



Monografia de Graduação

Tratabilidade de Solo Contaminado com Fenantreno Utilizando Persulfato de Sódio Ativado por Quelante de Ferro

Raíssa das Graças Pontes Araújo

Natal, novembro de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

RAÍSSA DAS GRAÇAS PONTES ARAÚJO

**TRATABILIDADE DE SOLO CONTAMINADO COM FENANTRENO UTILIZANDO
PERSULFATO DE SÓDIO ATIVADO POR QUELANTE DE FERRO**

NATAL/RN

2019

RAÍSSA DAS GRAÇAS PONTES ARAÚJO

**TRATABILIDADE DE SOLO CONTAMINADO COM FENANTRENO UTILIZANDO
PERSULFATO DE SÓDIO ATIVADO POR QUELANTE DE FERRO**

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

Co-orientadora: Rayanne Macêdo Aranha

NATAL/RN

2019

ARAÚJO, Raíssa das Graças Pontes - Tratabilidade de solo contaminado com fenantreno utilizando persulfato de sódio ativado por quelante de ferro. Trabalho de Conclusão de Curso, UFRN, Departamento de Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental. 2019, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-orientadora: Rayanne Macêdo Aranha

RESUMO: Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são constituintes de derivados de petróleo com caráter tóxico. O fenantreno é um exemplo de HPA, citado na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA). Na ocorrência de vazamentos de derivados de petróleo, a carga de contaminante pode propagar-se por grandes extensões, prejudicando o solo e infiltrando-se até atingir o lençol freático. Os processos oxidativos avançados (POAs) são uma das alternativas para remediação de solos contaminados com HPAs fazendo-se uso de agentes oxidantes fortes. O objetivo deste trabalho consistiu em avaliar ensaios de tratabilidade através da aplicação da oxidação química em solo contaminado artificialmente com fenantreno. Persulfato foi utilizado como agente oxidante ativado por íons de ferro complexados na estrutura de um agente quelante. Os experimentos foram realizados em batelada, baseados em dois planejamentos fatoriais 2^3+4 pontos centrais, considerando as variáveis: concentração de oxidante, concentração de ferro e concentração do ácido cítrico. A melhor degradação obtida foi de 81,76%, resultando em concentração residual de fenantreno no solo de $48,94 \text{ mg kg}^{-1}$, abaixo do valor de intervenção determinado pelo CONAMA para zonas industriais. Os ensaios cinéticos adequaram-se a um modelo de 2ª ordem ($R^2=0,91$), indicando proporcionalidade entre a degradação de PHE no meio e o tempo de reação.

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

ARAÚJO, Raíssa das Graças Pontes - Treatability of phenanthrene contaminated soil using iron chelating activated sodium persulfate. Course Conclusion Work, UFRN, Department of Chemical Engineering. Area of concentration: Chemical Engineering. Line of research: Environmental Engineering. 2019, Natal/RN, Brazil.

Supervisor: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-supervisor: Rayanne Macêdo Aranha

ABSTRACT: Aromatic polycyclic hydrocarbons (APHs) are constituents of toxic petroleum derivatives. Phenanthrene is an example of HPA, cited on the US Environmental Protection Agency (US EPA) list of priority pollutants. In the event of leaks of petroleum products, the contaminant load can spread over large extensions, damaging the soil and seeping into the water table. Advanced oxidative processes (AOP) are one of the alternatives for remediation of APH-contaminated soils using strong oxidizing agents. The objective of this work was to evaluate treatability assays through the application of chemical oxidation in artificially contaminated soil with phenanthrene. Persulfate was used as oxidizing agent and activated by iron ions complexed in the structure of a chelating agent. The experiments were performed in batch, based on two factorial designs $2^3 + 4$ central points, considering the variables: oxidant concentration, iron concentration and citric acid concentration. The best degradation obtained was 81.76%, resulting in a residual phenanthrene concentration in the soil of 48.94 mg kg^{-1} , below the intervention value determined by CONAMA for industrial zones. The kinetic assays fit a second order model ($R^2 = 0.91$), indicating proportionality between the degradation of PHE in the medium and the reaction time.

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

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são direcionados primeiramente a Deus, por ter me possibilitado todas as oportunidades que passaram por minha vida e por tê-las aproveitado da melhor forma possível.

A minha família, em especial a minha mãe, Helena Pontes, por ter me ensinado que tudo na vida vêm através de bastante esforço e dedicação e por ser meu maior exemplo de resiliência.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho pela orientação e inúmeras oportunidades que tive sob sua tutela durante quase três anos de Iniciação Científica.

A minha co-orientadora, Rayanne Aranha, com quem compartilhei todas as dificuldades referentes à realização deste Trabalho de Conclusão de Curso e que me ajudou de maneira sem igual.

A todo o grupo FOTEQ, colegas de trabalho e profissionais de excelência, em especial ao grupo da Fotoquímica que me acolheu no princípio da minha trajetória na Iniciação Científica.

Aos técnicos e profissionais do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás, responsáveis por garantir o funcionamento do laboratório.

Aos meus amigos e colegas de turma que também foram primordiais nessa trajetória, sendo as pessoas com quem pude compartilhar minhas angústias e dificuldades ao longo do curso, além de terem sido minha fonte diária de ajuda.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Solo.....	19
3.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	19
3.2.1 Vazamentos e contaminação por HPAs	20
3.2.2 Fenantreno	22
3.3 Processos Oxidativos Avançados.....	23
3.3.1 Oxidação Química in Situ (ISCO)	24
3.3.2 Persulfato de sódio.....	25
3.4 Quelante.....	27
3.4.1 Ácido cítrico	28
4. METODOLOGIA.....	31
4.1 Materiais e reagentes	31
4.1.1 Materiais.....	31
4.1.2 Reagentes.....	32
4.2 Coleta do solo	32
4.3 Caracterização do solo	32
4.3.1 pH em água	33
4.3.2 Umidade.....	33
4.3.3 Densidade da partícula e densidade aparente	33
4.3.4 Porosidade.....	34
4.3.5 Carbonos Orgânicos Totais (TOC)	34
4.3.6 Espectrômetro de Fluorescência de Raios (FRX).....	35
4.3.7 Análise granulométrica por peneiramento	35
4.4 Tratamento do solo contaminado com fenantreno.....	36
4.4.1 Contaminação do solo	36
4.4.2 Ensaio em batelada.....	37
4.4.2.1 Planejamentos experimentais I e II.....	37
4.4.3 Estudo cinético.....	39
4.4.4 Extração e análise	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44

5.1	Caracterização do solo	44
5.2	Curvas de calibração	46
5.3	Ensaio de oxidação	46
5.3.1	Planejamento experimental I	46
5.3.2	Planejamento experimental II	48
5.4	Ensaio de validação	51
5.5	Estudo cinético das condições ótimas	53
6.	CONCLUSÃO	57
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
	APÊNDICE A.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do fenantreno.....	22
Figura 2 - Fórmula estrutural do persulfato de sódio.....	25
Figura 3 - Estrutura molecular do ácido cítrico.....	28
Figura 4 - Esquema de metodologia de ensaios em batelada e separação de fase líquida e extração sólido-líquido para análise.....	42
Figura 5 - Superfícies de resposta e contorno relacionando % remoção e $[C_6H_8O_7]$ e $[FeSO_4]$	51
Figura 6 - Ajuste para modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordem da reação de oxidação do PHE.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos HPAs prioritários.....	20
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do fenantreno.	22
Tabela 3 - Valores de intervenção para contaminação por fenantreno.	23
Tabela 4 - Espécies reativas e seus respectivos potenciais de redução.....	24
Tabela 5 - Principais aplicações industriais do ácido cítrico.....	28
Tabela 6 - Planejamento fatorial completo $2^3 + 4$ PC com variáveis: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (25,00 a 75,00 g L ⁻¹); concentração de sulfato ferroso [Fe], x_2 (75,91 a 200,17 g L ⁻¹); e concentração de ácido cítrico [AC], x_3 (52,46 a 160,42 g L ⁻¹	38
Tabela 7 - Planejamento fatorial completo $2^3 + 4$ PC com variáveis: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (59,08 a 178,00 g L ⁻¹); concentração de sulfato ferroso [Fe], x_2 (69,02 a 140,00 g L ⁻¹); e concentração de ácido cítrico [AC], x_3 (53,31 a 200,00 g L ⁻¹).	39
Tabela 8- Características naturais do solo utilizado nos experimentos.....	44
Tabela 9 - Classificação granulométrica do solo utilizado nos experimentos.....	45
Tabela 10 - Dados referentes ao teste de reprodutibilidade de contaminação do solo utilizado na batelada I.	46
Tabela 11 - Remoções percentuais dos ensaios referentes ao planejamento experimental I.....	47
Tabela 12 - Avaliação dos coeficientes do modelo para o planejamento I.....	48
Tabela 13 - Dados referentes ao teste de reprodutibilidade de contaminação do solo utilizado na batelada II.	49
Tabela 14 - Remoções percentuais dos ensaios referentes ao planejamento experimental II.....	49
Tabela 15 - Avaliação dos coeficientes do modelo para o planejamento II.....	50
Tabela 16 - Dados referentes ao teste de reprodutibilidade de contaminação do solo utilizado nos ensaios de validação.	51
Tabela 17 - Remoções percentuais referente ao ensaio 2 do planejamento experimental II promovida por [PS], x_1 (178,00 g L ⁻¹); [Fe], x_2 (69,02 g L ⁻¹); e [AC], x_3 (53,31 g L ⁻¹).	52

Tabela 18 - Dados referentes ao teste de reprodutibilidade de contaminação do solo utilizado no ensaio cinético.....	53
Tabela 19 - Remoções percentuais referentes aos ensaios controle.....	55

ABREVIACOES

Sigla	Nome
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	cido cítrico
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FRX	Espectrômetro de fluorescência de raios-X
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IC	<i>Inorganic carbon</i> ou carbonos inorgânicos
ISCO	<i>In Situ Chemical Oxidation</i> ou Oxidação Química <i>In Situ</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ou União Internacional de Química Pura e Aplicada
NUPEG	Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás
PHE	Fenantreno
POA	Processos Oxidativos Avançados
PS	Persulfato de sódio
TC	<i>Total Carbon</i> ou carbonos totais
TOC	<i>Total organic carbons</i> ou carbonos orgânicos totais
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> ou Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

CAPÍTULO 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

As atividades antropogênicas tornaram-se mais intensas com o passar das décadas. O desenvolvimento industrial e o aumento da demanda energética podem ser exemplificados como consequências do progresso da sociedade e do incentivo ao consumo exacerbado.

O petróleo é a mais valiosa fonte energética utilizada e a matéria-prima para incontáveis bens de consumo. A atividade petrolífera envolve etapas diversas e complexas, como exploração, terminação, produção propriamente dita e refino (MARTINS, 2015). Problemas inerentes a tais etapas consistem de vazamentos que podem vir a ocorrer, contaminando meios aquáticos e solos.

A contaminação é uma problemática grave e de demanda urgente, visto que pode atingir solos, comprometendo a qualidade desse recurso, assim como de vegetações e plantações destinadas a consumo humano. Conjuntamente, pode ocorrer propagação dos derivados de petróleo para áreas maiores e mais profundas, poluindo bolsões de água subterrânea, que podem servir como fonte de abastecimento de cidades.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são os principais constituintes do petróleo bruto, creosoto, asfalto e alcatrão de carvão. A presença destes compostos em solos é extremamente prejudicial, visto que alguns HPAs são suspeitos ou comprovadamente tóxicos, mutagênicos e possivelmente carcinogênicos (PENG et. al, 2008).

O fenantreno é um HPA constituído por três anéis aromáticos não lineares. Está presente na lista da US EPA como poluente prioritário, em decorrência de sua alta toxicidade (VIANA, 2008). Considerando a resistência a biodegradação e a tendência de bioacumulação dos HPAs no meio, pesquisas voltadas a alternativas de tratabilidade são de bastante relevância.

Solos atingidos por vazamentos podem ser tratados por tecnologias como barreira hidráulica, pump and treat, extração por solventes, remediação biológica e eletroquímica, atenuação natural, dessorção térmica, fitorremediação e oxidação química (COUTINHO; GOMES, 2007).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm recebido especial interesse no tratamento ou pré-tratamento de compostos não biodegradáveis em água, atmosferas e solos, pois transformam matéria orgânica em H₂O e CO₂, ou ao menos, tornam esses poluentes biodegradáveis (AGUIAR; FERRAZ, 2007).

A remediação do meio contaminado pode se dá de maneira *ex situ* (*off-site*) ou *in situ* (*on-site*). O tratamento *ex situ* é realizado fora do ambiente contaminado, requerendo remoção do solo. Em função disso, há um aumento considerável dos custos do processo; porém, esse tipo de tratamento possibilita um maior controle local das variáveis envolvidas. A oxidação química *in situ* (ISCO) por sua vez é realizada no próprio local de contaminação, possuindo algumas vantagens, como menores impactos ambientais e viabilidade econômica (ANDRADE et al., 2010).

A oxidação química *in situ* (ISCO) consiste na introdução de oxidantes fortes em solos contaminados e águas subterrâneas com o objetivo de eliminar o contaminante e converter sua massa em compostos inertes (KULIK et al., 2006; SOUSA, 2016). Os principais oxidantes utilizados são ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e persulfato.

Recentemente, o persulfato (S₂O₈²⁻) tem sido mais estudado como alternativa de oxidante. A capacidade do mesmo em gerar radicais livres é particularmente importante para aplicações de remediação (TSITONAKI et al., 2010). A ativação do persulfato pode ser realizada a partir de incidência de radiação ultravioleta, meio alcalino, ativação térmica, peróxido de hidrogênio, ozônio e metais.

No contexto da catálise metálica, também denominada como ativação via íons metálicos, o Fe²⁺ é o mais comumente utilizado para efetuar a ativação, em pH

ácido. Valores de pH maiores que 4 ocasionam a precipitação do ferro. Ocorrendo essa precipitação, a catálise torna-se limitada. Desse modo, o processo deve ser feito sob controle rigoroso do pH, o que aumenta o nível de dificuldade durante a etapa de tratamento (BLOCK, 2004). Ademais, este baixo pH pode afetar negativamente os sistemas naturais do solo, alterar suas características e mobilizar os metais do meio (JORFI et al., 2013).

Os agentes quelantes, substâncias capazes de sequestrar e complexar íons metálicos, são uma solução adequada. Ao se ligar ao quelante, as características originais tanto do ferro quanto do agente são modificadas, formando um complexo ferro-quelante. O Fe^{2+} estará “preso” à estrutura, eliminando, portanto, a necessidade de controle de pH, sem comprometimento da sua capacidade de ativação do oxidante.

Esta Monografia está dividida em Introdução, onde é apresentado o tema do trabalho; Objetivos, contendo a descrição do Objetivo geral e dos Objetivos específicos que conduziram a pesquisa; Revisão bibliográfica, abordando brevemente os principais conceitos; Metodologia, expondo o direcionamento adotado durante a fase experimental e de interpretação de dados; Resultados e discussões, contendo a explanação dos resultados que foram obtidos durante os experimentos e a interpretação obtida a partir dos mesmos; Conclusão, em que são realizadas as considerações finais acerca do trabalho; por fim, as Referências, que serviram de base teórica para realização da pesquisa.

CAPÍTULO 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

Os objetivos dessa Monografia estão categorizados em Objetivo geral e Objetivos específicos.

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral consiste de degradar o fenantreno presente em solo contaminado artificialmente utilizando o oxidante persulfato de sódio ativado via quelato de ferro, empregando ácido cítrico como agente quelante.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência de degradação do fenantreno em solo contaminado artificialmente;
- Avaliar diferentes concentrações de oxidante, ferro e quelante, a partir de um planejamento fatorial completo $2^3 + 4$ pontos centrais, para a determinação das condições ótimas;
- Analisar os resultados obtidos através de um viés estatístico;
- Estudar a cinética que melhor se adequa à reação e determinar a constante k.

CAPÍTULO 3

Revisão

Bibliográfica

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Solo

Segundo Santos et al. (2018), os solos podem ser definidos como uma coleção de corpos naturais, constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, formados por materiais minerais e orgânicos que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do nosso planeta. Contêm matéria viva e podem ser vegetados na natureza onde ocorrem, além de eventualmente, terem sido modificados por interferências antrópicas.

O uso sustentável do solo tem ganhado destaque, principalmente em função do aumento das atividades humanas, o que tem comprometido a qualidade desse recurso. São considerados sistemas bastante heterogêneos, em função da grande variedade de suas propriedades químicas, físicas e mineralógicas, tanto horizontal quanto verticalmente, o que tornam os estudos na área deveras trabalhosos (BECKETT; WEBSTER, 1971).

A qualidade do solo é um tema de bastante relevância e a conscientização sobre possíveis danos têm aumentado, visto o solo ser um recurso vital tanto para a produção de alimentos e fibras quanto para o funcionamento global dos ecossistemas, o que reforça a necessidade de pesquisas voltadas para tratabilidade de solos contaminados (CHAER, 2002).

3.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são uma categoria de compostos constituídos por átomos de hidrogênio e carbono, resultantes da combustão incompleta de substâncias orgânicas a diferentes temperaturas, tendo em sua composição dois ou mais anéis aromáticos condensados. São de natureza hidrofóbica em razão de sua apolaridade, portanto, possuem limitada solubilidade em água, o que se intensifica com o aumento da quantidade de anéis. Podem ser

classificados ainda em dois grupos: os de baixo peso molecular e os de alto peso molecular (CELINO; QUEIROZ, 2006).

A Tabela 1 descreve os HPAs prioritários segundo a lista da US EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e suas respectivas propriedades físico-químicas.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos HPAs prioritários.

HPAs	Fórmula Molecular	Solubilidade aquosa do sólido puro ($\mu\text{g/L}$) ^a	Peso Molecular (g/mol)	Temperatura de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Pressão de Vapor (Pa)
Naftaleno	C_{10}H_8	31690	128,18	81	10,4
Acenafteno	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	3420	154,21	95	2,90E-01
Acenaftileno	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	3930	152,2	93	8,90E-01
Fluoreno	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$	1690	166,22	116	8,00E-02
Antraceno	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	45	178,24	216,4	8,00E-04
Fenantreno	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	1000	178,24	100,5	1,60E-02
Fluoranteno	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	206	202,26	108,8	1,20E-03
Pireno	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	130	202,26	150,4	6,00E-04
Criseno ^c	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	1.8	228,3	253,8	8,4E-5 ^b
Benzo(a)antraceno ^c	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	5.7	228,3	160,7	2,80E-05
Benzo(b)fluoranteno ^c	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	14	252,32	168,3	6,7E-5 ^b
Benzo(k)fluoranteno ^c	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	4.3	252,32	215,7	1,3E-8 ^b
Benzo(a)pireno ^c	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	3.8	252,32	178,1	7,30E-07
Dibenzo(a,h)antraceno ^c	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	0.5	278,36	266,6	1,3E-8 ^b
Indeno(1,2,3,cd)pireno ^c	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	0.53	276,34	163,6	1,3E-8 ^b
Benzo(g,h,i)perileno ^c	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	0.26	276,34	278,3	1,40E-08

^aFonte: LaGrega et al. (1994).

^bDados obtidos a 20°C , os demais a 25°C .

^cHPAs carcinogênicos

Fonte: Adaptado de (ROGERS et al., 2002).

3.2.1 Vazamentos e contaminação por HPAs

É possível encontrar HPAs naturalmente no ambiente, advindos de erupções vulcânicas, queimadas espontâneas e biosíntese por algas (BETTIN; FRANCO, 2005). Entretanto, a contribuição natural é muito pequena frente à contribuição decorrente de atividades antropogênicas, como queima de carvão, escapamentos de veículos, fumaça de cigarro, produção industrial, produção de carvão vegetal, extração e gaseificação do carvão mineral. Dentre estes, o crescimento da produção industrial e da demanda energética foram as principais causas que acabaram com o

equilíbrio natural que existia entre produção e degradação de HPAs na natureza (CARUSO, 2008; JACQUES et al., 2007).

Tratando-se especificamente da indústria petrolífera, os processos de extração, transporte, refino, transformação e utilização do petróleo são outras fontes de HPAs bastante significativas (JACQUES et al., 2007).

Segundo Battistini e Ritser (2016), atualmente, os tanques de armazenamento de combustíveis possuem obrigatoriamente no mínimo duas camadas de revestimento. Contudo, nem sempre isso correspondeu à realidade, pois até o final da década de 80, tais tanques não estavam adequados às mínimas medidas de segurança para evitar vazamentos. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) divulgou em 2002 a sua primeira lista de áreas contaminadas por produtos químicos registrando 255 áreas contaminadas no Estado de São Paulo. Na mais recente lista de áreas contaminadas, divulgada em dezembro de 2018 pela CETESB, esse número aumentou para 6110, sendo que 4384 foram contaminações provenientes de postos de combustíveis, ou seja, aproximadamente 72% das áreas. Os principais contaminantes encontrados foram combustíveis automotivos, solventes aromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e outros (CETESB, 2018).

Esse tipo de vazamento pode ocasionar a contaminação do solo e lençóis freáticos em áreas urbanas, sendo a gravidade da poluição diretamente relacionada à dimensão da área que recebeu a carga de contaminante, composição química dos poluentes e profundidade da contaminação (WOLICA et al., 2009).

Considerando essa situação, é importante salientar o caráter lipofílico dos HPAs, ou seja, possuem baixa solubilidade em água, mas interagem facilmente com a membrana celular e, portanto, podem ser absorvidos pelo organismo humano via inalação, exposição oral e dermal. Muitas dessas substâncias podem interagir diretamente, ou após sofrerem transformação química ou metabólica, com o DNA, adquirindo caráter cancerígeno e mutagênico, estando associados inclusive a diferentes tipos de cânceres. O tratamento dispensado a pacientes com câncer é bastante dispendioso, longo e sofrido e apesar disso, as taxas de mortalidade são

bastante elevadas. Logo, visto que fatores como predisposição genética associada a fatores ambientais são as principais causas da doença (LOPES; ANDRADE, 1996; NETTO et al., 2000), é de extrema relevância buscar alternativas de remediação para meios contaminados com esses compostos.

3.2.2 Fenantreno

O fenantreno (PHE) é um HPA de baixa solubilidade aquosa, constituído por três anéis aromáticos fundidos e com peso molecular de 178,22 g mol⁻¹. É um componente representativo da classe dos HPAs de baixo peso molecular – compostos que possuem de dois a três anéis (CELINO; QUEIROZ, 2006; JAHAN et al., 1997). A fórmula estrutural da substância está ilustrada na Figura 1.

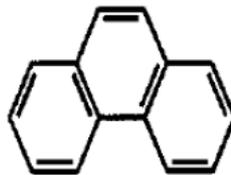


Figura 1 - Fórmula estrutural do fenantreno.

Fonte: (ROGERS et al., 2002).

Em temperatura ambiente, é encontrado na forma de um sólido esbranquiçado, insolúvel em água, mas que interage com substâncias orgânicas, como o etanol, hexano, tolueno, ácido acético e benzeno (SOUZA, 2016). As propriedades físico-químicas do fenantreno estão reunidas na Tabela 2, abaixo.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do fenantreno.

Aparência	Pó branco
Fórmula Molecular	C ₁₄ H ₁₀
Massa Molecular	178,23 g mol ⁻¹
Ponto de Fusão	100 °C
Ponto de Ebulição	340 °C
Densidade	1,179 a 25 °C
Pressão de Vapor	0,00012 hPa a 20 °C
Coefficiente de Partição	Log Kow 4,46

Solubilidade em Água	1,15 mg L ⁻¹ a 25 °C
-----------------------------	---------------------------------

Fonte: (PUBCHEM, 2016).

Está presente na lista da US EPA como um dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos classificados como prioritário, possuindo efeitos tóxicos e mutagênicos (VIANA, 2008). O fenantreno ocorre em combustíveis fósseis, emissões veiculares, queima de carvão e petróleo, combustão da madeira e outras dezenas de atividades industriais (JEE et al., 2004).

Os valores de intervenção de acordo com a resolução CONAMA 420/2009 para o fenantreno seguem descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de intervenção para contaminação por fenantreno.

Substância	Referência de Qualidade	Solo (mg kg ⁻¹ de peso seco)			Água Subterrânea (µg L ⁻¹)	
		Prevenção	Intervenção			Intervenção
			Agrícola	Residencial	Industrial	
Fenantreno	Na	3,3	15	40	95	140

Fonte: Resolução CONAMA 420/2009.

Na: não se aplica para substâncias orgânicas

3.3 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são baseados na capacidade de gerar radicais altamente reativos que degradam matéria orgânica em água, CO₂, íons orgânicos ou degradando as substâncias em compostos com menor teor tóxico (TEIXEIRA, 2002).

O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é o mais comumente utilizado, possuindo eficiência para oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos, em função do seu alto potencial de redução padrão de 2,80 V (NOGUEIRA et al., 2007).

Os principais oxidantes utilizados nos processos oxidativos avançados são o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o permanganato de potássio (MnO_4^-), o persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e o ozônio (O_3). As espécies reativas mais comumente utilizadas e seus respectivos potenciais de redução encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Espécies reativas e seus respectivos potenciais de redução.

Espécie	Fórmula	Potencial de Redução (eV)
Permanganato	MnO_4^-	1,68
Persulfato	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2,01
Radical Sulfato	SO_4^\bullet	2,60
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	1,78
Radical Hidroxila	$\bullet\text{OH}$	2,80
Radical Superoxido	O_2^\bullet	-0,33
Radical Hidroperoxila	HO_2^\bullet	1,49
Ozônio	O_3	2,07
Ânion Hidroperóxido	HO_2^-	0,87

Fonte: (SOUZA, 2016).

3.3.1 Oxidação Química in Situ (ISCO)

A ISCO tem atraído a atenção nos últimos anos e tem várias vantagens frente a outras formas de remediação. Algumas das vantagens nessa metodologia, segundo Filho (2018, p.22-23), estão citadas a seguir:

- Capacidade de degradar diferentes compostos e não somente transferi-los de uma fase para outra;
- Em um intervalo de tempo de remediação relativamente curto, reduz eficientemente a massa do contaminante;
- Geração de resíduos inertes;
- Devido ao fato do tratamento acontecer na própria região da contaminação, o investimento em infraestrutura para o tratamento é menor;
- Economia na manutenção e materiais;
- Monitoramentos menos rigorosos durante o processo.

3.3.2 Persulfato de sódio

Os persulfatos são oxidantes fortes usados amplamente pela indústria. Podem ser encontrados na forma de sais de sódio, potássio ou amônio, mas o persulfato de sódio, especificadamente, é o mais utilizado para finalidades ambientais (DELGADO et. al, 2012).

A fórmula molecular do persulfato de sódio é $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e seu uso é expressivo em outras indústrias, como a cosmética, têxtil e tintas ou ainda como iniciador de polimerização (GONÇALVES, 2013). A fórmula estrutural do persulfato de sódio está ilustrada na Figura 2.

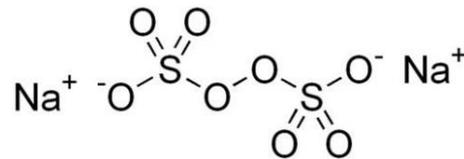


Figura 2 - Fórmula estrutural do persulfato de sódio.

Fonte: (GONÇALVES, 2013).

O ânion persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) possui potencial de oxirredução de 2,01 V. O persulfato, além de oxidar diretamente, pode ser induzido a formar o radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), este com ação similar à ação do radical hidroxila. A ativação do persulfato pode se dá através de rota térmica, aplicação de radiação UV, meio alcalino, peróxido de hidrogênio, ozônio ou catálise metálica.

De acordo com Block (2004), pode-se associar ao uso do persulfato algumas vantagens em comparação com outros sistemas oxidantes, como por exemplo:

- Cinética rápida;
- Radical sulfato mais estável em relação ao radical hidroxila, sendo, portanto, capaz de percorrer maiores distâncias na subsuperfície;
- O persulfato possui menos afinidade com os orgânicos naturalmente presentes no solo do que o íon permanganato, o que o torna mais eficiente em solos orgânicos;

- Solubilidade aquosa;
- Alta estabilidade à temperatura ambiente;
- Custo relativamente baixo.

3.3.2.1 Ativação do persulfato por íons metálicos

Os sais de persulfato dissociam-se em solução aquosa para formar os ânions de persulfato ($S_2O_8^{2-}$) ou podem ser catalisados para formar um oxidante mais forte, o radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) (CÂMARA, 2016).

A catálise pode ser definida como o conjunto de processos e conhecimentos aplicados para aumentar a velocidade das reações químicas ou modificar o caminho delas. Os catalisadores são substâncias capazes de promover a melhoria no andamento das transformações químicas (OLIVEIRA, 2008).

O processo de catálise pode ser do tipo homogêneo ou heterogêneo. Tratando-se da catálise heterogênea, reagentes, produtos e catalisador estão em fases diferentes. Nesse cenário, há uma alta dependência da área disponível, visto que o fenômeno ocorre na superfície do catalisador, ocorrendo algumas limitações em função da quantidade de sítios ativos. A principal vantagem relacionada a esse tipo de catálise deve-se a maior facilidade de separação do agente acelerador ao fim do processo, possibilitando posterior reutilização. No processo homogêneo há a formação de um sistema monofásico e sua principal vantagem deve-se à alta atividade catalítica e a alta seletividade. Isso ocorre em razão do catalisador estar solubilizado no meio reacional, de modo que os sítios catalíticos estão totalmente disponíveis. Contudo, existe uma dificuldade considerável para separação do catalisador e do produto final, pois todos estão na mesma fase. (MANDELLI, 1999; OLIVEIRA, 2013; RIBEIRO, 2011).

Dentre as várias formas de ativação do persulfato, pode-se citar a ativação via metais de transição (catalisadores) como ferro, cobalto, cobre, zinco e manganês (PALHARIM, 2019).

3.3.2.2 Ativação do persulfato de sódio por íons de Fe^{2+}

Em condições naturais, a catálise metálica é a mais indicada para a ativação do persulfato, em razão da maior facilidade para controle das variáveis. De acordo com Peluffo (2015), a ativação se dá mais comumente pelo uso do íon metálico reduzido Fe^{2+} , seguindo a proposta da Equação 1 a seguir:



Um fato de extrema importância a ser considerado está relacionado à concentração de ferro. Valores muito altos de Fe^{2+} decompõe rapidamente o persulfato, levando a sua perda e prejudicando a remediação. Outra problemática referente ao seu uso é que ele pode ser oxidado em Fe^{3+} , e este, em pH acima de 4, é insolúvel, precipitando e limitando a catálise da reação (BLOCK, 2004).

Logo, a utilização de um agente quelante é uma solução a ser considerada, visto que o íon metálico complexado ao agente quelante garante que a reação pode dar prosseguimento. Ao utilizar uma solução de ferro-quelato, esta se mantém solubilizada no meio, ou seja, temos uma catálise homogênea.

3.4 Quelante

Os agentes quelantes são compostos com pares de elétrons livres, capazes de complexar ou sequestrar íons metálicos. Ademais, apresentam dois ou mais grupamentos negativos, que se ligam a compostos formando uma espécie de “garra”, de modo a fixar-se firmemente na superfície do outro composto. Os grupos funcionais negativos devem estar localizados de tal forma, que os quelantes formem um anel com o metal. Esse processo chama-se quelação e o anel passa a ser chamado de quelato. A quelação possibilita a mudança radical das propriedades do íon metálico e do próprio ligante (AMARAL, 2009; RAPOSO, 2012).

Os quelantes são utilizados para inibir reações em que há presença de catalisadores metálicos e para evitar a formação de sais metálicos insolúveis.

3.4.1 Ácido cítrico

O ácido cítrico, com nome ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, de acordo com a IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada - é um ácido orgânico de baixo peso molecular. Com fórmula molecular $C_6H_8O_7$, tem a forma de um pó branco cristalino e pode ser encontrado anidro ou mono-hidratado (MUÑOZ-VILLA et al., 2014). Sua fórmula estrutural pode ser visualizada na Figura 3 abaixo.

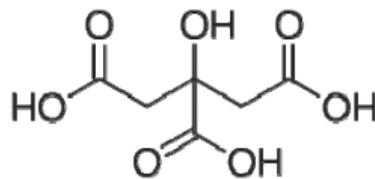


Figura 3 - Estrutura molecular do ácido cítrico.

Fonte: (SANTOS, 2018).

Presente no dia-a-dia, o ácido cítrico é facilmente encontrado em frutas como limão, tangerina, laranja, abacaxi, ameixa, ervilha e pêsego, possuindo propriedades antioxidantes (CARVALHO; LIMA, 2002). Sua aplicação é bastante versátil e seus principais usos estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais aplicações industriais do ácido cítrico.

Tipo de Indústria	Aplicação	Propriedades Utilizadas
Alimentos:	Bebidas; Geléias, Compotas e Conservas;	Acidulante, Flavorizante;
	Óleos e Gorduras; Alimentos Congelados;	Acidulante, Flavorizante; Antioxidante; Antioxidante;
Farmacêutica:	Produtos Efervescentes; Preparados de Vitaminas;	Acidulante, Flavorizante; Antioxidante;
	Anticoagulantes; Preparados de Ferro;	Sequestrante, Tamponante; Formação de Sal;
	Cosméticos;	Tamponante, Antioxidante;

Outros:	Limpeza (metais); Detergentes; Reagentes Fotográficos.	Sequestrante; Sequestrante, Tamponante; Tamponante.
---------	--	--

Fonte: (ARMILIATO, 2004).

Esse ácido pode ser encontrado naturalmente de maneira abundante, mas também pode ser sintetizado em laboratório. Em 1874, o ácido cítrico foi produzido industrialmente pela primeira vez. Entretanto, sua produção permaneceu em um monopólio durante várias décadas, o que fez com que inúmeros cientistas demandassem esforços para encontrar alternativas de sintetizar o ácido (TORO et al., 2004). Majoritariamente, ele é obtido atualmente através de processos de biossíntese utilizando o microorganismo *Aspergillus Níger*, a partir de dois tipos de processo: o de superfície e o submerso, que se diferenciam pelo modo de crescimento do agente biológico (LEONEL; CERADA, 1995).

Seu uso na indústria de alimentos deve-se em grande parte à propriedade quelante do ácido cítrico, pois o íon citrato possibilita a formação de moléculas complexas que podem sequestrar e inativar íons metabólicos, evitando alterações de sabor e cor de alimentos (LEONEL; CERADA, 1995).

No contexto de agente quelante, o ácido cítrico também é utilizado para fins diversos, inclusive para tratamento de meios contaminados com metais pesados, possuindo como principal vantagem frente à quelantes sintéticos, o fato de ser facilmente biodegradado pelo meio ambiente (FREITAS et al. 2009).

CAPÍTULO 4

Metodologia

4. METODOLOGIA

Este Trabalho de Conclusão de Curso teve suas atividades experimentais realizadas no Laboratório do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG), na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

A Metodologia descreve os materiais e reagentes utilizados para realização dos ensaios, bem como os procedimentos e métodos aplicados desde a coleta e caracterização do solo, até a contaminação artificial realizada em laboratório e análise dos resultados.

4.1 Materiais e reagentes

Os materiais e reagentes utilizados ao longo dos experimentos estão descritos a seguir.

4.1.1 Materiais

- Filtro de seringa PTFE Hidrofílico 0,46 μm ; marca: Nova Analítica Importação e Exportação Ltda.;
- Espátula;
- Becker de vidro;
- Erlenmeyer de vidro 250 mL;
- Vials 40 mL;
- Vials 2,0 mL;
- Proveta;
- Balões de vidro;
- Pipeta automática;
- Ponteira para pipeta automática de 10 mL e de 1000 μL ;
- Seringa.

4.1.2 Reagentes

- Acetonitrila P.A. 99,5%; fórmula: CH_3CN ; massa molar: $41,05 \text{ g.mol}^{-1}$; marca: Química Contemporânea Ltda;
- Ácido Cítrico Anidro P.A.; fórmula: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_7$; massa molar: $192,13 \text{ g.mol}^{-1}$; marca: Química Contemporânea Ltda;
- Fenantreno 98%; fórmula: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$; massa molar: $178,23 \text{ g.mol}^{-1}$; marca: Sigma Aldrich Brasil Ltda;
- Hexano P.A.; fórmula: C_6H_{14} ; massa molar: $86,18 \text{ g.mol}^{-1}$; marca: Química Contemporânea Ltda.;
- Persulfato de Sódio P.A.; fórmula: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$; massa molar: $238,10 \text{ g.mol}^{-1}$; marca: Química Contemporânea Ltda.;
- Sulfato de Ferro II (OSO) P.A. 99%; fórmula: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; massa molar: $278,01 \text{ g.mol}^{-1}$; marca: Química Contemporânea Ltda.

4.2 Coleta do solo

O solo utilizado no estudo foi coletado em Natal/RN, nas proximidades do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG), a 30 cm de profundidade com trado manual e peneirado (10 Mesh equivalente a abertura da malha de 2 mm) para retirada de pedras e raízes.

4.3 Caracterização do solo

Para caracterização do solo coletado foram feitas análises de pH em água, teor de umidade, densidade da partícula e densidade aparente, porosidade total e teor de ferro, baseadas nos métodos especificados no Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (1997).

A determinação do teor de carbono e de ferro total no solo ocorreu através das análises de carbonos orgânicos totais (TOC) e fluorescência de raios X por

energia dispersa (FRX), respectivamente. Além disso, foi realizada a Análise Granulométrica de Sedimentos para identificar o tipo de solo.

4.3.1 pH em água

Preparou-se uma suspensão de solo em uma proveta de 100 mL, onde foram adicionados 10 mL de solo e 25 mL de água destilada. A suspensão foi homogeneizada com um bastão de vidro e após, deixada em repouso durante o período de uma hora. Passado esse tempo foi realizada uma nova agitação e feita a leitura do pH, mergulhando os eletrodos do pHmetro na suspensão.

4.3.2 Umidade

A determinação da umidade de um material pode ser realizada a partir da perda de massa, submetendo o mesmo a elevadas temperaturas. Para avaliação da umidade, 5 g de solo foi levado para a estufa à aproximadamente 60 °C, durante 10 horas, em um béquer de massa conhecida.

Ao final do período, o béquer foi novamente pesado e a umidade determinada a partir da Equação 2 a seguir:

$$U(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s} * 100 \quad \text{Equação 2}$$

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

4.3.3 Densidade da partícula e densidade aparente

Para obter a densidade da partícula, primeiramente adicionou-se uma massa de 20 g de solo à um béquer de massa conhecida. A amostra foi levada à estufa durante 6 horas à temperatura de 105°C. Após a secagem, a amostra de solo seco foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, onde foi adicionado álcool etílico

de modo a completar o volume marcado pela linha de aferição, mantendo constante agitação de modo a eliminar possíveis bolhas de ar formadas. O volume utilizado de álcool etílico para completar o balão foi anotado. A seguir, utilizando a Equação 3 foi possível determinar a densidade da partícula.

$$d_p = \frac{m_s}{(50 - V_a)} \quad \text{Equação 3}$$

Onde m_s é a massa da amostra seca e V_a é o volume de álcool adicionado no balão volumétrico.

Para a determinação da densidade aparente, primeiramente pesou-se uma proveta de 100 mL e na mesma, adicionou-se solo seco até o nível de 35 mL. O solo foi compactado diversas vezes através de batidas. Após o aferimento, a proveta contendo a amostra foi pesada. Fazendo uso da Equação 4 é possível calcular a densidade aparente da amostra.

$$d_a = \frac{m_p - m_v}{100} \quad \text{Equação 4}$$

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

4.3.4 Porosidade

A porosidade é obtida a partir dos valores calculados de densidade da partícula e de densidade aparente utilizando a Equação 5.

$$P = \frac{d_p - d_a}{d_p} * 100 \quad \text{Equação 5}$$

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

4.3.5 Carbonos Orgânicos Totais (TOC)

A análise de carbono orgânico total (TOC, do inglês *total organic carbons*) tem o objetivo de determinar o teor de matéria orgânica em uma amostra. Para isso são utilizados como referência o carbono total (TC, do inglês *total carbon*) e o carbono inorgânico (IC, do inglês *inorganic carbon*). Para a análise foi utilizado um equipamento TOC com amostrador sólido, sendo necessário o uso de barquinhas de cerâmica para conter as amostras a serem analisadas.

A análise de TC consistiu de 1g de amostra de solo sendo submetida a 900°C, de modo a converter o carbono existente em CO₂ que seria após contabilizado. Para a análise do IC foi utilizado 0,5 g de solo seco combinado com ácido fosfórico (H₃PO₄) submetido à temperatura de 200°C; em seguida, foi feita a contabilização do CO₂. A Equação 6 serviu para o cálculo do TOC.

$$TOC = TC - IC$$

Equação 6

A análise foi realizada utilizando-se o TOC-VCPH da marca Shimadzu (Columbia, MD, USA).

4.3.6 Espectrômetro de Fluorescência de Raios (FRX)

A composição elementar do solo utilizado pode ser determinada a partir da espectrometria de fluorescência de raios-X. A análise quantitativa foi feita para os maiores elementos, em forma de seus óxidos, com o objetivo prioritário de identificar metais na amostra que poderiam contribuir positivamente no processo de oxidação.

O equipamento utilizado foi o espectrômetro Philips modelo PW 2400 XRF. Os raios foram gerados utilizando um tubo de raios-X de ânodo Rh.

4.3.7 Análise granulométrica por peneiramento

A análise granulométrica foi realizada através do método de peneiramento. Considerando amostras com partículas de tamanhos variáveis, trata-se de um método vantajoso em razão de sua ampla utilização e praticidade (SUGUIO, 1973).

Primeiramente, pesou-se 60 g de solo seco. Em seguida, a amostra foi passada pelas peneiras de 2,0 mm; 1,41 mm; 1,0 mm; 0,71 mm; 0,5 mm; 0,35 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 analisados para gerar a classificação granulométrica da amostra.

4.4 Tratamento do solo contaminado com fenantreno

4.4.1 Contaminação do solo

Para fins de estudo, a contaminação do solo se deu artificialmente, em laboratório, em razão de que o solo contaminado real poderia conter outros compostos que poderiam causar interferência nos resultados.

Considerando que o valor de intervenção para zonas industriais determinado pelo CONAMA é de 95 mg.kg⁻¹, o estudo trabalhou com uma contaminação de 200 mg de fenantreno por kg de solo. O procedimento de contaminação iniciou-se com a pesagem do fenantreno, que foi posteriormente dissolvido em 50 mL de hexano. A solução em seguida foi despejada no solo e homogeneizada de maneira manual. Após, o recipiente contendo o material permaneceu em repouso durante 72 horas, na capela, para volatilização do hexano.

Para garantir que a contaminação possuía confiabilidade, foram feitos testes de reprodutibilidade. Portanto, foram realizadas extrações sólido líquido em ultrassom, cujo procedimento foi adaptado do método da US EPA 3550C, onde foram coletados 2,5 g de solo de três diferentes pontos do recipiente de armazenamento e estes foram transferidos para vials de 40 mL. Aos vials se acrescentou 10 mL de acetonitrila que foram logo após encaminhadas para o banho ultrassônico durante 30 minutos. Após esse período as amostras foram filtradas para vials de 2,0 mL e encaminhadas para análise no HPLC.

4.4.2 Ensaio em batelada

Os experimentos foram realizados em batelada, para determinar a eficiência do tratamento do solo contaminado com 200 mg kg⁻¹ de fenantreno a partir da utilização do oxidante persulfato de sódio.

Para tal, foram pesados 15 g de solo em Erlenmeyers de 250 mL (reator). Em seguida, foram adicionadas as soluções de sulfato ferroso (FeSO₄) e de ácido cítrico, feita a homogeneização do material e posteriormente, se adicionou a solução de persulfato de sódio – numa proporção sólido/líquido de 1:2, ou seja, 15 g de solo para 30 mL de volume total de solução. Todas as soluções eram adicionadas em concentrações previstas pelo planejamento experimental.

4.4.2.1 Planejamentos experimentais I e II

Para realização dos ensaios de oxidação, fez-se uso da técnica de planejamento de experimentos (DOE, do inglês *Design of Experiments*) que possibilita utilizar a metodologia de superfície de resposta (RSM, do inglês *Response Surface Methodology*), de modo a avaliar simultaneamente o efeito de duas ou mais variáveis (ARSLAN-ALATON; TURELI; OLMEZ-HANCI, 2009). O planejamento experimental do tipo planejamento fatorial possui como principais vantagens associado a si a redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação, estudo simultâneo de várias variáveis e determinação da confiabilidade dos resultados (BUTTON, 2005).

O tratamento dos dados obtidos foi realizado a partir do uso do software Statistica. A partir do mesmo é possível obter um modelo matemático na forma de equação polinomial para descrever o modelo empírico. Este é dado na forma de $y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon$, em que f é a representação da superfície de resposta a ser descoberta e ε é o erro associado. Modelos de primeira ordem descrevem uma superfície linear, enquanto modelos de segunda ordem retratam modelos quadráticos, ou seja, descrevem superfícies curvas. As Equações 7 e 8 referem-se aos modelos de primeira e segunda ordem, respectivamente.

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \varepsilon \quad \text{Equação 7}$$

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon_i \quad \text{Equação 8}$$

Nos modelos descritos acima, os parâmetros β_j , β_{jj} , β_{ij} , em que $i, j = 1, 2, \dots, k$, são os coeficientes de regressão, β_0 refere-se a média geral e ε ao erro do modelo.

Os experimentos foram realizados a partir de um planejamento experimental do tipo fatorial completo $2^3 + 4$ pontos centrais. As variáveis avaliadas foram, respectivamente, quantidades do persulfato, do sulfato ferroso e do ácido cítrico, tendo por objetivo a determinação do ponto ótimo. A proporção sólido/líquido de 1:2 foi mantida, adicionando-se 26 mL de PS, 2 mL de Fe e 2 mL de AC, totalizando 30 mL de solução para 15 g de solo.

Tabela 6 - Planejamento fatorial completo $2^3 + 4$ PC com variáveis: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (25,00 a 75,00 g L⁻¹); concentração de sulfato ferroso [Fe], x_2 (75,91 a 200,17 g L⁻¹); e concentração de ácido cítrico [AC], x_3 (52,46 a 160,42 g L⁻¹).

Ensaio	x_1	x_2	x_3	[PS]	[Fe]	[AC]
1	-1	-1	-1	25,00	75,91	52,46
2	1	-1	-1	75,00	75,91	52,46
3	-1	1	-1	25,00	200,17	52,46
4	1	1	-1	75,00	200,17	52,46
5	-1	-1	1	25,00	75,91	160,42
6	1	-1	1	75,00	75,91	160,42
7	-1	1	1	25,00	200,17	160,42
8	1	1	1	75,00	200,17	160,42
9	0	0	0	50,00	138,04	106,44
10	0	0	0	50,00	138,04	106,44
11	0	0	0	50,00	138,04	106,44
12	0	0	0	50,00	138,04	106,44

Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos a partir do primeiro planejamento foram analisados e objetivando otimização dos mesmos, optou-se pela adoção de um novo planejamento, examinando as mesmas variáveis, porém em quantidades diferentes.

A proporção sólido/líquido de 1:2 foi mantida, adicionando-se 22 mL de PS, 4 mL de Fe e 4 mL de AC, totalizando 30 mL de solução para 15 g de solo.

Tabela 7 - Planejamento fatorial completo $2^3 + 4$ PC com variáveis: concentração de persulfato de sódio [PS], x_1 (59,08 a 178,00 g L⁻¹); concentração de sulfato ferroso [Fe], x_2 (69,02 a 140,00 g L⁻¹); e concentração de ácido cítrico [AC], x_3 (53,31 a 200,00 g L⁻¹).

Ensaio	X1	X2	X3	[PS]	[Fe]	[AC]
1	-1	-1	-1	59,08	69,02	53,31
2	1	-1	-1	178,00	69,02	53,31
3	-1	1	1	59,08	140,00	53,31
4	1	1	-1	178,00	140,00	53,31
5	-1	-1	1	59,08	69,02	200,00
6	1	-1	1	178,00	69,02	200,00
7	-1	1	1	59,08	140,00	200,00
8	1	1	1	178,00	140,00	200,00
9	0	0	0	118,54	104,51	126,66
10	0	0	0	118,54	104,51	126,66
11	0	0	0	118,54	104,51	126,66
12	0	0	0	118,54	104,51	126,66

Fonte: Autoria própria.

4.4.3 Estudo cinético

O ensaio cinético foi realizado em duplicata, com a captura de alíquotas de dois pontos diferentes do solo, para os tempos de 0, 16, 48, 72 e 168h. O objetivo principal do estudo foi a avaliação do comportamento do sistema ao longo de sete dias, de modo a obter ao fim a ordem reacional e a constante cinética.

Ensaio controle - I - solo e água (SA); II – solo, persulfato e água (SPA); III – solo, persulfato e ferro (SPF) foram realizados em duplicata nas mesmas condições de tratamento.

Para tal, pesaram-se 2,5 g de solo contaminado em reatores (Erlenmeyers). Após, adicionaram-se as soluções de persulfato e/ou ferro e/ou água de acordo com o tipo de controle. Os ensaios foram armazenados e ao fim de sete dias tiveram suas reações interrompidas. O ensaio controle tipo I avaliou a transferência natural de fase do contaminante, visto a ausência de oxidante e catalisador no meio. O

experimento controle tipo II buscou avaliar a degradação de fenantreno quando na ausência de ativação do persulfato. Por fim, o ensaio controle III objetivou a eficiência de degradação na ausência de quelante.

A determinação da ordem cinética da reação de degradação do fenantreno realizou-se a partir dos modelos matemáticos expressos nas Equações 9, 10 e 11, a seguir.

$$\frac{dm}{dt} = -k_0 \text{ (Ordem Zero)} \quad \text{Equação 9}$$

$$\frac{dm}{dt} = -k_1 * m \text{ (Primeira Ordem)} \quad \text{Equação 10}$$

$$\frac{dm}{dt} = -k_2 * m^2 \text{ (Segunda Ordem)} \quad \text{Equação 11}$$

Onde m representa a massa residual de PHE ao fim da reação; k_0, k_1, k_2 são as constantes cinéticas de ordem zero, primeira e segunda ordem, respectivamente; e t é o tempo de reação. Integrando as Equações 9, 10 e 11 é possível obter m_t , como se pode observar nas Equações 12, 13 e 14, em que m_0 corresponde a massa inicial de fenantreno.

$$m_t = m_0 - k_0 * t \text{ (Ordem Zero)} \quad \text{Equação 12}$$

$$m_t = m_0 * e^{-k_1 * t} \text{ (Primeira Ordem)} \quad \text{Equação 13}$$

$$\frac{1}{m_t} = \frac{1}{m_0} + k_2 * t \text{ (Segunda Ordem)} \quad \text{Equação 14}$$

Os dados experimentais devem ser ajustados aos modelos expressos anteriormente. Fazendo-se uma comparação entre o coeficiente de correlação obtido após o ajuste a cada um dos modelos é possível determinar a ordem da reação.

4.4.4 Extração e análise

Para verificação da quantidade de contaminante que foi transferida para a fase líquida, as fases aquosas das amostras foram medidas e filtradas para vials de 2,0 mL, e em seguida encaminhadas para análise no HPLC-UV da Shimadzu.

Para a quantificação da contaminação residual no solo nos ensaios em batelada, foram retirados 2,5 g de solo de cada reator, adicionados em vials de 40 mL, e acrescentado 10 mL de acetronitrila como solvente de extração. As amostras foram levadas para o ultrassom durante 30 minutos para a extração sólido-líquido. Após esse período, o extrato foi filtrado utilizando filtro de seringa e a amostra foi inserida em vial de 2,0 mL. A análise das alíquotas contidas nos vials de 2,0 mL foi realizada HPLC-UV.

A porcentagem de remoção de fenantreno pode ser obtida a partir da Equação 15.

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad \text{Equação 15}$$

Onde C_0 representa a concentração inicial de PHE na amostra e C_t a concentração residual de PHE ao final da reação.

A metodologia de ensaios em batelada e separação das amostras para análise pode ser visualizada na Figura 4.



Figura 4 - Esquema de metodologia de ensaios em batelada e separação de fase líquida e extração sólido-líquido para análise.

Fonte: Autoria própria.

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussões

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos ao fim da fase experimental estão descritos ao longo deste capítulo. Discute-se a aplicabilidade dos processos oxidativos avançados para tratabilidade de solo contaminado artificialmente com fenantreno.

Os ensaios foram realizados baseados em dois planejamentos experimentais $2^3 + 4$ pontos centrais. Após análise dos resultados obtidos, deu-se prosseguimento ao estudo cinético com o ponto que apresentou melhor resultado de degradação do contaminante.

As fases líquidas dos experimentos baseados nos planejamentos experimentais I e II e dos ensaios referentes ao estudo cinético foram filtradas e levadas para análise. Os resultados apresentaram ausência de fenantreno na fase líquida e existência de um intermediário desconhecido.

5.1 Caracterização do solo

Os resultados das análises de caracterização do solo utilizado no trabalho estão descritos na Tabela 8. O solo apresenta caráter levemente ácido e teor de umidade baixo. O teor de matéria orgânica também é consideravelmente baixo, de modo que se espera que o efeito da adsorção do fenantreno às partículas do solo seja mais fraco. A análise de FRX demonstrou 0,53% de óxidos de ferro (Fe_2O_3) na amostra, quantidade insuficiente para uma ativação eficiente do persulfato, fundamentando a necessidade do uso de um catalisador.

Tabela 8- Características naturais do solo utilizado nos experimentos.

Características do Solo	Teor
pH em água	5,7
Umidade	0,64%

Densidade de partícula	4,03 g mL ⁻¹
Densidade aparente	1,52 g mL ⁻¹
Porosidade total	0,62
Teor de matéria orgânica	0,13 mg kg ⁻¹
Fe ₂ O ₃ (FRX)	0,53%

Fonte: Autoria própria.

A análise granulométrica do solo encontra-se descrita na Tabela 9. Considerando a categorização do Sistema de Classificação de Solos do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 1993), a amostra é caracterizada como um solo do tipo arenoso, com proporção de aproximadamente 98% de areia, 1,16% de silte e 0,44% de argila.

Tabela 9 - Classificação granulométrica do solo utilizado nos experimentos.

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

Fonte: Autoria própria.

5.2 Curvas de calibração

Os ensaios referentes ao planejamento experimental I tiveram seus resultados obtidos através da curva de calibração I. Os resultados referentes ao planejamento experimental II foram obtidos a partir da curva de calibração II. Por fim, os experimentos referentes à validação do ponto ótimo e estudo cinético tiveram seus resultados analisados a partir da curva de calibração III. As curvas podem ser conferidas no Apêndice A.

5.3 Ensaio de oxidação

5.3.1 Planejamento experimental I

O resultado do teste de reprodutibilidade de contaminação solo, contendo as concentrações de fenantreno em três pontos distintos, encontra-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados referentes ao teste de reprodutibilidade de contaminação do solo utilizado na batelada I.

Avaliação da Contaminação				
Amostra	A _{HPLC}	[PHE] (ppm)	[PHE] (mg kg ⁻¹)	[PHE] _{média} (mg kg ⁻¹)
1	2056021	43,36	176,00	
2	1846858	39,00	158,29	172,19
3	2130042	44,91	182,27	

Fonte: Autoria própria.

A partir dos testes de reprodutibilidade para avaliação da contaminação do solo, observou-se contaminação média em torno de 172,19 mg kg⁻¹, desvio padrão de 12,44 mg kg⁻¹ e coeficiente de variação de 7,22%, de modo que as amostras possuem reprodutibilidade (Tabela 10). Nesse contexto, pode-se avaliar com mais confiabilidade os resultados obtidos nos ensaios em batelada do planejamento

experimental I. As remoções percentuais referentes a cada ensaio encontram-se descritas na Tabela 11.

Tabela 11 - Remoções percentuais dos ensaios referentes ao planejamento experimental I.

Ensaio	[PS]	[Fe]	[AC]	[PHE] _{residual} (mg kg ⁻¹)	%remoção obtido
1	25,00	75,91	52,46	135,46	21,33
2	75,00	75,91	52,46	121,53	29,42
3	25,00	200,17	52,46	123,11	28,50
4	75,00	200,17	52,46	128,06	25,63
5	25,00	75,91	160,42	75,13	56,37
6	75,00	75,91	160,42	132,53	23,03
7	25,00	200,17	160,42	144,65	15,99
8	75,00	200,17	160,42	39,37	77,14
9	50,00	138,04	106,44	87,10	49,42
10	50,00	138,04	106,44	121,73	29,30
11	50,00	138,04	106,44	124,63	27,62
12	50,00	138,04	106,44	129,09	25,03

Fonte: Autoria própria.

Dentre os 12 ensaios, o experimento 8 apresentou o maior percentual de degradação (77,14%) e uma concentração residual de fenantreno de 39,37 mg kg⁻¹, abaixo do limite de intervenção de 95 mg kg⁻¹ estabelecido pelo CONAMA para zonas industriais. Entretanto, de modo geral, os percentuais de remediação foram consideravelmente baixos e em função disso, se optou pela adoção de um novo planejamento experimental com faixas de x_1 (PS), x_2 (Fe) e x_3 (AC) mais amplas.

Através de avaliação estatística dos resultados obtidos, não foi obtido um modelo com coeficiente de correlação satisfatório. Considerando o $R^2=0,49$, com intervalo de confiança de 90%, um modelo que relacionasse percentual de remoção de contaminante com as concentrações de oxidante, ferro e quelante seria ineficiente, explicando somente 49% da variabilidade total. Para um ajuste satisfatório, o coeficiente de correlação deve ser de pelo menos 0,8 ou 80%

(Joglekare,1987). Contudo, a avaliação dos coeficientes do modelo obtidos para cada variável serviu de direcionamento para a montagem de um novo planejamento experimental visando melhores percentuais de remoção, visto que esses coeficientes mostram a magnitude em que as variáveis independentes devem ser ajustadas. Dessa maneira, caso o coeficiente apresente sinal positivo, há um indicativo de que se deve aumentar o nível desta variável para obter maiores taxas de remoção. Em contrapartida, sinal negativo indica que a variável deve estar no meio em menores níveis.

Os coeficientes do modelo para cada variável encontram-se descritos na Tabela 12. Todos os coeficientes foram positivos e de, aproximadamente, 4,1 para [PS], 2,1 para [Fe] e 8,5 para [AC]. Assim, esses resultados mostram que para obtenção de melhores resultados de percentual de remoção deve-se aumentar a quantidade de persulfato de sódio, sulfato ferroso e ácido cítrico no próximo planejamento. Ainda, o aumento mais expressivo será o de ácido cítrico, seguido persulfato e ferro.

Tabela 12 - Avaliação dos coeficientes do modelo para o planejamento I.

	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t(5)	p
Média/Intersecção	34,064	5,438	6,264	0,002
(1)x ₁	4,129	13,321	0,620	0,563
(2)x ₂	2,139	13,321	0,321	0,761
(3)x ₃	8,456	13,321	1,270	0,260

Fonte: Autoria própria.

5.3.2 Planejamento experimental II

Para a realização de uma nova batelada de experimentos, os resultados obtidos para a contaminação do solo estão expressos na Tabela 13. A avaliação da reprodutibilidade mostra que o solo utilizado para realização do planejamento II, apresentou concentração média de 268,33 mg kg⁻¹ de fenantreno, desvio padrão de

47,64 mg kg⁻¹ e coeficiente de variação de 17,75%. O coeficiente de variação, apesar de apresentar um valor mais alto quando em comparação com o primeiro teste de reprodutibilidade, encontra-se dentro do nível aceitável para ensaios experimentais (20%), sobretudo, quando se trata de experimentos com solo.

Tabela 13 - Dados referentes ao teste de reprodutibilidade de contaminação do solo utilizado na batelada II.

Avaliação da Contaminação				
Amostra	A _{HPLC}	[PHE] (ppm)	[PHE] (mg kg ⁻¹)	[PHE] _{média} (mg kg ⁻¹)
1	1776013	73,76	299,36	
2	1544894	63,88	259,27	268,33
3	1470528	60,70	246,37	

Fonte: Autoria própria.

O planejamento experimental II também foi do tipo fatorial completo 2³ + 4 pontos centrais. As variáveis continuaram as mesmas, porém, maiores quantidades foram utilizadas para tornar o processo de oxidação mais eficiente. As porcentagens de degradação relativas aos ensaios do planejamento II encontram-se descritos na Tabela 14.

Tabela 14 - Remoções percentuais dos ensaios referentes ao planejamento experimental II.

Ensaio	[PS]	[Fe]	[AC]	[PHE] _{residual} (mg kg ⁻¹)	%remoção obtido
1	59,08	69,02	53,31	116,08	56,74
2	178,00	69,02	53,31	48,94	81,76
3	59,08	140,00	53,31	164,76	38,60
4	178,00	140,00	53,31	79,68	70,30
5	59,08	69,02	200,00	116,46	56,60
6	178,00	69,02	200,00	86,09	67,92
7	59,08	140,00	200,00	174,02	35,15
8	178,00	140,00	200,00	75,04	72,03
9	118,54	104,51	126,66	158,07	41,09
10	118,54	104,51	126,66	154,03	42,60
11	118,54	104,51	126,66	122,40	54,38
12	118,54	104,51	126,66	140,87	47,50

Fonte: Autoria própria.

Observando a batelada de experimentos, de modo geral foram obtidas maiores porcentagens de remoção de PHE. O experimento 2 mostrou um percentual de remoção expressivo (81,76%) e concentração residual de 48,94 mg kg⁻¹, abaixo do valor recomendado pelo CONAMA.

Novamente, o conjunto de resultados experimentais foi avaliado estatisticamente, resultando em uma correlação ainda não satisfatória ($R^2=0,74$), porém melhor que a do planejamento anterior, com intervalo de confiança de 90%. A Tabela 15 mostra os coeficientes do modelo para as variáveis estudadas e, diferentemente do planejamento I, indicando que em um novo planejamento seria necessário diminuir as concentrações de ferro e ácido cítrico. Os coeficientes foram de aproximadamente -5,9 para a variável x_2 ([Fe]) e de -2,0 para x_3 ([AC]).

Tabela 15 - Avaliação dos coeficientes do modelo para o planejamento II.

	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t(5)	p
Média/Intersecção	55,389	3,260	16,988	0,000
(1) x_1	13,116	3,993	3,285	0,022
(2) x_2	-5,866	3,993	-1,469	0,202
(3) x_3	-1,963	3,993	-0,492	0,644

Fonte: Autoria própria.

Através da superfície de resposta e gráfico de contorno para o planejamento, é possível visualizar melhor esse resultado (Figura 5).

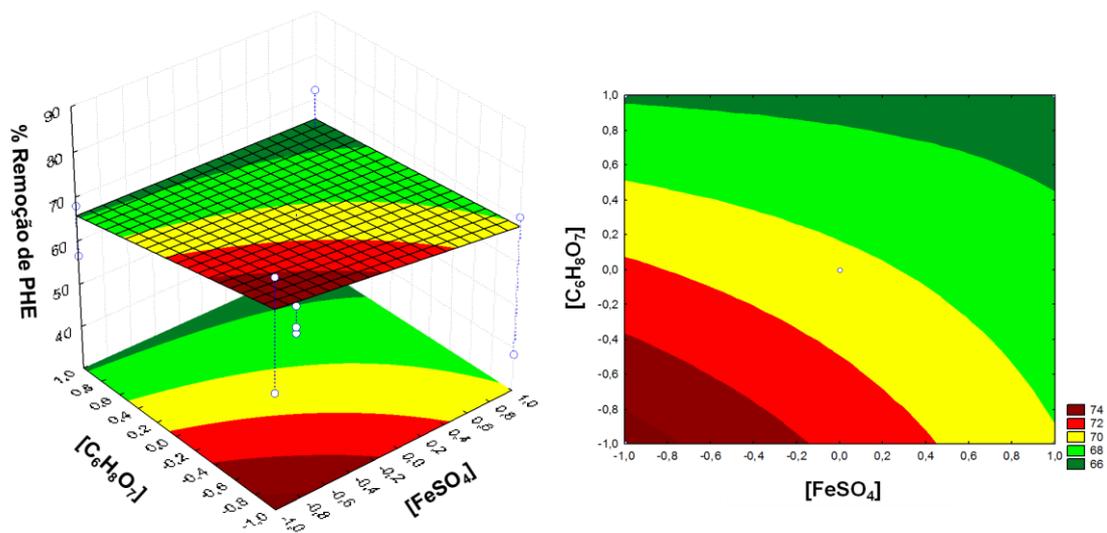


Figura 5 - Superfícies de resposta e contorno relacionando % remoção e $[C_6H_8O_7]$ e $[FeSO_4]$.

Fonte: Autoria própria.

Contudo, o ponto experimental 2 foi escolhido para o prosseguimento do estudo cinético, uma vez que apresentou um bom percentual de remoção e os valores residuais de fenantreno no solo ficaram abaixo do permitido pela CONAMA para áreas industriais (95 mg kg^{-1}).

5.4 Ensaio de validação

Os ensaios de validação do melhor ponto do planejamento II buscaram confirmar a porcentagem de degradação do mesmo. Para tal, realizaram-se experimentos em triplicata. Inicialmente, foi realizada uma nova contaminação artificial com fenantreno. Os resultados do teste de reprodutibilidade da contaminação seguem descritos na Tabela 16.

Tabela 16 - Dados referentes ao teste de reprodutibilidade de contaminação do solo utilizado nos ensaios de validação.

Avaliação da Contaminação				
Amostra	A _{HPLC}	[PHE] (ppm)	[PHE] (mg kg^{-1})	[PHE] _{média} (mg kg^{-1})

1	1431607	59,04	239,62	
2	1169494	47,83	194,15	220,54
3	1363828	56,14	227,86	

Fonte: Autoria própria.

O teste de reprodutibilidade apresentou concentração média de 220,54 mg kg⁻¹, desvio padrão de 23,60 mg kg⁻¹ e coeficiente de variação de 10,70%, de modo a confirmar uma contaminação confiável. As porcentagens de remoção de contaminante obtidos nos ensaios de validação encontram-se descritas na Tabela 17.

Tabela 17 - Remoções percentuais referente ao ensaio 2 do planejamento experimental II promovida por PS (178,00 g L⁻¹), Fe (69,02 g L⁻¹) e AC (53,31 g L⁻¹).

Ensaio	[PHE] _{residual} (mg kg ⁻¹)	[PHE] _{residual} média (mg kg ⁻¹)	%remoção obtido	% remoção média
2A	80,76		63,38	
2B	77,52	81,04	64,85	63,63
2C	84,76		61,57	

Fonte: Autoria própria.

Como observado, houve uma diferença percentual de 18% entre os resultados obtidos para o ponto 2 no planejamento experimental e no teste de validação. Esse resultado reforça a dificuldade em diminuir a variabilidade na contaminação devido ao caráter heterogêneo do solo, além de apontar para uma esperada dependência da degradação com a quantidade de fenantreno no solo. Isso pode ser avaliado ao se comparar a contaminação do solo nas duas situações (268,33±47,64 mg kg⁻¹ e 220,54±23,60 mg kg⁻¹). Observa-se que além da diferença de 48 mg kg⁻¹, uma contaminação é ainda mais heterogênea que a outra, conforme indicam os coeficientes de variância de 17,75% e 10,70%, respectivamente.

Segundo a Comissão Estadual de Fertilidade do Solo (1989), dada a heterogeneidade e complexidade dessa matriz, a quantidade de observações necessárias para determinar com suficiente precisão e representatividade as propriedades do solo de uma área devem ser em torno de 15 a 20 pontos amostrais. Deve-se, contudo, salientar que o resultado obtido apresentou valores de concentração residual de fenantreno no solo abaixo do valor determinado pelo CONAMA, com boa reprodutibilidade ($81,04 \pm 1,65 \text{ mg kg}^{-1}$ e coeficiente de variação de 2,59%).

5.5 Estudo cinético das condições ótimas

Através do estudo cinético foi possível avaliar a degradação de contaminante ao longo de 7 dias. Os resultados do teste de reprodutibilidade de contaminação encontram-se reunidos na Tabela 18.

Tabela 18 - Dados referentes ao teste de reprodutibilidade de contaminação do solo utilizado no ensaio cinético.

Amostra	Avaliação da Contaminação			
	A _{HPLC}	[PHE] (ppm)	[PHE] (mg kg ⁻¹)	[PHE] _{média} (mg kg ⁻¹)
1	1762797	48,99	198,86	189,42
2	1780400	49,49	200,89	
3	1499918	41,51	168,50	

Fonte: Autoria própria.

A concentração média de fenantreno manteve-se em torno de $189,42 \pm 18,14 \text{ mg kg}^{-1}$ e coeficiente de variância de 9,58%, indicando homogeneidade de contaminação.

As amostras foram analisadas ao longo de 7 dias e observou-se um claro decaimento na concentração de fenantreno ao longo desse período. Fazendo-se o ajuste dos dados cinéticos as curvas de ordem zero, primeira e segunda ordem,

obtiveram-se os coeficientes de correlação $R^2=0,80$, $R^2=0,86$ e $R^2=0,91$, respectivamente. As curvas de ajuste encontram-se ilustradas na Figura 6.

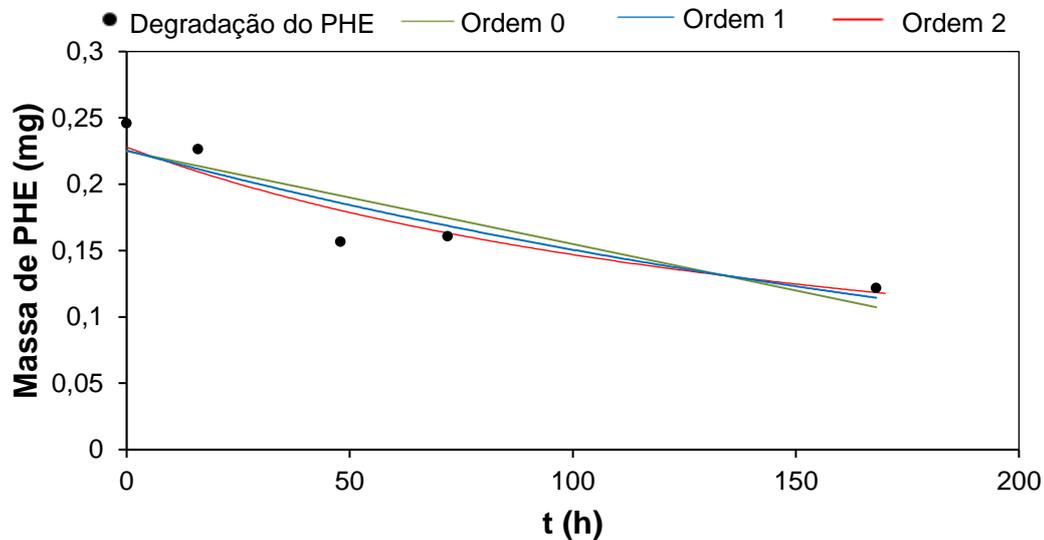


Figura 6 - Ajuste para modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordem da reação de oxidação do PHE.

Fonte: Autoria própria

Assim, o melhor ajuste foi obtido para a reação de segunda ordem, conforme mostra a Equação 16 abaixo.

$$\frac{1}{m_t} = 4,3871 + 0,0242t \quad \text{Equação 16}$$

A taxa reacional pode ser expressa conforme a Equação 17,

$$\frac{dm}{dt} = -0,0242 * m^2 \quad \text{Equação 17}$$

em que $k_2= 0,0242 \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ é a constante de reação de 2ª ordem.

Concomitantemente a realização do estudo cinético foram realizados ensaios controle, cujos dados de remoção após sete dias encontram-se reunidos na Tabela 19.

Tabela 19 - Remoções percentuais referentes aos ensaios controle.

Ensaio	[PHE]_{residual} média (mg kg⁻¹)	%remoção média obtido	Desvio Padrão (mg kg⁻¹)	CV (%)
SA	136,75	27,80	2,62	1,91
SPA	27,60	85,43	5,30	19,22
SPF	15,49	91,82	2,83	18,27

Fonte: Autoria própria.

Os ensaios controle apresentaram percentuais de remoção bastante consideráveis. O ensaio SA (solo + água) teve o menor percentual de remoção, algo dentro do esperado considerando-se a ausência de um agente oxidante. Entretanto, os ensaios SPA (solo+persulfato+água) e SPF (solo+persulfato+ferro) apresentaram percentuais de remoção expressivos de 85,43% e 91,82%, respectivamente.

Durante os experimentos, medições de pH das fases líquidas foram realizadas e todas apresentaram valores de pH entre 2 e 1, porque as soluções aquosas de PS eram ácidas. Esse fato é responsável pela disponibilidade de ferro solúvel no meio capaz de ativar o persulfato. No caso do controle SPA, ainda que o ferro endógeno ao solo esteja presente em quantidade baixa, as condições naturais do solo provavelmente foram suficientes para decompor o PS, após 7 dias de reação. Outra possibilidade seria a atuação do persulfato como agente oxidante mesmo sem ativação, visto que o potencial de redução do mesmo ainda é considerado bastante alto. Mantendo a mesma quantidade de persulfato, porém com adição de ferro, o percentual de remoção foi ainda mais expressivo para o controle SPF. Resultados similares foram obtidos por Peluffo et al. (2018).

CAPÍTULO 6

Conclusão

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram realizados ensaios com o objetivo de tratar solo contaminado artificialmente com fenantreno. O Processo Oxidativo Avançado (POA) foi a metodologia de tratamento escolhida, com a degradação do contaminante sendo promovida pelo persulfato de sódio ativado por íons metálicos complexados a um quelante. Planejamentos fatoriais completos 2^3+4 pontos centrais nortearam os experimentos. As conclusões obtidas foram:

- As condições ótimas de tratabilidade a $T=25^{\circ}\text{C}$ foram obtidas a partir do planejamento experimental II, com soluções de $[\text{PS}] = 178,00 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Fe}] = 69,02 \text{ g L}^{-1}$ e $[\text{AC}] = 53,31 \text{ g L}^{-1}$, após 72h de reação;
- Constatou-se que o melhor ajuste reacional foi ao modelo de segunda ordem, com $R^2=0,91$ e constante cinética $k_2=0,0242 \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

O ponto ótimo promoveu uma remoção de contaminante de 81,76%, apresentando concentração residual de fenantreno de $48,94 \text{ mg kg}^{-1}$, valor satisfatório e abaixo do limite de intervenção do CONAMA para áreas industriais (95 mg kg^{-1}).

CAPÍTULO 7

Referências

Bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, André; FERRAZ, André; CONTRERAS, David; et al. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 623–628, 2007.

AMARAL, L F; OLIVEIRA, I R de; SALOMÃO, R; et al. Quelantes como aditivos anti-hidratação da magnésia. **Cerâmica**, v. 55, p. 400–407, 2009.

ANDRADE, Juliano de Almeida; AUGUSTO, Fabio; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Ecletica Química**, v. 35, n. 3, p. 17–43, 2010.

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

ARMILIATO, Luciano. *Produção de Ácido Cítrico por Candidali polytica NRRL Y 1095*. 2004. 99f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004 .

BATTISTINI, Felipe; RITSER, Douglas Renan. *Aplicação In-Situ de Persulfato de Sódio para Oxidação de BTEX em Áreas Contaminadas por Hidrocarbonetos Derivados do Petróleo*. 2016. 62f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

BECKETT, P.H.T. & WEBSTER, R. Soil variability: a review. *Soil Fertil.*, 34:1-15, 1971.

BETTIN, S. M.; FRANCO, D Wagner. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) EM AGUARDENTES. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 2, p. 234–238, 2005.

BIERNAT, João Carlos; SANTOS, Fernando dos; SANTOS, Ana Maria Giancristoforo dos; et al. Contaminação de Lúmen de Cateter de Hemodiálise: Prevenção e Tratamento com M-EDTA. **Jornal Brasileiro Nefrologia**, v. 30, n. 2, p. 105–112, 2008.

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>>.

Brasil. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA Nº 420, de 28/12/2009**. Dispõe sobre critérios e

valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

BUTTON, S. T. **METODOLOGIA PARA PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE RESULTADOS**. 2005. <http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/im317.htm>. Acesso em 25 de outubro de 2019.

CÂMARA, Alan Gomes da. *Avaliação da degradação de princípio ativo de anticoncepcional feminino via persulfato de sódio ativado por uv*. 2016. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rn, 2016.

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

CARVALHO, Ana Vânia; LIMA, Luiz Carlos de Oliveira. Qualidade de kiwis minimamente processados e submetidos a tratamento com ácido ascórbico, ácido cítrico e cloreto de cálcio. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 37, n. 5, p. 679–685, 2002.

CELINO, Joil José; QUEIROZ, Antônio Fernando de S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 3, p. 265–270, 2006.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relação de áreas contaminadas. São Paulo, 2018. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2019/04/Totaliza%C3%A7%C3%A3o-por-Departamento.pdf>>. Acesso em 10 abr. 2019.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2019/04/Texto-explicativo_dez-2018.pdf>. Acesso em 10 abr. 2019.

CHAER, G. M.; TÓTOLA, M. R. Microorganismos e processos microbiológicos como indicadores da qualidade dos solos. **Tópicos em Ciência do Solo**, v.2, p. 195-276, 2002.

COMISSÃO ESTADUAL DE FERTILIDADE DE SOLO. Manual de adubação e calagem para o Estado da Bahia. 2.ed. Salvador, CEPLAC/EMATERBA/EMBRAPA/EPABA/NITROFÉRTIL, 1989. 173p.

COUTINHO, Rômulo César Pinheiro; GOMES, Carisia Carvalho. TÉCNICAS PARA REMEDIAÇÃO DE AQUÍFEROS CONTAMINADOS POR VAZAMENTOS DE DERIVADOS DE PETRÓLEO EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS. In: XVII

SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 2007, São Paulo. Anal de evento. Disponível em: < https://abr.br.s3.sa-east-1.amazonaws.com/Sumarios/19/e8d4cbabe081d15db94e34b6f4ced288_c28f9077c5a2df48c3fbcca60de14314.pdf>. Acesso em: 19 de outubro de 2019.

DELGADO, Aline Vilas Boas; CARDOSO, Daniel; OLIVEIRA, Everton de. **Observação de Efeitos de Densidade na Solução Oxidante de Persulfato de Sódio em Aquífero Intergranular e Aquífero Fraturado Contaminado por Etenos Clorados**. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 17, 2012, Bonito. Anal de evento. Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/27571>>. Acesso em: 26 de março de 2019.

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.

FILHO, José Daladiê Barreto da Costa Filho. *Avaliação do tratamento de solo contaminado com fenantreno através do processo de oxidação química combinado com a tecnologia de barreira reativa permeável em regime contínuo*. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

FIORI, Antonieta Aparecida; ABREU, Mônica Ferreira de; COSCIONE, Aline Renée; *et al*. Degradabilidade dos agentes quelantes EDTA e EDDS após aplicação no solo. **Bragantia**, v. 70, n. 2, p. 424–431, 2011.

FREITAS, Eriberto Vagner de Souza; NASCIMENTO, Clístenes Williams Araújo do; SILVA, Airon José; *et al*. Indução da Fitoextração de Chumbo por Ácido Cítrico em Solo Contaminado por Baterias Automotivas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 2, p. 467–673, 2009.

GONÇALVES, Lúcio Alexandre Lima. *Pré-tratamento oxidativo de bagaço de cana com persulfato de sódio para sacarificação enzimática e produção de etanol celulósico*. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2013.

JACQUES, Rodrigo Josemar Seminoti; BENTO, Fátima Menezes; ANTONIOLLI, Zaida Inês; *et al*. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, v. 37, n. 4, p. 1192–1201, 2007.

JAHAN, Kauser; AHMED, Tariq; MAIER, Walter J. Factors affecting the nonionic surfactant- enhanced biodegradation of phenanthrene. **Water Environment Research**, v. 69, n. 30, p. 317–325, 1997.

JEE, Jung-Hoon; KIM, Seong-Gil; KANG, Ju-Chan. Effects of phenanthrene on growth and basic physiological functions of the olive flounder , *Paralichthys olivaceus*. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 304, p. 123–136, 2004.

- Joglekar, A.M., May, A.T. Product excellence through design of experiments. *Cereal Food World*. 32, 857–868. (1987).
- JORFI, S. et al. Pyrene removal from contaminated soils by modified Fenton oxidation using iron nano particles. **Journal of Environmental Health and Science Engineering**, v. 1, p. 11-17, 2013.
- KULIK, N. et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. **Journal of Environmental Management**, v. 78, p. 382-391, 2006.
- LOPES, Wilson A.; ANDRADE, Jailson B. de. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 497–516, 1996.
- LEONEL, M.; CERADA, M.P. Manipueira como substrato na biossíntese de ácido cítrico por *Aspergillus niger*. **Scientia Agricola**, v. 52, n. 2, p. 299–304, 1995.
- LUO, Chunling; SHEN, Zhenguog; LI, Xiangdong. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. **Chemosphere**, v. 59, n. 1, p. 1–11, 2005.
- MANDELLI, Dalmo. *Oxidação de Hidrocarbonetos com Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Rênio em Fase Homogênea e Heterogênea*. 1999. 118f. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- 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.
- MEANS, Jeffrey L.; KUCAK, Tanya; CRERAR, David A. Relative degradation rates of NTA, EDTA and DTPA and environmental implications. **Environmental Pollution**, v. 1, p. 45–60, 1980.
- 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.
- MUÑOZ-VILLA, Alejandra; SÁENZ-GALINDO, Aidé; LÓPEZ-LÓPEZ, Lluvia; et al. Ácido Cítrico: Compuesto Interesante. **Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila**, v. 6, n. 12, p. 18–23, 2014. Disponível em: <<http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx/AQM/No.12/4.pdf>>.
- NETTO, Annibal D. Pereira; MOREIRA, Josino C.; DIAS, Ana Elisa X.O.; et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): Uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 765–773, 2000.

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.

NORTEMANN, B. Biodegradation of EDTA. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 51, n. 10, p. 751–759, 1999.

OLIVEIRA, José Antonio Faidiga de. *Oxidação de Catecóis Promovida por Complexos Binucleares de Cobre (II): Catálise Homogênea e Heterogênea*. 2019. 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.

ORSI, Nicolas M.; LEESE, Henry J. Protection Against Reactive Oxygen Species During Mouse Preimplantation Embryo Development: Role of EDTA, Oxygen Tension, Catalase, Superoxide Dismutase and Pyruvate. **Molecular Reproduction and Development**, v. 59, p. 44–53, 2001.

PALHARIM, Priscila Hasse. **Degradação de parabenos empregando biorreator com membranas e processo oxidativo baseado em persulfato**. 2019. 130 f. Dissertação de Mestrado – Curso de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 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*, 563-564, 2016, p.649-656, 2015.

PELUFFO, Marina et al. Strategies for oxidation of PAHs in aged contaminated soil by batch reactors. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 151, p. 76-82, 2018.

Peng, R.H., Xiong, A.S., Xeo, Y., Fu, X.Y., Gao, F., Zhao, W., Tian, Y.S., Yao, Q.H., 2008. Microbial biodegradation of polyaromatic hydrocarbons: a review. *FEMS Microbiology Reviews*, 32, 927–955.

PUBCHEM. PHENANTHRENE. **PubChem – Open Chemistry Database**, 2019. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/phenanthrene#section=Use-and-Manufacturing>>. Acesso em: 12 de Março de 2019.

RAPOSO, Cláudia Diana de Castro Bizarro Gomes. Agentes quelantes potencialmente biodegradáveis e/ou biocompatíveis a partir de fontes biorrenováveis. Dissertação de Mestrado – Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, 2012.

RIBEIRO, Nielson F P; SOUZA, Mariana M V M. Nanocatálise: aspectos fundamentais e aplicações. **Com Ciência**, n.130, 2011. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/comciencia/?section=8&edicao=68&id=859>>.

ROGERS, S W; ONG, S K; KJARTANSON, B H; *et al.* Natural Attenuation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Contaminated Sites: Review. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, v.6, n.3, p.141-155,2002.

SANTOS, Felipe Sombra dos; THODE, Beatriz de Azevedo Xavier; YOKOYAMA, Lídia; *et al.* Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ferro de Valência Zero. p. 28–37, 2018.

SANTOS, Humberto Gonçalves dos; *et. al.* **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa, 2018. 590p.

SOUZA, A. R. *Remediação de solo contaminado com fenantreno utilizando persulfato de sódio ativado por método inovador*. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

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.

TORO, Oscar Julián Sánchez; BURITICÁ, María Cristina Ortiz; GARCÉS, Adriana Lorenza Betancourt. Obtención de Ácido Cítrico a partir de Suero de Leche por Fermentación con *Aspergillus* spp. **Revista Colombiana de Biotecnología**, v. VI, n. 1, p. 43–54, 2004. Disponível em: <<http://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2351941.pdf>>.

TSITONAKI, A. *et al.* In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 40, 2010.USDA. United States Department of Agriculture. *Clarification of Soil Texture Class Boundaries*, 1993. Disponível em: <https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs142p2_031477.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2019.

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

VIANA, F. V. Acumulação de HPAs pela *Spartina alterniflora* cultivada em solo de landfarming de indústria petroquímica. Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande, p. 124. 2008.

WOLICKA, Dorota; SUSZEK, Agnieszka; BORKOWSKI, Andrzej; *et al.* Application of aerobic microorganisms in bioremediation in situ of soil contaminated by petroleum products. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3221–3227, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.020>>.

Apêndice

APÊNDICE A

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

