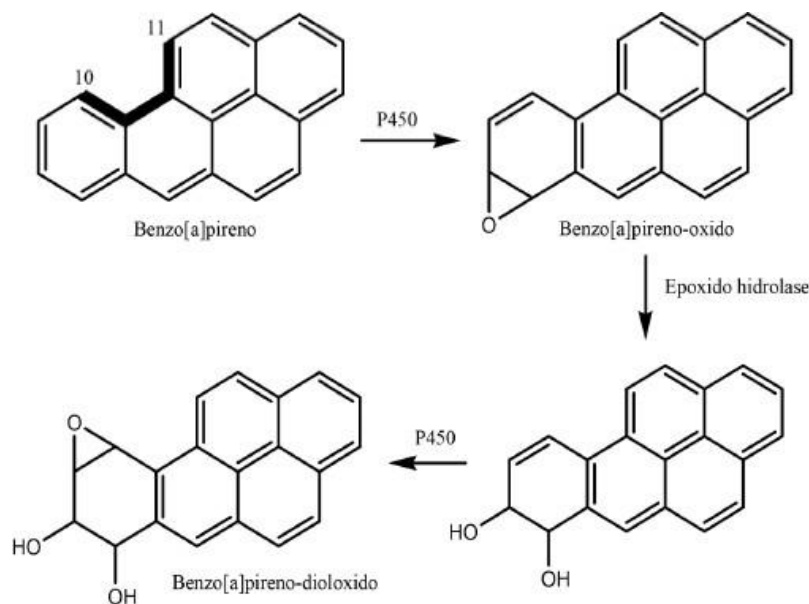
Fonte: IARC (2020).

De acordo com a classificação da IARC, percebe-se que o BaP encontra-se no Grupo 1 e, portanto, é uma substância potencialmente cancerígena ao homem.

Apresenta-se, ainda, como uma das substâncias classificadas como prioritárias pela Agência Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2014), que avalia as substâncias a partir do seu caráter toxicológico para seres humanos.

O teor toxicológico do BaP deve-se ao fato dele possuir uma potente ação pró-carcinogênica. Este poluente não interage diretamente com o material genético humano, ele entra no organismo através da via oral, cutânea, ou por outros meios, sofre transformações por meio de ativações enzimáticas desencadeadas pelo citocromo P450, formando metabólitos intermediários (carcinógenos efetivos) que podem interagir com o DNA e RNA, tornando-se agentes mutagênicos/oncogênicos. A Figura 5 apresenta os mecanismos químicos simplificados para ativação do BaP em seres humanos: a enzima citocromo P450 transforma o BaP no diolepóxido B(a)P-7,8-diol-9,10-epóxido (B(a)P-diolepóxido), que apresenta-se como o metabólito com maior tendência à carcinogenicidade, quando comparado aos outros metabólitos possíveis de serem originados, visto que a interação com o DNA torna-se mais favorecida quando este é formado (CARUSO; ALABURDA, 2008; BERNARDO *et al.*, 2016).

Figura 5 - Ativação metabólica do benzo(a)pireno com formação de diolépoído.



Fonte: BERNARDO *et al.* (2016).

Há diversas entidades que regulamentam parâmetros de detecção do BaP em diferentes âmbitos, no mundo inteiro. No Brasil, os valores para intervir em áreas contaminadas com BaP são estipulados pela resolução do CONAMA, a nível nacional, e também pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), em São Paulo. Pelo fato dos dados da CETESB estarem mais atualizados eles foram utilizados como parâmetro para este trabalho e encontram-se descritos na Tabela 4, a seguir.

Tabela 4 - Valores de intervenção para contaminação por BaP.

Substância	Referência de Qualidade	Valor de Prevenção	Solo (mg. kg ⁻¹ de peso seco)			Água Subterrânea (µg.L ⁻¹)
			Valor de Intervenção			Valor de Intervenção
			Agrícola	Residencial	Industrial	
Benzo(a)pireno	Na	0,1	0,2	0,8	2,7	0,7

*Na: não se aplica para substâncias orgânicas.

Fonte: CETESB (2016).

4.3. Particionamento do BaP nas diferentes fases

Baseando-se na proposta do referido trabalho e, considerando que os ensaios de tratabilidade de oxidação serão realizados com solo contaminado apenas com BaP, para auxiliar na compreensão do comportamento do contaminante ao longo da remediação, faz-se necessário uma análise sobre as propriedades físico-químicas do componente com o intuito de obter uma compreensão sobre a dissociação do composto no sistema, buscando possuir um maior controle do processo de remediação. As propriedades mais relevantes do BaP, como densidade, solubilidade, pressão de vapor e coeficiente de partição encontram-se registrados na Tabela 2.

De acordo com o valor da densidade ($1,4 \text{ g/cm}^3$), o BaP é classificado como sendo mais denso que a água. Desta forma, em um caso de contaminação por BaP, este seria capaz de atravessar o nível de água e percorrer maiores profundidades, até atingir uma camada impermeável.

Considerando as propriedades do BaP e avaliando uma possível contaminação pelo composto puro percebe-se que ocorreria uma baixa lixiviação para a água subterrânea devido à característica hidrofóbica deste contaminante, considerado praticamente insolúvel em água. Com base na pressão de vapor e constante de Henry do BaP observa-se uma baixa capacidade em particionar para a fase vapor. Diante de tais comportamentos e avaliando o coeficiente de partição octanol-água, o composto possuiria uma maior afinidade com a fase orgânica, apresentando uma maior tendência a aderir-se na matriz sólida.

A avaliação da distribuição do BaP de forma isolada em diferentes fases afigura-se como inconsistente e ineficaz, visto que numa situação real de contaminação, o BaP aparece em misturas de contaminantes. Entretanto, a análise do particionamento do BaP de forma isolada pode auxiliar pesquisas que empregam este composto de forma isolada em ensaios de tratabilidade, por exemplo, permitindo uma maior compreensão do comportamento do BaP no sistema.

Em situações reais de contaminação em subsuperfície, normalmente envolvem misturas constituídas de diferentes substâncias, como gasolina, diesel, creosoto e demais derivados do petróleo, por exemplo. Nesta situação, o comportamento da contaminação em subsuperfície dependerá das propriedades de todas as substâncias da mistura, podendo possuir comportamentos distintos de acordo com as composições químicas das substâncias presentes na mistura.

Dentre as possíveis fontes em que o BaP pode ser encontrado, a gasolina será utilizada para ter seu comportamento em subsuperfície estudado, considerando que o BaP encontra-se nela, pelo fato do combustível ser consumido constantemente por uma boa parcela da população e por possuir recorrentes problemas de contaminação derivados de vazamentos em postos de combustíveis, por exemplo.

4.4. Comportamento da gasolina em contaminações em subsuperfície

A gasolina é um produto constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos parcialmente voláteis, que possuem cadeias que variam de cinco a 12 carbonos. A constituição específica da gasolina pode variar de acordo com diferentes fatores, como a origem do petróleo utilizado na fabricação, o processo empregado para fabricação da gasolina e os demais aditivos que possam ser utilizados como incrementos (FERNANDES,1997; ANP, 2019).

Por apresentar diferentes substâncias com propriedades físico-químicas distintas, a gasolina apresentará um comportamento em uma contaminação em subsuperfície resultado da junção de todas as características individuais dos compostos presentes, além das propriedades do solo em que aconteça a contaminação (RUSSEL, 2004, MARQUES, 2007). Algumas das propriedades físico-químicas relevantes da gasolina encontram-se registradas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas da gasolina.

Propriedades	Valores
Fórmula Molecular	C ₄ a C ₁₂
Massa Molecular	100 - 105 g/mol
Densidade	0,72-0,78 g/cm ³ (a 15,5°C)
Viscosidade	0,60-0,77 (20°C)
Pressão de Vapor	413-775 mmHg (a 25°C)
Solubilidade em Água	98-240 mg/L (a 25°C)

Fonte: FERNANDES (1997).

Analisando o valor da densidade da gasolina, presente na Tabela 3, percebe-se que ela possui um valor inferior ao da água (0,997 g/cm³), portanto, é classificada como um

Capítulo 4 – Benzo(a)pireno: características e comportamento em subsuperfície

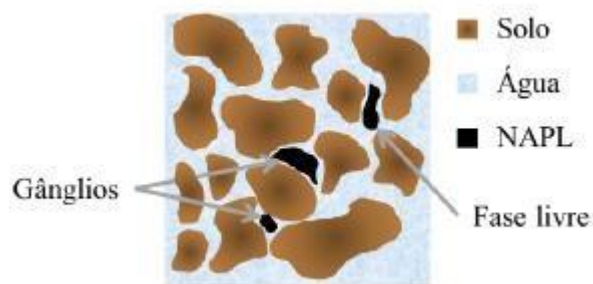
LNAPL. Esse fator influenciará significativamente em uma contaminação, já que em uma situação de liberação do combustível em superfície, a gasolina, independente do volume, não atingirá grandes profundidades, conseguindo percolar até o nível de água apenas, onde forma uma pluma de contaminação, que tenderá a se espalhar lateralmente, governada pela atuação da fluabilidade, forças capilares e pelo próprio fluxo da água, podendo se espalhar por grandes áreas.

Avaliando a solubilidade da gasolina em água, observa-se que alguns constituintes principalmente os aromáticos como benzeno, toluenos, xilenos, além do etanol, geralmente introduzido na gasolina com o intuito de reduzir a emissão de monóxido de carbono no ar, possuem alta solubilidade em água, aumentando a capacidade de solubilização dos constituintes da mistura em água (FERNANDES, 1997). Já em relação à capacidade de desprender-se do meio líquido para o vapor, alguns elementos da gasolina são considerados voláteis e alguns semivoláteis, apresentando tendência a esse particionamento.

Considerando as propriedades mencionadas e os diferentes comportamentos das substâncias presentes, a gasolina proveniente da contaminação se apresentará no meio contaminado como uma fase líquida não aquosa menos densa que a água (LNAPL). Como apresentado no tópico 4.3, a mistura pode se particionar formando até cinco fases distintas: fase separada ou apenas NAPL, que por sua vez se subdivide em fases livre e residual, fase dissolvida, fase sorvida e fase vapor.

A fase livre, ou NAPL, corresponde aos elementos da mistura que estão na forma de acúmulos contínuos provenientes de gotículas da mistura unidas, trata-se da própria fase oleosa com mobilidade. A fase residual, ou NAPL residual, pode ser entendida como gotículas da mistura que diferentemente da fase livre, não possuem mobilidade, ficando o NAPL residual retido nos poros do solo, em forma de gânglios, por meio de forças capilares (VIANNA; CHIAVONE FILHO; MAGALHÃES, 2020). O comportamento das fases livre e residual dos componentes da gasolina em uma contaminação em subsuperfície encontra-se apresentado na Figura 6.

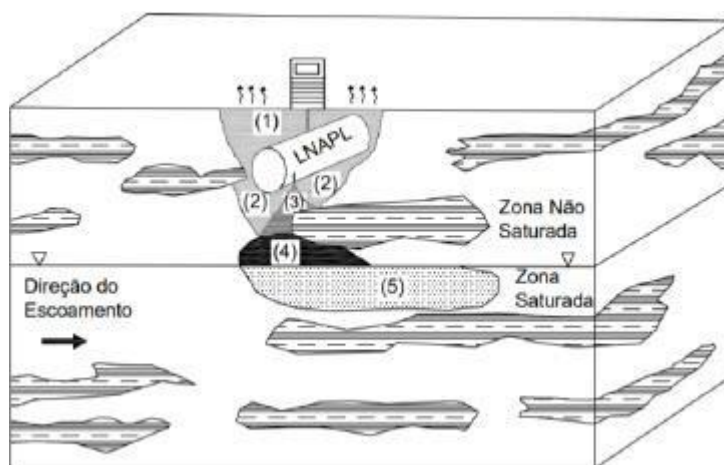
Figura 6 - NAPL em fase livre e em fase residual, aprisionado nos poros em forma de gânglios.



Fonte: VIANNA, CHIAVONE FILHO e MAGALHÃES (2020).

A fase vapor é proveniente dos compostos presentes na fase dissolvida e das fases livre e residual, geralmente hidrocarbonetos alifáticos e compostos aromáticos, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, que possuem baixo peso molecular e alta pressão de vapor, e conseguem volatilizar transferindo-se para o vapor. A fase dissolvida, formada pela fração de compostos dissolvidos na água, é a responsável pela formação da pluma de contaminação que promove o transporte dos contaminantes por longas distâncias. A fase sorvida, por fim, é o resultado da interação dos componentes presentes na fase dissolvida com as partículas do solo, tendendo a permanecer sorvidos nestas (VIANNA; CHIAVONE FILHO; MAGALHÃES, 2020). A Figura 7 ilustra o comportamento de um LNAPL, como a gasolina, em uma contaminação em subsuperfície, onde é possível observar as cinco fases distintas.

Figura 7 - Representação do comportamento de uma contaminação em subsuperfície de um LNAPL, em que se encontram descritas as fases (1) vapor, (2) adsorvida, (3) residual, (4) livre e (5) dissolvida.



Fonte: Penner (2005)

Capítulo 4 – Benzo(a)pireno: características e comportamento em subsuperfície

Tendo em vista os problemas oriundos da contaminação de solos e águas contaminados por HPAs e, em específico pelo BaP, faz-se necessário a busca por medidas que consigam remediar tais áreas, com o intuito de eliminar ou reduzir a concentração destes poluentes, visando amenizar os impactos para a vida humana e ambiental.

CAPÍTULO 5

METODOLOGIA

5. METODOLOGIA

Os experimentos que embasaram este Trabalho de Conclusão de Curso foram realizados no Laboratório FOTEQ do Núcleo e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG), na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Nesta parte, serão relatados os materiais, reagentes e os equipamentos, assim como os métodos e procedimentos seguidos para realizar e analisar os resultados dos experimentos feitos.

5.1. Materiais e reagentes

5.1.1. Materiais

- Erlenmeyer de vidro (250 mL);
- Béquer de vidro;
- Vials de 2,0 mL e 40 mL;
- Proveta;
- Balão de vidro;
- Pipeta e micropipeta automáticas;
- Ponteiras para pipeta automática (10 mL) e para micropipeta (1000 μ L)
- Espátula;
- Seringa;
- Filtro de seringa PTFE Hidrofílico 0,46 μ m (Nova Analítica Importação e Exportação Ltda);
- Recipiente de vidro (misturar o solo – procurar o nome do frasco).
- Fita de pH, marca: Merck.

5.1.2. Reagentes

- Hexano P.A.; fórmula: C₆H₁₄; massa molar: 86,18 g.mol⁻¹; marca: Química Contemporânea Ltda;
- Acetonitrila P.A. 99,5%; fórmula: CH₃CN; massa molar: 41,05

- g.mol⁻¹; marca: Química Contemporânea Ltda;
- Benzo(a)pireno ≥96% (HPLC); fórmula: C₂₀H₁₂; massa molar: 252,31 g.mol⁻¹; marca: Sigma-Aldrich.;
 - Persulfato de Sódio P.A.; fórmula: Na₂S₂O₈; massa molar: 238,10 g.mol⁻¹; marca: Química Contemporânea Ltda.;
 - Sulfato de Ferro II (OSO) P.A. 99%; fórmula: FeSO₄.7H₂O; massa molar: 278,01 g.mol⁻¹; marca: Química Contemporânea Ltda.
 - Ácido sulfúrico PA; fórmula: H₂SO₄ massa molar: 98,08 g.mol⁻¹; marca: Dinâmica;
 - Hidróxido de sódio: fórmula: NaOH; massa molar: 40,0 g.mol⁻¹; marca: Dinâmica.

5.1.3. Equipamentos

- Balança analítica;
- Medidor de pH;
- Ultrassom; tipo SoniClean 2,8 L da marca Sanders;
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado com UV-Vísivel (HPLC-UV) da Shimadzu.

5.2. Coleta de solo

O solo escolhido para ser estudado no trabalho foi coletado no entorno do campus da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) (5°50'34.5"S 35°11'44.0"W), no município de Natal, e nomeado como Solo Branco (SB), possuindo como características marcantes ser um solo seco e arenoso. A coleta foi realizada com auxílio de uma pá, em uma profundidade de 30 cm. Depois de coletado, o solo passou por uma peneira (10 mesh), com o intuito de realizar a separação do solo de possíveis materiais externos e que não fossem de interesse (plásticos, raízes de plantas, pedras, entre outros), além de realizar uma prévia homogeneização do solo para, posteriormente, ser armazenado. Todo o solo que foi utilizado nos experimentos foi coletado uma única vez, buscando não haver variação da composição do solo e influenciar nas análises.

5.3. Caracterização do solo

Buscando avaliar as características e as propriedades do solo estudado, realizou-se a análise do pH em água, teor de umidade, densidade da partícula e densidade aparente, porosidade total e teor de ferro, técnicas realizadas em consonância com o recomendado no Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (1997). Também foi realizada a determinação do teor de carbono total existente no solo, através da análise de carbonos orgânicos totais (TOC). Análises de fluorescência de raios X por energia dispersa (FRX) e Análise Granulométrica de Sedimentos também foram realizadas com o intuito de determinar o ferro total presente no solo e verificar as dimensões das partículas existentes no solo.

5.3.1. Análise do pH em água

Para verificação do pH, elaborou-se um sistema em que o solo ficaria em suspensão em água. Em uma proveta de 100 mL foram adicionados 10 mL de solo e 25 mL de água, ambos medidos em uma proveta de 25 mL. A suspensão foi homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro e deixada em repouso durante uma hora. Decorrido o período de descanso, a suspensão foi novamente agitada e a leitura do pH realizada com um pHmetro.

5.3.2. Umidade

Para avaliar a umidade da amostra de solo, amostras foram submetidas à temperatura entre 105 e 110°C e, a partir da perda de massa observada, o teor de umidade do material pode ser analisado. Para tanto, cinco gramas do solo estudado foram pesados em béqueres e, estes, colocados em uma estufa por um período de 24 h. Em intervalos pré-determinados, os béqueres foram transferidos para um dessecador e, quando estavam em uma temperatura mais baixa, pesados.

Para calcular o teor de umidade presente na amostra analisada, utilizou-se a Equação 3.

$$U_{\text{gravimétrica}} = \frac{m_{\text{amostra úmida}} - m_{\text{amostra seca}}}{m_{\text{amostra seca}}} * 100 (\%) \quad \text{Equação 3}$$

5.3.3. Densidade da partícula e densidade aparente

Para determinação da densidade da partícula pesa-se inicialmente 20g de solo em um béquer com peso conhecido, colocando-o na estufa a 105 °C por um período de 6 a 12 horas. Depois do período de aquecimento e de resfriar em um dessecador, o material passará para um balão volumétrico de 50 mL, em que será adicionado álcool etílico (C₂H₆O) até alcançar a marca de aferição da vidraria, agitando manualmente o sistema para evitar a formação de bolhas de ar. Será registrado o volume de álcool etílico utilizado para preenchimento do balão volumétrico sendo realizado, em seguida o cálculo para determinação da densidade da partícula, através da Equação 4.

$$d_{\text{partícula}} = \frac{m_{\text{amostra seca}}}{(50 - V_{\text{álcool adicionado}})} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \quad \text{Equação 4}$$

Já a densidade aparente será obtida por meio do método da proveta. Para tanto, uma proveta de 100 mL deve ser pesada, tendo seu valor anotado, e o solo seco, que esteve na estufa a 105 °C entre 6 e 12 horas, deve ser aos poucos introduzido na proveta, até que alcance o nível de 35 mL. Através de consecutivas batidas, o solo deve ser compactado introduzindo, em seguida, mais solo até que atinja a marca de aferição da proveta. Depois de preenchida, a proveta deve ser pesada. Em seguida, a densidade aparente do material pode ser obtida através da Equação 5.

$$d_{\text{aparente}} = \frac{m_{\text{proveta com solo}} - m_{\text{proveta vazia}}}{100} \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right) \quad \text{Equação 5}$$

5.3.4. Porosidade total

A obtenção da porosidade total da amostra é obtido depois que os resultados de densidade da partícula e aparente são encontrados, através da Equação 6.

$$Porosidade = \frac{d_{partícula} - d_{aparente}}{d_{partícula}} * 100 \quad \text{Equação 6}$$

5.3.5. Teor de ferro

Para determinação do teor de ferro no solo, 1 g de solo deve ser pesado em um Erlenmeyer de 500 mL, adicionando, em seguida, 20 mL de ácido sulfúrico que esteja diluído em proporção de 1:1, tendo sido fervido durante trinta minutos. Depois que o sistema encontrar-se frio, 50 mL de água serão adicionado e todo o sistema será filtrado em uma balão de 250 mL, sendo o resíduo lavado com água até que se atinja a marca de aferição do balão. O filtrado será utilizado para determinar o ferro no extrato sulfúrico através da absorção atômica.

5.3.6. Carbono orgânico total (TOC)

Para identificar a quantidade de matéria orgânica presente em uma amostra realiza-se a análise de carbono orgânico total (TOC, do inglês, *total organic carbon*). O teor de contaminantes presentes no solo será proporcional à quantidade de hidrocarbonetos existentes na amostra e, é por meio da análise do TOC que será possível avaliar a eficiência da remoção do tratamento realizado (FERNANDES, 2014). Para tanto, obtém-se o teor de carbono total (TC, do inglês, *total carbon*) e do carbono inorgânico (IC, do inglês, *inorganic carbon*).

A identificação dos compostos orgânicos será realizada pelo equipamento TOC-V_{CPH} acoplado ao módulo de sólidos SSM-50000A, da Shimadzu. Para análise do TC, 1g da amostra de solo é submetida a 900°C, sendo o carbono existente nas moléculas orgânicas convertido em dióxido de carbono (CO₂), que é contabilizado. Para contabilizar o IC, 0,5g do solo seco, juntamente com ácido fosfórico (H₃PO₄), é submetido a queima à 200°C, contabilizando o teor de CO₂ obtido. De posse dos dois teores de carbono, obtém-se o TOC a partir da Equação 7:

$$TOC = TC - TI \quad \text{Equação 7}$$

Joyce Azevedo Bezerra de Souza Trabalho de Conclusão de Curso

5.3.7. Espectrômetro de fluorescência de Raios (FRX)

A composição elementar do solo utilizado pode ser obtida a partir da espectrometria de fluorescência de raios-X. A análise quantitativa foi realizada com o intuito principal de identificar os metais, presentes em forma de óxidos, que poderiam contribuir para o processo de oxidação.

O equipamento utilizado para a identificação foi o espectrômetro Philips, modelo PW 2400 XRF. Os raios gerados utilizaram um tubo de raios-x de ânodo Rh.

5.3.8. Análise granulométrica por peneiramento

A análise granulométrica foi realizada pelo método do peneiramento. Por tratar-se de uma amostra com partículas de diferentes tamanhos, a técnica aplicada apresenta-se como um método vantajoso por sua vasta utilização e ser prática (SUGUIO, 1973).

A análise consiste em pesar 60 g de solo seco, submetendo esta amostra a peneiramento em peneiras de dimensões: 2,0 mm; 1,41 mm; 1,0 mm; 0,71 mm; 0,5 mm; 0,35 mm; 0,25 mm; 0,177 mm; 0,125 mm; 0,088 mm; 0,062 mm e fundo (<0 0,062 mm), durante 20 minutos com o auxílio de um agitador de peneiras. O material retido em cada peneira foi pesado e os valores obtidos foram utilizados para gerar a classificação granulométrica da amostra.

5.4. Remediação do solo contaminado com benzo(a)pireno

5.4.1. Contaminação artificial do solo

Para realizar os estudos de remediação do benzo(a)pireno, utilizou-se um solo contaminado artificialmente, buscando possuir um melhor controle experimental sobre a degradação do BaP no processo.

Considerando que o valor orientador para presença de BaP em zonas industriais regulamentado pela CETESB é de $2,7 \text{ mg.kg}^{-1}$, a concentração mássica paracontaminação inicial utilizada foi de 20 mg de BaP por kg de solo seco. A massa de BaP, previamente pesada, foi diluída em hexano, sendo essa mistura posta em ultrassom visando uma melhor homogeneização da contaminação do solo com poluentes completamente dissolvido. Depois, a solução foi adicionada ao recipiente contendo o solo, realizando a mistura manual por cerca de cinco minutos. A relação entre a massa de solo a ser contaminada e o volume de solução de BaP em hexano foi de 10:1. Em seguida, o recipiente destampado foi alocado em uma capela por 72 h, com o intuito de promover a completa evaporação do solvente, restando apenas o solo contaminado com BaP armazenado para posterior utilização nos ensaios.

Com o intuito de garantir a confiabilidade da homogeneização do solo, foram realizados testes de reprodutibilidade da contaminação. O método utilizado para análise foram extrações sólido-líquido em ultrassom, baseando-se no método 3550C da US EPA. Para tanto, coletou-se 2,5 g do solo contaminado de três diferentes pontos do recipiente de armazenamento, sendo essas amostras transferidas para vials de 40 mL. A eles foram adicionados 5 mL de acetonitrila levando para o banho ultrassônico por 5 minutos; decorrido o período, o extrato foi transferido para béqueres identificados emais 5 mL de acetonitrila colocados nos vials, passando mais 5 minutos no banho ultrassônico. Essa etapa foi realizada mais uma vez, totalizando 15 mL de extrato para cada amostra, em um período total de 15 minutos no ultrassom. As amostras resultantes dos vials foram filtradas em filtros de seringas e depositados em vials de 2,0 mL para análise em HPLC. A metodologia para realizar a avaliação da contaminação inicial do solo encontra-se esquematizado na Figura 8.

Figura 8 - Metodologia para avaliar a homogeneidade da contaminação inicial do solo.

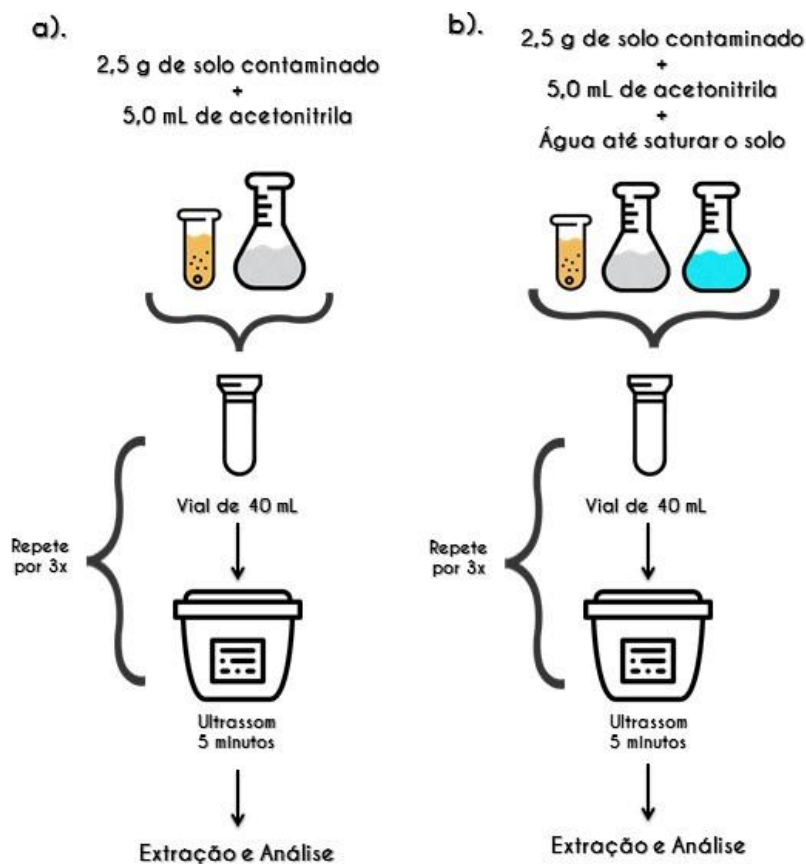


Fonte: A autoria própria.

Objetivando verificar as melhores condições de realização do planejamento experimental de oxidação foi realizado um teste preliminar para avaliar a metodologia de análise do equipamento e do método de extração.

Partindo da verificação de que ao final das reações de oxidação o solo encontrava-se saturado com água, buscou-se avaliar se essa saturação apresentaria interferência significativa na extração, podendo apresentar percentuais de remoção do contaminante não condizentes com a realidade. Para tanto, buscou-se realizar um estudo, baseando na metodologia da USEPA 3500, avaliando o percentual de extração do BaP de amostras de solo seco e amostras de solo saturado com água. O estudo foi realizado em triplicada e baseou-se em pesar 2,5 g de solo seco contaminado com BaP em três vials de 40 mL; adicionando 5 ml de acetonitrila, submetendo-os, em seguida, a 5 minutos de extração no ultrassom, vertendo o líquido em béqueres, adicionando mais 5 mL de acetonitrila nestes e repetindo o ciclo por mais 2 vezes. O procedimento para realização do teste do solo seco saturado foi o mesmo, diferindo apenas na primeira etapa, onde adicionou o solo seco, a acetonitrila e água suficiente para encher o solo por completo, sendo as demais etapas realizadas igualmente. Um esquema de realização do teste encontra-se descrito na Figura 9, a seguir.

Figura 9 - Metodologia para avaliar a extração de solo seco (a) e solo saturado (b).



Fonte: Autoria própria.

5.4.2. Preparação da curva de calibração

A curva de calibração foi elaborada a partir de uma solução mãe de 50 mg.L^{-1} de benzo(a)pireno inicialmente preparada e realizando diluições seriadas com o objetivo de obter as concentrações de 30, 10, 5, 3, 1, 0,5 e $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$. De cada concentração foram transferidas alíquotas para vials de 2 mL que, posteriormente, foram analisadas em HPLC-UV. Dos resultados obtidos, estabelecendo relações entre as áreas dos gráficos fornecidas pelo cromatógrafo e a concentração do contaminante, uma relação matemática foi obtida. As áreas determinadas pelas análises das amostras dos ensaios reacionais foram aplicadas na relação obtida pela curva de calibração para determinação da concentração residual de BaP.

5.4.3. Experimentos de oxidação em batelada

5.4.3.1. Ensaio em batelada

Os experimentos para estudar o comportamento da remediação do solo contaminado artificialmente com 20 mg.kg^{-1} de BaP foram realizados em batelada. Os reatores utilizados para a remediação foram Erlenmeyers, em que foram adicionados 15 g do solo previamente contaminado, de acordo com o item 4.4.1, 20 mL da solução de persulfato de sódio e 10 mL da solução de Fe^{+2} – proporção sólido/líquido de 1:2 – sendo cada concentração das soluções adicionadas determinadas de acordo com o planejamento experimental. Os reatores permaneceram em repouso a temperatura ambiente (25°C) ao longo da reação pelo período reacional estipulado através do planejamento experimental, buscando simular uma situação real do solo. O esquema de formação do sistema reacional encontra-se na Figura 10, a seguir.

Figura 10 - Esquema da elaboração do planejamento experimental em batelada.



Além do planejamento experimental, ensaios controles foram realizados, sob as mesmas condições operacionais, buscando avaliar situações e comportamentos específicos. Foram realizados três tipos de controle, sendo eles: solo + água (avaliar a

Joyce Azevedo Bezerra de Souza Trabalho de Conclusão de Curso

quantidade de contaminante que naturalmente é transferido para a água); solo + oxidante na concentração mínima (avaliar se com uma pequena quantidade de oxidante a remediação já ocorreria sem a necessidade de adicionar ferro); solo + oxidante em uma concentração máxima (para avaliar o comportamento da remediação espontânea quando adicionado uma quantidade excessiva de oxidante sem ferro).

5.4.3.2. Planejamentos I e II

Para elaboração do planejamento experimental utilizado para realização dos ensaios de oxidação deste trabalho, utilizou-se a técnica de planejamento de experimentos DOE (do inglês, *Design of Experiments*) através da metodologia do planejamento do tipo fatorial, ou delineamento composto central (DCC). Este tipo de planejamento é adequado quando se deseja estudar os efeitos e as interações de duas ou mais variáveis de influência, avaliando todas as possíveis combinações entre os níveis dos fatores, estimativas de variância além de estimativas de possíveis efeitos de interações entre os fatores (BUTTON, 2016).

Uma forma de representação do planejamento fatorial é b^k , em que b corresponde ao número de níveis e k a quantidade de fatores ou variáveis analisadas. O planejamento com 2 níveis é descrito com 2^k combinações e foi utilizado na pesquisa deste trabalho.

Para realizar o tratamento dos resultados obtidos com o planejamento experimental são necessários alguns softwares que realizem análise estatística dos dados. Neste trabalho, utilizou-se o software Statistica, que possibilita a obtenção de informações e como regressão linear, gráficos de superfície de resposta, análise de variância, entre outros.

Os experimentos do primeiro ensaio foram realizados de acordo com um planejamento experimental I, do tipo fatorial completo $2^3 + 3$ pontos centrais. As variáveis do processo foram: concentração de oxidante, concentração de ferro utilizada e pH reacional. A Tabela 6 apresenta os níveis e os valores das concentrações dos reagentes, além dos valores de pH utilizados no planejamento I.

Tabela 6 – Matriz do planejamento fatorial completo I, do tipo $2^3 + 3$ PC com as variáveis: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (5,0 a 20,0 g L⁻¹); concentração da solução de ferro [Fe], x_2 (10,0 a 80,0 g L⁻¹) e pH, x_3 (2,0 a 6,0).

Ensaio	x_1	x_2	x_3	[PS]	[Fe]	pH
1	-1	-1	-1	5,0	10,0	2,0
2	1	-1	-1	20,0	10,0	2,0
3	-1	1	-1	5,0	80,0	2,0
4	1	1	-1	20,0	80,0	2,0
5	-1	-1	1	5,0	10,0	6,0
6	1	-1	1	20,0	10,0	6,0
7	-1	1	1	5,0	80,0	6,0
8	1	1	1	20,0	80,0	6,0
9	0	0	0	12,5	45,0	4,0
10	0	0	0	12,5	45,0	4,0
11	0	0	0	12,5	45,0	4,0

Fonte: Autoria própria.

Com a análise dos resultados obtidos com o primeiro planejamento e buscando obter melhores resultados de remediação do BaP, um segundo planejamento experimental foi idealizado. O planejamento II continuou a ser do tipo fatorial completo $2^3 + 3$ PC, entretanto houve uma alteração das variáveis, que passaram a ser: concentração de oxidante, concentração de ferro e tempo reacional. Os novos valores das concentrações dos reagentes utilizados no planejamento II encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Matriz do planejamento fatorial completo II, do tipo $2^3 + 3$ PC com as variáveis: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (5,0 a 35,5 g L⁻¹); concentração da solução de ferro [Fe], x_2 (5,0 a 50,0 g L⁻¹) e tempo reacional, x_3 (1 a 5 dias).

Ensaio	x_1	x_2	x_3	[PS]	[Fe]	Tempo reacional
1	-1	-1	-1	5,0	5,0	1
2	1	-1	-1	35,5	5,0	1
3	-1	1	-1	5,0	50,0	1
4	1	1	-1	35,5	50,0	1
5	-1	-1	1	5,0	5,0	5
6	1	-1	1	35,5	5,0	5

7	-1	1	1	5,0	50,0	5
8	1	1	1	35,5	50,0	5
9	0	0	0	20,0	27,5	3
10	0	0	0	20,0	27,5	3
11	0	0	0	20,0	27,5	3

Fonte: Autoria própria.

5.4.3.3. Ensaios de validação

Similarmente ao que ocorreu com o planejamento I, as amostras do planejamento II foram analisadas e a partir dos resultados obtidos e, partindo da ideia de que este trabalho trata-se de um estudo do comportamento da degradação do BaP utilizando o PS ativado por solução de ferro, desejou-se analisar as condições que apresentaram melhores resultados de degradação, com o intuito de encontrar as melhores condições experimentais de degradação do BaP.

5.4.4. Extração e análise

Para conhecer qual a concentração resultante de BaP no solo depois do tempo reacional do tratamento, avaliou-se as fases líquida e sólida do sistema. O líquido resultante foi medido em uma proveta, tendo seu volume registrado; em seguida, verificou-se o pH obtido no fim da reação. Posteriormente, uma alíquota de 1 mL da solução foi adicionada à 1 mL de acetonitrila, sendo a mistura filtrada em sistemas compostos de seringas acopladas a filtros 0,4 µm e depositada em vial de 2,0 mL.

Para avaliar a contaminação resultante do solo, de cada reator foram retiradas amostras com massa de 3,25 g do solo e transferidas para vials de 40 mL. A cada vial foi adicionado 5 mL de acetonitrila e o sistema foi posto em ultrassom por 5 minutos, sendo o líquido vertido em um béquer, realizando esse procedimento por mais duas vezes, totalizando um volume de 15 mL de extrato e tempo total no ultrassom de 15 minutos, baseando-se no método 3550C da US EPA. Do volume resultante da extração, uma alíquota foi filtrada em filtros de 0,4 µm, e transferidos para vials de 2,0 mL que,

posteriormente, foram analisados no HPLC-UV. A Figura 11 ilustra a metodologia empregada no procedimento da extração das amostras.

Figura 11 - Metodologia da extração das amostras.



Fonte: Autoria própria.

Foi utilizado como fase móvel para a análise das amostras no HPLC uma mistura de acetonitrila e água deionizada (70:30 v/v) a uma vazão de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A pressão utilizada foi mantida margeando os $100 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$. O tempo de análise de cada amostra foi 12 minutos, com o tempo de retenção do BaP, em médio, no tempo de 9,2 minutos.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E

DISCUSSÕES

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Capítulo 5 abordará os resultados e as discussões obtidas através das análises dos dados experimentais resultantes dos ensaios laboratoriais. Avaliou-se a aplicação da técnica de implantação de processos oxidativos avançados utilizando persulfato ativado com íons de Fe^{2+} , em solos contaminados artificialmente com benzo(a)pireno.

Os resultados experimentais analisados e discutidos foram obtidos através dos planejamentos experimentais I e II e da repetição dos pontos 1 e 10 do planejamento II, dos quais foram avaliados os melhores resultados para degradação do contaminante.

Embora tenham sido analisadas as fases sólidas e líquidas das amostras, os resultados das análises líquidas demonstraram que não havia BaP, indicando que o contaminante não estava presente na fase aquosa, podendo indicar completa degradação do poluente nesta fase ou que não houve particionamento do contaminante para esta fase, por causa das propriedades do composto. Entretanto, na fase aquosa foi identificada a presença de intermediários formados durante as reações oxidativas de degradação.

6.1. Caracterização do solo

Os resultados referentes às análises de caracterização do solo, coletado para realização dos ensaios laboratoriais do referido trabalho, encontram-se descritos na Tabela 8. A partir de uma análise dos resultados obtidos, percebe-se que o solo utilizado é levemente ácido e possui um baixo teor de umidade. Como descrito, o solo possui um baixo teor de matéria orgânica, indicando que o contaminante não conseguirá ligar-se bem as partículas do solo. De acordo com o percentual de metais encontrados no solo, determinado através da análise de FRX, percebe-se que há uma quantidade ínfima de óxidos de ferro (Fe_2O_3) na amostra, apenas 0,53%, indicando que o ferro existente no solo é insuficiente para realizar a ativação do oxidante durante as reações de oxidação, sendo, portanto, necessário introduzir o catalisador para realizar a ativação e possibilitar a degradação.

Tabela 8 - Características do solo utilizado para realização dos planejamentos experimentais.

Característica do Solo	Valor
pH em água	5,70
Umidade	0,53%
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

Fonte: Autoria própria

Os resultados da análise granulométrica do solo encontram-se na Tabela 9. Estabelecendo uma relação entre os valores da granulometria obtidos do solo estudado, descrito no Apêndice A, com a distribuição pertencente ao Sistema de Classificação de Solos do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 1993), percebe-se que o solo analisado é caracterizado como arenoso com percentuais de 98% de areia, 1,16% de silte e 0,44% de argila, aproximadamente.

Tabela 9 - Análise granulométrica do solo utilizado para os ensaios experimentais.

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

Fonte: Autoria própria

6.2. Avaliação da contaminação inicial dos solos

Um teste realizado anteriormente ao planejamento experimental foi o teste de avaliação da contaminação inicial dos solos que seriam utilizados para realização dos ensaios. Essa avaliação procurou verificar se os solos estariam com as concentrações condizentes para realização do planejamento (por volta de 20 mg kg^{-1}) após a contaminação artificial, e se havia homogeneidade da contaminação em diferentes pontos do solo contaminado, dando-nos uma segurança de que não haveria avaliação de condições distintas. A Tabela 10 apresenta os valores das contaminações iniciais dos solos utilizados no Planejamento I (PEx I), no Planejamento II (PEx II) e na reavaliação dos pontos 1 e 10 do Planejamento II (P1 – PEx II e P10 – PEx II, respectivamente).

Tabela 10 - Concentrações iniciais, desvio padrão e coeficientes de variância dos solos analisados.

	PEx I	PEx II	P1 – PEx II	P10 – PEx II
[BaP]_{média} (mg kg^{-1})	34,09	23,93	21,72	23,37
Desvio Padrão médio (mg kg^{-1})	7,81	4,27	4,56	5,19
Coefficiente de variância médio (%)	24,16	18,29	21,99	23,18

Fonte: Autoria própria

A partir de uma análise da Tabela 10 percebe-se que as concentrações iniciais dos solos utilizados variam e possuem valores superiores a contaminação desejada. O aumento na concentração do BaP pode ser consequência de um acúmulo de erros ocorridos, entre eles durante a pesagem da massa do contaminante para a contaminação do solo (visto que a massa necessária era muito pequena, qualquer miligrama a mais corresponderia a um aumento significativo da concentração). Vale ressaltar que, embora a massa do contaminante necessária para contaminar o solo tenha sido muito pequena, a concentração da contaminação final utilizada nos ensaios (20 mg kg^{-1}) foi quase 8 vezes maior que a estabelecida como valor orientador para solo industrial pela CETESB, tornando-se a pequena escala experimental utilizada um fator que gera um maior erro. Os desvios padrões das contaminações apresentaram valores entre 4,27 e 7,81 mg kg^{-1} , indicando que os ensaios apresentaram variações de concentração de BaP entre os ensaios realizados que foram consideradas aceitáveis. Já os coeficientes de variância possuíram valores entre 18,29 e 24,16%; tais resultados podem ser justificados pelo fato do solo ser

um meio bastante heterogêneo, dificultando a existência de uma homogeneidade da contaminação em todo o solo. Assim, considerando toda a problemática existente ao trabalhar com um sistema tão heterogêneo como o solo, embora o limite aceitável para planejamentos confiáveis seja 20%, considerou-se os valores aqui obtidos como aceitáveis.

Os resultados do teste preliminar realizado para avaliar a metodologia de análise do equipamento e o método de extração serviram para demonstrar que a água residual presente nas amostras de solo ao fim da reação apresenta significativa influência na extração do contaminante. De acordo com os dados obtidos houve um aumento de, aproximadamente, 37,0% da concentração de BaP nas amostras de solo seco, indicando que as amostras que estavam saturadas com água apresentaram percentuais de concentração do contaminante inferiores e que tais informações, caso não sejam levadas em consideração, podem acarretar em resultados de degradação equivocados, visto que o solo tratado poderá conter concentrações de poluentes maiores que as identificadas pelos equipamentos. A partir deste resultado, todo o tratamento de dados neste trabalho foi realizado com base no solo seco e, ao final das reações, fez-se a correção da umidade na pesagem da massa de solo utilizada na extração.

6.3. Curva de calibração

Cada planejamento experimental realizado possuiu uma curva de calibração específica. Os resultados do planejamento experimental I foram obtidos utilizando a curva de calibração I. Os resultados do planejamento experimental II e os ensaios de validação do planejamento II foram analisados a partir da curva de calibração II. As curvas de calibração utilizadas neste trabalho encontram-se no Apêndice B.

6.4. Ensaios de oxidação

Os resultados dos ensaios de oxidação do Planejamento I e II, além dos ensaios de validação dos melhores pontos encontrados nos planejamentos encontram-se descritos a seguir.

6.4.1. Planejamento experimental I

O Planejamento experimental I foi idealizado partindo dos valores de concentração de PS e Fe^{2+} utilizados e estudados por Gao, Zhu e Ling (2005), Gupta e Gupta (2015) e Peluffo *et al.* (2016). Os valores de concentração utilizados para o Planejamento I encontram-se na Tabela 10. Após a análise dos dados, os resultados obtidos referentes à concentração de BaP ao fim da reação e o percentual de remoção obtido em cada ensaio realizado encontram-se registrados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores de concentração final de BaP e o percentual de remoção obtidos no Planejamento I.

Ensaio	x1	x2	x3	[PS]	[Fe^{2+}]	pH	[BaP] (mg kg ⁻¹)	Remoção (%)
1	-1	-1	-1	5,0	10,0	2,0	14,81	56,55
2	1	-1	-1	20,0	10,0	2,0	*	*
3	-1	1	-1	5,0	80,0	2,0	32,33	5,16
4	1	1	-1	20,0	80,0	2,0	15,25	55,26
5	-1	-1	1	5,0	10,0	6,0	24,13	29,23
6	1	-1	1	20,0	10,0	6,0	*	*
7	-1	1	1	5,0	80,0	6,0	26,02	23,69
8	1	1	1	20,0	80,0	6,0	15,57	54,34
9	0	0	0	12,5	45,0	4,0	23,43	31,28
10	0	0	0	12,5	45,0	4,0	27,27	20,03
11	0	0	0	12,5	45,0	4,0	30,00	12,00

* - apresentou resultados conflitantes.

Fonte: Autoria própria

Uma análise da Tabela 11 permite a identificação de diferentes concentrações residuais e percentuais de remoção do contaminante nos ensaios do Planejamento I. Dentre os 11 ensaios realizados o que apresentou o melhor resultado foi o ponto 1, que apresentou uma concentração final de 15,25 mg kg⁻¹ e alcançou um percentual de remoção de 55,26% do contaminante inicialmente presente no solo. Embora esta tenha sido a melhor degradação identificada, o valor da concentração residual de BaP ainda se

Capítulo 6 – Resultados e Discussões

encontrava superior ao recomendado pelo CETESB $2,7 \text{ mg kg}^{-1}$ sendo necessário melhorias no planejamento experimental para otimizar os resultados.

Buscando encontrar novas condições experimentais que possibilitassem melhores percentuais de remediação do solo contaminado, partiu-se para um estudo estatístico que fornecesse coeficientes norteadores das mudanças que deveriam ser feitas no planejamento. A Tabela 12, a seguir, apresenta os valores do coeficiente de efeito e do valor-p, considerando um intervalo de confiança de 90%.

Tabela 12 - Efeitos estimados para o planejamento experimental I de oxidação a 90% de confiança, onde x_1 representa a concentração de PS, x_2 representa a concentração da solução de Fe^{2+} e x_3 o pH utilizado.

Fator	Efeito	valor-p
Média/ Intersecção	18,9822	0,0020
x_1	-16,6178	0,0563
x_2	12,5566	0,1147
x_3	0,8273	0,9010

$R^2 = 0,75$

De acordo com os coeficientes estatísticos obtidos, percebe-se que apenas o fator da concentração de PS (x_1) apresentou-se como um parâmetro significativo, já que foi o único que possuiu nível de significância inferior a 0,10, indicando que a concentração de persulfato influenciará significativamente a resposta da concentração final de BaP. A análise foi realizada em função da concentração final de BaP como resposta, assim sendo, analisando os efeitos dos parâmetros deduz-se que, para obter menores concentrações de BaP residuais no solo faz-se necessário diminuir a concentração de Fe^{2+} (x_2) e aumentar a concentração de PS (x_1). A variação do pH (x_3) foi irrelevante à resposta, possuindo um efeito quase nulo.

Como o Planejamento I serviu de planejamento exploratório utilizado para embasar a elaboração de um novo planejamento experimental, os coeficientes de regressão não foram apresentados para gerar a equação do modelo e as alterações estipuladas para a elaboração do Planejamento II foram: diminuir a concentração de Fe^{2+} , aumentar a concentração de PS e fixar o pH em torno de 3,0, visto que esse pH favorece a dissolução do ferro em meio líquido, auxiliando a ativação do oxidante (SANTOS; COSTA; PERALTA-ZAMORA, 2017). Como o pH passou a ser uma condição fixa, a

terceira variável analisada passou a ser o tempo de reação, em que buscou-se avaliar se o BaP poderia ser degradado em menos tempo.

6.4.2. Planejamento experimental II

O Planejamento experimental II foi do tipo fatorial completo $2^3 + 3$ PC, possuindo como variáveis analisadas a concentração de PS, a concentração de Fe^{2+} e o tempo reacional. A concentração inicial do solo utilizado para realizar os experimentos, assim como os valores do desvio padrão e o coeficiente de variância encontram-se registrados na Tabela 10. Os resultados da concentração final de BaP e o percentual de remoção obtidos com os ensaios de oxidação realizados encontram-se registrados na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores de concentração final de BaP e o percentual de remoção obtidos no Planejamento II.

Ensaio	x ₁	x ₂	x ₃	[PS]	[Fe ²⁺]	Tempo (dias)	[BaP] (mg kg ⁻¹)	Remoção (%)
1	-1	-1	-1	5,0	5,0	1	4,32	82,38
2	1	-1	-1	35,5	5,0	1	4,36	82,22
3	-1	1	-1	5,0	50,0	1	16,09	34,31
4	1	1	-1	35,5	50,0	1	7,54	69,20
5	-1	-1	1	5,0	5,0	5	2,62	89,31
6	1	-1	1	35,5	5,0	5	2,62	89,32
7	-1	1	1	5,0	50,0	5	12,32	49,68
8	1	1	1	35,5	50,0	5	10,16	58,53
9	0	0	0	20,0	27,5	3	2,17	91,15
10	0	0	0	20,0	27,5	3	1,77	92,78
11	0	0	0	20,0	27,5	3	2,60	89,40

Fonte: Autoria própria

Ao estabelecer uma comparação entre o Planejamento I e o II, percebe-se que houve uma melhora significativa nos percentuais de remoção do contaminante no

Capítulo 6 – Resultados e Discussões

segundo planejamento, enfatizando que as alterações realizadas no Planejamento I foram válidas e surtiram efeito: 63,6 % dentre os 11 ensaios realizados, apresentaram percentuais de remoção superiores a 80,0%. O melhor desempenho identificado foi o ponto 10, que apresentou um percentual de remoção de 92,78% e uma concentração residual de BaP igual a 1,77 mg kg⁻¹. Entretanto, como o ponto 10 possui as mesmas condições experimentais do ponto 9 e do ponto 11 (condições experimentais do ponto central) passou-se a tratar estes três pontos como um só, fazendo a média de suas concentrações finais e o desvio padrão dos três valores encontrados, resultando em uma concentração residual de BaP de 2,18 mg kg⁻¹, com um desvio de 0,41 mg kg⁻¹.

Além do ponto central, outros pontos que apresentaram uma boa resposta foram os pontos 1, 5 e 6. Destes pontos, avaliou-se as condições experimentais utilizadas e verificou-se que o ponto 1 apresentava um bom percentual de remoção, foi realizado com as condições mínimas do planejamento (menores concentrações tanto do oxidante, quando do catalisador e realizado no menor tempo avaliado), tornando-se um ponto que poderia apresentar vantagens para a remediação, visto que a inserção de reagentes ao solo seria menor, causando menores impactos ambientais, tornaria o processo menos oneroso, além de mais ágil e por tais motivos merecia atenção. O ponto 5 e o 6 apresentaram melhores resultados de remoção que o ponto 1, entretanto, o tempo de reação em que foram realizados foi o tempo máximo (5 dias) e o ensaio 6 utilizou a concentração máxima de PS utilizada; por tais motivos, não foram classificados como possíveis melhores condições para serem estudadas, optando avaliar outras presentes no planejamento.

Ao realizar o estudo estatístico do Planejamento II, buscou-se identificar os valores dos coeficientes do efeito e do valor-p das variáveis independentes, assim com as interações existentes entre as mesmas. A análise foi realizada considerando um intervalo de confiança de 90% e os valores de tais coeficientes encontram-se registrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Efeitos estimados para o planejamento experimental II de oxidação a 90% de confiança, onde x_1 representa a concentração de PS, x_2 representa a concentração da solução de Fe²⁺ e x_3 o tempo reacional utilizado.

Fator	Efeito	valor-p
Média/ Intersecção	5,9363	0,0018
x_1	-2,6675	0,0472
x_2	8,0475	0,0055
x_3	-1,1475	0,1964

Capítulo 6 – Resultados e Discussões

x_1 / x_2	-2,6875	0,0465
x_1 / x_3	1,5850	0,1184
x_2 / x_3	0,5725	0,4414

$$R^2 = 0,68$$

Observando os valores dos efeitos e do valor-p, percebe-se que, dentre os mencionados, x_1 (concentração de PS), x_2 (concentração de Fe^{2+}) e o parâmetro interação x_1x_2 apresentaram efeitos significativos, apresentando valor-p menor que 0,1, indicando que alterações relacionadas com tais variáveis interferirão significativamente no valor final da concentração de BaP. Considerando tais parâmetros como significativos e, desprezando os que não foram, buscou-se os coeficientes de regressão, assim como os seus desvios, para geração da equação do modelo de regressão linear. A Tabela 15 apresenta os coeficientes de regressão linear dos parâmetros significativos do Planejamento II.

Tabela 17 - Valores dos coeficientes de regressão linear, com seus respectivos desvios, dos parâmetros significativos do Planejamento II.

Fator	Efeito	valor-p	Coefficiente de regressão	Desvio do coeficiente
Média/ Intersecção	5,9363	0,0018	5,9363	0,2563
x_1	-2,6675	0,0472	-1,3337	0,3005
x_2	8,0475	0,0055	4,0237	0,3005
x_1x_2	-2,6875	0,0465	-1,3437	0,3005

$$R^2 = 0,68$$

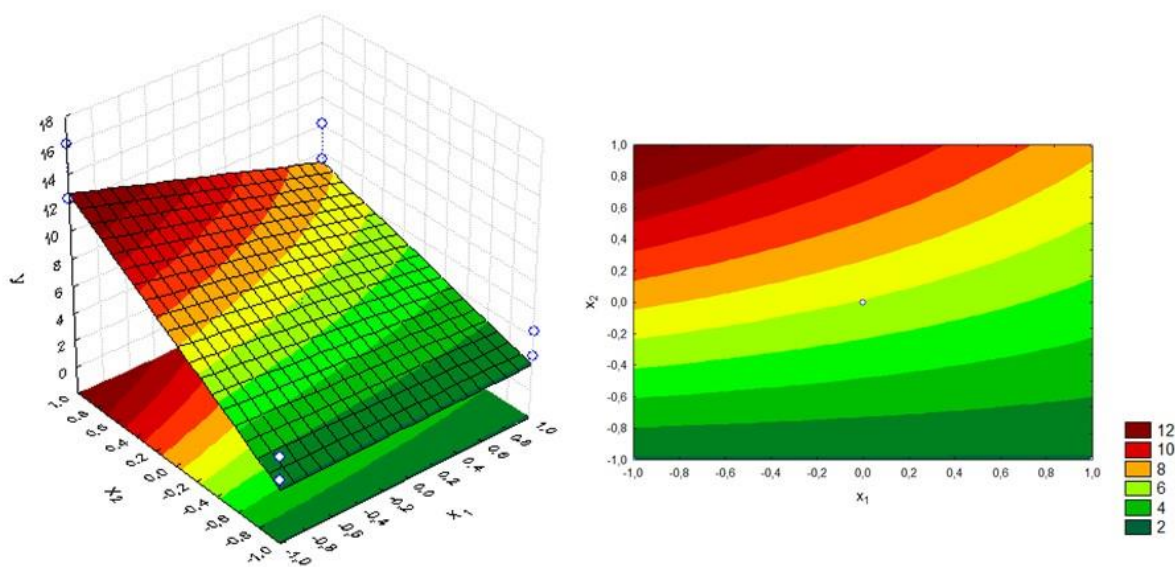
De posse dos valores dos coeficientes de regressão linear, o modelo de regressão linear pode ser elaborado, conforme a Equação 8.

$$y = 5,9363 - 1,3337x_1 + 4,0237x_2 - 1,3437x_1x_2 \quad \text{Equação 8}$$

Capítulo 6 – Resultados e Discussões

Analisando os parâmetros significativos pode-se inferir que um leve aumento da concentração de persulfato (x_1) e uma diminuição da concentração de ferro (x_2), avaliando as concentrações corretas das duas, pode otimizar ainda mais a resposta, ou seja, a diminuição da concentração final de BaP e, conseqüentemente, aumentará a remoção de contaminante. Esse comportamento pode ser observado na superfície de resposta apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Superfície de resposta e contorno relacionando a concentração da solução de PS (x_1), a solução de Fe^{2+} (x_2) com a concentração de BaP (y).



Fonte: Autoria própria

Ao interpretar a Figura 12, observa-se que as menores respostas da concentração residual de BaP (região com uma coloração verde mais escura) são obtidas com os menores valores de x_2 (concentração de PS) e que a variação de x_1 (concentração de Fe^{2+}) não possui uma influência muito significativa na resposta, sendo sugerido que a concentração de x_1 poderia ser mantida e a alteração significativa seria a redução da concentração de x_2 .

Pelo bom desempenho do Planejamento experimental II, alguns pontos poderiam ser analisados como possíveis melhores condições para realizar a oxidação química, entretanto, buscando avaliar qual apresentaria a melhor eficiência resolveu-se reavaliar dois pontos em específico: o ponto 1 e o ponto central.

Capítulo 6 – Resultados e Discussões

Ao realizarmos a análise de variância (ANOVA), presente na Tabela 16, percebe-se que a razão existente entre F_{calc} e F_{tab} , onde F_{calc} é obtido através da razão entre as médias quadráticas (MQ) da regressão e do resíduo, indica que o modelo não é significativo, pois $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} < 1$. Ao realizar o cálculo da razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$, onde F_{calc} é obtido através da razão entre as médias quadráticas (MQ) da falta de ajuste e do erro puro, o modelo apresentado também não é preditivo, visto que a razão entre a regressão e o resíduo, $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} \gg 1$. Assim, o modelo de regressão não pode ser utilizado para representar o processo de remediação na faixa estudada. Por se tratar de solo contaminado, é normal essa dificuldade em ajustar os dados a um modelo de regressão, devido ao elevado grau de heterogeneidade do meio. Porém, a aplicação do planejamento experimental foi importante, pois orientou os ensaios experimentais com relação à avaliação das condições experimentais e seleção do melhor ponto.

Tabela 16 - Análise da variância para o Planejamento II.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$
Regressão	166,530	6	27,755	1,411	$F_{6,4}$	0,3518
Resíduo	78,676	4	19,669		4,01	
Falta de ajuste	77,231	2	38,615	53,436	$F_{2,2}$	5,937
Erro Puro	1,445	2	0,722		9	
Total	245,206	10				

Fonte: Autoria própria.

6.4.3. Ensaios de validação

6.4.3.1. Ponto 1

Observando o bom desempenho alcançado pelo ponto 1 do Planejamento experimental II, desejou-se reavaliá-lo para verificar se ele possuía condições de ser a melhor condição para realizar a degradação do BaP no solo estudado. A contaminação artificial do solo foi realizada, tendo seus valores iniciais registrados na Tabela 10. O teste, realizado em triplicata, utilizou as condições mínimas do planejamento:

Capítulo 6 – Resultados e Discussões

concentração de PS ($5,0 \text{ g L}^{-1}$), concentração de Fe^{2+} ($5,0 \text{ g L}^{-1}$) e tempo reacional (1 dia). Os valores de degradação obtidos encontram-se registrados na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores da concentração final, da remoção e da remoção média de BaP da validação do Ponto 1 do Planejamento II.

Ensaio	[BaP] (mg kg^{-1})	Remoção (%)	Remoção média (%)
1	4,31	80,16	
2	4,42	79,67	76,09
3	6,85	68,46	

Fonte: Autoria própria

O valor final da contaminação permaneceu acima do valor orientado pela CESTEB (2016) para a presença deste contaminante em solo industrial, portanto não sendo esse um ponto que poderia ser aplicado em larga escala para remediação de solos contaminados. Outro ponto importante a ser destacado é que, da triplicata, o ponto 3 demonstra ter ocorrido um erro podendo ser removido da média, visto que os dois pontos (1 e 2) obtiveram resultados semelhantes entre si (alcançaram 80% de remoção) e em relação ao resultado obtido no Planejamento II (82%), comprovando a reprodutibilidade dos ensaios.

6.4.3.2. Ponto central

O ponto central apresentou o melhor resultado, sendo portanto, selecionado para ser realizado por uma segunda vez com o intuito de validar sua eficácia na remoção do BaP. A contaminação do solo utilizado para esta avaliação também foi contaminado artificialmente e os valores da concentração inicial, assim como dos coeficientes, encontram-se na Tabela 10. O teste também foi aplicado em triplicata e a condição experimental analisada foi a central: concentração de PS ($20,0 \text{ g L}^{-1}$), concentração de Fe^{2+} ($30,0 \text{ g L}^{-1}$) e tempo de reação (3 dias).

Nas três réplicas analisadas do ponto central ao final da reação, não foi possível detectar presença de BaP nas amostras através da curva de calibração e método utilizado

Capítulo 6 – Resultados e Discussões

no equipamento HPLC. Assim, as concentrações residuais foram consideradas nulas, resultando em percentuais de remoção do BaP em torno de 100%. Com isso, os resultados nas condições aplicadas do ponto central obtiveram uma melhora nos resultados quando comparados com os obtidos no Planejamento II (em torno de 92%). Por tal motivo o ensaio 10 foi caracterizado como a melhor condição experimental em que o BaP pode, sob as condições analisadas, ser degradado e atingir os níveis estipulados pela CETESB.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

7. CONCLUSÃO

O presente trabalho realizou um levantamento bibliográfico sobre informações relevantes do BaP com o intuito de facilitar a compreensão do comportamento do BaP quando em contaminação em subsuperfície, auxiliando, dessa forma, na elaboração e realização de planejamentos experimentais de testes oxidação química preliminares para entendimento de como se dá a degradação do BaP em solo.

Dos planejamentos experimentais elaborados e implementados e dos resultados obtidos, percebeu-se que o fator mais impactante para a degradação do BaP consistia na combinação das variáveis concentração de persulfato de sódio, atuando como oxidante, e da concentração de ferro, utilizado como catalisador. Isso pode ser comprovado pela teoria, pois de acordo com as reações, sabe-se da necessidade em encontrar a condição ótima para persulfato e ferro, uma vez que o excesso desses reagentes pode sequestrar o radical hidroxila reduzindo a eficiência do processo, assim como concentrações baixas não promovem a maior eficiência possível do processo.

Dentre todos os ensaios, apenas o ponto central do Planejamento II (condição experimental: [PS] = 20,0 g/L, [FeSO₄] = 27,5 g/L e tempo reacional = 3 dias) apresentou uma concentração residual de BaP inferior ao recomendado pelo CETESB, sendo considerada a melhor condição para remediação de solo contaminado por BaP.

Como colaborações, o estudo realizado neste trabalho serviu para embasar pesquisas futuras com o BaP, contribuindo com o entendimento de seu comportamento, permitindo, com os resultados dos experimentos e tratamento dos dados obtidos, embasar a formulação de novos planejamentos experimentais aprimorando os que já foram realizados, buscando a detecção condições experimentais ainda melhores, com uma investigação mais detalhada pela cinética e com emprego de outros reagentes visando maior degradação com redução de custo e tempo.

Ademais o trabalho foi parte de uma pesquisa do nosso grupo que esteve voltada para avaliar HPAs individualmente e suas capacidades de degradação por diferentes processos oxidativos avançados, para efeito comparativo auxiliando na seleção do processo mais adequado e servir de embasamento para estudos posteriores envolvendo misturas de HPAs e aumento de escala.

REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 16161. **Tanque metálico jaquetado subterrâneo - Requisitos de fabricação e de modulação**, 2019

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) - **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis** – 2004

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSD). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, 1996.).

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.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Petróleo e derivados. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petroleo-e-derivados2/petroleo>> Acesso em: 15 de junho de 2019.

BERNARDO, Douglas L.; BARROS, Karina A.; SILVA, Renato C.; PAVÃO, Antonio C. CARCINOGENICIDADE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS. **Química Nova**, Recife, v. 39, n. 7, p. 789-794, 1 jun. 2016. DOI dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160093. Disponível em: <http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/AR20150765.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2020

BERNORTH, L.; FIRTH, I.; MCALLISTER, P. E RHODES, S. “ Biotechnologies For Remediation and Pollution Control in the Mining Industry”. *Minerals & Metallurgical Processing*, 17 (2), 105-111, 2000.

BLOCK, Philip A; BROWN, Richard A; ROBINSON, David. Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate in situ Chemical Oxidation. **Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds**, 2004. Disponível em: <<http://www.envsolutions.fmc.com/Portals/fao/Content/Docs/Novel>>.

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.

Brasil. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA N° 420, de 28/12/2009. Dispõe sobre critériosvalores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

BUTTON, Sérgio Tonini. **METODOLOGIA PARA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE RESULTADOS**. Campinas: 2016. 88 p. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/apostila.pdf>>. Acesso em: 30 abr. 2020.

CARUSO, Miriam Solange Fernandes; ALABURDA, Janete. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - benzo(a)pireno: uma revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 67, ed. 1, p. 1-27, 3 abr. 2008.

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

CETESB. Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo - 2018. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areascontaminadas/>>. Acesso em: 30 mar. 2019

CETESB. **Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2016**. Disponível em: <<https://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2019.

CHAABAN, M. A. Hazardous waste source reduction in materials and processing Technologies. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 119, p.336 – 343, 2001.

CHENG, Min et al. 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.

CORSEUIL, H.X. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.2, n.2, p.50-54, 1997.

COSTA, ALCILÉA DE FÁTIMA. **Avaliação da Contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHS): 1-Hidroxi pireno Urinário**. 2001. 98 p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2001. Disponível em: <https://portaldeseresources.icsct.fiocruz.br/pdf/FIOCRUZ/2001/costaafm/capa.pdf>. Acesso em: 20 mar.2020.

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. Inventário de Áreas Contaminadas de Minas Gerais. Disponível em: <http://feam.br/images/stories/2018/AREAS_CONTAMINADAS/Inventario_Areas_Contaminadas_2018.pdf>. Acesso em: 30 mar. 2020.

FERNANDES, H. G. **Aplicação do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 e ferro na remediação de solo (latossolo e areia distrófica) contaminados com diesel**. 2014. 112 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, 2014.

FERNANDES, Marilda. **INFLUÊNCIA DO ETANOL NA SOLUBILIDADE DE HIDROCARBONETOS MÓNOAROMÁTICOS EM AQÜÍFEROS CONTAMINADOS COM GASOLINA**. Orientador: Henry Xavier Corseuil. 1997.125 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

GAO, Yanzheng; ZHU, Lizhong; LING, Wanting. Application of the partition-limited model for plant uptake of organic chemicals from soil and water. **Science Of The Total**

Environment, [s.l.], v. 336, n. 1-3, p. 171-182, jan. 2005. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.05.027>

GUPTA, Himanshu; GUPTA, Bina. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon benzo[a]pyrene by iron oxides and identification of degradation products. **Chemosphere**, v. 138, p. 924-931, nov. 2015. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.028>.

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.

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

IARC. International Agency for Research on Cancer. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1- 125. In: IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans, 2020. Disponível em:
<<https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc/>>. Acesso em: 09 mar. 2020.

INEA. Avaliação de Áreas Contaminadas. Mapa de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: [s.n.], 2015. Disponível em:
<<http://www.inea.rj.gov.br/Portal/Agendas/LicenciamentoAmbiental/Licenciamento-saiba-mais/GestaodeRiscoAmbientaITec/AvaliacaodeAreasContaminadas/index.html>>. Acesso em: 30 mar. 2020.

IPCS. International Programme on Chemical Safety, 1998. *Environmental Criteria 202: selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons*. World Health Organization, Geneva, 1998.

ITRC. Interstate Technology & Regulatory Council. Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater. 2 Ed. 2005. Disponível em: . Acesso em: 10 mai. 2020.

KUPPUSAMY, S. *et al.* Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future

Referências Bibliográficas

- directions. *Chemosphere*, 2016. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.115>>. Acesso em: 14 jan. 2020.
- LIANG, C.; C. J. BRUELL; M. C. MARLEY; K. L. SPERRY. 2004a. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. *Chemosphere*. 55(9): 1213-1223.
- LIANG, S.h. et al. Application of persulfate-releasing barrier to remediate MTBE and benzene contaminated groundwater. **Journal Of Hazardous Materials**, 2011.p. 1162-1168. 30 abr. 2020.
- MAGALHÃES, Vivian Maria de Arruda. **ENSAIOS DE TRATABILIDADE EMPREGANDO CATALISADOR SINTETIZADO À BASE DE ARGILA EM PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO PARA REMEDIAÇÃO DE SOLO COM HPAS**. 2020. 152 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.
- MARIANO, J. B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2001.
- MARQUES, Emanuel José Nascimento. **REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE COMBUSTÍVEIS UTILIZANDO LAVAGEM OXIDATIVA**. 2012. 173 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/249624>. Acesso em: 10 mar. 2020.
- MARQUES, Silvia Guimarães. **Metodologia Geofísica para contaminação por hidrocarbonetos - Estudo de caso em posto de combustíveis**. 2007. 113 f. Dissertação (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- MARTINS, S. S. S.; SILVA, M. P.; AZEVEDO, M. O.; SILVA, V. P. Produção de Petróleo e Impactos Ambientais: Algumas Considerações. **Holos**, v. 6, n. 31, p. 54–76, 2015.
- MAZZUCO, Lilian Maria. **ATENUAÇÃO NATURAL DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM AQUÍFEROS CONTAMINADOS COM ÓLEO DIESEL**. 2004. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento em Química Analítica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

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.

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. 2019.

NCBI. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Benzo[a]pyrene, CID=2336 Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2336>>. Acesso em 15 mai. 2019.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo; TROVÓ, Alam G.; RENATA, Milady A. da Silva; et al. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

ODUM, E. P. *Ecology: a Bridge Between Science and Society.* Sinauer Associates, Inc. Publishers. Sunderland, Massachusetts, 1997, p. 149.

OLIVEIRA, José Antonio Faidiga de. **Oxidação de Catecóis Promovida por Complexos Binucleares de Cobre (II): Catálise Homogênea e Heterogênea.** 139f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

OLIVEIRA, N. A. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Níquel Suportados em Sílica Mesoporosa Altamente Ordenada para Hidrogenação de Óleos Vegetais.** Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica. Química. Universidade de São Paulo, 2008.

PATRÍCIA, Andreia. **Fatores de formação de solos.** Santa Catarina: Texto, 2016. 39 slides, color. Disponível em: <<http://docente.ifsc.edu.br/andreia.patricia/Materialdidatico/An%C3%A1lise%20do%20solo/Aula2-Fatores%20de%20Forma%C3%A7%C3%A3o%20de%20Solos.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2019.

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, [s.l.], v. 563-564, p. 649-656, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.034>

PENNER, G. C. **Estudo de caso da contaminação do solo e da água subterrânea por descarte de resíduos vinculados a óleos lubrificantes**. 2005. Universidade de São Paulo, 2005.

PEREIRA, Carolina Acioli; MARQUES, Mônica Regina da Costa; PÉREZ, Daniel Vidal. Avaliação da potencialidade de processos pseudo-fenton para remediação de solos contaminados por diesel. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 8, p. 2200-2202, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000800035>.

PROMMER, H.; BARRY, D. A.; DAVIS, G. B.; *Environ. Model. Softw.* 1999, 14, 213.

RIVAS, F. J., 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: a short review of chemical oxidation based treatments. *J. Hazard. Mater.* 138, 234-251.

RUSSEL, J. B. 2004 – *Química Geral*. 2 ed. São Paulo, Pearson Makron Books. V.1, 527p.

SANCHES, V. L. *Remediação de solos da formação São Paulo contaminados por vapores de gasolina*. São Paulo: 2009. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

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.

SCHROEDER, Diedrich. **Solos: Fatos e Conceitos**. 4. ed. Suíça: International Potash Institute, 2017. 245 p.

SHUKLA, Sudhir K. et al. *Biofilm-Mediated Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. **Microbial Biodegradation And Bioremediation**, [s.l.], p.203-232, 2014. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-800021-2.00008-x>.

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

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados**. 2002. 165 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Sp, 2002.

USDA. United States Department of Agriculture. Clarification of Soil Texture Class Boundaries, 1993. Acesso em: 18 abr. 2020.

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: 20 mar. 2020.

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.

VIANNA, MARILDA MENDONÇA GUAZZELLI RAMOS; CHIAVONE FILHO, OSVALDO; MAGALHÃES, VIVIAN MARIA DE ARRUDA. **COMPORTAMENTO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM SUBSUPERFÍCIE**. In: A DIVERSIDADE de Debates da Pesquisa em Química 2.: Atenas, 2020. cap. 6, p. 57-75. Disponível em: <https://www.atenaeditora.com.br/post-artigo/33749>. Acesso em: 20 jun. 2020.

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.

APÊNDICES

APÊNDICES

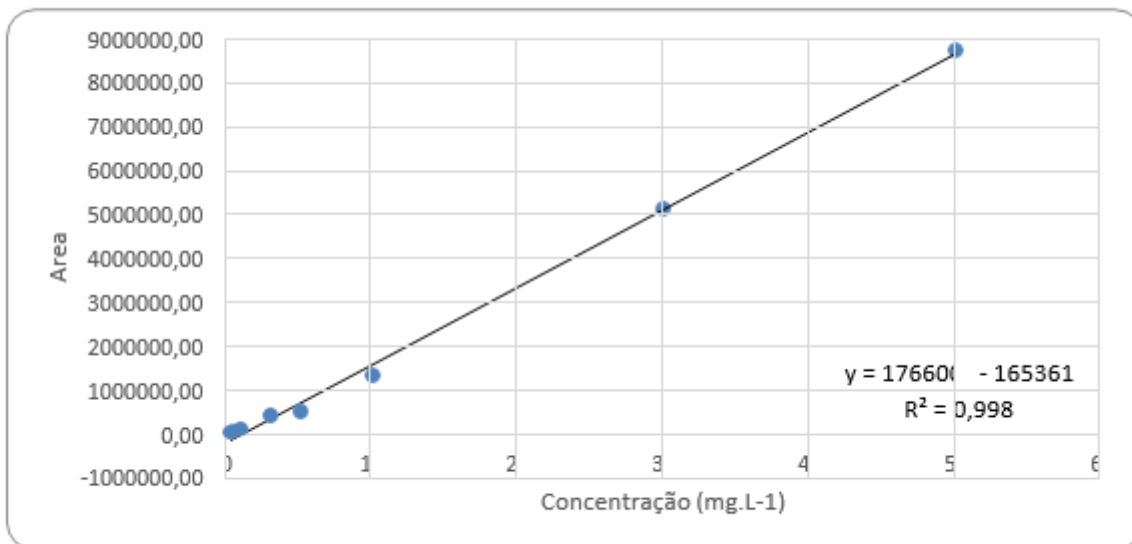
APÊNDICE A

Valores da análise granulométrica do solo estudado.

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 B

Curva de calibração I para o benzo(a)pireno utilizada no Planejamento I, obtida através do cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado com UV-Visível (HPLC-UV).



Curva de calibração II para o benzo(a)pireno utilizada no Planejamento II e nos Ensaio de Validação, obtida através do cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado com UV-Visível (HPLC-UV).

