



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**EMANUEL JOSÉ NASCIMENTO MARQUES**

**REMEDIÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM  
HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE COMBUSTÍVEIS  
UTILIZANDO LAVAGEM OXIDATIVA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA  
NA ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA.**

**ORIENTADOR: PROF. DR. WILSON DE FIGUEIREDO JARDIM**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR  
EMANUEL JOSÉ NASCIMENTO MARQUES, E ORIENTADA PELO PROF. DR. WILSON DE  
FIGUEIREDO JARDIM.**

---

**Assinatura do Orientador**

**CAMPINAS, 2012**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

M348r	<p>Marques, Emanuel José Nascimento (1983-). Remediação de solo contaminado com hidrocarbonetos derivados de combustíveis utilizando lavagem oxidativa / Emanuel José Nascimento Marques. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.</p> <p>Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Remediação de solo. 2. Lavagem oxidativa. 3. Fenton. 4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 5. Hidrocarbonetos totais de petróleo. I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Remediation of contaminated soil with hydrocarbons derived from fuels using oxidative washing

**Palavras-chave em inglês:**

Soil remediation  
Oxidative washing  
Fenton  
Polycyclic aromatic hydrocarbons  
Total petroleum hydrocarbons

**Área de concentração:** Química Analítica

**Titulação:** Mestre em Química na área de Química Analítica

**Banca examinadora:**

Wilson de Figueiredo Jardim [Orientador]  
José Roberto Guimarães  
Fábio Augusto

**Data de defesa:** 20/07/2012

**Programa de pós-graduação:** Química



## Hoje Sim

Ontem passado.  
Amanhã futuro.  
Hoje agora.

Ontem promessa.  
Amanhã probabilidade.  
Hoje ação.

Ontem parecia.  
Amanhã quem sabe?  
Hoje sem dúvida.

Ontem anseio.  
Amanhã mudança.  
Hoje oportunidade.

Ontem sementeira.  
Amanhã colheita.  
Hoje seleção.

Ontem não mais.  
Amanhã talvez.  
Hoje sim.

Ontem foi.  
Amanhã será.  
Hoje é.

Ontem experiência adquirida.  
Amanhã lutas novas.  
Hoje, porém, é a nossa hora de fazer e de construir.

Poema do espírito Emmanuel, psicografado por Chico Xavier. Livro Ideal  
Espírita.



Dedico este trabalho à minha esposa Aline, por sempre estar ao meu lado, me apoiando em momentos difíceis e dividindo toda a alegria a cada nova conquista.

Dedico também ao meu grande irmão Caetano, que cumpriu sua missão e nos deixou com saudade muito cedo. Sempre vou lembrar-me de sua alegria, que contagiava todos que tiveram o prazer de conhecê-lo.



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Wilson, por me conceder a oportunidade de trabalhar no LQA, pela orientação, pela paciência ao longo do período em que desenvolvi o trabalho de mestrado e, principalmente, pelo seu exemplo de profissionalismo e ética.

À minha esposa Aline, que sempre me apoiou e contribuiu com conselhos e correções durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus familiares pela confiança e apoio durante o mestrado.

À CAPES, pela bolsa concedida.

Aos professores José Roberto Guimarães e Fábio Augusto, que contribuíram muito, com suas correções e sugestões, para a versão final deste trabalho.

Ao pessoal da Secretaria de Pós-Graduação: Bel, Miguel e Gabriela, que me ajudaram muito durante a etapa de finalização do trabalho.

À professora Maria Isabel Felisberti, pela resolução de problemas relacionados a documentos e prazos.

Aos funcionários da biblioteca do Instituto de Química.

Ao pessoal do LQA e do GIA: Marco, Matheus, Fernando, Nívea, Glauciene, Cassiana, Débora, Cláudia, Cristiane, Amanda, Anderson, Igor, Carolina, Alexandre, Juliana, Lívia, Klécia, Sílvia e Kássio, pela amizade, ajuda e valiosa troca de conhecimentos.

Ao pessoal da República Fióte de Bordóke e agregados, pelos momentos de alegria, música e discussões intermináveis sobre química e assuntos diversos.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação profissional.

Àqueles que esqueci-me de colocar aqui, minhas sinceras desculpas.



# **CURRICULUM VITAE**

Emanuel José Nascimento Marques

[emanuelj@gmail.com](mailto:emanuelj@gmail.com)

## **FORMAÇÃO ACADÊMICA**

### **Pós-Graduação**

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP  
Instituto de Química – Laboratório de Química Ambiental  
Mestrado em Química Analítica  
Início: Março de 2008 / Término: Julho de 2012  
Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

### **Graduação**

Universidade de São Paulo – USP  
Instituto de Química de São Carlos – IQSC  
Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas  
Início: Fevereiro de 2003 / Término: Dezembro de 2007

## **ATUAÇÃO PROFISSIONAL**

### **Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF**

Professor temporário, Carga horária: 20 h. Curso de Licenciatura em Ciências da Natureza, Campus: Senhor do Bonfim - BA, Nível: Graduação.

Disciplinas ministradas:

- Fundamentos de Química II (teoria e prática);
- Físico-Química (teoria e prática).

Início: Agosto de 2011 / Término: Janeiro de 2012

### **Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP**

- Participação em projetos de pesquisa na Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA/UNICAMP). Projetos de pesquisa: “Dinâmica da perda e formação de voláteis odoríferos durante a concentração de suco de caju”; e “Perda e formação de voláteis na concentração de suco de caju”.

Início: Novembro de 2010 / Término: Janeiro de 2012

- Auxiliar Didático/Monitoria da disciplina Química II para Engenharia de Alimentos. Programa de Estágio Docente (PED).

Início: Fevereiro de 2009 / Término: Agosto de 2009

- Projeto de Iniciação Científica - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (FEC/UNICAMP). Orientador: Prof. Dr. Bruno Coraucci Filho. Bolsa IC - PROSAB - CNPq.

Início: Setembro de 2007 / Término: Dezembro de 2007

### **Produquímica Indústria e Comércio S.A – Produquímica**

Pesquisador, Setor privado - Regime CLT, Carga horária: 40 h.

Início: Setembro de 2009 / Término: Novembro de 2010

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA**

### **Trabalhos completos publicados em anais de congressos**

MARQUES, E. J. N.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. On site soil remediation using Fenton-like oxidative washing. In: 2<sup>nd</sup> European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, 2009, Nicosia. Abstracts, 2009.

### **Resumos publicados em anais de congressos**

BIASOTO, A. C. T.; SAMPAIO, K. L.; MARQUES, E. J. N.; DA SILVA, M. A. A. P. Reprodutibilidade de diferentes técnicas no isolamento de compostos voláteis importantes para o aroma de suco de caju. In: XXIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2012, Campinas, SP. Anais do XXIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, SP: SBCTA, 2012. v. 1.

SAMPAIO, K. L.; BIASOTO, A. C. T.; MARQUES, E. J. N.; DA SILVA, M. A. A. P. Perfil de compostos voláteis em polpa pasteurizada de caju (*Anacardium Occidentale* L.). In: XXIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2012, Campinas, SP. Anais do XXIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, SP: SBCTA, 2012. v. 1.

SAMPAIO, K. L.; BIASOTO, A. C. T.; MARQUES, E. J. N.; DA SILVA, M. A. A. P. Quantitative study of ester recovery during the concentration of cashew apple (*Anacardium Occidentale* L.) juice in a thermal-siphon type evaporator operating in a closed system. In: Book of abstracts XIII Weurman Flavour Research Symposium. Zaragoza, Spain: University of Zaragoza, 2011. v. 1. p. 148-148.

BIASOTO, A. C. T.; SAMPAIO, K. L.; MARQUES, E. J. N.; DA SILVA, M. A. A. P. Perda de ésteres durante a concentração do suco de caju (*Anacardium Occidentale* L.) e alterações do perfil sensorial do produto. In: Anais do 9 SLACA - Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos. Campinas, São Paulo, Brasil: 2011. v. 1.

SAMPAIO, K. L.; BIASOTO, A. C. T.; MARQUES, E. J. N.; DA SILVA, M. A. A. P. Identificação e quantificação dos voláteis odoríferos perdidos por evaporação durante a concentração de suco de caju. In: Anais do 9 SLACA - Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos. Campinas, São Paulo, Brasil: 2011. v. 1.

MARQUES, E. J. N.; JARDIM, W. F. Otimização de reação de Fenton modificada para remediação de solo contaminado com óleos combustíveis. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza, CE. Livro de Resumos da 32ª RASBQ, 2009.

MARQUES, E. J. N.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Remediação ex-situ de solo contaminado com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) oriundos de óleos combustíveis. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009. Livro de Resumos da 32ª RASBQ, 2009.

BIASOTO, A. C. T.; NETTO, F. M.; MARQUES, E. J. N.; DA SILVA, M. A. A. P. Perfil sensorial e físico-químico de vinhos tintos de mesa paulistas. In: VII Brazilian Meeting on Chemistry of Food and Beverages, 2008, Lorena, SP. Book of abstract of the VII Brazilian Meeting on Chemistry of Food and Beverages. Lorena : Escola de Engenharia de Lorena - EEL/USP, 2008. v. 1. p. 95-95.

MARQUES, E. J. N.; REZENDE, M. O. O. Caracterização físico-química e determinação de metais pesados em biossólido proveniente de tratamento aeróbio de esgoto para uso agrícola. In: 15 Simpósio internacional de iniciação científica da USP - SIICUSP, 2007, São Carlos, SP. 15º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2007.

### **Apresentação de trabalho**

MARQUES, E. J. N.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. On site soil remediation using Fenton-like oxidative washing. In: 2<sup>nd</sup> European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, 2009 (apresentação oral).

### **ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS**

JARDIM, W. F.; SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; MONTAGNER, C. C.; MARQUES, E. J. N. III Escola de Química Ambiental do IQ-UNICAMP. 2008.



## RESUMO

### REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE COMBUSTÍVEIS UTILIZANDO LAVAGEM OXIDATIVA

Neste trabalho foi avaliado um processo de lavagem de solo utilizando solução oxidante, visando a remediação de áreas contaminadas com hidrocarbonetos provenientes combustíveis. O processo foi denominado de lavagem oxidativa e consistiu na mistura de  $H_2O_2$  com um catalisador de Fenton modificado, chamado Fentox<sup>®</sup>. A lavagem oxidativa foi aplicada em solo contaminado artificialmente com óleo diesel em laboratório, a fim de avaliar as mudanças ocorridas no perfil de distribuição dos hidrocarbonetos remanescentes no solo tratado e verificar as condições experimentais que resultassem em máxima remoção destes contaminantes. Foi possível obter remoção de 90% para alcanos totais, 69% para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) totais, e 86% para hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). O aumento na proporção entre fase líquida e fase sólida resultou em maior eficiência na remoção dos contaminantes. A lavagem do solo utilizando o agente tensoativo dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBSS) foi outro aspecto investigado em laboratório. Verificou-se que em solo com baixa concentração inicial de HPA o uso do tensoativo não favoreceu a solubilização dos contaminantes. Além disso, a adição de tensoativo durante a lavagem oxidativa do solo não contribuiu para melhorar o desempenho do processo de remediação. O processo de lavagem oxidativa juntamente com solução de tensoativo foi aplicado em solo contaminado com óleos combustíveis em uma área localizada na cidade de São Paulo, a fim de remover os hidrocarbonetos presentes no local. Foi obtida redução de aproximadamente 87% do parâmetro HPA total, sendo que a extensão da remoção individual dos HPA apresentou variações, principalmente em função da hidrofobicidade característica de cada composto. A lavagem oxidativa mostrou-se uma alternativa viável sob o ponto de vista técnico, considerando que os resultados obtidos em campo foram comparáveis àqueles obtidos em laboratório.



## **ABSTRACT**

### **REMEDIATION OF CONTAMINATED SOIL WITH HYDROCARBONS DERIVED FROM FUELS USING OXIDATIVE WASHING**

In this work a soil washing process using oxidizing solution was evaluated, aiming the remediation of contaminated areas with hydrocarbons derived from fuels. The selected process was called oxidative soil washing and consists in the use of  $H_2O_2$  with a modified Fenton's catalyst, called Fentox<sup>®</sup>. The oxidative washing was applied first in a laboratory diesel oil contaminated soil in order to evaluate changes in the distribution profile of hydrocarbons remaining in the treated soil and to set the experimental conditions that resulted in maximum removal of these contaminants. It was possible to obtain removals of 90% for total alkanes, 69% for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), and 86% for total petroleum hydrocarbons (TPH). The increase in the liquid-solid ratio resulted in increase of the contaminant removal. The oxidative soil washing using the surfactant sodium dodecyl benzene sulphonate (SDBS) was another aspect investigated in the laboratory. It was found that in soil having low initial PAH concentration, the use of surfactant did not increase the contaminants solubilization. Furthermore, the surfactant addition during the soil oxidative washing did not improve the performance of the remediation process. The oxidative soil washing in the presence of the surfactant solution was applied in a fuel contaminated soil to remove hydrocarbons. Results indicated removal around 87 % for total PAH, with different rates according to the hydrophobicity of each compound. Oxidative soil washing proved to be a feasible alternative under the technical point of view, considering that results obtained on site were comparable to the ones obtained under laboratory conditions.



## ÍNDICE

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xxiii
LISTA DE TABELAS.....	xxv
LISTA DE FIGURAS.....	xxvii
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	3
OBJETIVO GERAL.....	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>5</b>
1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
1.1 COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DE PETRÓLEO .....	5
1.1.1 GASOLINA .....	7
1.1.2 ÓLEO DIESEL .....	8
1.1.3 ÓLEOS COMBUSTÍVEIS PESADOS .....	9
1.2 HIDROCARBONETOS PROVENIENTES DE DERIVADOS DE PETRÓLEO .....	10
1.2.1 HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO – HTP .....	13
1.2.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS – HPA.....	17
1.3 ÁREAS CONTAMINADAS: PROBLEMÁTICA DA CONTAMINAÇÃO POR POSTOS DE ABASTECIMENTO, TRANSPORTADORES, REVENDEDORES E RETALHISTAS DE COMBUSTÍVEIS.....	22
1.4 CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR VAZAMENTOS DE COMBUSTÍVEIS .....	25

1.4.1	CARACTERÍSTICAS DO SOLO .....	25
1.4.2	DINÂMICA DOS HIDROCARBONETOS NO SOLO .....	28
1.5	REMEDIÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS .....	32
1.5.1	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POA .....	36
1.5.2	REAÇÃO DE FENTON .....	39
1.5.3	USO DE TENSOATIVOS EM PROCESSOS DE REMEDIÇÃO.....	42
1.6	LICENCIAMENTO AMBIENTAL DE POSTOS E SISTEMAS RETALHISTAS DE COMBUSTÍVEIS E QUALIDADE DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS .....	44
1.7	– REFERÊNCIAS .....	48
<b>CAPÍTULO 2</b>	.....	<b>61</b>
2	– TRATAMENTO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO DIESEL EM LABORATÓRIO .....	61
2.1	INTRODUÇÃO.....	61
2.2	MATERIAL E MÉTODOS .....	62
2.2.1	PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	63
2.2.2	PREPARO DAS AMOSTRAS .....	64
2.2.2.1	Extração e concentração das amostras .....	64
2.2.2.2	<i>Cleanup</i> dos extratos .....	64
2.2.2.3	Síntese da sílica básica.....	65
2.2.2.4	Preparo da sílica ativada lavada com diclorometano .....	65
2.2.2.5	Preparo do cobre ativado .....	65
2.2.3	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	66
2.2.4	DETERMINAÇÃO DE UMIDADE DAS AMOSTRAS DE SOLO .....	69
2.2.5	TESTES DE RECUPERAÇÃO .....	69

2.2.6 TRATAMENTO DE SOLO UTILIZANDO LAVAGEM OXIDATIVA.....	69
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	71
2.3.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO.....	71
2.3.1.1 Distribuição dos hidrocarbonetos após contaminação do solo.....	72
2.3.2 TESTES DE RECUPERAÇÃO .....	77
2.3.3 TRATAMENTO DE SOLO UTILIZANDO LAVAGEM OXIDATIVA.....	79
2.3.3.1 Alcanos individuais.....	85
2.3.3.2 HPA individuais .....	90
2.4 CONCLUSÕES.....	93
2.5 REFERÊNCIAS .....	94
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>101</b>
3 – USO DE TENSOATIVOS NO TRATAMENTO DE SOLO CONTAMINADO - EXPERIMENTOS EM LABORATÓRIO .....	101
3.1 INTRODUÇÃO.....	101
3.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	104
3.2.1 DETERMINAÇÃO DA CMC DO TENSOATIVO.....	104
3.2.2 LAVAGEM DO SOLO UTILIZANDO SOLUÇÃO DE TENSOATIVO..	105
3.2.3 USO DE TENSOATIVO COMO AGENTE AUXILIAR DURANTE A LAVAGEM OXIDATIVA DO SOLO .....	106
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	107
3.3.1 DETERMINAÇÃO DA CMC DO TENSOATIVO.....	107
3.3.2 LAVAGEM DO SOLO UTILIZANDO SOLUÇÃO DE TENSOATIVO..	110
3.3.3 USO DE TENSOATIVO COMO AGENTE AUXILIAR DURANTE A LAVAGEM OXIDATIVA DO SOLO .....	115

3.4 CONCLUSÕES.....	118
3.5 REFERÊNCIAS .....	119
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>123</b>
4 – ESTUDO DE CASO: TRATAMENTO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEOS COMBUSTÍVEIS EM ÁREA LOCALIZADA NA VILA CARIOCA EM SÃO PAULO .....	123
4.1 INTRODUÇÃO.....	123
4.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	125
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	128
4.4 CONCLUSÕES.....	138
4.5 REFERÊNCIAS .....	138
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>141</b>
5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS .....	141

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e B combustíveis
ATSDR	Agência para o Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças, do inglês, <i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
CERCLA	Ação de Responsabilidade, Compensação e Resposta Ambiental Compreensiva, do inglês, <i>Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
CMC	Concentração Micelar Crítica
CMC <sub>ef</sub>	Concentração Micelar Crítica Efetiva
COT	Carbono orgânico total
cP	Centipoise
DBSS	Dodecil benzeno sulfonato de sódio
DNAPL	Fase livre não aquosa densa, do inglês, <i>Dense Non-aqueous Phase Liquid</i>
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
GAC	Grupo Gestor de Áreas Críticas
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HTP	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
IARC	Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer, do inglês, <i>International Agency for Research on Cancer</i>
K <sub>ow</sub>	Coeficiente de Partição Octanol-água

LNAPL	Fase livre não aquosa leve, do inglês, <i>Light Non-aqueous Phase Liquid</i>
MO	Matéria orgânica
NAPL	Fase livre não aquosa, do inglês, <i>Non-aqueous Phase Liquid</i> ;
NFE	Nonilfenol etoxilado
Óleo BPF	Óleo de baixo ponto de fluidez
POA	Processos Oxidativos Avançados
PVC	Policloreto de vinila, do inglês, polyvinyl chloride
RPM	Rotações por minuto
SIM	Monitoramento Seletivo de Íons, do inglês, <i>Selective Ion Monitoring</i>
TPHCWG	Grupo de Trabalho sobre Hidrocarbonetos Totais de Petróleo, do inglês, <i>Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group</i>
TRR	Transportadores, revendedores e retalhistas de combustíveis
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês, <i>United States Environmental Protection Agency</i>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Classificação dos óleos combustíveis utilizada no Brasil em função do teor de enxofre e viscosidade (adaptado de PETROBRÁS, 2009-b). .....	10
Tabela 1.2: Classificação da IARC para os 16 HPA prioritários de acordo com a USEPA (IARC, 2010). .....	19
Tabela 1.3: Valores de massa molar, solubilidade e log $K_{OW}$ para os 16 HPA prioritários pela EPA (NIST, 2011a; NIST, 2011b; JONSSON <i>et al.</i> , 2007). ....	21
Tabela 1.4: Sistemas típicos de POA (HUANG, citado por TEIXEIRA & JARDIM, 2004). .....	37
Tabela 1.5: Classificação e estrutura química de alguns agentes tensoativos (MANIASSO, 2001). .....	42
Tabela 1.6: Relação de normas da ABNT aplicáveis à revenda de combustíveis (adaptado de ABNT, 2011; DA SILVA, 2010). .....	46
Tabela 1.7: Valores de referência para alguns hidrocarbonetos presentes em solo e água subterrânea (adaptado de CONAMA nº 420, 2009; CETESB, 2006b; CETESB, 2005b). .....	47
Tabela 2.1: Parâmetros cromatográficos utilizados para análise de HPA, alcanos e HTP. ....	66
Tabela 2.2: Índices de retenção e íons selecionados para detecção de cada HPA. ....	67
Tabela 2.3: Parâmetros experimentais utilizados nos ensaios. ....	70
Tabela 2.4: Características do solo utilizado nos experimentos. ....	72
Tabela 2.5: Concentração e distribuição relativa dos alcanos presentes no solo contaminado. ....	73

Tabela 2.6: Concentração e distribuição relativa dos HPA presentes no solo contaminado.....	74
Tabela 2.7: Concentrações de HPA e HTP encontradas em solos utilizados em diferentes trabalhos.....	76
Tabela 2.8: Recuperação média dos <i>surrogates</i> no solo em estudo (n=3) <sup>1</sup> .....	77
Tabela 2.9: Recuperação média dos <i>surrogates</i> obtidas em outros estudos utilizando métodos analíticos similares <sup>1</sup> .....	78
Tabela 2.10: Concentração dos alcanos, HPA e HTP presentes no solo contaminado e após cada ensaio de remediação.....	80
Tabela 2.11: Remoção dos contaminantes, valores utilizados para razão sólido-líquido e concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> nos ensaios.....	83
Tabela 2.12: Remoção obtida para cada alcano nos diferentes ensaios.....	85
Tabela 2.13: Remoção obtida para cada HPA em diferentes ensaios.....	92
Tabela 3.1: Solubilidade em água e concentração dos HPA presentes no solo contaminado utilizado no experimento (NIST, 2011a).....	112
Tabela 4.1: Concentração (mg kg <sup>-1</sup> solo seco) dos HPA avaliados no solo contaminado e remanescentes após a primeira e terceira aplicação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	130
Tabela 4.2: Valores de solubilidade, log K <sub>OW</sub> e porcentagem remoção obtida para cada HPA após a terceira aplicação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (NIST, 2011a; NIST, 2011b; ZANDER, 1983). .....	133
Tabela 4.3: Remoção de HPA utilizando processos baseados no reagente Fenton em trabalhos encontrados na literatura.....	137

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição das áreas contaminadas cadastradas no Estado de São Paulo, por atividade em dezembro de 2011 (adaptado de CETESB, 2011). ....	1
Figura 1.1: Produtos provenientes da destilação fracionada do petróleo (adaptado de DA SILVA, 2008). .....	6
Figura 1.2: Exemplos de hidrocarbonetos saturados alifáticos ou alcanos. ....	11
Figura 1.3: Exemplos de hidrocarbonetos saturados alicíclicos ou cicloalcanos. ....	11
Figura 1.4: Exemplos de hidrocarbonetos insaturados presentes no petróleo. ....	12
Figura 1.5: Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos. ....	12
Figura 1.6: Exemplos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. ....	12
Figura 1.7: Exemplos de compostos não-hidrocarbonetos, contendo heteroátomos e pertencentes a outros grupos funcionais. ....	13
Figura 1.8: Cromatograma de uma mistura contendo diversos hidrocarbonetos, mostrando as faixas características para cada produto derivado de petróleo (adaptado de SENN & JOHNSON, 1987). ....	14
Figura 1.9: Cromatogramas obtidos em análise para determinação de HTP em amostra de petróleo e de seus produtos derivados (gasolina, nafta, querosene, querosene de aviação JP-5 e diesel), ilustrando as diferenças em relação ao perfil cromatográfico (adaptado de TESTA & WINEGARDNER, 2000). ....	15
Figura 1.10: Estrutura dos 16 HPA prioritários de acordo com a EPA. ....	18
Figura 1.11: Estrutura dos compostos benzo[a]antraceno (A), benzo[a]pireno (B) e dibenzo[ah]antraceno (C), com suas regiões de baía destacadas. ....	20

Figura 1.12: Distribuição dos acidentes atendidos pela CETESB durante o período de 1984 a 2010, considerando separadamente as ocorrências em postos e sistemas retalhistas de combustíveis, e casos envolvendo outras atividades excluindo postos e sistemas retalhistas de combustíveis (CETESB, 2010; CETESB, 2009; CETESB, 2008; CETESB, 2007; CETESB, 2006; CETESB, 2005).....	23
Figura 1.13: Caracterização esquemática das zonas do subsolo quanto à presença de água (BORGHETTI <i>et al.</i> , 2004).....	26
Figura 1.14: Formação de LNAPL e DNAPL após vazamento de tanque contendo produtos químicos (adaptado de PARIA, 2008). ....	29
Figura 1.15: Distribuição das fases de contaminação originadas por vazamento de combustíveis derivados de petróleo (adaptado de TESTA & WINEGARDNER, 2000).....	31
Figura 1.16: Número de áreas e técnicas de remediação aplicadas, de acordo com o último levantamento de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo (adaptado de CETESB, 2011). ....	33
Figura 1.17: Representação ilustrativa de uma molécula de tensoativo (MESQUITA, 2004). ....	43
Figura 1.18: Organização das moléculas de tensoativo abaixo e acima da CMC (MANIASSO, 2001). ....	44
Figura 2.1: Cromatograma obtido após análise do solo contaminado com óleo diesel, mostrando a distribuição dos HTP. ....	75
Figura 2.2: Eficiência de remoção dos contaminantes em função da razão sólido-líquido utilizada nos ensaios. ....	81
Figura 2.3: Distribuição dos n-alcenos (C <sub>10</sub> até C <sub>18</sub> , incluindo pristano e fitano) no solo contaminado e após realização dos diferentes tratamentos (ST = solo	

sem tratamento, E-1 = ensaio 1, E-2 = ensaio 2, E-3 = ensaio 3, E-4 = ensaio 4, E-5 = ensaio 5).....	86
Figura 2.4: Distribuição dos alcanos (C <sub>19</sub> até C <sub>30</sub> ) no solo contaminado e após realização dos diferentes tratamentos (ST = solo sem tratamento, E-1 = ensaio 1, E-2 = ensaio 2, E-3 = ensaio 3, E-4 = ensaio 4, E-5 = ensaio 5).....	87
Figura 2.5: Distribuição relativa de alcanos remanescentes no solo contaminado e após aplicação dos tratamentos (ST = solo sem tratamento, E-1 = ensaio 1, E-5 = ensaio 5). .....	89
Figura 2.6: Distribuição relativa dos alcanos remanescentes no solo contaminado e após aplicação dos tratamentos (ST = solo sem tratamento, E-1 = ensaio 1, E-5 = ensaio 5). .....	89
Figura 2.7: Distribuição dos HPA remanescentes no solo contaminado e após aplicação de diferentes tratamentos (ST = solo sem tratamento, E-1 = ensaio 1, E-2 = ensaio 2, E-3 = ensaio 3, E-4 = ensaio 4, E-5 = ensaio 5).....	91
Figura 3.1: Representação gráfica da condutividade específica de uma solução em função da concentração de tensoativo mostrando o ponto de intersecção entre as duas regiões lineares, utilizado para a determinação da CMC do tensoativo (adaptado de ZANETTE <i>et al.</i> , 2006).....	103
Figura 3.2: Determinação da CMC do DBSS a partir do ponto de intersecção entre as retas, utilizando uma solução do tensoativo em água desionizada..	108
Figura 3.3: Determinação da CMC do DBSS a partir do ponto de intersecção entre as retas, utilizando solução de detergente comercial e solo em suspensão, na proporção mássica solo:água de 1:5 (o círculo destaca a região onde, possivelmente, ocorre adsorção inicial de moléculas do tensoativo no solo). .....	110
Figura 3.4: Concentração de HPA (mg kg <sup>-1</sup> solo seco) remanescentes no solo após lavagem somente com água desionizada e lavagem com soluções de	

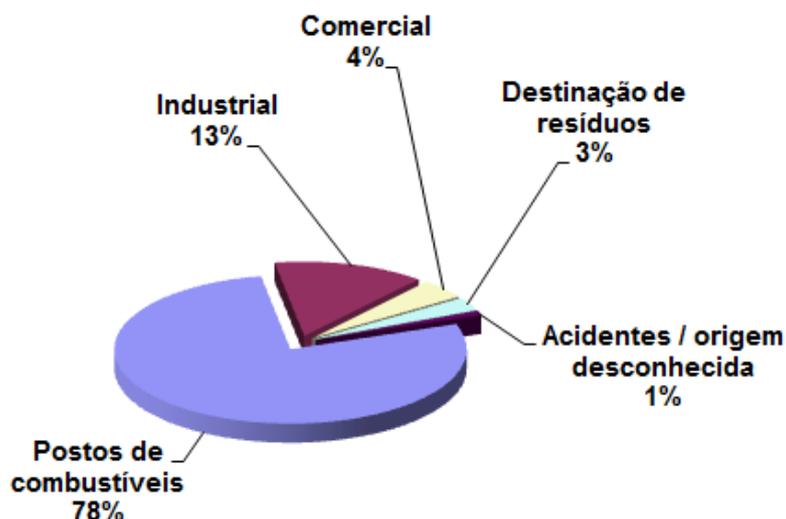
tensoativo em diferentes concentrações, após 24 h sob agitação (DBSS = dodecil benzeno sulfonato de sódio).....	111
Figura 3.5: Concentração de HPA (mg kg <sup>-1</sup> solo seco) remanescente no solo após testes de lavagem com diferentes tensoativos e duração de 1, 8 e 12 h (Solo cont. = solo contaminado; DBSS = dodecil benzeno sulfonato de sódio; NFE-1 = nonilfenol etoxilado, fabricante 1; NFE-2 = nonilfenol etoxilado, fabricante 2). .....	114
Figura 3.6: Concentração de HPA (mg kg <sup>-1</sup> solo seco) no solo contaminado e remanescentes após aplicação dos seguintes tratamentos: (1) lavagem oxidativa sem uso de tensoativo; (2) lavagem oxidativa com adição de tensoativo no início do tratamento, sem pré-adição; e (3, 4 e 5) lavagem oxidativa com etapa prévia de lavagem com solução de tensoativo durante 2, 6 e 24 h (LO = lavagem oxidativa; T = tensoativo).....	116
Figura 4.1: Vista aérea obtida por satélite destacando a área contaminada. Coordenadas globais: Coordenada sul: 23° 36' 02''; Coordenada oeste: 46° 35' 08'' (Imagem obtida por meio do software Google Earth versão 6.2, em outubro de 2011). .....	123
Figura 4.2: Interior das instalações da empresa desativada, no local onde anteriormente localizavam-se os tanques de armazenamento de combustíveis (imagem obtida em outubro de 2008). .....	124
Figura 4.3: Tanques abertos impermeabilizados com mantas de PVC utilizados para realização da lavagem oxidativa do solo (imagem obtida em outubro de 2008). .....	126
Figura 4.4: Solo contaminado sendo escavado e transferido para o local de tratamento (imagem obtida em outubro de 2008). .....	127
Figura 4.5: Processo de lavagem oxidativa <i>on-site</i> do solo em andamento (imagem obtida em outubro de 2008). .....	128

Figura 4.6: Remoção obtida para HPA total e para os HPA avaliados após a primeira e terceira aplicação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	131
Figura 4.7: Aparência do solo antes (A) e depois (B) do tratamento (imagens obtidas entre outubro e novembro de 2008).....	132
Figura 4.8: Evolução da concentração (mg kg <sup>-1</sup> solo seco) dos HPA contendo diferentes números de anéis no solo contaminado e remanescentes após a primeira e terceira aplicação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	134
Figura 4.9: Evolução da concentração individual (mg kg <sup>-1</sup> solo seco) dos HPA contendo cinco e seis anéis no solo contaminado e remanescentes após a primeira e terceira aplicação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	135



## INTRODUÇÃO

A contaminação de solos e, conseqüentemente, águas subterrâneas por derivados de combustíveis é uma questão ambiental relevante no cenário atual. Segundo o levantamento realizado em dezembro de 2011 pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) foram identificados 3217 postos de combustíveis com contaminação, representando 78% de todas as áreas contaminadas do Estado (CETESB, 2011). Além de postos de abastecimento, outra fonte de contaminação são empresas retalhistas<sup>1</sup> de combustíveis, responsáveis por inúmeros casos de vazamentos. Na Figura 1 é mostrada a distribuição das áreas contaminadas no Estado de São Paulo, separadas por atividade, segundo o último levantamento realizado pela CETESB em dezembro de 2011.



**Figura 1:** Distribuição das áreas contaminadas cadastradas no Estado de São Paulo, por atividade em dezembro de 2011 (adaptado de CETESB, 2011).

<sup>1</sup> Empresas que desempenham a atividade de transportador-revendedor-retalhista (TRR). Suas atividades compreendem: aquisição de combustíveis a granel, de óleos lubrificantes e de graxas envasados; armazenamento, transporte e revenda a retalho com entrega ao consumidor; e o controle de qualidade e a assistência técnica ao consumidor quando da comercialização de combustíveis (ANP, 2008).

Segundo a CETESB (CETESB, 2011), de um total de 4131 áreas contaminadas, além dos postos de combustíveis, com 3217 registros, foram cadastradas áreas que correspondem a atividades industriais, com 577 registros; atividades comerciais, com 179 registros; instalações para destinação de resíduos, com 121 registros; e casos de acidentes e fontes de contaminação de origem desconhecida, com 37 registros.

Estes dados evidenciam a situação preocupante relacionada aos casos de contaminações provenientes de postos de abastecimento e outras atividades ligadas ao transporte, armazenagem e comercialização de combustíveis. Neste cenário, é clara a necessidade de medidas adequadas para a prevenção de novos casos de contaminação e aplicação de técnicas adequadas para o tratamento das áreas contaminadas.

O tratamento de solos e águas subterrâneas tem representado um grande desafio, pois estas matrizes são complexas e apresentam grande afinidade por diversos compostos, sendo necessário o uso de processos eficientes para a remoção dos contaminantes. Em muitos casos, as técnicas de tratamento adotadas não permitem a remoção dos compostos ou a redução de suas concentrações dentro de valores estabelecidos pela legislação. Assim, o interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias de remediação tem aumentando nos últimos anos. Neste cenário destacam-se os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA), que têm atraído grande interesse da comunidade científica e industrial (NOGUEIRA *et al.*, 2007), já que são eficientes na degradação de diversos compostos tóxicos e recalcitrantes, além de apresentarem baixos custos operacionais. Os POA são caracterizados pela geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que são altamente oxidantes e permitem a completa degradação de uma ampla variedade de contaminantes, resultando em produtos como água, dióxido de carbono e íons inorgânicos.

Neste contexto, outra técnica que vem sendo utilizada com sucesso nos últimos anos, isoladamente ou em conjunto com outras tecnologias de remediação, é a lavagem de solo utilizando soluções de tensoativos (PARIA, 2008). O uso de tensoativos durante o tratamento pode aumentar a solubilidade e

favorecer a dessorção dos contaminantes, melhorando o desempenho do processo de remediação.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GERAL**

O objetivo principal deste trabalho foi aplicar um processo de lavagem de solo utilizando solução oxidante, visando a remediação de áreas contaminadas com hidrocarbonetos provenientes de combustíveis.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Aplicar o processo de lavagem oxidativa em solo contaminado artificialmente com óleo diesel em laboratório, a fim de verificar as condições experimentais que promovessem a máxima remoção dos contaminantes. Nesta etapa, foram avaliadas as mudanças ocorridas no perfil de distribuição dos hidrocarbonetos remanescentes no solo tratado e a eficiência de remoção destes compostos em função das diferentes proporções entre solo, água e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas nos experimentos.

- Avaliar se o uso de tensoativos durante o tratamento do solo poderia favorecer a remoção dos contaminantes, melhorando o desempenho do processo de remediação.

- Aplicar o processo de lavagem oxidativa, juntamente com solução de tensoativo, em solo contaminado com óleos combustíveis em uma área localizada na cidade de São Paulo, a fim de remover os hidrocarbonetos presentes no local.



# CAPÍTULO 1

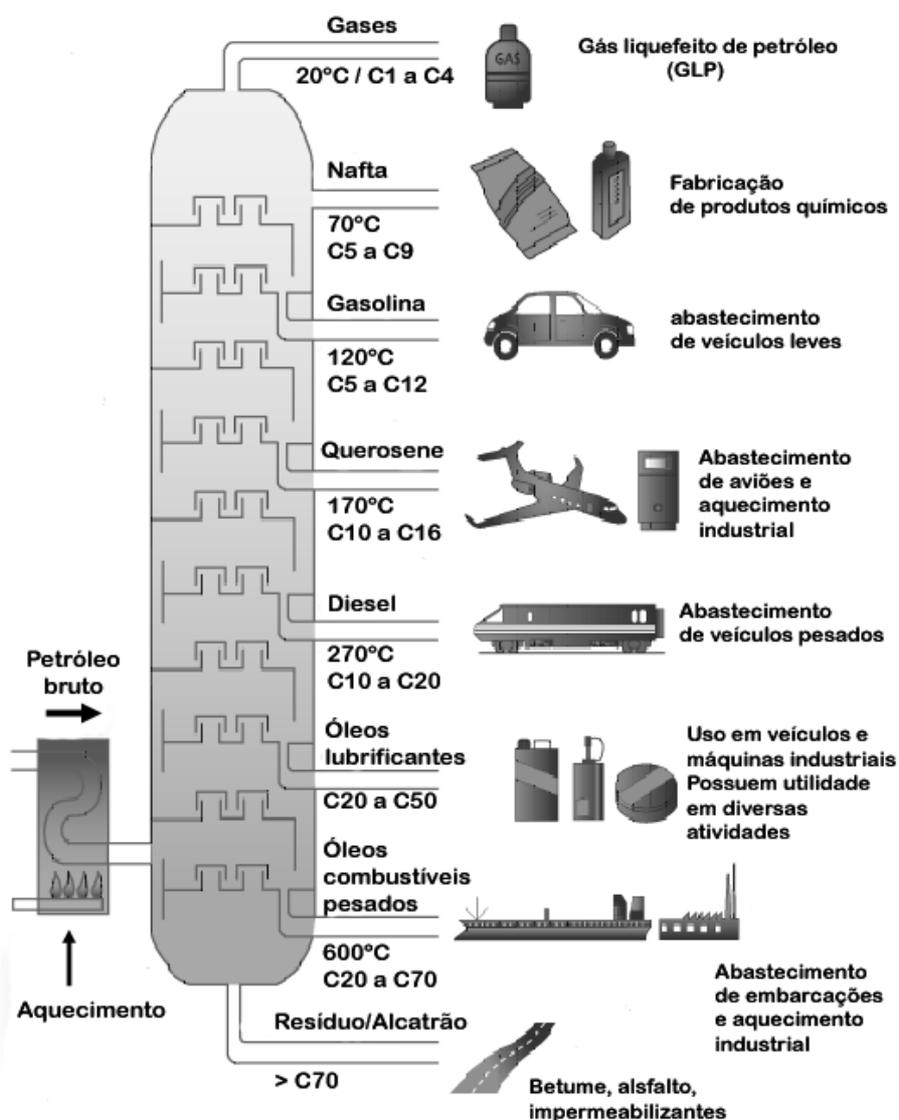
## 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DE PETRÓLEO

O petróleo é um **material** natural fóssil, que vem se mantendo como principal insumo energético da sociedade industrializada. Em seu estado natural é uma mistura complexa de compostos orgânicos formada principalmente por hidrocarbonetos, que podem alcançar até 96% da composição total em alguns tipos de óleo (ALBERS, 2003; TESTA & WINEGARDNER, 2000). Os constituintes encontrados em menores quantidades são compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre; além de metais, como níquel, vanádio e ferro (WANG *et al.*, 1999). Os hidrocarbonetos presentes no petróleo são classificados de acordo com suas características estruturais e normalmente são divididos em três grupos principais: (1) alcanos (parafinas); (2) cicloalcanos (naftenos); e (3) arenos (aromáticos) (ALBERS, 2003; TPH CRITERIA WORKING GROUP, 1998). A proporção relativa entre os diferentes grupos de hidrocarbonetos pode variar amplamente dependendo do reservatório de origem do óleo, já que sua composição é extremamente influenciada por condições físico-químicas, biológicas e geológicas do ambiente de formação. Assim, é praticamente impossível defini-la precisamente (TESTA & WINEGARDNER, 2000; FREEDMAN, 1995).

O petróleo não é utilizado diretamente em seu estado natural, sendo convertido em produtos com aplicação comercial, tais como combustíveis e matérias-primas utilizadas em diversos segmentos industriais. O processo para obtenção dos derivados de petróleo, comumente conhecido como refino, é realizado por meio de destilação fracionada, além de outros processos

complementares, tais como craqueamento catalítico, craqueamento térmico, hidrocraqueamento, reforma catalítica, hidrotratamento, entre outros; que têm como finalidade promover transformações específicas na composição química das frações obtidas por destilação fracionada, além de remover impurezas que podem inibir o processo de refino ou prejudicar o desempenho dos combustíveis produzidos (WANG & BROWN, 2008; SPEIGHT, 2002; TESTA & WINEGARDNER, 2000).



**Figura 1.1:** Produtos provenientes da destilação fracionada do petróleo (adaptado de DA SILVA, 2008).

O petróleo é separado em várias frações durante o processo de destilação, que são obtidas em intervalos de temperatura e pressão definidos. Estas frações correspondem a diferentes produtos comerciais, e são usualmente classificadas de acordo com o número de átomos de carbono de seus componentes e faixa de ebulição (KAIPPER, 2003). Na Figura 1.1 é mostrado um esquema simplificado do processo de destilação fracionada do petróleo e os produtos provenientes de cada fração.

Atualmente, cerca de 90% do petróleo comercializado no mundo é utilizado para produção de combustíveis que, conseqüentemente, representam uma classe de produtos de grande relevância (PETROBRÁS, 2008). Dentre os combustíveis derivados de petróleo que apresentam grandes demandas atualmente, destacam-se a gasolina, óleo diesel e óleos combustíveis pesados, que serão tratados mais detalhadamente a seguir (ANP, 2010; ALBERS, 2003).

### **1.1.1 GASOLINA**

A gasolina automotiva tem notável destaque dentre os combustíveis derivados do petróleo, já que grandes quantidades são utilizadas para abastecer a frota automotiva. No ano de 2010 foram consumidos no Brasil cerca de 30 milhões de metros cúbicos de gasolina “C” (ANP, 2011). A gasolina automotiva é uma mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis contendo entre 5 a 12 átomos de carbono e outros aditivos químicos, possuindo faixa de ebulição entre 30 a 225°C (MONTEIRO *et al.*, 2009; TAKESHITA *et al.*, 2008). A predominância de compostos com baixa massa molar resulta em elevada volatilidade, baixa viscosidade, e moderada solubilidade em água (DA SILVA, 2008; SACORAGUE, 2004; TESTA & WINEGARDNER, 2000). As refinarias brasileiras produzem e fornecem para as distribuidoras um combustível denominado gasolina “A”, que é um produto obtido diretamente do processo de refino do petróleo, sem aditivos. Entretanto, devido às leis brasileiras vigentes, esta gasolina não é comercializada nos postos de abastecimento. Desta forma, as distribuidoras adicionam etanol anidro à gasolina “A”, originando um combustível chamado gasolina “C”

(MONTEIRO *et al.*, 2009; TAKESHITA *et al.*, 2008; SACORAGUE, 2004). O volume de etanol adicionado pode variar em função dos períodos de safra e entressafra da cana e ao comportamento dos mercados global e interno de etanol, mantendo-se normalmente entre 20 e 25% na mistura. Em 2011 o etanol anidro foi adicionado na proporção de 20% em volume nos meses de fevereiro a abril e 25% em volume nos demais meses (ANP, 2011).

### **1.1.2 ÓLEO DIESEL**

O óleo diesel é o principal combustível comercializado no mercado brasileiro. É utilizado principalmente nos transportes de cargas e de passageiros, nas máquinas agrícolas e locomotivas (PETROBRÁS, 2009-a). Em 2010 seu consumo alcançou cerca de 49 milhões de metros cúbicos (ANP, 2011). O óleo diesel é composto principalmente por hidrocarbonetos contendo entre 10 a 20 átomos de carbono e pequena quantidade de enxofre, nitrogênio e oxigênio, apresentando uma faixa de ebulição entre 125 a 380 °C (SACORAGUE, 2004; EPA, 1996).

Atualmente a Petrobrás fornece três tipos de óleo diesel automotivo, que apresentam diferentes teores de enxofre e são disponibilizados de acordo com o tamanho da frota de veículos presente em cada cidade: (1) óleo diesel metropolitano, que possui concentração de enxofre de 500 mg kg<sup>-1</sup> de óleo (0,05%) e está presente nos centros urbanos, onde há grande circulação de veículos; (2) óleo diesel de interior, que apresenta concentração de enxofre de 1800 mg kg<sup>-1</sup> de óleo (0,18%), sendo encontrado nos municípios brasileiros com menor frota de veículos; e (3) óleo diesel S50, com uma concentração de enxofre de 50 mg kg<sup>-1</sup> de óleo (0,005%) e que está sendo introduzido nos grandes centros urbanos, proporcionando grande redução das emissões de material particulado (PETROBRÁS, 2009-a).

### 1.1.3 ÓLEOS COMBUSTÍVEIS PESADOS

Óleos combustíveis pesados, também chamados de óleo combustíveis residuais, são constituídos pelo material remanescente da destilação direta do petróleo ou frações resultantes de processos de craqueamento do petróleo para obtenção de gasolina e outros produtos (LEIVA, 2005). Atualmente, os óleos combustíveis pesados comercializados são produzidos a partir de misturas entre óleos residuais e óleo diesel ou outros combustíveis mais leves, visando à obtenção de produtos com viscosidade adequada para uso marítimo ou industrial (WANG & BROWN, 2008). Assim, a composição bastante complexa destes óleos não depende somente do petróleo que os originou, mas também do tipo de processo e misturas que sofreram nas refinarias, para atender às exigências do mercado consumidor numa ampla faixa de viscosidade (PETROBRÁS, 2009-b).

Os óleos combustíveis pesados são amplamente utilizados em indústrias para aquecimento de fornos e caldeiras, ou em motores de grande porte e baixa rotação, como os motores de grandes navios. No Brasil, são classificados de acordo com a portaria nº 80 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustíveis (ANP) de 30 de abril de 1999 (ANP, 1999). Os principais parâmetros utilizados para classificação destes óleos são viscosidade e teor de enxofre. Em relação ao teor de enxofre, são classificados em dois grupos (A e B), sendo cada grupo subdividido em 9 tipos de óleo de acordo com suas viscosidades. Óleos combustíveis pertencentes ao grupo A possuem um teor de enxofre máximo de 5,5% em massa, exceto para óleo 1A que deve possuir 5% de enxofre em massa. Os óleos pertencentes ao grupo B possuem baixo teor de enxofre e devem apresentar no máximo 1% deste elemento em massa (ANP, 1999). Na Tabela 1.1 é mostrada a classificação dos óleos combustíveis utilizada no Brasil em função do teor de enxofre e viscosidade.

**Tabela 1.1:** Classificação dos óleos combustíveis utilizada no Brasil em função do teor de enxofre e viscosidade (adaptado de PETROBRÁS, 2009-b).

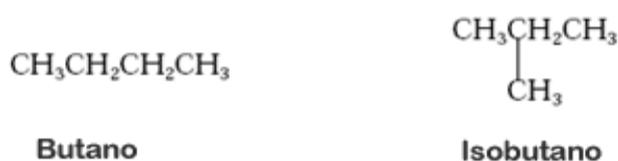
Viscosidade <sup>1</sup> (SSF <sup>2</sup> a 50°C)	Óleo tipo A (alto teor de enxofre)	Óleo tipo B (baixo teor de enxofre)
600	1A <sup>3</sup>	1B
900	2A	2B
2.400	3A	3B
10.000	4A	4B
30.000	5A	5B
80.000	6A	6B
300.000	7A	7B
1.000.000	8A	8B
> 1.000.000	9A	9B

<sup>1</sup>Viscosidade cinemática determinada em viscosímetro do tipo Saybolt Furol. A viscosidade é determinada em viscosímetros que se baseiam no tempo de escoamento de um dado volume de óleo a temperatura constante; <sup>2</sup>Segundos Saybolt Furol; <sup>3</sup>Também conhecido como óleo de baixo ponto de fluidez - BPF (BIZZO, 2003).

## 1.2 HIDROCARBONETOS PROVENIENTES DE DERIVADOS DE PETRÓLEO

Os produtos derivados de petróleo, assim como o petróleo original, também são misturas complexas constituídas principalmente por hidrocarbonetos, além de compostos contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio, e pequena quantidade de metais. Normalmente, estes constituintes são classificados em dois grupos: hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos ainda podem ser subdivididos em grupos contendo compostos com características estruturais e comportamento químico semelhante, tais como hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos (ALBERS, 2003; TPH CRITERIA WORKING GROUP, 1998).

Os hidrocarbonetos saturados são os compostos encontrados em maiores quantidade nos derivados de petróleo e são divididos em dois grupos: (1) hidrocarbonetos saturados alifáticos, que podem apresentar cadeia carbônica linear ou ramificada (Figura 1.2); (2) hidrocarbonetos saturados alicíclicos, também chamados de cicloalcanos, que possuem cadeia carbônica cíclica, formadas por um ou mais anéis, que também podem conter cadeias carbônicas laterais lineares (Figura 1.3) (WANG & BROWN, 2008; ALBERS, 2003; TPH CRITERIA WORKING GROUP, 1998).



**Figura 1.2:** Exemplos de hidrocarbonetos saturados alifáticos ou alcanos.



**Figura 1.3:** Exemplos de hidrocarbonetos saturados alicíclicos ou cicloalcanos.

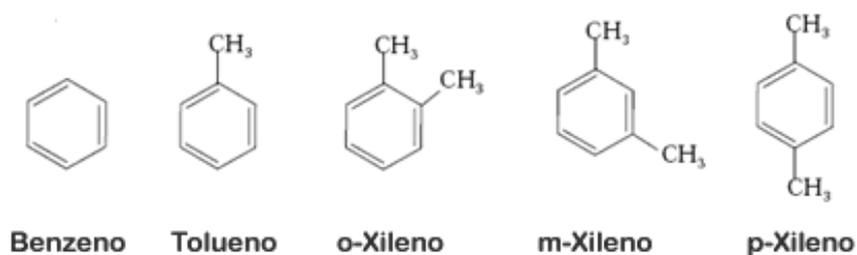
Os hidrocarbonetos insaturados não são encontrados naturalmente no petróleo bruto, sendo originados durante os processos de craqueamento, onde moléculas saturadas de maior massa molar e complexas são quebradas originando moléculas menores. Durante a quebra pode ocorrer formação de ligações duplas, principalmente quando não há quantidade de hidrogênio suficiente para saturação das novas estruturas formadas. Os hidrocarbonetos insaturados podem apresentar cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas (Figura

1.4) (WANG & BROWN, 2008; ALBERS, 2003; TPH CRITERIA WORKING GROUP, 1998).

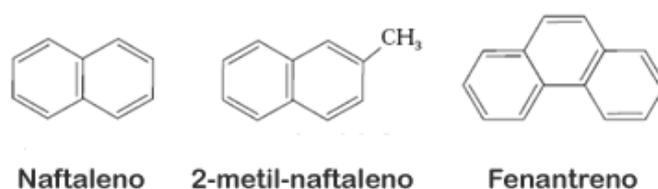


**Figura 1.4:** Exemplos de hidrocarbonetos insaturados presentes no petróleo.

Os compostos aromáticos constituem uma classe especial de hidrocarbonetos insaturados, nos quais a estrutura molecular é formada por anéis benzênicos (Figura 7). Alguns compostos desta classe podem ter um ou mais átomos de hidrogênio substituídos por cadeias carbônicas laterais e são chamados genericamente de alquil benzenos (Figura 1.5), enquanto outros apresentam dois ou mais anéis benzênicos conjugados e são conhecidos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (Figura 1.6) (WANG & BROWN, 2008; ALBERS, 2003; TPH CRITERIA WORKING GROUP, 1998).

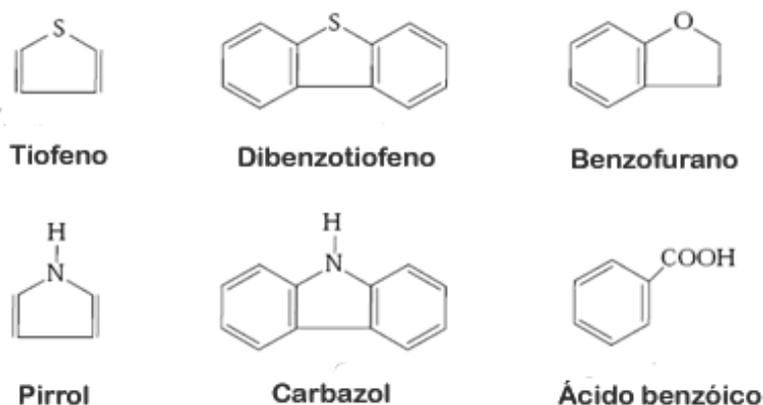


**Figura 1.5:** Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos.



**Figura 1.6:** Exemplos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

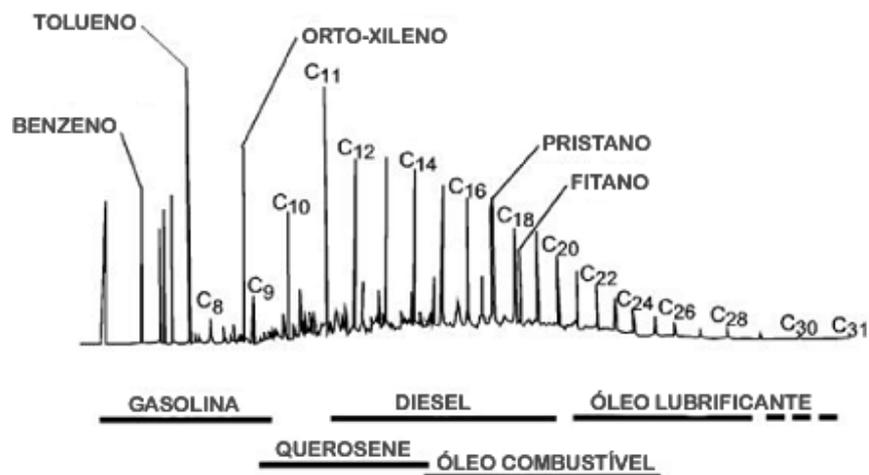
Os compostos minoritários, também chamados de não-hidrocarbonetos, são encontrados no petróleo e em seus produtos derivados em quantidades muito inferiores aos hidrocarbonetos. São representados por substâncias orgânicas contendo heteroátomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio, tais como ácidos, éteres, entre outros (Figura 1.7). Durante o processo de refino estes compostos são concentrados nas frações mais pesadas, logo, produtos que possuem alto ponto de ebulição podem apresentar quantidades mais significativas destes compostos (WANG & BROWN, 2008; ALBERS, 2003; TPH CRITERIA WORKING GROUP, 1998).



**Figura 1.7:** Exemplos de compostos não-hidrocarbonetos, contendo heteroátomos e pertencentes a outros grupos funcionais.

### 1.2.1 HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO – HTP

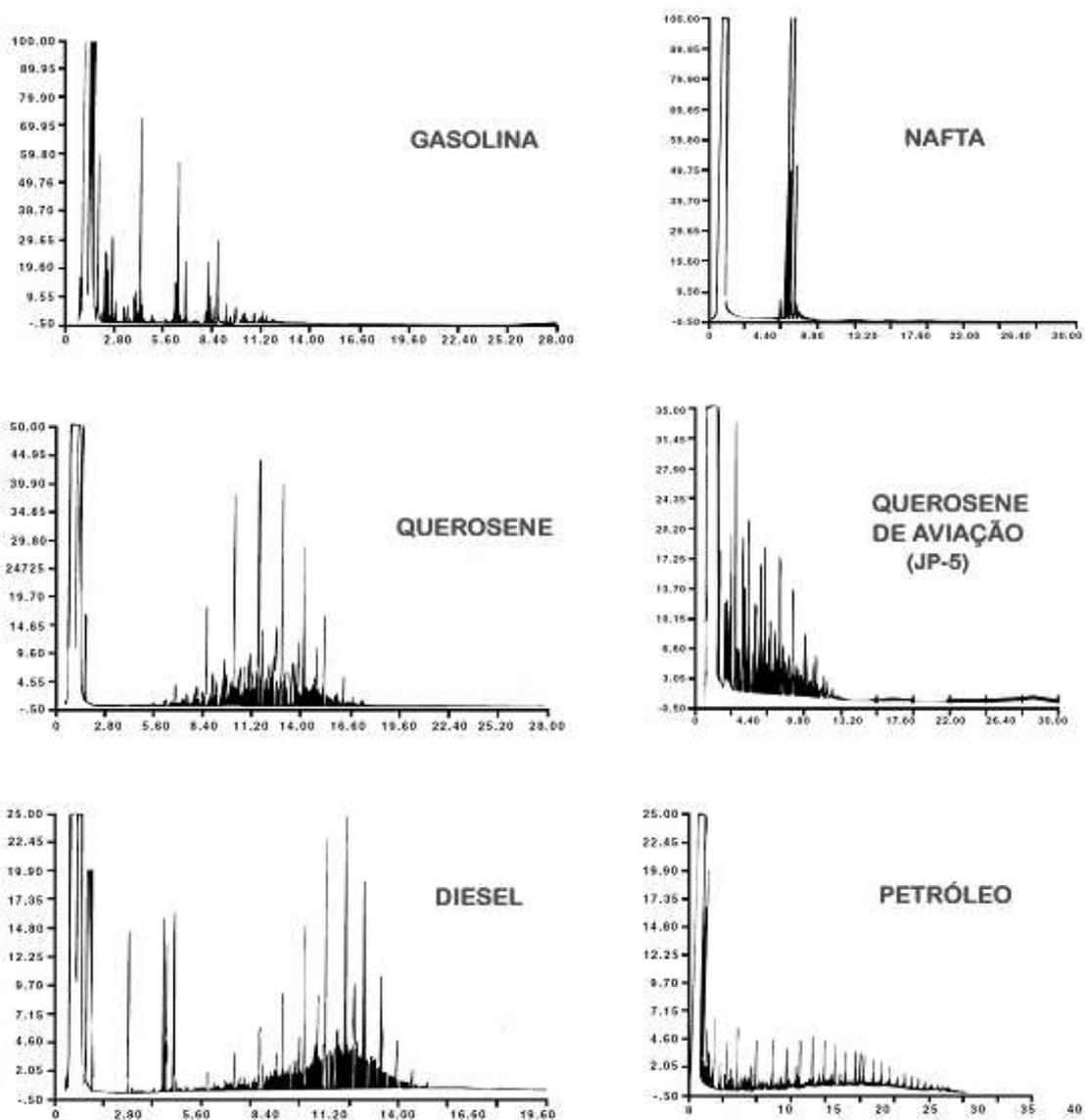
A composição dos derivados de petróleo pode variar amplamente, de forma que cada produto possui uma distribuição única de hidrocarbonetos, que é resultado de características intrínsecas do processo de fabricação, como intervalos de temperatura e pressão em que são obtidos, além de outros processos complementares aplicados durante o refino. Na Figura 1.8 é mostrada, por meio de um cromatograma obtido de uma mistura de compostos encontrados no petróleo, a faixa de hidrocarbonetos característica de alguns de seus produtos derivados.



**Figura 1.8:** Cromatograma hipotético de uma mistura contendo diversos hidrocarbonetos, mostrando as faixas características para cada produto derivado de petróleo (adaptado de SENN & JOHNSON, 1987).

Os hidrocarbonetos derivados de petróleo são frequentemente tratados pelo termo “hidrocarbonetos totais de petróleo” (HTP), que é utilizado para descrever uma grande família contendo centenas de compostos químicos, provenientes do petróleo natural ou de seus derivados. Desta forma, este termo contempla todos os hidrocarbonetos presentes em um determinado produto (ATSDR, 2011; TPH CRITERIA WORKING GROUP, 1998). Na Figura 1.9 são mostrados os perfis cromatográficos obtidos em análises para determinação de HTP em amostra de petróleo e de alguns de seus produtos derivados.

A complexa composição destes produtos torna difícil a análise individual de seus constituintes que, em muitos casos, não é um procedimento prático para ser adotado em estudos ambientais. Assim, o uso dos HTP como parâmetro para avaliação de uma área contaminada é uma opção mais simples e rápida. Além disso, é um parâmetro normalmente avaliado pelos órgãos de fiscalização ambiental para verificação da qualidade de solo e água (ATSDR, 2011; TPH CRITERIA WORKING GROUP, 1998).



**Figura 1.9:** Cromatogramas obtidos em análise para determinação de HTP em amostra de petróleo e de seus produtos derivados (gasolina, nafta, querosene, querosene de aviação JP-5 e diesel), ilustrando as diferenças em relação ao perfil cromatográfico (adaptado de TESTA & WINEGARDNER, 2000).

A definição do termo HTP depende do método analítico adotado, já que reflete a concentração total de hidrocarbonetos extraídos e determinados utilizando um método particular. O resultado é normalmente obtido pela soma de

todos os compostos eluídos dentro de uma faixa pré-definida de acordo com o método utilizado. Desta forma, é um resultado que representa uma mistura de compostos. Assim, se a mesma concentração de HTP for encontrada em duas amostras distintas, uma análise individual dos compostos pode revelar diferenças em suas composições e, portanto, diferentes riscos à saúde humana e ao ambiente. Neste contexto, pode-se citar como exemplo o caso em que duas áreas contaminadas apresentam concentração de HTP de  $500 \text{ mg kg}^{-1}$ , mas uma análise detalhada revela que uma área contém compostos carcinogênicos, enquanto a outra possui hidrocarbonetos menos tóxicos. Além disso, não existe um único método analítico estabelecido para determinação dos HTP. Logo, a mesma amostra pode produzir resultados diferentes, não sendo possível estabelecer uma correlação entre os valores obtidos por métodos analíticos distintos. Estas características têm gerado controvérsias sobre o uso dos HTP como parâmetro para apoiar decisões importantes durante processos de remediação (NASCIMENTO *et al.*, 2008; TPH CRITERIA WORKING GROUP, 1998; IRWIN *et al.*, 1997).

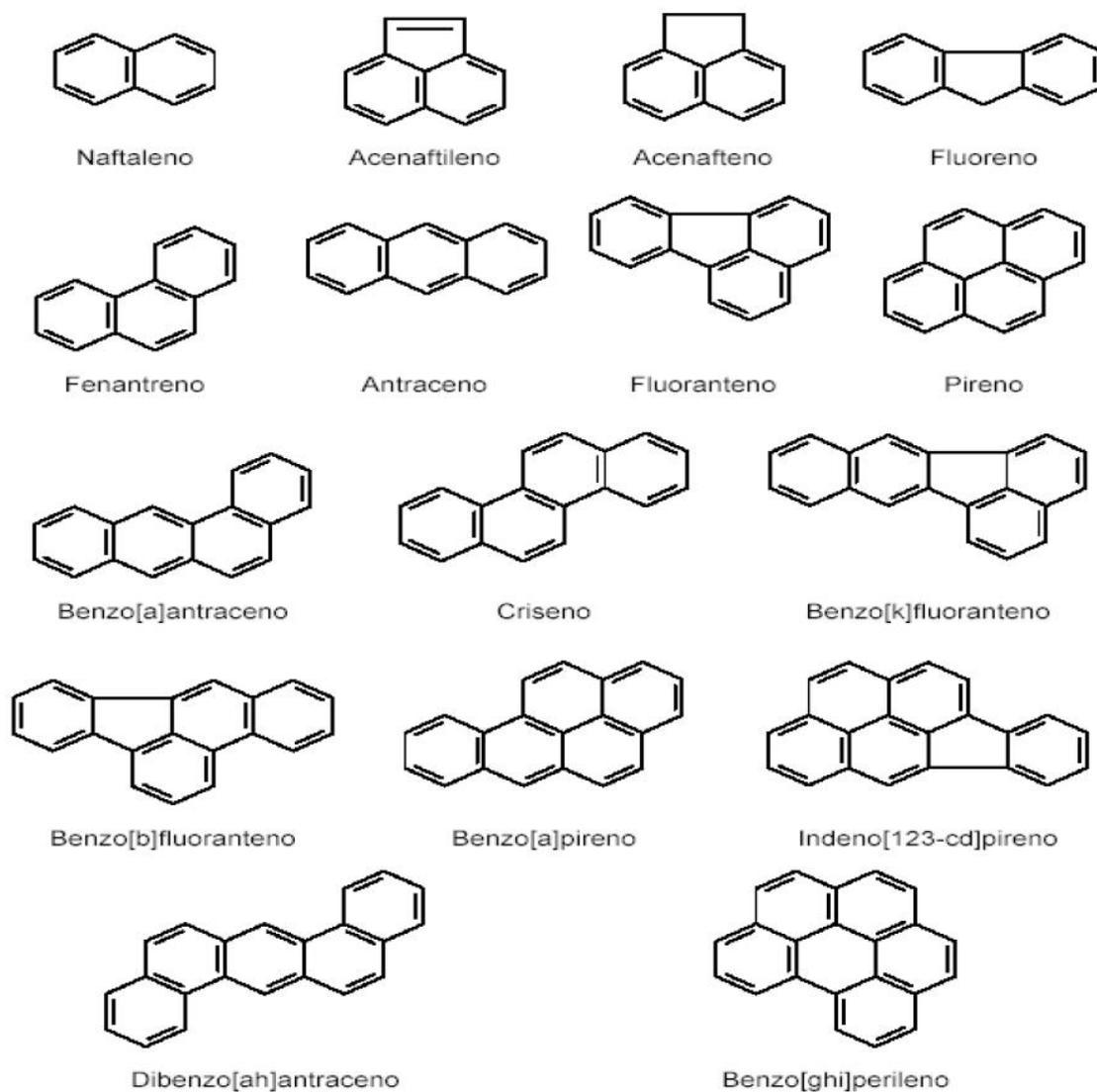
O uso de informações individuais sobre os poluentes presentes em uma área contaminada pode ser a abordagem mais adequada, mas em geral, é viável somente em locais contaminados com uma quantidade relativamente pequena de compostos. Em locais onde um grande número de substâncias está presente, como é o caso de áreas contaminadas com derivados de petróleo, a avaliação dos hidrocarbonetos por faixas específicas pode representar uma opção adequada. Este tipo de avaliação tem caráter mais prático e pode proporcionar resultados satisfatórios, como pode ser verificado no trabalho realizado pelo TPHCWG (do inglês, *Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group*), que desenvolveu um estudo sistemático onde mais de 200 hidrocarbonetos foram agrupados em um pequeno número de frações, contendo compostos com propriedades físico-químicas similares. Estas frações podem ser utilizadas para obtenção de informações mais confiáveis e realistas durante a avaliação de uma área contaminada (TPH CRITERIA WORKING GROUP, 1997).

### 1.2.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS – HPA

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos muito relevantes em estudos relacionados à contaminação por derivados de petróleo, pois apresentam elevada toxicidade e são persistentes no ambiente. Os HPA constituem uma classe de compostos orgânicos que apresentam dois ou mais anéis aromáticos conjugados. Não são produzidos intencionalmente e são originados como subprodutos de processos naturais ou antrópicos, em geral, a partir da combustão incompleta ou pirólise de matéria orgânica (RIVAS, 2006). Os HPA também são encontrados naturalmente no petróleo e em seus derivados (ALBERS, 2003). Estes compostos são amplamente distribuídos no ambiente e as principais fontes de emissões naturais são erupções vulcânicas (STRACQUADANIO *et al.*, 2003), incêndios florestais de origens naturais, afloramentos de petróleo (SERUTO *et al.*, 2005) e sínteses biológicas (WILCKE *et al.*, 2003). As emissões antrópicas são resultantes de processos de combustão de biomassa e combustíveis fósseis. Acidentes ambientais envolvendo petróleo e derivados, tais como vazamentos em petroleiros ou tanques de armazenamento de combustíveis, também representam um importante aporte destes contaminantes no ambiente (LOCATELLI, 2006).

Os HPA são considerados os compostos potencialmente carcinogênicos mais amplamente distribuídos no ambiente (RIVAS, 2006). Muitos destes compostos são legislados, já que apresentam comprovada toxicidade e carcinogenicidade para seres humanos e animais (IARC, 2010). Em 1997, a ATSDR (do inglês, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) juntamente com a USEPA (do inglês, *United States Environmental Protection Agency*) formularam uma lista, conhecida como CERCLA *Priorit List*, classificando substâncias potencialmente tóxicas para os seres humanos. Os critérios utilizados em sua elaboração foram: frequência de ocorrência, toxicidade e potencial de exposição humana. Assim, cada um destes fatores recebeu pontos que no final foram somados, e o resultado foi utilizado na classificação das substâncias. Aquelas que obtiveram maior pontuação ocuparam os primeiros lugares. A

CERCLA *Priorit List* é atualizada a cada dois anos, quando há uma revisão das pontuações e inclusão de novas substâncias (ATSDR, 2011b; LOCATELLI, 2006). A partir desta lista a EPA passou a priorizar 16 HPA em seus estudos. Atualmente o conjunto destes HPA ocupa a 9ª posição na lista (ATSDR, 2011a). Na Figura 1.10 são exibidas as estruturas dos 16 HPA prioritários pela EPA.



**Figura 1.10:** Estrutura dos 16 HPA prioritários de acordo com a EPA.

A Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer (IARC, do inglês, *International Agency for Research on Cancer*) é responsável por classificar diversos compostos químicos com potencial cancerígeno ao homem. As substâncias são divididas em cinco grupos, de acordo com sua toxicidade:

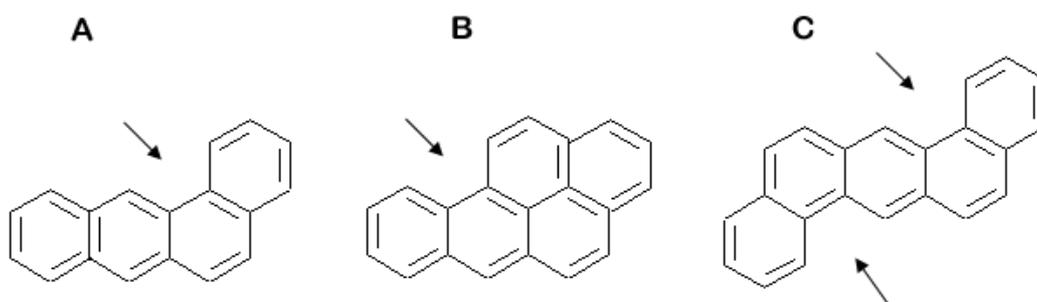
- Grupo 1 - substâncias cancerígenas ao homem;
- Grupo 2A – substâncias provavelmente cancerígenas ao homem;
- Grupo 2B – substâncias possivelmente cancerígenas ao homem;
- Grupo 3 – substâncias não cancerígenas ao homem;
- Grupo 4 – substâncias provavelmente não cancerígenas ao homem.

**Tabela 1.2:** Classificação da IARC para os 16 HPA prioritários de acordo com a USEPA (IARC, 2010).

<b>Compostos</b>	<b>Grupo IARC – Potencial cancerígeno</b>
Naftaleno	2B
Acenaftileno	Não classificado
Acenafteno	Não classificado
Fluoreno	3
Fenantreno	3
Antraceno	3
Fluoranteno	3
Pireno	3
Benzo[a]antraceno	2A
Criseno	3
Benzo[b]fluoranteno	2B
Benzo[k]fluoranteno	2B
Benzo[a]pireno	2A
Indeno[123-cd]pireno	2B
Dibenzo[ah]antraceno	2A
Benzo[ghi]perileno	3

Dentre os 16 HPA prioritários pela USEPA, os compostos mais tóxicos são benzo[*a*]antraceno, benzo[*a*]pireno e dibenzo[*ah*]antraceno, que são classificados pela IARC como substâncias provavelmente cancerígenas ao homem. A classificação da IARC para os 16 HPA prioritários pela USEPA é mostrada na Tabela 1.2.

A toxicidade dos HPA está associada a características estruturais. Os compostos mais tóxicos apresentam uma região de baía em suas moléculas, que favorece a ocorrência de uma série de reações associadas a efeitos mutagênicos e carcinogênicos no organismo. A região de baía é a região exterior côncava de um HPA, formado, no mínimo por três anéis aromáticos (VIANA, 1981). Na Figura 1.11 são mostradas as estruturas de alguns HPA e suas regiões de baía. A ação tóxica dos HPA deve-se a alta reatividade de metabólitos oxigenados, tais como epóxidos e dihidrodíóis, que são formados quando determinados HPA são metabolizados pelo organismo humano ou de outros animais. Estes metabólitos podem se ligar a proteínas celulares e bases nitrogenadas do DNA, causando danos celulares, que podem originar mutações e tumores cancerígenos (LOCATELLI, 2006; ALBERS, 2003).



**Figura 1.11:** Estrutura dos compostos benzo[*a*]antraceno (A), benzo[*a*]pireno (B) e dibenzo[*ah*]antraceno (C), com suas regiões de baía destacadas.

Os HPA possuem baixa solubilidade em água, onde o naftaleno, que é o composto mais solúvel, apresenta solubilidade de 31,3 mg L<sup>-1</sup>. O aumento da quantidade de anéis aromáticos na estrutura, com conseqüente aumento da massa molar, resulta em diminuição da solubilidade destes compostos. Outra característica importante são os altos valores do coeficiente de partição octanol-água (K<sub>OW</sub>), mostrando a forte tendência dos HPA em permanecerem adsorvidos no material particulado, especialmente associados à fração orgânica do solo (ZHOU & ZHU, 2005). A Tabela 1.3 mostra os valores de massa molar, solubilidade e log K<sub>OW</sub> para os 16 HPA prioritários pela USEPA.

**Tabela 1.3:** Valores de massa molar, solubilidade e log K<sub>OW</sub> para os 16 HPA prioritários pela EPA (NIST, 2011a; NIST, 2011b; JONSSON *et al.*, 2007).

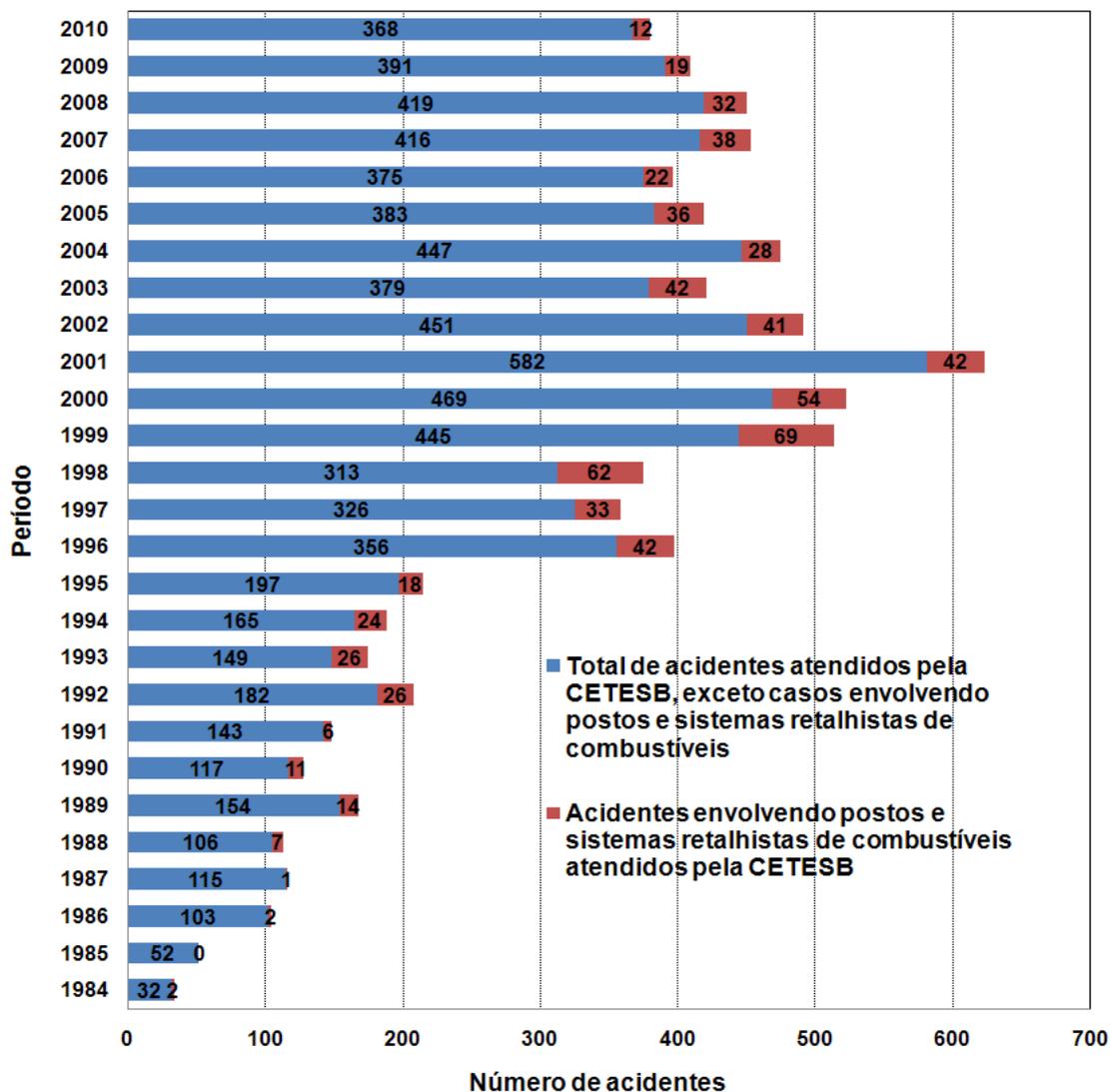
Composto	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Solubilidade (µg L <sup>-1</sup> )	Log K <sub>OW</sub>
Naftaleno	128,17	31300	3,40
Acenaftileno	152,19	3970	3,94
Acenafteno	154,21	3930	3,92
Fluoreno	166,22	1980	4,18
Fenantreno	178,23	1290	4,60
Antraceno	178,23	73	4,50
Fluoranteno	202,25	260	5,22
Pireno	202,25	135	5,18
Benzo[a]antraceno	228,29	14	5,61
Criseno	228,29	2	5,91
Benzo[b]fluoranteno	252,31	1,2	6,29
Benzo[k]fluoranteno	252,31	0,55	6,59
Benzo[a]pireno	252,31	3,8	6,50
Indeno[123-cd]pireno	276,33	2,7	6,58
Dibenzo[ah]antraceno	278,35	0,5	6,70
Benzo[ghi]perileno	276,33	0,26	7,10

### **1.3 ÁREAS CONTAMINADAS: PROBLEMÁTICA DA CONTAMINAÇÃO POR POSTOS DE ABASTECIMENTO, TRANSPORTADORES, REVENDEDORES E RETALHISTAS DE COMBUSTÍVEIS**

Em maio de 2002, a CETESB divulgou pela primeira vez uma lista contendo a relação das áreas contaminadas no Estado de São Paulo, registrando a existência de 255 áreas com algum tipo de contaminação. Esta lista é atualizada periodicamente, sendo a última atualização realizada em dezembro de 2011, resultando num total de 4131 registros na relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado. Segundo a CETESB (2011), o aumento no número de registros de áreas contaminadas durante o período de 2002 a 2011 deve-se, principalmente, à ação rotineira de fiscalização e licenciamento de postos de combustível e outras atividades potencialmente poluidoras. Cabe ressaltar que o grande número de áreas contaminadas identificadas atualmente está diretamente relacionado ao desconhecimento ou desrespeito, em décadas passadas, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, além de inúmeros acidentes ou vazamentos ocorridos durante o desenvolvimento de processos produtivos, transporte ou armazenamento de matérias primas e produtos (CETESB, 2011).

Segundo a ANP (ANP, 2011), em 2010 foram cadastrados no Brasil 38235 postos de combustíveis. Deste total, 41,7% encontrava-se na Região Sudeste; 20,8% na Região Sul; 21,9 % na Região Nordeste; 8,7% na Região Centro-Oeste; e 7,0% na Região Norte. São Paulo foi o Estado que concentrou o maior número de postos, totalizando 8962 estabelecimentos, correspondendo a 23,4% do total nacional. Além de postos de abastecimento, outra fonte de contaminação são transportadores, revendedores e retalhistas de combustíveis (TRR), que também realizam atividades ligadas ao transporte, armazenamento e comercialização destes produtos. Em 2010 foram cadastrados 387 TRR no país, distribuídos da seguinte forma: Região Sudeste com 29,7% dos registros; Região Sul com 37,2%

dos registros; Região Nordeste com 5,7% dos registros; Região Centro-Oeste com 22,0% dos registros; e Região Norte com 5,4% dos registros (ANP, 2011). Neste caso, o Estado de São Paulo também concentrou o maior número de empresas, totalizando 71 registros, correspondendo a 18,3% do total nacional.



**Figura 1.12:** Distribuição dos acidentes atendidos pela CETESB durante o período de 1984 a 2010, considerando separadamente as ocorrências em postos e sistemas retalhistas de combustíveis, e casos envolvendo outras atividades excluindo postos e sistemas retalhistas de combustíveis (CETESB, 2010; CETESB, 2009; CETESB, 2008; CETESB, 2007; CETESB, 2006; CETESB, 2005).

Os combustíveis automotivos são normalmente armazenados em tanques subterrâneos e vazamentos em postos e sistemas retalhistas são problemas que ocorrem com frequência. Durante a década de 1970 houve um aumento significativo no número de postos de gasolina no país, e como a vida útil dos tanques de armazenamento é de aproximadamente 25 anos, muitos já estão em fase de substituição. O envelhecimento e deterioração destes sistemas podem aumentar ainda mais o número de casos de vazamentos e, conseqüentemente, de áreas contaminadas (SOARES, 2008; FERREIRA, 2000). Assim, o número elevado de postos de abastecimento com tanques de armazenamento com possibilidade de vazamento tem sido objeto de crescente preocupação, haja vista os riscos associados a estes eventos, que podem afetar drasticamente a qualidade do solo e água subterrânea, ameaçando a segurança e saúde da população e meio ambiente (MINDRISZ, 2006). Além do problema relacionado à vida útil dos tanques de armazenamento, outros fatores como a falta de manutenção de equipamentos e tubulações, ou falhas operacionais devido ao despreparo de profissionais que atuam nos estabelecimentos, também contribuem de forma significativa para os casos de vazamentos (CETESB, 2005).

Em muitos casos, a contaminação pode ocorrer lentamente, devido a vazamentos constantes ou intermitentes de pequenas quantidades de combustível, que são de difícil identificação, passando despercebidos durante muito tempo. Em contrapartida, vazamentos causados por acidentes também contribuem significativamente para a contaminação do ambiente. Esta contribuição pode ser verificada por meio de informações obtidas do setor de Operações de Emergência, que foi criado pela CETESB em 1978, e realiza o atendimento a situações emergenciais que representam riscos à população e ao meio ambiente, ocasionados por eventos acidentais em atividades de produção, transporte, manipulação ou armazenamento de produtos químicos. Durante o período de 1984 a 2010, o número de ocorrências emergenciais com vazamentos de combustíveis automotivos em postos e sistemas retalhistas atendidas pela CETESB, correspondeu a 8,5% do total de casos registrados, correspondendo a

709 acidentes do total de 8387 emergências registradas durante este período. Na Figura 1.12 pode-se verificar a quantidade de acidentes ambientais atendidos pela CETESB no período de 1984 a 2010 considerando o total de emergências excluindo casos envolvendo postos e sistemas retalhistas de combustíveis; e considerando somente os postos e sistemas retalhistas de combustíveis.

Apesar do relevante número de casos, nem todos os acidentes são registrados e tratados corretamente, pois na maioria das ocorrências, ações corretivas são tomadas pelos próprios proprietários dos estabelecimentos ou pelas distribuidoras, sem a devida comunicação à CETESB (CETESB, 2005).

## **1.4 CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR VAZAMENTOS DE COMBUSTÍVEIS**

### **1.4.1 CARACTERÍSTICAS DO SOLO**

O solo é um sistema complexo constituído por três fases: sólidos, líquidos e gases. A fração sólida é formada por constituintes inorgânicos, como os argilominerais, que apresentam superfície carregada negativamente e elevada capacidade de troca iônica; e orgânicos, como ácidos húmicos e fúlvicos, que podem interagir fortemente com diversos compostos orgânicos por meio de diversos mecanismos, tais como processos envolvendo sorção, e contribuir para a retenção dos poluentes. Há outras características importantes do solo, como diâmetro e espessura dos poros, ou proporção entre água e ar nos poros, que também são fatores que afetam a mobilidade dos contaminantes. Assim, pode-se considerar que o solo atua como um filtro, com capacidade de imobilização de grande parte das impurezas depositadas. Entretanto, existe um limite para que este processo ocorra naturalmente, podendo ocorrer alterações devido ao efeito cumulativo, resultante do aporte contínuo de contaminantes. Quando esta capacidade é esgotada, os contaminantes atingem as águas subterrâneas (CORRER, 2008; SOARES, 2008; MEURER, 2000).

O solo em sua subsuperfície é dividido em duas zonas verticais: saturada e não saturada, de acordo com a proporção relativa do espaço poroso que é progressivamente ocupado pela água (FEITOSA, 2000; FERNANDES, 1997). A Figura 1.13 mostra a classificação das zonas do subsolo quanto à presença de água.



**Figura 1.13:** Caracterização esquemática das zonas do subsolo quanto à presença de água (BORGHETTI *et al.*, 2004).

A zona não saturada, também chamada de zona de aeração ou vadosa, está situada entre a superfície freática e a superfície do terreno onde os poros estão parcialmente preenchidos por água e gases (principalmente ar e vapor d'água). A partir da superfície do solo, essa zona divide-se em três partes (SOARES, 2008; FEITOSA, 2000; FERNANDES, 1997):

(1) Zona de umidade do solo ou zona de evapotranspiração: é a parte mais superficial, onde a perda de água de adesão para a atmosfera é intensa. Em alguns casos é muito grande a quantidade de sais que se precipitam na superfície do solo após a evaporação da água, originando solos salinizados ou crostas

ferruginosas (lateríticas). Esta região está situada entre os extremos radiculares da vegetação e a superfície do terreno. A sua espessura, portanto, pode variar de poucos centímetros (na ausência de cobertura vegetal) até vários metros em regiões de vegetação abundante. Nesta região as plantas utilizam a água para as suas funções de transpiração e nutrição.

(2) Zona Intermediária: região compreendida entre a zona de umidade do solo e da franja capilar. A umidade existente nesta zona origina-se de evaporação de água subterrânea e está localizada fora do alcance das raízes.

(3) Zona Capilar: é a região mais próxima ao nível d'água do lençol freático, estende-se da superfície freática até o limite da ascensão capilar da água. A sua espessura depende principalmente da distribuição de tamanho dos poros e da homogeneidade do terreno. Como a umidade decresce de baixo para cima, na parte inferior, próximo da superfície freática, os poros encontram-se praticamente saturados. Já nas partes mais superiores, somente os poros menores encontram-se preenchidos com a água, de modo que o limite superior desta zona tem uma forma irregular, denominada de franja capilar. Dependendo das características climatológicas da região ou do volume de precipitação e escoamento da água, a franja capilar pode permanecer permanentemente a grandes profundidades, ou se aproximar da superfície horizontal do terreno, originando as zonas encharcadas ou pantanosas.

A zona saturada ou de saturação é a região localizada abaixo da zona não saturada onde os poros ou fraturas das rochas estão totalmente preenchidos por água. Nesta região, a água corresponde ao excedente da zona não saturada que se move em velocidades muito lentas, formando um manancial subterrâneo. Uma fração desta água irá desaguar na superfície dos terrenos, formando as fontes e nascentes. Esta zona pode ser dividida basicamente em duas regiões (SOARES, 2008; FEITOSA, 2000; FERNANDES, 1997):

(1) Água subterrânea: é a região localizada abaixo da superfície freática e nela todos os espaços vazios existentes no terreno estão preenchidos com água.

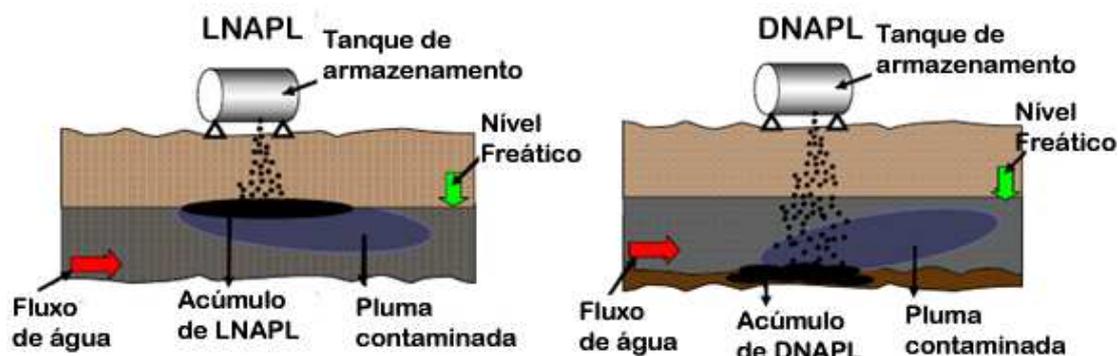
(2) Água em poros não conectados: é a região onde são formados acúmulos de água entre rochas constituídas de material pouco poroso existentes em camadas mais profundas do solo.

#### **1.4.2 DINÂMICA DOS HIDROCARBONETOS NO SOLO**

Quando ocorrem vazamentos de produtos derivados de petróleo no subsolo, seus constituintes tendem a percolar em direção ao lençol freático sob influência da gravidade, forças capilares e difusão longitudinal. No caso de um derramamento que não ultrapasse a capacidade de retenção do solo, os contaminantes permanecem adsorvidos ou presos por capilaridade nas partículas do solo, não atingindo o nível da água subterrânea. Entretanto, quando o volume liberado no ambiente supera esta capacidade de retenção, a pluma de contaminação alcança o nível de água, onde a massa de contaminantes se acumula e lentamente é transportada. Neste caso, dependendo da densidade de seus componentes, pode ser formada uma pluma de contaminação sobre o nível de água ou ocorrer a migração dos contaminantes até um estrato menos permeável, onde ficarão acumulados.

Os hidrocarbonetos são compostos menos densos que a água e, portanto, seus vazamentos originam plumas de contaminação que permanecem sobre o nível de água (SANCHES, 2009; EPA, 1996). A diferença entre propriedades físicas e químicas da água e dos hidrocarbonetos resulta na formação de uma fase líquida, imiscível com água, que é comumente chamada de fase livre ou fase livre não aquosa (NAPL, do inglês, *Non-aqueous Phase Liquid*). A fase livre pode ser classificada como fase livre não aquosa leve (LNAPL, do inglês, *Light Non-aqueous Phase Liquid*), quando os contaminantes apresentam densidades menores que a da água; ou em fase livre não aquosa densa (DNAPL, do inglês, *Dense Non-aqueous Phase Liquid*), para contaminantes mais densos que a água.

A Figura 1.14 ilustra a formação de LNAPL e DNAPL (SANCHES, 2009; EPA, 1995; EPA, 1990).



**Figura 1.14:** Formação de LNAPL e DNAPL após vazamento de tanque contendo produtos químicos (adaptado de PARIA, 2008).

Além da formação de fase livre, o vazamento de combustíveis no solo pode resultar na formação de outras diferentes fases de contaminação, nas quais os compostos podem se distribuir, sendo a partição e permanência em cada fase determinadas por propriedades físico-químicas dos compostos e condições ambientais (ABDANUR, 2005; EPA, 1996). Segundo Azambuja *et al.* (2000), Sauck (2000) e EPA (1995), as fases de contaminação que se manifestam após vazamentos de combustíveis são listadas a seguir. Na Figura 1.15 são mostradas as possíveis fases de contaminação originadas por vazamento de combustíveis derivados de petróleo.

(1) Fase livre: formada pela fração de hidrocarbonetos que não se dissolveram. Estudos experimentais mostram que esta fase não é composta somente por hidrocarbonetos, que ocupam cerca de 50% dos vazios do solo, mas também por água e ar. Desta forma, não existe um limite bem definido entre fase livre e as demais fases, mas uma faixa de transição que apresenta espessura variável, de acordo com a viscosidade dos hidrocarbonetos presentes, magnitude e frequência

das oscilações freáticas, quantidade de oxigênio disponível, porosidade do solo e o tempo transcorrido desde o vazamento, entre outros fatores intervenientes. A fase livre representa uma fonte secundária de contaminação para as fases vapor, dissolvida, residual e condensada.

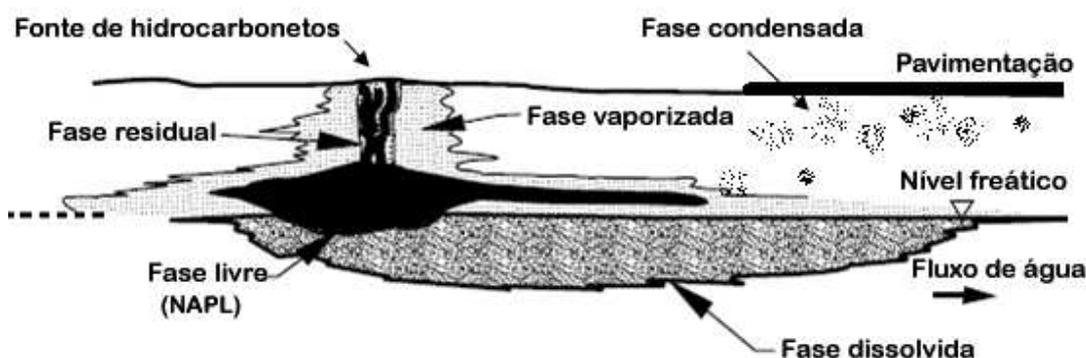
(2) Fase adsorvida: caracteriza-se por uma fina película de hidrocarbonetos adsorvidos aos colóides orgânicos e minerais do solo. Normalmente uma fração do produto em fase líquida também permanece retida por forças capilares nos interstícios do solo ou poros da zona não saturada, e recebe o nome de fase residual. Devido a variações naturais no nível do lençol freático, a fase adsorvida ocupa uma faixa sobre o topo da fase livre. A extensão desta faixa depende da viscosidade do produto, da porosidade do solo e das oscilações do aquífero freático. Apresenta maior importância em casos de vazamento de produtos mais viscosos como o diesel, onde grande parte de seus constituintes permanece adsorvida.

(3) Fase dissolvida: é resultado da dissolução de compostos que apresentam maior solubilidade e frações de hidrocarbonetos emulsionadas, que possuem maior molhabilidade e se dissipam abaixo do nível da água subterrânea. Apresenta maior importância em casos de vazamento de fluídos menos viscosos como a gasolina. A quantidade de hidrocarbonetos dissolvidos depende das condições de degradação ou bioconversão do produto, estando muito mais relacionada à participação da fase adsorvida e muito menos ligada à espessura da fase livre. A menor espessura da fase livre favorece a dissolução de componentes, porque o ambiente ideal para a ocorrência do fenômeno deve ser oxigenado e com pH mais baixo.

(4) Fase vaporizada: é composta pela fração gasosa dos componentes voláteis dos combustíveis que ocupa os poros solo. Está presente em meio às demais fases, sendo mais significativa na região não saturada do solo. Apresenta maior

importância para os hidrocarbonetos de menor ponto de ebulição, como aqueles presentes na gasolina.

(5) Fase condensada: normalmente ocorre em áreas urbanas onde a pavimentação do solo é intensa, tornando-o pouco permeável. Caracteriza-se pelo acúmulo de produtos condensados sob o pavimento. É semelhante à fase adsorvida, entretanto, apresenta composição diferente do produto original em decorrência do fracionamento seletivo dos compostos que ocorre durante a vaporização.



**Figura 1.15:** Distribuição das fases de contaminação originadas por vazamento de combustíveis derivados de petróleo (adaptado de TESTA & WINEGARDNER, 2000).

A dinâmica de distribuição dos contaminantes entre as diferentes fases é determinada por mecanismos de transporte de massa, e os processos de maior importância são advecção, dispersão e atenuação (AZAMBUJA *et al.*, 2000; EPA, 1996). Quando a mistura de compostos presente no combustível é liberada no solo, infiltrando-se na zona não saturada até atingir a zona saturada, o percurso é controlado por meio destes mecanismos, que promovem a partição dos constituintes para as fases sólida, líquida e gasosa (FERREIRA, 2000).

Durante o fenômeno de advecção os contaminantes migram junto ao fluxo da água subterrânea e, normalmente, não ocorre redução da massa ou concentração dos contaminantes. É o mecanismo principal na formação e

mobilização da fase livre de hidrocarbonetos (KULKAMP, 2003; AZAMBUJA *et al.*, 2000).

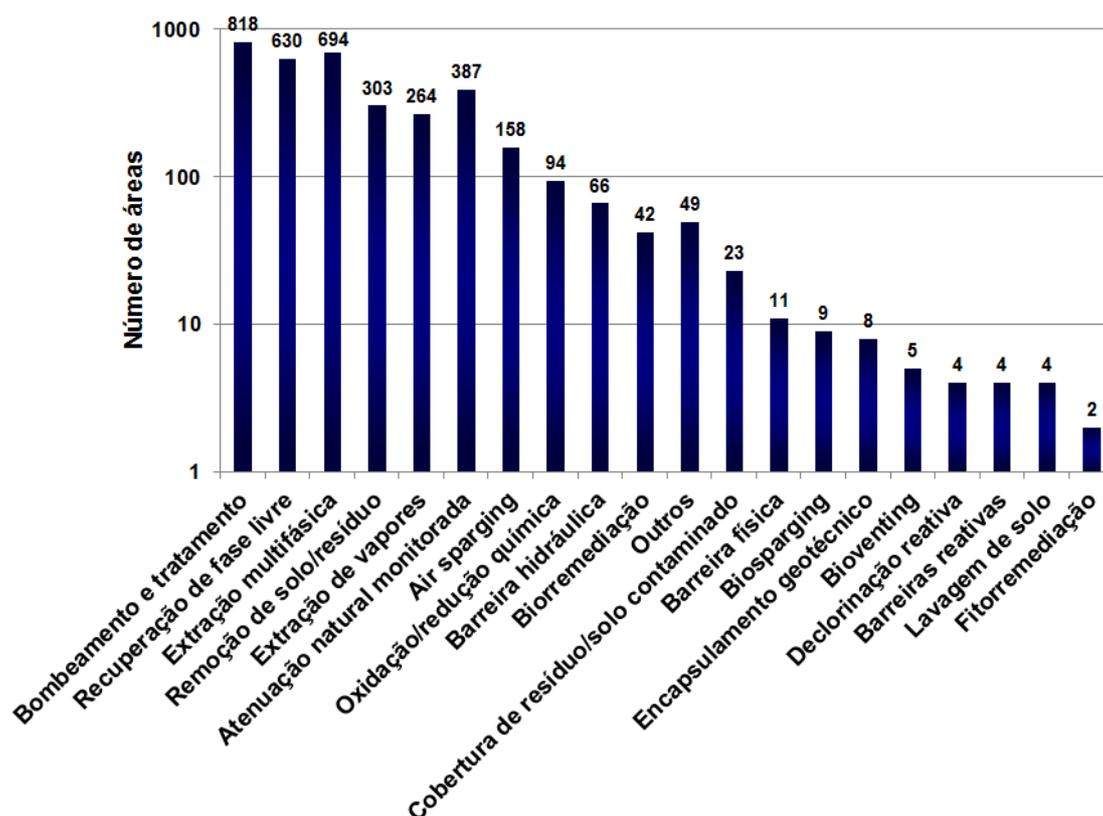
A dispersão é responsável pela diminuição da concentração dos contaminantes e ocorre por dois processos: dispersão hidrodinâmica e difusão molecular. A dispersão hidrodinâmica é responsável pelo espalhamento de uma pluma de contaminação em direções longitudinais e transversais à direção da migração da pluma. Enquanto que a difusão molecular é caracterizada pelo movimento de uma substância de uma área de alta concentração para outra de baixa concentração. É um fenômeno de diluição de componentes solúveis e é o principal processo formador da fase dissolvida (MINDRISZ, 2006; KULKAMP, 2003).

O processo de atenuação consiste na redução da concentração de contaminantes transportados pela advecção ou dispersão por meio de processos químicos, físico-químicos e biológicos. As reações de bioconversão, pelas quais frações dos hidrocarbonetos são transformadas em ácidos orgânicos ou são completamente oxidadas, apresentam grande importância neste processo. A atenuação química é mais intensa na região com maior disponibilidade de oxigênio e está intimamente associada à ação biológica. A atenuação físico-química é responsável pela formação da fase adsorvida e consiste no aprisionamento de contaminantes que se aderem às partículas do solo. Em associação com mecanismos de atenuação química, é responsável pela formação de fase dissolvida (KULKAMP, 2003; AZAMBUJA *et al.*, 2000; EPA, 1995b).

## **1.5 REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS**

Nas últimas décadas ocorreram avanços significativos nos estudos relacionados à recuperação ambiental que, atualmente, fornecem subsídios para a crescente demanda em relação ao gerenciamento de áreas contaminadas. Diversas tecnologias de remediação têm sido desenvolvidas e consolidadas em muitos países e, neste contexto, o Brasil recentemente começou a desenvolver suas próprias tecnologias e também a adaptar tecnologias já estabelecidas às

nossas condições ambientais. O Estado de São Paulo, em função de sua intensa industrialização, apresenta um grande número de áreas contaminadas e, atualmente, diversas ações para remediação destes locais estão em andamento (MARIANO, 2006).



**Figura 1.16:** Número de áreas e técnicas de remediação aplicadas, de acordo com o último levantamento de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo (adaptado de CETESB, 2011).

O último levantamento realizado pela CETESB (CETESB, 2011) contemplando as áreas contaminadas e reabilitadas no Estado, mostrou que de um total de 4131 áreas cadastradas, 264 já foram reabilitadas e 787 encontram-se em processo de monitoramento para reabilitação, correspondendo, respectivamente, a 6% e 19% do total dos registros. Nestas áreas, foi constatado que as técnicas mais empregadas para o tratamento de água subterrânea (zona

saturada) foram: bombeamento e tratamento, recuperação de fase livre e extração multifásica; enquanto a remoção de solo/resíduos e a extração de vapores foram as técnicas mais utilizadas para tratamento de solo (zona não saturada). Outras técnicas empregadas podem ser visualizadas na Figura 1.16, que mostra o número de áreas onde cada técnica de remediação foi aplicada. Cabe ressaltar que mais de uma técnica pode ter sido utilizada em uma mesma área. Ainda, segundo a CETESB (2011), considerando a continuidade do processo de identificação de áreas contaminadas e reabilitadas, das ações de fiscalização e licenciamento, haverá uma tendência de crescimento do número de áreas cadastradas nas próximas atualizações destes registros.

A etapa de remediação de uma área contaminada é extremamente importante, mas representa o último passo de uma série de procedimentos que tem como objetivo final a descontaminação de uma área de risco. Etapas como a caracterização da área e tipo de contaminação, determinação dos valores-alvo que devem ser atingidos e a eficiência dos métodos de tratamento investigados são determinantes para o sucesso da remediação propriamente dita. Além disso, a viabilidade econômica pode ser estimada com maior segurança se estas etapas forem realizadas de forma criteriosa (SOARES, 2008; CETESB, 2001). Atualmente, há um grande número de tecnologias disponíveis para descontaminação do solo e água subterrânea, sendo que a escolha da técnica mais adequada envolve o conhecimento de características físico-químicas do contaminante, volume do vazamento, tempo decorrido após ocorrência do vazamento, caracterização geológica e hidrogeológica, análise do meio físico superficial e subterrâneo do local, e extensão da pluma de contaminação (MARIANO, 2006; TESTA & WINEGARDNER, 2000). Estas tecnologias são classificadas de acordo com o local onde é realizado o tratamento, recebendo o nome de técnicas *in-situ* ou *ex-situ*. Os processos realizados *in-situ* não envolvem a remoção do material contaminado e o tratamento é efetuado sem necessidade de escavações. As técnicas *ex-situ* envolvem escavações com remoção física da matriz contaminada. Neste caso, ainda são classificadas como técnicas *on-site*, quando o tratamento é realizado na própria área contaminada ou em suas

proximidades; ou técnicas *off-site*, quando o material contaminado é tratado em local distinto, após escavação e transporte (SPARKS, 2003).

As técnicas que envolvem tratamento *in-situ* apresentam, em geral, maior facilidade de implementação, já que não há necessidade de escavação, nem disposição final ou transporte. Entretanto, existem diversas situações onde os processos *ex-situ* são mais indicados, principalmente quando são detectadas dificuldades técnicas, como alta heterogeneidade do solo, baixa condutividade hidráulica, migração dos contaminantes até regiões inacessíveis, presença de fase livre, entre outros fatores que não permitam o uso de técnicas *in-situ*. A principal vantagem do tratamento *ex-situ* está relacionada ao menor tempo necessário para completar o processo, além da garantia da uniformidade do tratamento, pois os equipamentos utilizados normalmente permitem a homogeneização eficiente do solo. Entretanto, apresentam maiores custos quando comparados às técnicas *in-situ*, que não necessitam de escavação, transporte, ou obras de engenharia mais elaboradas (PAVEL & GAVRILESCU, 2008; EPA, 1996). Deve-se observar também que algumas agências ambientais consideram os métodos *ex-situ* como similares a processos de tratamento de resíduos sólidos ou de efluentes líquidos, submetendo sua implantação aos mesmos requisitos exigidos para o licenciamento e operação destes últimos sistemas (CETESB, 2001).

Os processos utilizados para tratamento de áreas contaminadas, tanto *in-situ* quanto *ex-situ*, são normalmente classificados como biológicos ou não-biológicos, sendo os últimos ainda subdivididos em métodos físico, químicos, físico-químicos e térmicos (CASTELO-GRANDE & BARBOSA, 2003). Apesar da grande quantidade de técnicas de remediação disponíveis, alguns métodos foram utilizados com maior frequência ao longo dos anos e se mostraram realmente eficazes, sendo aceitos em todo o mundo pelas agências reguladoras e cortes de justiça. Dentre estes métodos estão aqueles envolvendo remoção e redistribuição de solos, bombeamento e tratamento de águas subterrâneas, injeção de ar na zona saturada, extração de vapores, biorremediação, barreiras reativas e a atenuação natural monitorada. Outras técnicas desenvolvidas mais recentemente também têm sido aprimoradas, testadas e avaliadas em relação a sua eficiência e

custo. Neste grupo estão incluídas as técnicas de contenção, biorremediação, dessorção térmica e oxidação química (CETESB, 2001).

### **1.5.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POA**

O tratamento de solos e águas subterrâneas tem representado um grande desafio nos últimos anos, pois estas matrizes são complexas e apresentam grande afinidade com diversos compostos, sendo necessário o uso de processos eficientes para a remoção dos contaminantes. Em muitos casos, as técnicas de tratamento adotadas não permitem a remoção dos contaminantes ou a redução de suas concentrações dentro de valores estabelecidos pela legislação. Assim, o interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias de remediação tem aumentando nos últimos anos. Neste cenário destacam-se os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA), que têm atraído grande interesse da comunidade científica e industrial (NOGUEIRA *et al.*, 2007), já que são eficientes na degradação de diversos compostos tóxicos e recalcitrantes, além de apresentarem baixos custos operacionais. Estes processos representam uma classe específica de técnicas envolvendo oxidação química, que são caracterizadas pela geração do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Este radical apresenta caráter fortemente oxidante e, devido à alta reatividade, permite a completa degradação de uma ampla variedade de contaminantes, resultando em produtos como água, dióxido de carbono e íons inorgânicos (ANDRADE, 2005; LEGRINI *et al.*, 1993). Assim, os POA são considerados processos limpos e não seletivos, podendo ser utilizados para destruição de compostos orgânicos em fase gasosa, aquosa ou adsorvidos em matrizes sólidas (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

O radical hidroxila pode ser gerado a partir de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); semicondutores, como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ); irradiação ultravioleta (UV); e ultrassom (US). Os POA que utilizam catalisadores sólidos são classificados como processos heterogêneos, enquanto os demais são chamados

de homogêneos (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Os principais sistemas de POA são mostrados na Tabela 1.4.

**Tabela 1.4:** Sistemas típicos de POA (HUANG, citado por TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

<b>Sistemas homogêneos</b>	<b>Com irradiação</b>
	O <sub>3</sub> /UV*
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	Feixe de elétrons
	US**
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US
	<b>Sem irradiação</b>
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>
<b>Sistemas heterogêneos</b>	<b>Com irradiação</b>
	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV
	TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	<b>Sem irradiação</b>
	Eléto-Fenton

\*Ultravioleta; \*\*Ultrassom.

A degradação dos contaminantes mediada pelo radical hidroxila pode ocorrer por meio de diferentes reações, que dependem da estrutura do composto. Os mecanismos aceitos atualmente envolvem inicialmente reações como abstração de átomos de hidrogênio, adição eletrofílica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical. Estas reações são detalhadas a seguir (NOGUEIRA *et al.*, 2007; LEGRINI *et al.*, 1993).

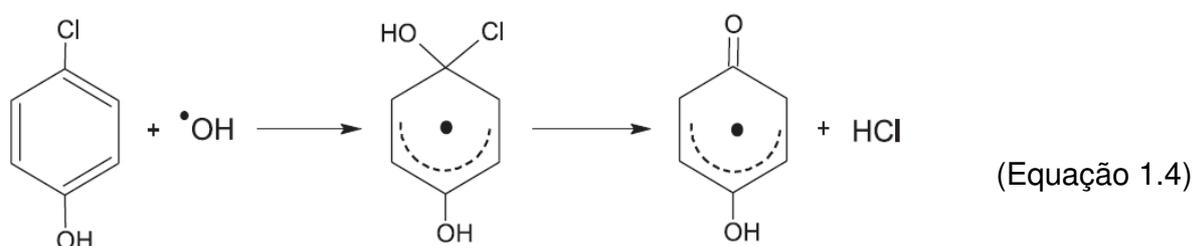
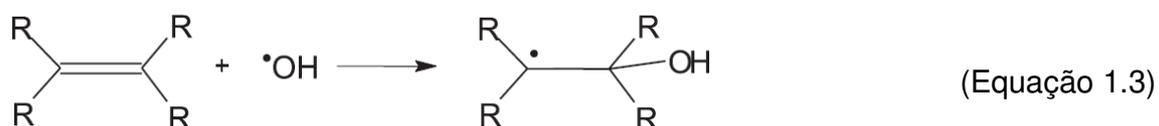
- Abstração de átomo de hidrogênio:

Os radicais hidroxila podem oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 1.1). Em seguida ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 1.2), que irão iniciar reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO<sub>2</sub>, água e íons inorgânicos. Normalmente este tipo de reação ocorre com hidrocarbonetos alifáticos.



- Adição eletrofílica:

São reações envolvendo radicais hidroxila e compostos orgânicos que contêm ligações π, resultando na formação de radicais orgânicos. Estas reações ocorrem geralmente com hidrocarbonetos insaturados (Equação 1.3) ou aromáticos (Equação 4).



- Transferência eletrônica:

Reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas. Estas reações têm maior relevância quando envolvem hidrocarbonetos clorados (Equação 1.5).



- Reações radical-radical:

São reações radicalares indesejáveis que prejudicam a oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais hidroxila, diminuindo a eficiência do processo de degradação (Equações 1.6 e 1.7).



### 1.5.2 REAÇÃO DE FENTON

O reagente de Fenton refere-se à mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos. A reação de Fenton tradicional ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$ ) envolve a produção de radicais hidroxila a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$  em meio ácido. O ferro pode estar naturalmente presente no solo ou ser adicionado no processo. A reação de Fenton clássica é descrita segundo a equação 1.8 (ANDRADE, 2005; CETESB, 2001). Outras etapas envolvidas no processo ocorrem de acordo com as equações 1.9, 1.10, 1.11, 1.12, 1.13 e 1.14 mostradas a seguir (NOGUEIRA *et al.*, 2007; TEIXEIRA & JARDIM, 2004; NEYENS & BAEYENS, 2003).



Na ausência de substrato para ser oxidado, o radical hidroxila oxida uma segunda molécula de íon ferroso, como na Equação 1.9:



Os íons férricos formados podem decompor  $\text{H}_2\text{O}_2$  cataliticamente formando  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$ , além de íons ferrosos e outros radicais. Estas reações são dependentes do pH, conforme mostrado nas equações 1.10 a 1.14.



Uma característica indesejável inerente ao processo Fenton é a formação do radical hidroperoxila, que apresenta menor potencial de redução que o radical hidroxila, prejudicando o desempenho do processo de degradação. A formação destes radicais ocorre quando o  $\text{H}_2\text{O}_2$  atua como um sequestrador de radicais hidroxila, conforme mostrado na Equação 1.14. Esta situação é decorrente de um excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional, promovendo rapidamente em um aumento na concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  em relação à de  $\text{Fe}^{2+}$ , uma vez que a reação entre  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 1.10) é muito mais lenta que a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  (Equação 1.8).

Diversos íons metálicos e seus complexos em baixo estado de oxidação apresentam comportamento similar ao íon ferroso, promovendo a formação de radicais hidroxila. Misturas destes compostos metálicos com  $\text{H}_2\text{O}_2$  normalmente recebem o nome de reagente “tipo Fenton”, sendo o  $\text{Fe}^{3+}$  o íon metálico frequentemente utilizado como catalisador nestas reações. Um inconveniente é que a geração de radicais hidroxila em reações “tipo Fenton” ocorre de forma mais lenta que nos processos que utilizam sais ferrosos (ANDRADE, 2005; GHISELLI *et al.*, 2004; WATTS *et al.*, 1999;).

A utilização da reação de Fenton é uma alternativa eficiente no que diz respeito à mineralização de diversos contaminantes, mas apresenta como desvantagem a forte dependência em relação ao pH do meio reacional. Para que os radicais hidroxila sejam gerados de forma eficiente, é necessário manter o pH na faixa entre 3 e 4, porém, esta é uma condição difícil de ser alcançada para aplicações em campo, já que a maioria dos solos possui alta capacidade tamponante (ANDRADE, 2005; KWON *et al.*, 1999; WATTS *et al.*, 1990). Assim, há necessidade de adição de grandes quantidades de ácido no local de tratamento, tornando impraticável o uso desta técnica. Se o ajuste do pH não for realizado, grandes quantidades de hidróxido férrico são produzidas, tornando o processo ineficiente e gerando outros problemas ambientais (HANNA *et al.*, 2008; VALDÉS-SOLÍS *et al.*, 2007; CATRINESCU *et al.*, 2003).

Trabalhos recentes têm demonstrado que a oxidação dos contaminantes pode ser realizada na faixa de pH entre 5 e 7, sem adição de ácidos durante a reação, proporcionando maior viabilidade para o uso *in-situ* do reagente de Fenton. Para esta finalidade são utilizados catalisadores de Fenton modificados, que normalmente são íons metálicos associados a agentes quelantes. Em geral, os metais utilizados são: Fe, Cu, Mn, Mo, entre outros. Alguns trabalhos também consideram como modificações do reagente de Fenton tradicional a utilização de altas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uso de óxidos de ferro como catalisadores e aplicação de radiação ultravioleta, gerando o processo foto-Fenton. Em geral, estas modificações originam os chamados reagentes de Fenton modificados (WATTS *et al.*, 2005; WATTS *et al.*, 1999).

Os catalisadores utilizados em reações de Fenton modificadas são normalmente complexos orgânicos de ferro. Os ligantes orgânicos promovem a estabilização do ferro em uma faixa mais ampla de pH em relação àquela na ausência de complexos, permitindo utilizar o processo em condições naturais de pH, garantindo a produção eficiente de radicais hidroxila e evitando a precipitação de hidróxidos de ferro (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Dentro deste contexto, foi desenvolvido no Laboratório de Química Ambiental da UNICAMP um catalisador para utilização em reações de Fenton, que

foi chamado de Fentox<sup>®</sup> (JARDIM & ANDRADE, 2006). Este reagente dispensa uso de ácidos fortes no local de tratamento, permitindo o trabalho em uma ampla faixa de pH. Em sua composição, agentes quelantes previnem a precipitação ou fixação do ferro, proporcionando maior mobilidade do reagente quando comparado com a reação de Fenton convencional (ANDRADE, 2005).

### 1.5.3 USO DE TENSOATIVOS EM PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO

A lavagem de solo utilizando soluções de tensoativos é uma técnica que vem sendo utilizada com sucesso nos últimos anos isoladamente ou em conjunto com outras tecnologias de remediação (PARIA, 2008). O uso de tensoativos durante o tratamento pode aumentar a solubilidade e favorecer a dessorção dos contaminantes, melhorando o desempenho do processo de remediação.

**Tabela 1.5:** Classificação e estrutura química de alguns agentes tensoativos (MANIASSO, 2001).

Classificação	Agente tensoativo	Estrutura química
Aniônico	Dodecil Sulfato de sódio (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
Catiônico	Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
Não iônico	Polioxietileno (23) dodecanol (Brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
Anfótero	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

As moléculas dos tensoativos são constituídas por uma parte hidrofóbica (apolar) e outra hidrofílica (polar). A porção apolar é geralmente uma cadeia de hidrocarbonetos contendo entre 8 a 28 átomos de carbono, enquanto a porção polar pode ser formada por grupos iônicos (aniônicos ou catiônicos), não-iônicos ou anfóteros (PENTEADO *et al.*, 2006). Na Tabela 1.5 é mostrada a estrutura química e classificação de alguns agentes tensoativos. Na Figura 1.17 pode-se observar de forma ilustrativa uma molécula típica de tensoativo.

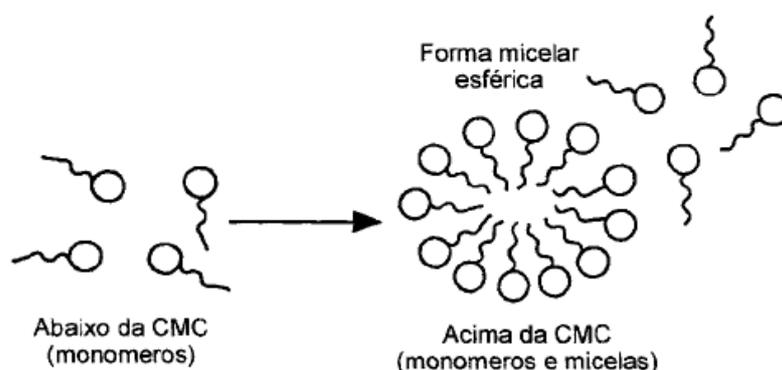
Em baixas concentrações as moléculas de tensoativos são encontradas na forma de monômeros que, em altas concentrações, formam estruturas conhecidas como micelas. A concentração na qual se inicia a formação de micelas é chamada de concentração micelar crítica (CMC) (PARIA, 2008; MANIASSO, 2001). As micelas são agregados moleculares esféricos, formadas pela interação entre as cadeias apolares do tensoativo e pela repulsão dos grupos polares que formam pontes de hidrogênio com a água. A formação de micelas é acompanhada por mudanças distintas em várias propriedades físicas de uma solução, tais como: espalhamento da luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos. A Figura 1.18 ilustra a estrutura de organização das moléculas de tensoativo, na forma monomérica e micelar (CORRER, 2008; MORAES & REZENDE, 2004).



**Figura 1.17:** Representação ilustrativa de uma molécula de tensoativo (MESQUITA, 2004).

Diversos estudos têm demonstrado a capacidade desta técnica na remoção de diversos poluentes orgânicos presentes em solo e água subterrânea, podendo ser aplicada tanto em processos realizados *in-situ* quanto *ex-situ* (KHALLADI *et al.*, 2009; LAHA *et al.*, 2009; SVAB *et al.*, 2009; AHN *et al.*, 2008; PARIA, 2008; ZHOU & ZHU, 2005; ZHU & FENG, 2003; MULLIGAN *et al.*, 2001). O princípio básico envolvido na utilização dos tensoativos consiste na mobilização e/ou solubilização dos contaminantes em função da diminuição da tensão interfacial entre solo/fase orgânica e água/fase orgânica (LEE *et al.*, 2005; CHU & CHAN, 2003; ZHU & FENG, 2003). A mobilização é um mecanismo que ocorre numa concentração abaixo da CMC, onde os monômeros do tensoativo se acumulam nas interfaces solo/contaminante e solo/água, aumentando o ângulo de contato

entre solo e contaminantes. As moléculas de tensoativo adsorvidas na superfície dos contaminantes causam uma repulsão entre a porção hidrofílicas do tensoativo e o solo, promovendo a separação entre os poluentes e as partículas de solo. O fenômeno de solubilização ocorre numa concentração acima da CMC, por partição do contaminante dentro do núcleo hidrofóbico das micelas. O aumento do número de micelas resulta em aumento na solubilização dos contaminantes (DESHPANDE *et al.*, 1998).



**Figura 1.18:** Organização das moléculas de tensoativo abaixo e acima da CMC (MANIASSO, 2001).

## 1.6 LICENCIAMENTO AMBIENTAL DE POSTOS E SISTEMAS RETALHISTAS DE COMBUSTÍVEIS E QUALIDADE DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

O processo de licenciamento ambiental de postos e sistemas retalhistas de combustíveis passou a ser obrigatório com a Resolução CONAMA nº 273, de 29 de novembro de 2000, que estabeleceu diretrizes para o licenciamento destes estabelecimentos. Além desta obrigatoriedade, a Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, por meio da resolução SMA nº 5, de 28 de março de 2001, determinou o cadastramento de postos e sistemas retalhistas de combustíveis no Estado. Assim, a CETESB realizou o cadastramento e criou uma agenda fixando o prazo de cinco anos para que os estabelecimentos em operação fossem licenciados. Em fevereiro de 2006, a CETESB publicou no Diário Oficial do Estado

a Decisão de Diretoria nº 010/2006/C, que fixou novos roteiros e procedimentos para o licenciamento de postos e sistemas retalhistas de combustíveis. Embora não tenha sido alterado o conteúdo das exigências técnicas estabelecidas anteriormente pela CETESB, o processo de licenciamento de postos de combustíveis foi modificado com o objetivo de oferecer mais agilidade ao empreendedor (CETESB, 2006b; CONAMA, 2000).

Neste contexto, outro órgão que exerce um importante papel em relação às atividades ligadas à revenda de combustíveis é Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que elabora normas que regulamentam o processo de produção de equipamentos e sistemas utilizados nesta atividade, incluindo sistemas operacionais e sistemas de monitoramento de impactos ambientais (DA SILVA, 2010). Na Tabela 1.6 encontra-se a relação de normas da ABNT aplicáveis à revenda de combustíveis. É importante ressaltar que somente após a publicação das Resoluções CONAMA 273/2000 e SMA 5/2001, as orientações técnicas contidas nestas normas foram adotadas pelas distribuidoras e proprietários de postos, haja vista a não obrigatoriedade de licenciamento ambiental em datas anteriores (CETESB, 2005).

Em relação à qualidade dos solos e águas subterrâneas, foi publicado pela CETESB, em outubro de 2001, um relatório contendo valores orientadores para a presença de diferentes contaminantes em solos e águas subterrâneas, estabelecendo uma regulamentação com base em referências nacionais. Anteriormente, referências estrangeiras eram utilizadas para a regulamentação de contaminantes em solos brasileiros. Esta lista foi atualizada em dezembro de 2005 e, atualmente, estes valores são utilizados como balizadores na prevenção e controle da contaminação em regiões de atividade agrícola, urbana e industrial (FRANCO, 2008; CETESB, 2005b). Na Tabela 1.7 são mostrados os valores de referência para alguns contaminantes orgânicos presentes em solo e água subterrânea. É importante ressaltar que a Resolução CONAMA nº 420, publicada em dezembro de 2009, foi a primeira regulamentação federal específica sobre gerenciamento de áreas contaminadas. Esta resolução dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade de solos, quanto à presença de substâncias

químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas (CETESB, 2011; CONAMA nº 420, 2009).

**Tabela 1.6:** Relação de normas da ABNT aplicáveis à revenda de combustíveis (adaptado de ABNT, 2011; DA SILVA, 2010).

<b>Norma ABNT</b>	<b>Título</b>
NBR 13.212, de 17 de março de 2008.	Construção de tanque atmosférico subterrâneo em resina termofixa reforçada com fibras de vidro, de parede simples ou dupla.
NBR 13.312, de 21 de maio de 2007.	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Posto revendedor veicular (serviço) - Construção de tanque atmosférico subterrâneo em aço-carbono.
NBR 13.768, de 30 de janeiro de 1997.	Seleção de equipamentos de sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis em postos revendedores.
NBR 13.781, de 12 de março de 2009.	Posto de serviço - Manuseio e instalação de tanque subterrâneo de combustíveis
NBR 13.782, de 30 de junho de 2001.	Posto de serviço - Sistemas de proteção externa para tanque atmosférico subterrâneo em aço-carbono.
NBR 13.783, de 18 de agosto de 2010.	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Instalação do sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis.
NBR 13.784, de 22 novembro de 2011.	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Seleção de métodos para detecção de vazamentos e ensaios de estanqueidade em sistemas de abastecimento subterrâneo de combustíveis.
NBR 13.785 de 30 de junho de 2003.	Posto de Serviço - Construção de tanque atmosférico de parede dupla, sendo a externa não metálica (jaquetado).
NBR 13.786, de 16 de abril de 2009.	Posto de serviço - Seleção dos equipamentos para sistema para instalações subterrâneas de combustíveis.
NBR 13.787, de 30 de março de 1997.	Controle de estoque dos sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis nos postos de serviço.
NBR 14.605, de 05 de novembro de 2009.	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Sistema de drenagem oleosa.
NBR 14.606, de 30 de outubro de 2000.	Posto de serviço - Entrada em espaço confinado.
NBR 14.639, de 30 de janeiro de 2001.	Posto de serviço - Instalações elétricas.
NBR 14.722, de 30 de julho de 2001.	Posto de serviço - Tubulação não metálica.
NBR 14.864, de 30 de julho de 2002.	Posto de serviço - Tubos metálicos flexíveis.
NBR 14.973, de 10 de novembro de 2010.	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Desativação, remoção, destinação, preparação e adaptação de tanques subterrâneos usados.

**Tabela 1.7:** Valores de referência para alguns hidrocarbonetos presentes em solo e água subterrânea (adaptado de CONAMA nº 420, 2009; CETESB, 2006b; CETESB, 2005b).

Substância	Solo (mg kg <sup>-1</sup> de solo seco)				Água subterrânea (µg L <sup>-1</sup> )
	Prevenção	Intervenção			Intervenção
		Agrícola	Residencial	Industrial	
<b>Hidrocarbonetos voláteis</b>					
Benzeno	0,03	0,06	0,08	0,15	5
Estireno	0,2	15	35	80	20
Etilbenzeno	6,2	35	40	95	300
Tolueno	0,14	30	30	75	700
Xilenos	0,13	25	30	70	500
<b>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos</b>					
Antraceno	0,039	-	-	-	-
Benzo[a]antraceno	0,025	9	20	65	1,75
Benzo[k]fluoranteno	0,38	-	-	-	-
Benzo[g,h,i]perileno	0,57	-	-	-	-
Benzo[a]pireno	0,052	0,4	1,5	3,5	0,7
Criseno	8,1	-	-	-	-
Dibenzo[a,h]antraceno	0,08	0,15	0,6	1,3	0,18
Fenantreno	3,3	15	40	95	140
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,031	2	25	130	0,17
Naftaleno	0,12	30	60	90	140
<b>Hidrocarbonetos totais de petróleo</b>	<b>Solo (mg kg<sup>-1</sup> de solo seco)</b>			<b>Água subterrânea (µg L<sup>-1</sup>)</b>	
Intervenção	1000			600	

## 1.7 – REFERÊNCIAS

ABDANUR, A. **Remediação de solo e água subterrânea contaminados por hidrocarbonetos de petróleo: Estudo de caso na refinaria de Duque de Caxias/RJ**. Curitiba: 2005. 97p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

ALBERS, P. H. Petroleum and Individual Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A., BURTON Jr., G. A.; CAIRNS Jr., J. **Handbook of Ecotoxicology**. Boca Raton: CRC Press, 2<sup>nd</sup> ed., 2003, cap. 14, 1290p.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Catálogo de normas técnicas (2011). Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br>>. Acesso em: abril de 2011.

AHN, C. K.; KIM, Y. M.; WOO, S. H.; PARK, J. M. Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 153-160, 2008.

ANDRADE, J. A. **Otimização da reação de Fenton visando aplicações na remediação *in-situ* e *ex-situ* de águas subterrâneas**. Campinas: 2005. 212p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 2011. Rio de Janeiro: ANP, 2011. 227 p. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: maio de 2012.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Cartilha da atividade de Transportador-Revendedor-Retalhista (TRR). Rio de Janeiro: ANP, 2008. 20 p. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: fevereiro de 2012.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria ANP nº 80, de 30 de abril de 1999, publicada no Diário Oficial da União em 03 de maio de 1999. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder\\_portarias\\_anp/portarias\\_anp\\_tec/1999/maio/panp%2080%20-%201999.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/1999/maio/panp%2080%20-%201999.xml)>. Acesso em: março de 2011.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. CERCLA Priority List of Hazardous Substances (2011-a). Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html>>. Acesso em: fevereiro de 2012.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Support document to the 2011 priority list of hazardous substances that will be subject of toxicological profiles. (2011-b). Disponível em: <[http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/resources/ATSDR\\_2011\\_SPL\\_Support\\_Document.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/resources/ATSDR_2011_SPL_Support_Document.pdf)>. Acesso em: fevereiro de 2012.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ToxFAQs™ for Total Petroleum Hydrocarbons (2011). Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=75>>. Acesso em: março de 2011.

AZAMBUJA, E.; CANCELIER, D. B.; NANNI, A. S. **Contaminação dos Solos por LNAPL: discussão sobre diagnóstico e remediação**. In: Simpósio de Prática de Engenharia Geotécnica da Região Sul, 2000, Porto Alegre. Anais..., Porto Alegre, 2000. p. 185 - 202.

BIZZO, W. A. Geração, distribuição e utilização de vapor (apostila de curso). Disciplina EM 722 - Geração, distribuição e utilização de vapor, 2003. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

BORGUETTI, N. B. R.; BORGUETTI, J. R.; FILHO, E. F. R. **Aquífero Guarani: a verdadeira integração dos países do MERCOSUL**. Curitiba: Maxigráfica, 2004. 214p.

CASTELO-GRANDE, T.; BARBOSA, D. Soil decontamination by supercritical extraction. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, v. 2, p. 331-336, 2003.

CATRINESCU, C.; TEODOSIU, M.; MACOVEANU, M.; MIEHE-BRENDLÉ, J.; LE DRED, R. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. **Water Research**, v. 37, p. 1154-1160, 2003.

CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Decisão de diretoria nº 010-2006-C**: Dispõe sobre os novos Procedimentos para o Licenciamento de Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis e dá outras providências. São Paulo: CETESB, 2006 (b). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: abril de 2011.

CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Decisão de diretoria nº 195-2005-** E: Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. São Paulo: CETESB, 2005 (b). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: abril de 2011.

CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas.** 2ª ed. São Paulo: CETESB/GTZ, 2001.

CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo em dezembro de 2011.** São Paulo: CETESB, 2011, 11p. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2011/texto explicativo.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2011/texto_explicativo.pdf)>. Acesso em: maio de 2012.

CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Relatório de emergências químicas atendidas pela CETESB em 2010.** São Paulo: CETESB, 2011, 104p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: março de 2011.

CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Relatório de emergências químicas atendidas pela CETESB em 2009.** São Paulo: CETESB, 2010, 100p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: março de 2011.

CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Relatório de emergências químicas atendidas pela CETESB em 2008.** São Paulo: CETESB, 2009, 87p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: março de 2011.

CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Relatório de emergências químicas atendidas pela CETESB em 2007.** São Paulo: CETESB, 2008, 88p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: março de 2011.

CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Relatório de emergências químicas atendidas pela CETESB em 2006.** São Paulo: CETESB, 2007, 56p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: março de 2011.

CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Relatório de emergências químicas atendidas pela CETESB em 2005.** São Paulo: CETESB, 2006 (a), 54p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: março de 2011.

CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Relatório de atendimento a acidentes ambientais em postos e sistemas retalhistas de combustíveis 1984 a 2004**. São Paulo: CETESB, 2005 (a), 23p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: março de 2011.

CHU, W.; CHAN, K. The mechanism of the surfactant-aided washing for hydrophobic soil and partial hydrophobic organics. **The Science of The Total Environment**, v. 307, p. 83-92, 2003.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 29 de novembro de 2000. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/pot/conama/index.cfm>>. Acesso em: abril de 2011.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/pot/conama/index.cfm>>. Acesso em: abril de 2011.

CORRER, C. J. **Tratamento in-situ de solo contaminado com petróleo utilizando tensoativos e peróxido de hidrogênio**. Londrina: 2008. 79p. Dissertação (Mestrado em Química dos recursos Naturais). Centro de Ciências Exatas – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina.

DA SILVA, C. S. G. **Licenciamento ambiental em postos de revenda de combustíveis à luz dos princípios constitucionais de defesa do meio ambiente: o caso do município de Natal-RN**. Natal: 2010. 198 p. Dissertação (Mestrado em Direito). Centro de Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

DA SILVA, M. S. C. R. P. **Avaliação e Remediação de Zona Contaminada por Hidrocarbonetos**. Lisboa: 2008. 138p. Dissertação (Mestrado integrado em Engenharia do Ambiente do perfil de Gestão e Sistemas Ambientais). Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

DESHPANDE, S.; SHIAU, B. J.; SABATINI, D. A.; HARWELL, J. H. Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. **Water Research**, v. 33, p. 351-360, 1998.

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Assessing UST Corrective Action Technologies: Early Screening of Cleanup Technologies for the Saturated Zone**. Ohio: 1990. 124p. (EPA/600/2-90/027).

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Bioremediation of hazardous wastes: Research, development, and field evaluations.** Washington: 1995 (b). 129 p. (EPA-540-R-95-532).

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Ground Water Issue – Light Nonaqueous Phase Liquids.** Washington: 1995 (a). 28 p. (EPA-540-S-95-500).

EPA. United States Environmental Protection Agency. **How to effectively recover free product at leaking underground storage tank sites - A Guide for State Regulator.** Washington: 1996. 165 p. (EPA-510-R-96-01).

FEITOSA, F. A. C. Ocorrência das águas subterrâneas. In: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. **Hidrogeologia: Conceitos e aplicações.** 2ª Ed. Fortaleza: CPRM/REFO, LABHID-UFPE, 2000. Cap. 2 (13-33), 391p.

FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina.** Florianópolis: 1997. 114p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

FERREIRA, S. B. **Estudos laboratoriais para avaliação do potencial de contaminação de água e solo por gasolina oxigenada.** São Carlos: 2000. 217p. Tese (Doutorado em Geotecnia). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

FRANCO, D. V. **Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados com cromo hexavalente.** Campinas: 2008. 160 p. Tese (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

FREEDMAN, B. **Environmental Ecology - The ecological effects of pollution, disturbance, and other stresses.** California, San Diego: Academic Press, 2<sup>nd</sup> ed., 1995. 606 p.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I.; MANSILLA, H. D. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 167, p. 59-67, 2004.

HANNA, K.; KONE, T.; MEDJAHDI, G. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 955-959, 2008.

HARWELL, J.; SABATINI, D.; KNOX, R. C. Surfactants for ground water remediation. **Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 151, p. 255-268, 1999.

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.

IARC. International Agency for Research on Cancer. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Industrial Exposures. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, volume 92. 853 p. Lyon: IARC, 2010. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/index.php>>. Acesso em: março de 2011.

IRWIN, R. J.; MOUWERIK, M. V.; STEVENS, L.; SEESE, M. D.; BASHAM, W. Environmental Contaminants Encyclopedia – Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). Fort Collins: National Park Service - Water Resources Divisions, Water Operations Branch. 1997. 39 p. Disponível em: <<http://www.nature.nps.gov/hazardssafety/toxic/tph.pdf>>. Acesso em: maio de 2011.

JARDIM, W. F.; ANDRADE, J. A. **Reagente para destruição *in-situ* e *ex-situ* de contaminantes ambientais**. Instituto Nacional da Propriedade Industrial, PI-0501652-5. Patente publicada em 12 de dezembro de 2006.

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

KAIPPER, B. I. A. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel**. Florianópolis: 2003. 179p. Tese (Doutorado em Química Analítica). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina.

KHALLADI, R.; BENHABILES, O.; BENTAHAR, F.; MOULAI-MOSTEFA, N. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1179-1184, 2009.

KULKAMP, M. S. **Atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero com derramamento simultâneo de diesel etanol**. Florianópolis: 2003.

196 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, N; YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 33, p. 2110-2118, 1999.

LAHA, S.; TANSEL, B.; USSAWARUJIKULCHAI, A. Surfactant–soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, 95-100, 2009.

LEE, M.; KANG, H.; DO, W. Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site. *Water Research*, v. 39, p. 139-146, 2005.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LEIVA, C. R. M. **O emprego da termogravimetria para o estudo da energia de ativação no processo de combustão de óleos combustíveis**. São Carlos: 2005. 82p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

LOCATELLI, M. A. F. **Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia**. Campinas: 2006. 71p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, p. 87-93, 2001.

MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. Rio Claro: 2006. 147 p. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências exatas, Universidade Estadual Paulista.

MESQUITA, A. C. **Uso das Técnicas de Oxidação Química e Biodegradação na Remoção de Alguns Compostos Orgânicos Recalcitrantes**. Rio de Janeiro: 2004. 158 p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Genesis, 2000. 176 p.

MINDRISZ, A. C. **Avaliação da contaminação da água subterrânea de poços tubulares, por combustíveis fósseis, no município de Santo André, São Paulo: Uma contribuição à Gestão Ambiental.** São Paulo: 2006. 231p. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; BOFFO, E. F.; TAVARES, L. A.; FERREIRA, M. M. C.; FERREIRA, A. G. Study of Brazilian Gasoline Quality Using Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H}$  NMR) Spectroscopy and Chemometrics. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 272–279, 2009.

MORAES, S. L.; REZENDE, M. O. O. Determinação micelar crítica de ácidos húmicos por medida de condutividade e espectroscopia. **Química Nova**, v. 5, p. 701-705, 2004.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: A review. **Engineering Geology**, v. 60, p.371-380, 2001.

NASCIMENTO, A. R.; ZIOLLI, R. L.; ARARUN JÚNIOR, J. T.; PIRES, C. S.; SILVA, T. B. Avaliação do desempenho analítico do método de determinação de TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) por detecção no infravermelho. **Eclética Química**, v. 33, p. 35-42, 2008.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, B98, p. 33-50, 2003.

NIST. National Institute of Standards and Technology. IUPAC-NIST Solubility Data Series (2011-a). Disponível em: <[http://srdata.nist.gov/solubility/sys\\_category.aspx](http://srdata.nist.gov/solubility/sys_category.aspx)>. Acesso em: abril de 2011.

NIST. National Institute of Standards and Technology. NIST Chemistry WebBook (2011-b). Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: abril de 2011.

NITSCHKE, M., PASTORE, G.M. Biossurfactantes: Propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 25, p. 772-776, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

PARIA, S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 138, p. 24-58, 2008.

PAVEL, L. V.; GAVRILESCU, M. Overview of ex-situ decontamination techniques for soil cleanup. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 7, p. 815-834, 2008.

PENTEADO, J. C. P.; SEOUD, O. A. E.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica - Revisão. **Química Nova**, v. 29, p. 1038-1046, 2006.

PETROBRÁS (2008). Disponível em: <<http://www.petrobras.com/pt/home.htm>>. Acesso em: fevereiro de 2011.

PETROBRÁS (2009-a). Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos/para-voce/nas-ruas/>>. Acesso em: fevereiro de 2011.

PETROBRÁS (2009-b). Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/PortalDeConteudo>>. Acesso em: fevereiro de 2011.

RIVAS, F. J. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments. **Journal of Hazardous Materials**, B138, p. 234–251, 2006.

SACORAGUE, L. A. **Avaliação de Diferentes Regiões do Espectro do Infravermelho Próximo na Determinação de Parâmetros de Qualidade de Combustíveis Empregando Ferramentas Quimiométricas**. Campinas: 2004. 235p. Tese (Doutorado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

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.

SAUCK, W. A. A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments. **Journal of Applied Geophysics**, v. 44, p. 151-165, 2000.

SENN, R. B.; JOHNSON, M. S. Interpretation of gas chromatographic data in subsurface hydrocarbon investigations. **Ground Water Monitoring Review**, v.7, p. 58-63, 1987.

SERUTO, C.; SAPOZHNIKOVA, Y.; SCHLENK, D. Evaluation of the relationships between biochemical endpoints of PAH exposure and physiological endpoints of reproduction in male California Halibut (*Paralichthys californicus*) exposed to sediments from a natural oil seep. **Marine Environmental Research**, v. 60, p. 454-464, 2005.

SOARES, A. **Bases técnicas para remediação de solos e águas subterrâneas utilizando processos oxidativos avançados**. Campinas: 2008. 133p. Tese (Doutorado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 2<sup>nd</sup> ed., 2003. 352 p.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2002, 409p.

STRACQUADANIO, M.; DINELLI, E.; TROMBINI, C. Role of volcanic dust in the atmospheric transport and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 5, p. 984-988, 2003.

sulfonato linear: Uma abordagem ambiental e analítica. **Química Nova**, v. 29, p. 1038-1046, 2006.

SVAB, M.; KUBAL, M.; MÜLLEROVA M.; RASCHMAN, R. Journal of Hazardous Materials journal Soil flushing by surfactant solution: Pilot-scale demonstration of complete technology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 410-417, 2009.

TAKESHITA, E. V.; REZENDE, R. V. P.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; DE SOUZA, A. A. U. Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline. **Fuel**, v. 87, p. 2168–2177, 2008.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno Temático, volume 3 - Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Campinas: LQA/UNICAMP, 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: abril de 2011.

TESTA, S., M.; WINEGARDNER, D. L. **Restoration of Contaminated Aquifers: Petroleum Hydrocarbons and Organic Compounds**. Boca Raton: CRC Press, 2<sup>nd</sup> ed., 2000, 446p.

TPH Criteria Working Group. Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media (volume 1). In: **Total Petroleum Hydrocarbon Criteria**

**Working Group Series.** Amherst: Amherst Scientific Publishers, 1998. Disponível em: <<http://www.aehsfoundation.org/Amherst-Scientific-Publishers.aspx>>. Acesso em: abril de 2011.

TPH Criteria Working Group. Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations (volume 3). In: **Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series.** Amherst: Amherst Scientific Publishers, 1997. Disponível em: <<http://www.aehsfoundation.org/Amherst-Scientific-Publishers.aspx>>. Acesso em: abril de 2011.

VALDÉS-SOLÍS, T. P.; VALLE-VIGÓN, P.; ÁLVAREZ, S.; MARBÁN, G.; FUERTES, A. B. Manganese ferrite nanoparticles synthesized through a nanocasting route as a highly active Fenton catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 2037-2042, 2007.

VIANA, L. M. **Estudo teórico entre estrutura e atividade biológica - Hormônios esteróides e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.** Campinas: 1981. 173p. Tese (Doutorado em Físico-Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

WANG, Z.; BROWN, C. Chemical Fingerprinting of Petroleum Hydrocarbons. In: MUDGE, S. M. **Methods in Environmental Forensics.** Boca Raton: CRC Press, 2008, cap. 3 (43-112), 408p.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. Oil spill identification – Review. **Journal of Chromatography A**, v. 843, p. 369–411, 1999.

WATTS, J. R.; ASCE, M.; TEEL, A. L. Modified Fenton's reagent (catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> propagations-CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131, p. 612-622, 2005.

WATTS, R. J.; BOTTENBERG, B. C.; HESS, T. F.; JENSEN, M. D.; TEEL, A. L. Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reactions. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 3432-3437, 1999.

WATTS, R. J.; UDELL, M. D.; RAUCH, P. A.; LEUNG, S. W. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soil using Fenton's reagent. **Hazardous Waste and Hazardous Materials**, v. 7, p. 335-345, 1990.

WILCKE, W.; AMELUNG, W.; KRAUSS, M.; MARTIUS, C.; BANDEIRA, A.; GARCIA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically

different ecological zones of Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 1405-1417, 2003.

ZHOU, W.; ZHU, L. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by anionic–nonionic mixed surfactant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 255, p.145-152, 2005.

ZHU L.; FENG S. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic–nonionic surfactants. **Chemosphere**, v. 53, p. 459-467, 2003.



## CAPÍTULO 2

### 2 – TRATAMENTO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO DIESEL EM LABORATÓRIO

#### 2.1 INTRODUÇÃO

O tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos, principalmente derivados de combustíveis, como é o caso do óleo diesel, representa um grande desafio para remediação, pois o solo é uma matriz complexa e apresenta grande afinidade com estes compostos. Atualmente, processos que utilizam reagente de Fenton ou Fenton modificado estão se mostrando como alternativas eficientes na remoção destes poluentes, além de apresentarem baixos custos operacionais. O reagente de Fenton refere-se à mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos. A reação de Fenton tradicional ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$ ) envolve a produção de radicais hidroxila a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$  em meio ácido. Nos reagentes de Fenton modificados, normalmente o ferro ou outro íon metálico está associado a agentes quelantes, permitindo que o processo seja realizado na faixa de pH entre 5 e 7, sem adição de ácidos durante a reação. Alguns trabalhos também consideram como modificações do reagente de Fenton tradicional a utilização de altas concentrações de peróxido de hidrogênio, uso de óxidos de ferro como catalisadores e aplicação de radiação ultravioleta (WATTS *et al.*, 2005; WATTS *et al.*, 1999).

A degradação ou remoção de diversos contaminantes é influenciada por características do solo, como textura e teor de matéria orgânica, bem como propriedades físico-químicas dos contaminantes. Quando os poluentes são liberados na superfície do solo seus constituintes tendem a percolar verticalmente em direção ao lençol freático sob influência da gravidade e forças capilares, sendo que uma fração significativa destes compostos é adsorvida e/ou sequestrada pela

matriz do solo. Em geral, estas interações entre contaminantes e solo tornam-se mais significativas com o tempo e podem reduzir a susceptibilidade dos contaminantes aos processos de remediação. A textura do solo é um fator que pode influenciar fortemente os processos de remediação, como pode ser verificado em solos argilosos, que possuem alta capacidade de sorção, principalmente, devido à grande área superficial (VILLA *et al.*, 2010; JONSSON *et al.*, 2007). A matéria orgânica presente no solo também exerce um papel importante nos processos de sorção, podendo influenciar de forma significativa a eficiência do processo de remediação (BOGAN & TRBOVIC, 2003). A sorção de contaminantes orgânicos é um processo complexo e envolve tanto a fração orgânica do solo quanto a inorgânica. Alguns estudos mostram que a matéria orgânica pode governar a sorção dos contaminantes quando representar mais que 5% da massa total do solo (SPARK & SWIFT, 2002; BOGAN & TRBOVIC, 2003).

Este capítulo descreve testes de remediação realizados em bancada com solo contaminado artificialmente com óleo diesel em laboratório. O tratamento foi realizado utilizando-se o processo de lavagem oxidativa, que consistiu na mistura de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com um catalisador de Fenton modificado chamado Fentox<sup>®</sup> (JARDIM & ANDRADE, 2006). A reação de Fenton modificada utilizando este reagente dispensa uso de ácidos fortes no local de tratamento, permitindo o trabalho em uma ampla faixa de pH (2,5 a 9,0). Em sua composição, agentes quelantes previnem a precipitação ou fixação do ferro, proporcionando maior mobilidade do reagente quando comparado com a reação de Fenton convencional (ANDRADE, 2005).

## **2.2 MATERIAL E MÉTODOS**

As amostras de solo utilizadas nesta etapa do trabalho foram provenientes de uma escavação realizada durante obras no Instituto de Biologia da UNICAMP. O solo coletado foi levado ao laboratório, onde foi peneirado em malha com abertura de 2,0 mm, para eliminação de sólidos grosseiros, sendo uma fração encaminhada para o Instituto Agrônomo de Campinas, onde foram realizadas

análises para determinação do teor de matéria orgânica, granulometria e pH. A outra fração foi utilizada em experimentos de remediação no laboratório. Neste caso, o solo foi transferido para uma coluna de PVC, onde foi adicionada quantidade de óleo diesel suficiente para sua saturação. O excesso de óleo foi recolhido pelo fundo da coluna, e o solo contaminado foi utilizado em experimentos de bancada para avaliação da eficiência de remoção dos hidrocarbonetos. Durante os procedimentos analíticos, as amostras foram submetidas às etapas de extração, concentração e *cleanup*, sendo os extratos analisados por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) para quantificação de alcanos, HPA, e HTP.

Os procedimentos analíticos utilizados neste trabalho foram baseados em métodos disponibilizados pela EPA e pelo grupo de química ambiental do *Columbia Environmental Research Center (CERC)*, do *United States Geological Survey (USGS)*, localizado em Columbia, Missouri, EUA), que foram modificados e validados por Almeida (2003).

### **2.2.1 PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS**

O solo contaminado foi acondicionado em frascos de vidro e mantido sob refrigeração (4 °C) até o momento da extração ou utilização nos experimentos de remediação. Toda vidraria utilizada no laboratório foi previamente lavada com água, detergente, água desionizada, álcool comercial e acetona (Mallinckrodt, grau *nanograde*). Para eliminar resíduos de substâncias orgânicas, a vidraria foi deixada em mufla a 400 °C por 4 horas, exceto os balões volumétricos utilizados no preparo das soluções-padrão, que foram deixados em solução de Extran (Merck) 10% (v/v) por 24 horas.

## 2.2.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

### 2.2.2.1 Extração e concentração das amostras

A etapa de extração foi realizada utilizando-se sistema Soxhlet, com uma mistura 1/1 (v/v) de acetona/hexano (Mallinckrodt, grau *nanograde*) durante 16 h, utilizando um banho termostático a 10 °C para resfriamento dos condensadores. Foram tomadas alíquotas com cerca de 5,0 g das amostras ainda úmidas, que em seguida foram transferidas para um almofariz. Cada amostra foi misturada com a mesma massa de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Merck) previamente calcinado, para eliminar qualquer traço de umidade e facilitar a dispersão das partículas. A mistura solo/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi completamente homogeneizada, transferida para um *thimble* de papel (Advantec MFS) e levada ao extrator Soxhlet, onde permaneceu durante 16 h ininterruptas. O extrato obtido foi pré-concentrado em rotaevaporador até aproximadamente 2 mL, quando o solvente foi substituído por 4 mL de isooctano (Mallinckrodt, grau *nanograde*) e o volume reduzido novamente para cerca de 2 mL.

### 2.2.2.2 Cleanup dos extratos

A etapa de *cleanup* tem por finalidade eliminar ou diminuir a concentração de compostos orgânicos indesejáveis, que podem agir como interferentes durante a análise cromatográfica. Foi utilizada uma coluna cromatográfica contendo (a partir da base até o topo) aproximadamente 2 cm de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  calcinado, 5 g de sílica ativada lavada com diclorometano (Mallinckrodt, grau *nanograde*), 3 g de sílica básica e novamente 2 cm de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  calcinado. Os extratos provenientes da etapa de pré-concentração foram adicionados ao topo da coluna e, em seguida, foram eluídos com 60 mL de uma solução 8% (v/v) de diclorometano em hexano. Foi adicionada, ao eluato desta coluna, uma pequena quantidade de cobre ativado para a retirada de enxofre e, então, a solução foi mantida em repouso a 4 °C durante 12 h. Após esse período o extrato foi novamente pré-concentrado em

rotaevaporador para aproximadamente 2 mL, seguido da adição de 4 mL de isooctano e o volume reduzido novamente para cerca de 2 mL. O volume final foi reduzido com fluxo de nitrogênio a 1 mL.

### **2.2.2.3 Síntese da sílica básica**

Foram dissolvidos, em balão de fundo redondo, 112 g de KOH (Vetec) em 500 mL de metanol (Mallinckrodt, grau *nanograde*). Em seguida, a solução foi aquecida até 55 °C e adicionaram-se 200 g de sílica gel (Merck, tamanho de partícula de 0,063 a 0,2 mm). A mistura foi mantida durante 90 minutos em rotaevaporador sem uso de vácuo, apenas utilizando a rotação e o banho favorecendo a homogeneização. A solução resultante foi transferida para uma coluna cromatográfica e o metanol em excesso foi recolhido. Foram realizadas três lavagens da sílica com 70 mL de diclorometano em cada lavagem, que, em seguida, foi seca sob fluxo de nitrogênio durante 16 h.

### **2.2.2.4 Preparo da sílica ativada lavada com diclorometano**

Foi transferida para uma coluna cromatográfica uma massa de sílica gel (Merck, tamanho de partícula de 0,063 a 0,2 mm) equivalente ao volume de 250 mL. Foram eluídos 375 mL diclorometano através desta sílica, que foi seca sob fluxo de nitrogênio. Após a secagem, a sílica foi transferida para uma bandeja forrada com papel alumínio, que foi deixada em capela com fluxo de nitrogênio durante 16 h. Após este período, a sílica foi deixada em estufa a 130 °C durante 24 h para ativação.

### **2.2.2.5 Preparo do cobre ativado**

Foram transferidos 40 g de cobre em pó (Synth) para um béquer, no qual foram adicionados 100 mL de solução de HCl (JT Baker) a 30% (v/v). A solução foi mantida em banho ultrassônico durante 10 minutos, em seguida, a solução ácida foi descartada e o procedimento repetido por mais duas vezes. O cobre ativado foi

lavado com acetona e com hexano por três vezes com cada solvente. O material foi mantido imerso em hexano para preservação e armazenado em congelador.

### 2.2.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A análise cromatográfica foi realizada utilizando-se um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (Shimadzu, modelos GC-17 e QP5050A), utilizando uma coluna capilar DB-5 MS (polímero de fenil arileno de seletividade equivalente à coluna composta por 5% difenil, 95% dimetil siloxano) de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25  $\mu\text{m}$  (J&W Scientific). Na Tabela 2.1 são exibidas as condições cromatográficas utilizadas para determinação de HPA, alcanos e HTP.

**Tabela 2.1:** Parâmetros cromatográficos utilizados para análise de HPA, alcanos e HTP.

Parâmetros	HPA	Alcanos e HTP
Temperaturas (injetor e interface)	280 °C	280 °C
Gradiente de temperatura	80 °C (1 min) até 120 °C a 20 °C min <sup>-1</sup>	80 °C (1 min) até 120 °C a 20 °C min <sup>-1</sup>
	120 °C até 180 °C a 2,8 °C min <sup>-1</sup>	120 °C até 285 °C a 4,0 °C min <sup>-1</sup>
Gás de arraste	180 °C até 285 °C (10,5 min) a 5,0 °C min <sup>-1</sup>	285 °C até 325 °C (8 min) a 5,0 °C min <sup>-1</sup>
	He 5.0 analítico (White Martins)	He 5.0 analítico (White Martins)
Vazão do gás de arraste	0,7 mL min <sup>-1</sup>	0,7 mL min <sup>-1</sup>
Modo de injeção	Splitless	Splitless

A detecção dos HTP foi realizada por varredura de íons totais, enquanto que para os alcanos e HPA, a detecção foi realizada no modo de monitoramento seletivo de íons (SIM, do inglês, *Selective Ion Monitoring*). Neste caso, apenas os compostos que apresentam os íons moleculares pré-determinados em seu

espectro de massa são detectados. A identificação dos compostos utilizando o íon principal e o primeiro íon secundário evita a quantificação de interferentes, tornando a análise mais confiável. A detecção no modo SIM também confere ao método maior sensibilidade. Os índices de retenção e os fragmentos de massa característicos de cada HPA são mostrados na Tabela 2.2. Os alcanos foram detectados utilizando-se os fragmentos com razão massa/carga igual a 43, 57 e 71, que são íons comuns para todos os alcanos avaliados.

**Tabela 2.2:** Índices de retenção e íons selecionados para detecção de cada HPA.

Composto	Índice de retenção linear <sup>1</sup>	Íon principal	Íons secundários
Naftaleno-d8	1160	136,20	137,20; 135,20
Naftaleno	1165	128,15	129,20; 127,15
Acenaftileno	1510	152,15	151,15; 153,15
Acenafteno-d10	1549	164,20	162,20; 160,20
Acenafteno	1558	154,20	153,15; 152,15
Fluoreno	1712	166,15	165,15; 167,15
Fenantreno-d10	2042	188,20	94,15; 80,15
Fenantreno	2051	178,15	179,20; 176,15
Antraceno	2072	178,15	176,15; 179,20
Fluoranteno	2503	202,15	101,15; 203,15
Pireno	2580	202,15	200,15; 203,15
Benzo[a]antraceno	3062	228,15	229,20; 226,15
Criseno-d12	3066	240,25	238,15; 242,15
Criseno	3077	228,15	226,20; 229,20
Benzo[b]fluoranteno	3575	252,25	253,25; 125,10
Benzo[k]fluoranteno	3585	252,20	253,15; 125,15
Benzo[a]pireno	3671	252,20	253,20; 125,20
Perileno-d12	3689	264,25	260,25; 265,20
Indeno[1,2,3-cd]pireno	3986	276,20	138,10; 277,25
Dibenzo[ah]antraceno	3998	278,20	139,15; 279,15
Benzo[ghi]perileno	> 4000	276,20	138,05; 277,25

<sup>1</sup> (IUPAC, 2012).

A quantificação dos HPA e dos *surrogates* (HPA deuterados, utilizados nos ensaios de recuperação) foi realizada utilizando-se uma curva analítica obtida a

partir de 6 pontos, em concentração na faixa de 0,05 a 4,0 mg L<sup>-1</sup>, preparados pela diluição de uma ampola padrão contendo 16 HPA (Supelco, código 47543-U) e outra contendo 6 *surrogates* (Supelco, código 48902). Em cada balão volumétrico utilizado nas diluições, foi adicionado o padrão interno p-terfenil-d14 (Supelco, código 48418) numa concentração equivalente a 0,5 mg L<sup>-1</sup>. A quantificação dos alcanos também foi realizada por padronização interna, utilizando-se uma curva analítica obtida a partir de 5 pontos, em concentrações na faixa de 0,5 a 10,0 mg L<sup>-1</sup>, preparados pela diluição de uma ampola padrão contendo n-alcanos, a partir do octano (C<sub>8</sub>) até tetracontano (C<sub>40</sub>), incluindo os alcanos ramificados pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano, C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>) e fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano, C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>), também conhecidos como isoprenóides (Supelco, código 36442). Em cada balão volumétrico utilizado nas diluições, foi adicionado o padrão interno  $\alpha$ -androstano (Supelco, código 35905) numa concentração equivalente a 5,0 mg L<sup>-1</sup>. Para quantificação dos HTP foi utilizada padronização externa, utilizando-se uma curva analítica obtida a partir de 5 pontos, numa concentração na faixa de 5,0 a 50,0 mg L<sup>-1</sup>, preparados pela diluição da mesma ampola padrão utilizada para alcanos. No caso dos HTP, a quantificação foi realizada pela soma das áreas dos compostos eluídos entre decano (C<sub>10</sub>) e tetracontano (C<sub>40</sub>), já que esta faixa é adequada para quantificação de compostos presentes em óleo diesel e outros derivados de petróleo como óleos combustíveis e lubrificantes (ISO, 2004; TPH CRITERIA WORKING GROUP, 1998).

As condições cromatográficas utilizadas neste trabalho foram adaptadas e validadas por Almeida (2003). Segundo este autor, o limite de quantificação do método utilizado para determinação de HPA foi de 0,05 mg L<sup>-1</sup> no extrato final para os 16 HPA avaliados, enquanto que o limite de quantificação para alcanos foi de 0,5 mg L<sup>-1</sup> no extrato final. Os padrões mais diluídos coincidem com o limite de quantificação do método, já que concentrações mais baixas não apresentaram precisão considerada adequada (acima de 85%).

## 2.2.4 DETERMINAÇÃO DE UMIDADE DAS AMOSTRAS DE SOLO

A determinação da umidade das amostras foi realizada utilizando-se os procedimentos recomendados por EMBRAPA (1997). As amostras de solo foram transferidas para vidros de relógio e a massa determinada em balança analítica. Em seguida, foram colocadas em estufa a 105 °C por 24 h. Após este período as amostras foram mantidas em dessecador durante 15 minutos, a fim de estabilizar a temperatura, e a massa foi determinada novamente. A umidade presente nas amostras foi obtida pela diferença entre a massa do solo antes e após secagem em estufa.

## 2.2.5 TESTES DE RECUPERAÇÃO

Foram realizados testes de recuperação utilizando-se padrões de HPA deuterados para avaliação de efeitos provenientes da matriz em estudo e, assim, verificar possíveis limitações relacionadas à etapa de extração dos contaminantes durante análise. Foram adicionados 50 µL de uma mistura de *surrogates*, contendo 1,4-diclorobenzeno-d4, naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12, com concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> em cerca de 5,00 g de solo isento de contaminação por óleo diesel. A eficiência de recuperação foi avaliada a partir da quantificação de cada composto, após realização de todo procedimento de extração descrito anteriormente.

## 2.2.6 TRATAMENTO DE SOLO UTILIZANDO LAVAGEM OXIDATIVA

O processo denominado “lavagem oxidativa” consistiu na lavagem do solo contaminado com uma solução oxidante composta pela mistura de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e um catalisador modificado para reação de Fenton, chamado Fentox<sup>®</sup>, desenvolvido no Laboratório de Química Ambiental da UNICAMP e patentado (JARDIM & ANDRADE, 2006). A utilização deste reagente para tratamento de água e solo contaminados com benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) foi objeto de

estudo de Andrade (2005) e Soares (2008), respectivamente. Entretanto, sua aplicação em solos contaminados com hidrocarbonetos provenientes de óleos combustíveis ainda não havia sido avaliada. Alguns pontos relacionados a esta aplicação foram estudados neste trabalho.

**Tabela 2.3:** Parâmetros experimentais utilizados nos ensaios.

Parâmetros	Ensaio <sup>1</sup>				
	1	2	3	4	5
Razão sólido-líquido	0,30	0,56	0,95	1,43	2,00
Solo (g)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>2</sup> (g)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Fentox <sup>3</sup> (mL)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Água desionizada (mL)	60	30	15	8	4

<sup>1</sup> A relação mássica entre solo:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fentox de 1000:300:0,650 foi mantida constante nos ensaios.

<sup>2</sup> Massa considerando solução peróxido com teor de 50% (m/v).

<sup>3</sup> Foi utilizada solução de Fentox na concentração de 13 mg L<sup>-1</sup> em todos os ensaios.

O tratamento do solo contaminado com óleo diesel foi realizado utilizando-se uma série de cinco ensaios, a fim de avaliar os efeitos resultantes da variação da razão sólido-líquido e da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre a eficiência do processo de remediação; e as mudanças ocorridas no perfil de distribuição dos hidrocarbonetos remanescentes no solo tratado. A relação mássica entre solo:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fentox<sup>®</sup> foi mantida constante em 1000:300:0,650 nos ensaios, enquanto a razão sólido-líquido foi variada pela adição de diferentes volumes de água ao meio reacional. Assim, do primeiro ao último ensaio (ensaio 1 ao 5) a razão sólido-líquido e, conseqüentemente, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentaram valores crescentes. Cabe ressaltar que a relação mássica entre solo, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fentox<sup>®</sup>, mantida constante nos ensaios, foi definida em testes realizados anteriormente em laboratório, que não foram incluídos na dissertação. Esta relação mássica permitiu melhor desempenho quando utilizado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> associado ao

Fentox<sup>®</sup> para tratamento de solo. Na Tabela 2.3 são exibidas as condições experimentais utilizadas nos ensaios.

Para realização dos experimentos de remediação foram transferidas alíquotas de 20,0 g de solo contaminado (saturado com óleo diesel) para béqueres de 600 mL, em seguida, os reagentes foram adicionados de acordo com as quantidades mostradas na Tabela 2.3, e na seguinte ordem: água destilada, solução de Fentox<sup>®</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Degussa). A mistura foi homogeneizada com uso de bastão de vidro durante dois minutos após adição dos reagentes. Os experimentos foram realizados em temperatura entre 25 e 30 °C e não foi realizado ajuste ou monitoramento do pH. Em cada ensaio, a reação foi mantida até que não fosse mais detectado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional. A presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi monitorada por meio de teste qualitativo utilizando solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de metavanadato de amônio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, Merck) em meio ácido (OLIVEIRA *et al.*, 2001), onde o aparecimento de coloração vermelha indicava a presença do oxidante, permitindo detecção até o limite de 0,03 mmol L<sup>-1</sup>. O solo remanescente foi homogeneizado e submetido aos procedimentos de extração e análise cromatográfica descritos anteriormente e, paralelamente, uma fração do solo proveniente de cada ensaio foi utilizada para determinação de umidade.

## **2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **2.3.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO**

A análise granulométrica mostrou que o solo utilizado nos experimentos é composto por mais de 50% de argila, sendo classificado quanto à textura como solo argiloso. A determinação de matéria orgânica (MO) forneceu o valor de 15 g dm<sup>-3</sup> para este parâmetro. Considerando que em média solos argilosos possuem densidade na faixa de 1,00 a 1,25 g cm<sup>-3</sup>, este solo apresentou teor de MO estimado entre 1,2 e 1,5% (m/m), que é uma faixa considerada baixa de acordo

com valores encontrados na literatura (BRADY, 1989; KIEHL, 1979). Na Tabela 2.4 são mostradas algumas características do solo utilizado nos experimentos.

**Tabela 2.4:** Características do solo utilizado nos experimentos.

pH	MO <sup>1</sup> (g dm <sup>-3</sup> )	Argila	Silte	Areia	Classe textural <sup>2</sup>
		(< 0,002 mm)	(0,002-0,053 mm)	(0,053-2,00 mm)	
		%			
5,0	15,0	54,7	12,2	33,1	Argiloso

<sup>1</sup> Matéria orgânica.

<sup>2</sup> Classificado de acordo com EMBRAPA (2006).

O alto teor de argila presente neste solo é uma característica que pode conferir alguma vantagem em comparação a solos contendo maior fração de areia ou silte, pois solos argilosos podem funcionar como uma barreira horizontal impermeável, dificultando a contaminação das águas subterrâneas em caso de liberação de contaminantes em sua superfície. Entretanto, esta característica pode resultar em desvantagens quando o solo é submetido a processos de remediação, pois a grande área superficial dos solos argilosos favorece a adsorção dos contaminantes, deixando-os menos susceptíveis ao ataque dos radicais hidroxila. Os poluentes adsorvidos não são atacados facilmente por estes radicais devido a limitações de transferência de massa. Além disso, a baixa permeabilidade e alta coesão entre as partículas presentes em solo argiloso dificultam a dispersão das espécies oxidantes (Watts *et al.*, 1994).

### 2.3.1.1 Distribuição dos hidrocarbonetos após contaminação do solo

Após saturação do solo com óleo diesel foram realizadas análises a fim de identificar e quantificar os contaminantes antes da aplicação do tratamento oxidativo. A concentração e distribuição relativa dos alcanos e HPA são mostradas nas Tabelas 2.5 e 2.6 respectivamente. Verificou-se que os alcanos presentes na faixa do undecano até o heptadecano foram predominantes, correspondendo juntos a 61,7% do total de alcanos presentes no solo contaminado. Foram

identificados e quantificados os alcanos compreendidos no intervalo definido pelo decano (C<sub>10</sub>) até o triacontano (C<sub>30</sub>), já que não foram detectados nas amostras outros alcanos de maior massa molecular.

**Tabela 2.5:** Concentração e distribuição relativa dos alcanos presentes no solo contaminado.

<b>Composto</b>	<b>Concentração (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Distribuição relativa (%)</b>
Decano	612,9	2,8
Undecano	1728,9	7,9
Dodecano	2234,8	10,2
Tridecano	2378,1	10,8
Tetradecano	2341,5	10,7
Pentadecano	1946,8	8,9
Hexadecano	1568,6	7,2
Heptadecano	1321,5	6,0
Pristano	422,9	1,9
Octadecano	970,2	4,4
Fitano	339,6	1,5
Nonadecano	896,5	4,1
Eicosano	851,1	3,9
Heneicosano	1004,9	4,6
Docosano	685,8	3,1
Tricosano	644,8	2,9
Tetracosano	522,9	2,4
Pentacosano	397,6	1,8
Hexacosano	351,9	1,6
Heptacosano	275,9	1,3

**Tabela 2.5:** Continuação.

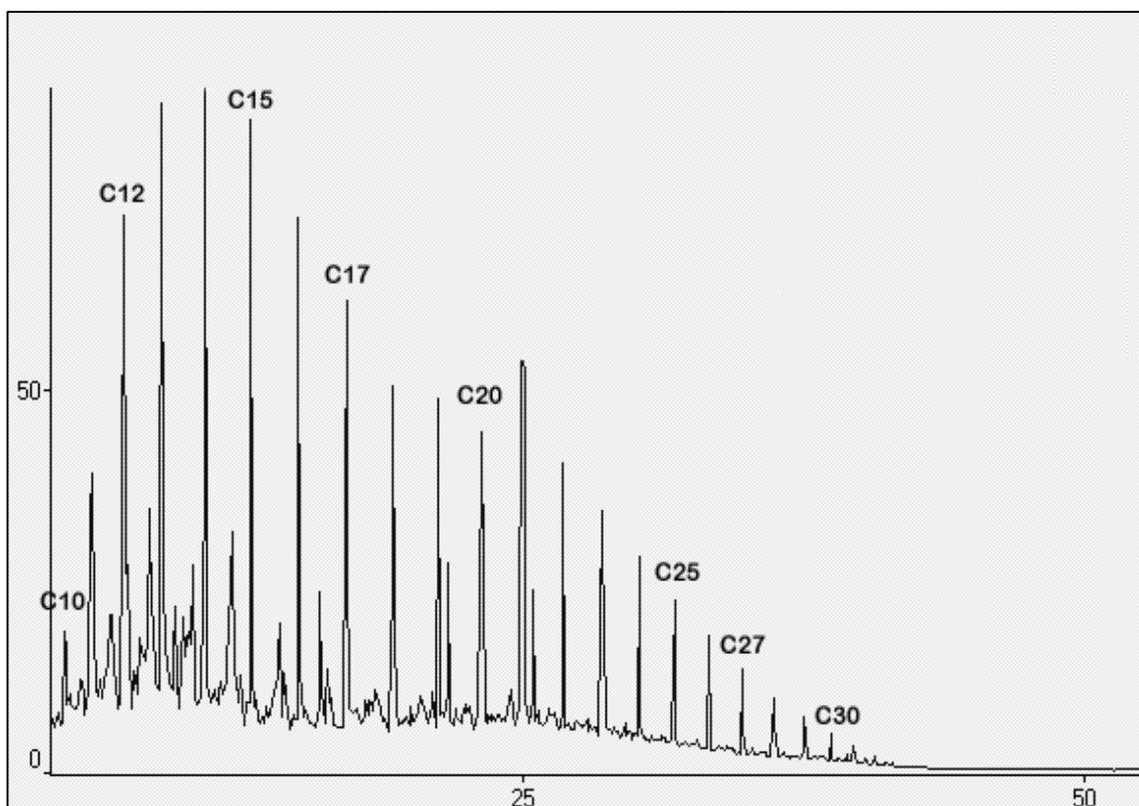
<b>Composto</b>	<b>Concentração (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Distribuição relativa (%)</b>
Octacosano	193,3	0,9
Nonacosano	144,0	0,7
Triacotano	99,9	0,5
<b>Total</b>	<b>21934,4</b>	<b>100,0</b>

**Tabela 2.6:** Concentração e distribuição relativa dos HPA presentes no solo contaminado

<b>Composto</b>	<b>Concentração (mg kg)</b>	<b>Distribuição relativa (%)</b>
Naftaleno	46,7	55,9
Acenaftileno	3,8	4,5
Acenafteno	4,6	5,5
Fluoreno	7,5	8,9
Fenantreno	5,2	6,2
Antraceno	2,0	2,4
Fluoranteno	2,9	3,5
Pireno	5,4	6,4
Benzo[a]antraceno	2,2	2,6
Criseno	2,3	2,8
<b>Total de HPA</b>	<b>82,5</b>	<b>100,0</b>

A concentração dos HTP foi obtida a partir da soma das áreas dos compostos eluídos dentro do intervalo compreendido entre os tempos de retenção do decano (C<sub>10</sub>) e tetracontano (C<sub>40</sub>), sendo obtida concentração de 24127 mg kg<sup>-1</sup>

(solo seco). O cromatograma obtido na análise para determinação de HTP é mostrado na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Cromatograma obtido após análise do solo contaminado com óleo diesel, mostrando a distribuição dos HTP.

Para efeito de comparação das concentrações de HPA e HTP determinadas no solo em estudo, são mostradas na Tabela 2.7 as concentrações destes compostos em solos utilizados em diversos trabalhos encontrados na literatura. Pode-se verificar que a concentração destes contaminantes no solo em estudo encontra-se dentro da faixa reportada por diversos autores. Segundo Yu *et al.* (2007), a faixa típica para a concentração de HTP encontrados em solo contaminado com óleo diesel está entre 5000 e 15000 mg kg<sup>-1</sup> (solo seco).

**Tabela 2.7:** Concentrações de HPA e HTP encontradas em solos utilizados em diferentes trabalhos.

Referência	Origem da contaminação/classe de contaminantes	HPA (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	HTP (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>
CONTE <i>et al.</i> , 2005	Área industrial/ explosivos, fenol, diversos intermediários químicos	986-4563 (soma de 16 compostos)	NA <sup>2</sup>
DO <i>et al.</i> , 2009	Solo contaminado com óleo diesel em laboratório	NA	4530
FRANZETTI <i>et al.</i> , 2008	Área contaminada por óleo diesel	NA	1700
GRASSO <i>et al.</i> , 2001	Refinaria/Petróleo e derivados	44,5 (soma de 16 compostos)	NA
HYUN <i>et al.</i> , 2008	Local de armazenamento de óleo diesel	NA	4620
ITURBE <i>et al.</i> , 2004	Refinaria/Petróleo e derivados	177 (soma de 12 compostos)	1286-119668
ITURBE <i>et al.</i> , 2005	Refinaria/Petróleo e derivados	171 (soma de 12 compostos)	47-21093
LEE <i>et al.</i> , 2005	Área contaminada por óleo diesel	NA	26-1657
NDJOU'OU <i>et al.</i> , 2005	Área contaminada por resíduos de coque de petróleo	NA	10604
UJOWUNDU <i>et al.</i> , 2011	Área contaminada por óleo diesel	844 (soma de 16 compostos)	46727
SAARI <i>et al.</i> , 2007	Laboratório/óleo diesel e óleo lubrificante	NA	2500-10000
TRUAX <i>et al.</i> , 1995	Laboratório/óleo diesel	NA	1335-6675
TAI & KAO, 2009	Laboratório/óleo diesel e óleo combustível pesado	NA	10000
WATTS & DILLY, 1996	Laboratório/óleo diesel	NA	1000
YU <i>et al.</i> , 2007	Laboratório/óleo diesel	NA	10314
Este trabalho	Laboratório/óleo diesel	82,5 (soma de 10 compostos)	24127

<sup>1</sup> Resultados em base seca.

<sup>2</sup> Não avaliado no estudo.

### 2.3.2 TESTES DE RECUPERAÇÃO

A realização de testes de recuperação utilizando *surrogates* é uma forma adequada de representar a eficiência analítica do método considerando o efeito da matriz. Em muitos casos, podem representar uma alternativa mais adequada que o uso de amostras certificadas, já que estas podem apresentar matrizes com características distintas das amostras em estudo.

A partir da observação dos dados mostrados na Tabela 2.8, pode-se verificar que aproximadamente metade da quantidade inicial do composto naftaleno-d8 foi recuperada. Neste caso, além de perdas relacionadas à maior volatilidade deste composto quando comparado aos outros HPA, é provável que o efeito de difusão e aprisionamento deste composto nos poros do solo tenha dificultado sua extração. Segundo Jonsson *et al.* (2007), os HPA de menor massa molecular podem sofrer difusão através dos poros e cavidades do solo mais rapidamente que HPA de maior massa molecular. Assim, quando o tempo de contato entre solo e contaminantes é curto, como é o caso do solo utilizado no teste de recuperação, este fenômeno torna-se mais importante para compostos de baixa massa molecular. Além disso, o sequestro de contaminantes por difusão através dos poros da matriz é favorecido em solos contendo baixo teor de matéria orgânica, conforme verificado por Bogan e Trbovic (2003).

**Tabela 2.8:** Recuperação média dos *surrogates* no solo em estudo (n=3)<sup>1</sup>.

Compostos	Recuperação (%)
Naftaleno-d8	54 ± 12
Acenafteno-d10	72 ± 13
Fenantreno-d10	80 ± 11
Criseno-d12	84 ± 16
Perileno-d12	73 ± 15

<sup>1</sup> O composto 1,4-diclorobenzeno não foi incluído, pois não representa o grupo dos HPA estudados.

Os compostos Acenafteno-d10, Fenantreno-d10, Criseno-d12, e Perileno-d12, apresentaram valores médios em torno 77% de recuperação. Neste caso, as

perdas devido à volatilidade são menos expressivas, enquanto a interação com a fração orgânica do solo apresenta-se como um efeito mais relevante, haja vista os maiores coeficientes de partição octanol-água e hidrofobicidade destes compostos.

Os valores obtidos nos ensaios de recuperação são considerados aceitáveis para a finalidade deste estudo. É importante ressaltar que, neste caso, a garantia de resultados reprodutíveis é mais importante que a obtenção de alta porcentagem de recuperação para cada analito. A título de comparação, conforme mostrado na Tabela 2.9, pode-se verificar que os valores de recuperação obtidos no presente trabalho situam-se próximos dos resultados reportados por outros autores, que utilizaram métodos analíticos similares para extração, *cleanup* e análise cromatográfica.

**Tabela 2.9:** Recuperação média dos *surrogates* obtidas em outros estudos utilizando métodos analíticos similares<sup>1</sup>.

Compostos	Referências / Recuperação (%)			
	Almeida (2003) <sup>2,3</sup>	Locatelli (2005) <sup>2,3</sup>	Guo <i>et al.</i> (2006) <sup>4</sup>	Ran <i>et al.</i> (2007) <sup>5</sup>
Naftaleno-d8	40	-	52	37
Acenafteno-d10	50	47	63	69
Fenantreno-d10	65	71	95	101
Criseno-d12	-	-	65	92
Perileno-d12	80	76	60	71

<sup>1</sup> Métodos que incluem extração Soxhlet, *cleanup* em coluna recheada com sílica gel, concentração dos extratos e análise por CG-EM.

<sup>2</sup> Estes autores utilizaram as mesmas condições cromatográficas e procedimentos para preparo de amostras utilizados no presente trabalho.

<sup>3</sup> Matriz: sedimento de rio.

<sup>4</sup> Matriz: sedimento marinho.

<sup>5</sup> Matriz: solo.

A recuperação dos alcanos não foi verificada neste trabalho, mas é importante considerar o trabalho de Almeida (2003), que mostrou que as perdas utilizando este método de análise não foram significativas e ocorreram devido à volatilização, sendo obtidas recuperações de 70% para o pentadecano (C<sub>15</sub>),

atingindo 100% para o triacontano (C<sub>30</sub>). Outro fato relevante seria a possibilidade de perdas relativas à degradação dos alcanos durante a etapa de *cleanup*. Este ponto também foi verificado por Almeida (2003), que não constatou degradação durante o preparo das amostras.

### **2.3.3 TRATAMENTO DE SOLO UTILIZANDO LAVAGEM OXIDATIVA**

Os resultados obtidos nos testes de remediação realizados em bancada permitem verificar que, utilizando valores baixos para a razão sólido-líquido, foi possível obter remoção eficiente dos contaminantes avaliados em solo de textura argilosa e baixo teor de MO. Conforme discutido anteriormente, características como a grande área superficial, que favorece a adsorção dos contaminantes; e a baixa permeabilidade dos solos argilosos, que pode prejudicar a dispersão das espécies oxidantes, são fatores que dificultam o tratamento desta classe de solo. A importância da textura do solo na adsorção e sequestro de contaminantes foi demonstrada no trabalho desenvolvido por Hwang e Cutright (2003), onde os autores verificaram que os argilominerais apresentavam capacidade de adsorção de HPA equivalente à fração orgânica do solo. Neste sentido, diversos trabalhos reportam que a fração inorgânica do solo, composta principalmente por minerais, óxidos e metais, tem influência significativa nos processos de sorção dos compostos orgânicos (CHUNG & ALEXANDER, 1999; CHUNG & ALEXANDER, 1998; NAM & ALEXANDER, 1998; WHITE *et al.*, 1997; HATZINGER & ALEXANDER, 1995).

Os melhores resultados obtidos no experimento ocorreram no ensaio 1, que resultou em remoção de 90,2% para alcanos, 69,3% para HPA, e 85,8% para HTP. A concentração destes compostos presentes no solo contaminado e os resultados obtidos após aplicação dos diferentes tratamentos são mostrados na Tabela 2.10. Estes resultados podem ser considerados satisfatórios quando comparados a outros trabalhos que utilizaram reagente de Fenton ou Fenton modificado para tratamento de solo contaminado com óleo diesel. No trabalho

desenvolvido por Villa *et al.* (2010) foi utilizado o processo Fenton para remediação *ex-situ* de solo contaminado com óleo diesel, que resultou na degradação de 80% dos HTP em solo franco, enquanto que somente 20% destes compostos foram removidos quando solo franco argiloso foi tratado sob as mesmas condições experimentais.

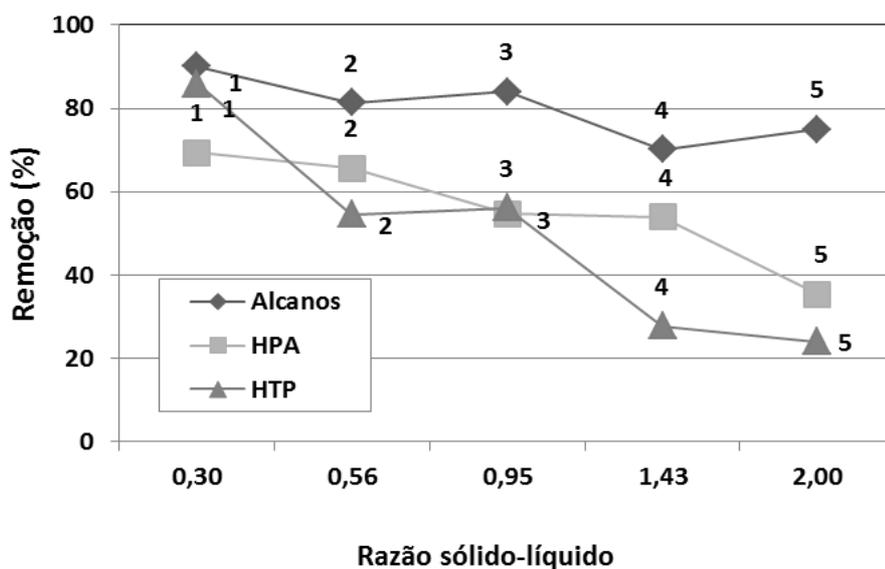
**Tabela 2.10:** Concentração dos alcanos, HPA e HTP presentes no solo contaminado e após cada ensaio de remediação.

Ensaio	Alcanos		HPA		HTP	
	mg kg <sup>-1</sup>	Remoção (%)	mg kg <sup>-1</sup>	Remoção (%)	mg kg <sup>-1</sup>	Remoção (%)
<b>ST</b>	21934,4	-	83,5	-	24127,2	-
<b>1</b>	2160,2	90,2	25,6	69,3	3415,2	85,8
<b>2</b>	4083,9	81,4	28,7	65,7	10961,0	54,6
<b>3</b>	3497,2	84,1	37,9	54,7	10600,0	56,1
<b>4</b>	6562,7	70,1	38,5	53,9	17419,2	27,8
<b>5</b>	5491,9	75,0	53,9	35,5	18328,6	24,0

O teor de matéria orgânica presente no solo também é um parâmetro relevante no que diz respeito à eficiência na remoção de poluentes orgânicos. Em geral, alto teor de carbono orgânico total (COT) pode reduzir a eficiência do processo de degradação dos contaminantes, já que a matéria orgânica de origem natural irá consumir parte do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e <sup>•</sup>OH durante o tratamento. A quantidade de oxidantes consumida é comumente chamada de demanda endógena de oxidante. Bogan e Trbovic (2003) estudaram a degradação de 12 HPA em solos com diferentes teores de COT e texturas utilizando reagente de Fenton. Estes autores verificaram que em solos com COT > 5% a susceptibilidade dos HPA frente a o tratamento ocorreu em função deste parâmetro, enquanto que em solos com COT < 5% a degradação foi fortemente influenciada pela porosidade do solo.

Os resultados obtidos permitem verificar que os contaminantes avaliados apresentam comportamento similar frente aos tratamentos aplicados, onde a

remoção dos compostos foi desfavorecida pelo aumento da razão sólido-líquido. A eficiência de remoção foi reduzida em 15,2% para alcanos, 33,8% para HPA e 61,8% para HTP, quando o valor da razão sólido-líquido foi aumentado de 0,30 para 2,00. Na Figura 2.2 pode-se verificar que os melhores resultados foram obtidos no ensaio 1, onde foi utilizada razão sólido-líquido com valor de 0,30. O aumento na proporção entre fase líquida e fase sólida resulta em maior transferência de massa dos contaminantes para a solução, aumentando a eficiência do processo de remediação. Segundo Silva *et al.* (2005) este resultado deve-se principalmente a dois fatores: maior contato entre as duas fases, já que a dispersão dos sólidos na fase líquida é favorecida; e ao aumento no gradiente de concentração dos contaminantes, favorecendo a difusão destes para a fase líquida.



**Figura 2.2:** Eficiência de remoção dos contaminantes em função da razão sólido-líquido utilizada nos ensaios.

Watts e Dilly (1996) utilizaram o reagente de Fenton com diferentes catalisadores a base de ferro para tratamento de solo contaminado com óleo diesel e verificaram que a degradação dos contaminantes foi maximizada quando utilizaram uma proporção intermediária entre a fração sólida e líquida. Os autores

concluíram que utilizando volume de líquido menor que 3,5 mL (para 5,0 g de solo), a oxidação dos contaminantes foi limitada devido ao contato menos eficiente entre as duas fases; enquanto que volumes maiores que 3,5 mL (para 5,0 g de solo), resultaram em redução na eficiência do processo, pois parte dos radicais hidroxila não foram gerados com proximidade adequada para permitir o contato efetivo com os contaminantes adsorvidos no solo.

Os experimentos foram realizados de forma que, do ensaio 1 ao 5, foram utilizadas quantidades cada vez menores de água, resultando em aumento da razão sólido-líquido e, conseqüentemente, aumento na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente no meio reacional, conforme mostrado na Tabela 2.11. Este aumento na concentração do oxidante poderia favorecer a remoção dos contaminantes, mas esta tendência não foi observada nos ensaios. Alguns estudos têm demonstrado que reações de Fenton modificadas utilizando altas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podem favorecer a dessorção e simultaneamente mineralizar os contaminantes adsorvidos no solo (FLOTRON *et al.*, 2005; WATTS *et al.*, 2002; WATTS *et al.*, 1999; GATES & SIEGRIST, 1995). Nestas condições, além do radical hidroxila outras espécies são geradas, tais como o radical peridroxila (HO<sub>2</sub>·), o íon radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), e o íon hidroperóxido (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>), que são redutores e nucleófilos. Estas espécies químicas podem ser responsáveis pela rápida degradação de contaminantes adsorvidos em relação à suas taxas naturais de dessorção e dissolução (QUAN *et al.*, 2003; WALLING, 1975). Segundo Watts *et al.* (2002), a reação de Fenton utilizando concentrações maiores que 300 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resultou em rápida degradação dos compostos hexacloroetano e hexaclorociclopentadieno que encontravam-se fortemente adsorvidos no solo. Entretanto, os resultados obtidos no presente trabalho sugerem que a razão sólido-líquido foi o fator que apresentou maior influência sobre a eficiência do processo. Os resultados obtidos nos experimentos mostraram que o aumento do volume de água no meio reacional, com conseqüente diluição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, resultou em maior remoção dos contaminantes.

Embora alguns trabalhos demonstrem o aumento na eficiência de remoção de diversos contaminantes adsorvidos no solo quando altas doses de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são

utilizadas, existem fatores que podem afetar o andamento das reações e prejudicar o processo. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que, além do tratamento ser mais eficiente utilizando valores baixos para a razão sólido-líquido, o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional não favoreceu a remoção dos contaminantes. Este comportamento pode estar associado a diversos fatores, que foram favorecidos pelo uso do oxidante em altas concentrações, tais como: aumento da viscosidade da solução, aumento da taxa de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função do aumento da temperatura, auto-decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sequestro de radicais hidroxila.

**Tabela 2.11:** Remoção dos contaminantes, valores utilizados para razão sólido-líquido e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos ensaios.

Ensaio	Razão Sólido-líquido	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (% m/v)	Alcanos	HPA	HTP
			Remoção (%)		
1	0,30	4,5	90,2	69,3	85,8
2	0,56	8,3	81,4	65,7	54,6
3	0,95	14,3	84,1	54,7	56,1
4	1,43	21,4	70,1	53,9	27,8
5	2,00	30,0	75,0	35,5	24,0

O aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional resulta em aumento na viscosidade da solução, que pode afetar a difusão das espécies químicas reagentes e, conseqüentemente, dificultar o contato entre radicais hidroxila e contaminantes. Entretanto, na faixa de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada nos experimentos, entre 4,5 e 30% (m/v), a viscosidade aumenta em pequena extensão e, possivelmente não representa um efeito significativo em relação à eficiência do processo de tratamento do solo. Uma solução aquosa contendo 4,5% (m/v) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresenta viscosidade de 1,01 cP, enquanto que uma solução com teor de 30% (m/v) deste oxidante apresenta viscosidade de 1,08 cP (JONES & CLARK, 1999).

O uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em concentração alta pode resultar em aumento na taxa de decomposição do oxidante. Nestas condições, a elevação da temperatura do meio reacional contribui para a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>, podendo resultar em alto consumo do oxidante nos primeiros minutos de reação. Villa *et al.* (2010) verificou que após a adição única de grande quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao meio reacional (0,36 g g<sup>-1</sup> solo), ocorreu um aumento na temperatura de 28 para 72 °C em apenas 17 minutos, contribuindo para o consumo do oxidante à níveis não detectáveis após 20 minutos de reação. Segundo Jones e Clark (1999), a taxa de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumenta aproximadamente 2,3 vezes para cada 10 °C de incremento na temperatura. Além disso, acima de 60 °C a taxa de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode se tornar ainda mais acentuada, principalmente em soluções mais concentradas, pois a reação de decomposição torna-se auto-acelerada devido à natureza exotérmica do processo (USPEROXIDE, 2011; JONES & CLARK, 1999; AYLING e CASTRANTAS, 1981). Em soluções diluídas o calor é facilmente absorvido pela água presente na solução, mas em soluções concentradas o calor não é dissipado de forma satisfatória resultando em aumento na temperatura do sistema e acelerando a taxa de decomposição (MATTOS *et al.*, 2003).

A alta concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional também favorece sua auto-decomposição e o sequestro de radicais hidroxila, reduzindo a eficiência do processo de remediação, conforme mostrado nas Equações 2.1 e 2.2 (PARRA, 2000).



O fato da decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ter atuado como um fator limitante para a remoção dos contaminantes, quando utilizado em altas concentrações, pode ser reforçado quando se compara o tempo em que este oxidante permaneceu em níveis detectáveis nos diferentes ensaios. No ensaio 5, com 30,0% (m/v) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional e valor para a razão sólido-líquido igual a 2,00, o oxidante foi

consumido até níveis não detectáveis após 8 h de reação; enquanto que para o ensaio 1, onde a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de 4,5% (m/v) e razão sólido-líquido de 0,30, o oxidante não foi mais detectado somente após 168 h (uma semana).

### 2.3.3.1 Alcanos individuais

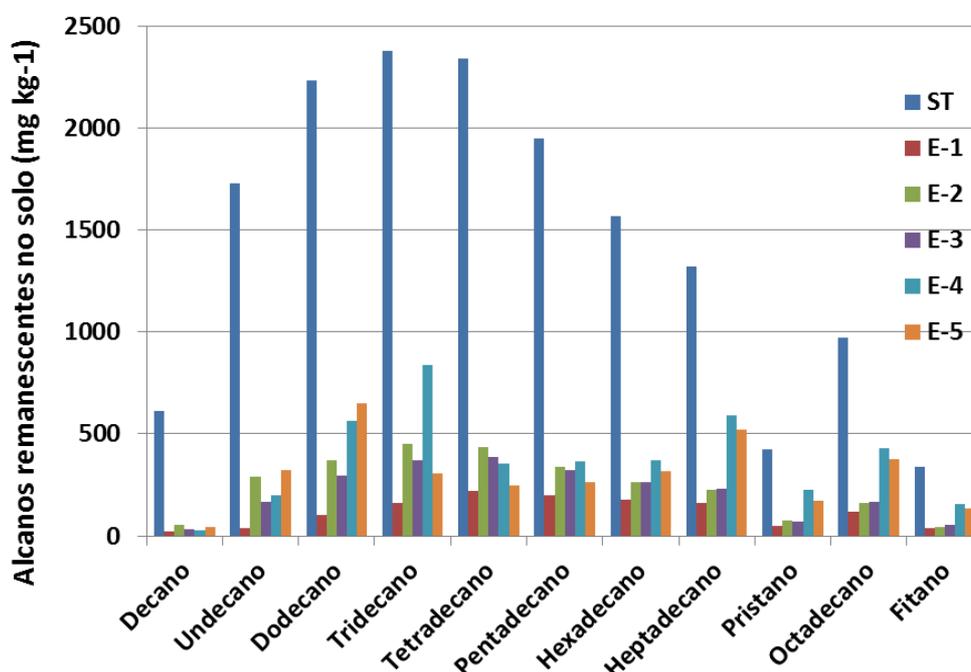
Os alcanos foram removidos em grande extensão em todos os ensaios realizados, conforme pode ser verificado na Tabela 2.12. A distribuição dos alcanos, a partir do decano até o triacontano, no solo contaminado e após aplicação do tratamento oxidativo é mostrada nas Figuras 2.3 e 2.4.

**Tabela 2.12:** Remoção obtida para cada alcano nos diferentes ensaios.

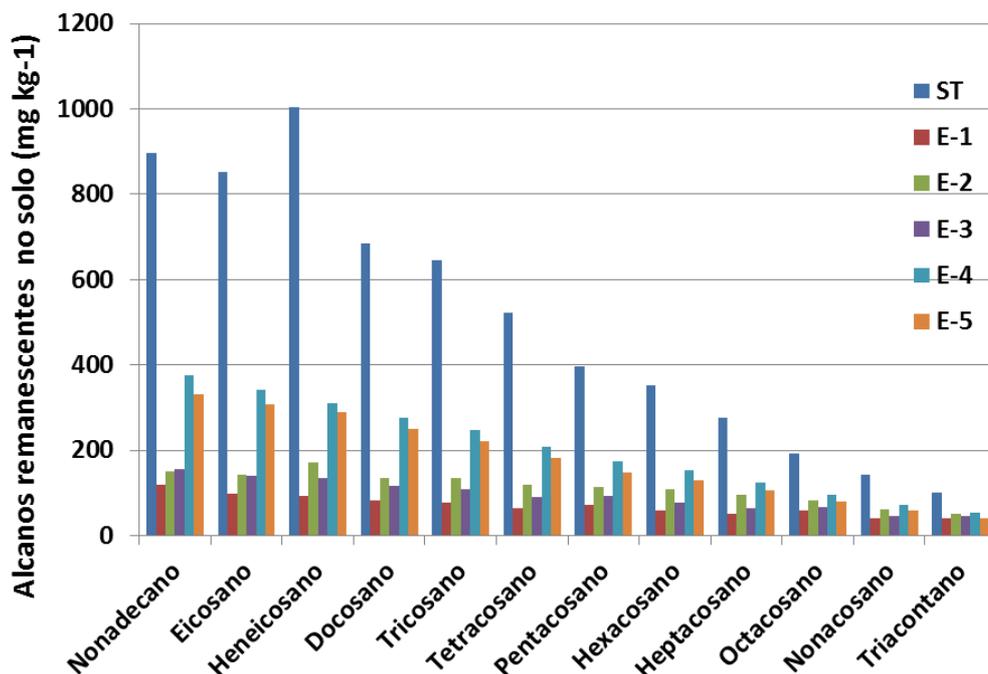
Composto	Remoção (%)				
	Ensaio				
	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5
Decano	96,1	91,2	94,8	95,2	92,9
Undecano	97,7	83,3	90,4	88,4	81,3
Dodecano	95,3	83,4	86,9	74,7	70,9
Tridecano	93,2	80,9	84,3	64,8	87,2
Tetradecano	90,6	81,4	83,5	84,7	89,3
Pentadecano	89,7	82,5	83,4	81,3	86,6
Hexadecano	88,5	83,3	83,3	76,3	79,6
Heptadecano	87,6	82,8	82,3	55,2	60,7
Pristano	88,5	82,5	82,8	45,9	59,6
Octadecano	87,7	83,3	82,7	55,8	61,4
Fitano	89,3	86,4	84,6	54,5	61,0
Nonadecano	86,8	83,1	82,6	58,1	63,1
Eicosano	88,5	83,1	83,5	59,7	63,8
Heneicosano	90,6	83,0	86,6	69,2	71,3
Docosano	87,9	80,5	82,8	59,9	63,6

**Tabela 2.12:** Continuação.

Composto	Remoção (%)				
	Ensaio				
	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5
Tricosano	87,9	79,0	83,3	61,5	65,8
Tetracosano	87,8	77,1	82,9	60,3	65,1
Pentacosano	81,7	71,3	76,9	56,0	62,6
Hexacosano	83,2	69,2	78,3	56,7	62,9
Heptacosano	81,2	65,4	76,7	55,0	61,9
Octacosano	69,1	57,3	65,0	49,9	59,0
Nonacosano	72,0	57,2	68,6	50,8	59,8
Triacotano	58,6	48,3	55,4	45,3	58,1
<b>Total</b>	<b>90,2</b>	<b>81,4</b>	<b>84,1</b>	<b>70,1</b>	<b>75,0</b>



**Figura 2.3:** Distribuição dos n-alcenos ( $C_{10}$  até  $C_{18}$ , incluindo pristano e fitano) no solo contaminado e após realização dos diferentes tratamentos (ST = solo sem tratamento, E-1 = ensaio 1, E-2 = ensaio 2, E-3 = ensaio 3, E-4 = ensaio 4, E-5 = ensaio 5).

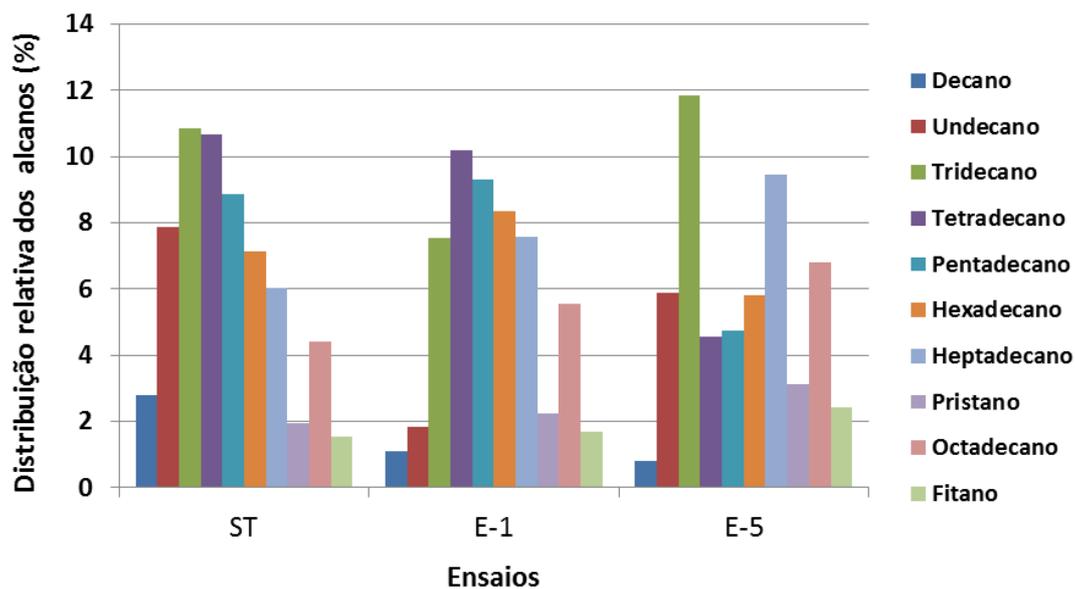


**Figura 2.4:** Distribuição dos alcanos ( $C_{19}$  até  $C_{30}$ ) no solo contaminado e após realização dos diferentes tratamentos (ST = solo sem tratamento, E-1 = ensaio 1, E-2 = ensaio 2, E-3 = ensaio 3, E-4 = ensaio 4, E-5 = ensaio 5).

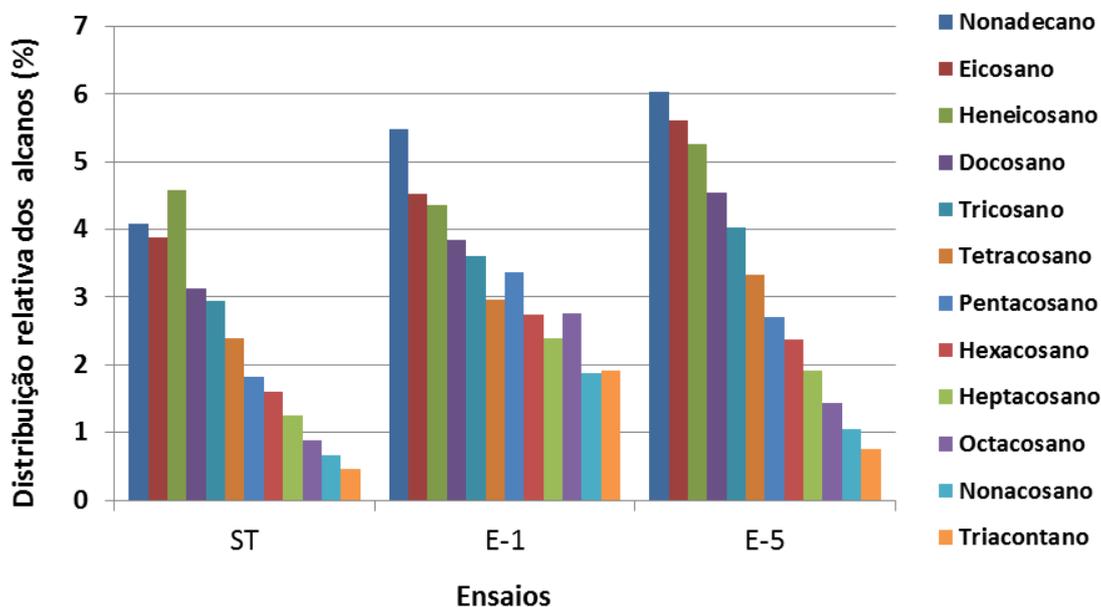
A partir dos resultados obtidos nos ensaios verificou-se que a distribuição relativa dos alcanos remanescentes no solo, após aplicação dos tratamentos, não sofreu grande modificação em relação à distribuição destes compostos inicialmente presentes no solo contaminado. Assim, pode-se verificar que alcanos de cadeia carbônica mais longa foram removidos com eficiência comparável aos alcanos de cadeias de carbônica menores, demonstrando que alcanos de maior massa molecular não foram menos susceptíveis ao processo de remediação, como verificado em alguns trabalhos na literatura. Nas Figuras 2.5 e 2.6 pode-se verificar este comportamento, onde não se observa aumento significativo na porcentagem de alcanos de maior massa molecular na distribuição relativa destes compostos no solo após aplicação dos tratamentos. Em contrapartida, no trabalho desenvolvido por Villa *et al.* (2010) a fração de óleo diesel remanescente no solo, após o tratamento com reagente de Fenton, apresentou principalmente

hidrocarbonetos contendo mais de 17 átomos de carbono, mostrando que os hidrocarbonetos de maior massa molar foram menos susceptíveis ao tratamento. Os autores justificam que a baixa degradação dos compostos de maior massa molecular ocorreu em função da hidrofobicidade apresentada por estes compostos. Os hidrocarbonetos mais hidrofóbicos tendem a permanecer adsorvidos no solo e, desta forma, são menos susceptíveis aos processos de degradação.

Segundo Watts *et al.* (2002) e Sedlak e Andren (1994), um problema comum durante o tratamento de solos é a presença de compostos hidrofóbicos fortemente adsorvidos, pois processos baseados no reagente de Fenton utilizando baixa concentração de  $H_2O_2$  são capazes de oxidar apenas os compostos que se encontram em fase aquosa. Entretanto, conforme já discutido no item 2.3.3, reações de Fenton utilizando altas concentrações de  $H_2O_2$  podem favorecer a dessorção e simultaneamente mineralizar os contaminantes adsorvidos no solo, sem necessidade de transferência para fase aquosa (FLOTTRON *et al.*, 2005; WATTS *et al.*, 2002; WATTS *et al.*, 1999; GATES & SIEGRIST, 1995). Além disso, a degradação de compostos orgânicos hidrofóbicos também está associada à degradação da matéria orgânica de origem natural do solo. No trabalho desenvolvido por Jonsson *et al.* (2007), após tratamento do solo com reagente de Fenton, a extensão da degradação obtida para HPA de alta massa molecular mostrou forte correlação positiva com a quantidade de matéria orgânica degradada, indicando que estes compostos são liberados e degradados após a oxidação da matéria orgânica do solo. Assim, a alta susceptibilidade apresentada pelos compostos de baixa e alta massa molecular frente ao tratamento aplicado, conforme verificado no presente trabalho, indica que o processo de lavagem oxidativa proporcionou a degradação direta de compostos fortemente adsorvidos no solo e/ou a oxidação da matéria orgânica de origem natural, resultando em dessorção e posterior degradação dos contaminantes de maior massa molecular. Embora não tenha sido avaliado o teor de matéria orgânica do solo antes e depois do tratamento, é provável que o processo de remediação utilizado tenha resultado em significativa degradação da matéria orgânica de origem natural.



**Figura 2.5:** Distribuição relativa de alcanos remanescentes no solo contaminado e após aplicação dos tratamentos (ST = solo sem tratamento, E-1 = ensaio 1, E-5 = ensaio 5).

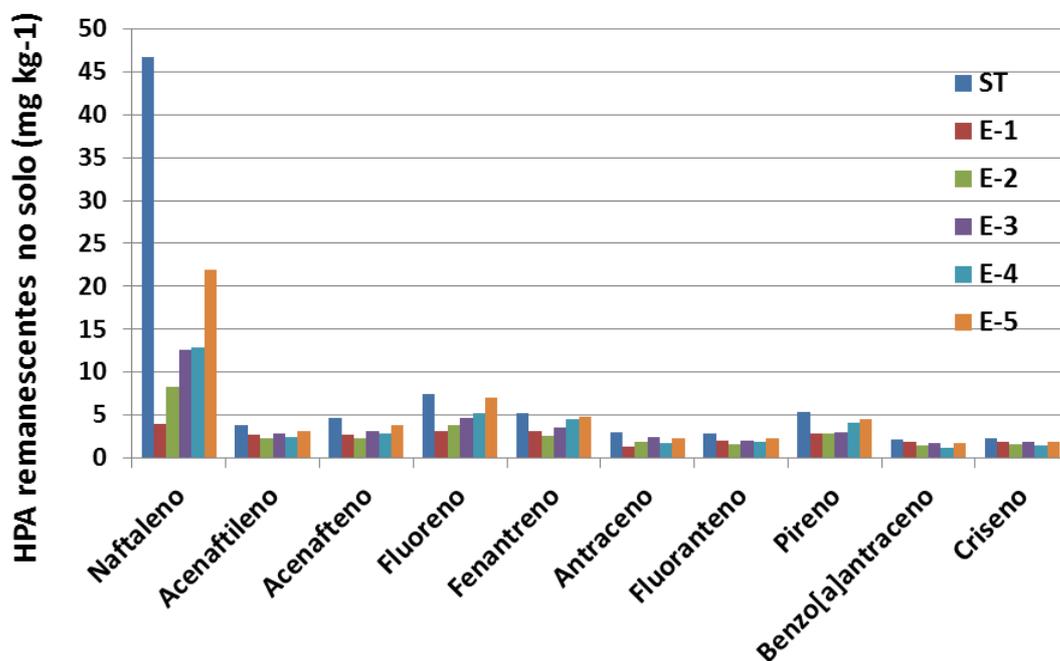


**Figura 2.6:** Distribuição relativa dos alcanos remanescentes no solo contaminado e após aplicação dos tratamentos (ST = solo sem tratamento, E-1 = ensaio 1, E-5 = ensaio 5).

### 2.3.3.2 HPA individuais

No solo contaminado, o naftaleno foi o composto majoritário, apresentando concentração de  $46,69 \text{ mg kg}^{-1}$  (solo seco) e correspondendo a 55,9% do total dos HPA, conforme pode ser verificado na Figura 2.7. A partir dos resultados pode-se verificar que a eficiência de remoção para a soma dos HPA foi fortemente influenciada pela eficiência de remoção individual obtida para o naftaleno. A porcentagem de remoção média para o restante dos HPA atingiu valores menores, sendo os melhores resultados obtidos para o fluoreno no ensaio 1, atingindo 57,9% de remoção. A eficiência de remoção obtida para diferentes HPA pode ser visualizada na Tabela 2.13. Um dos motivos para a baixa eficiência na remoção dos HPA, exceto para o naftaleno, seria a baixa concentração inicial destes compostos no solo contaminado. A concentração de um composto geralmente afeta seu comportamento no solo. Segundo Chung *et al.* (1999), frequentemente ocorre um declínio na porcentagem de adsorção ou sequestro de um composto à medida que sua concentração aumenta. Este comportamento está relacionado com a saturação dos sítios de sorção do solo, que pode ser verificado pela existência de isotermas de adsorção não lineares para o composto em questão. Assim, uma fração destes compostos encontra-se mais susceptível aos processos de remediação.

É importante ressaltar que a volatilização do naftaleno durante o processo de remediação pode ter contribuído para a remoção deste composto do solo. Em solos contaminados a volatilização do naftaleno é um processo que ocorre de forma significativa, principalmente, devido ao valor de sua constante de Henry de  $4,6 \times 10^4 \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ , característica de compostos de volatilidade moderada; e aos valores de seu coeficiente de adsorção ( $K_{oc}$ ) entre 200 e 1470 dependendo do tipo de solo, que também são valores considerados moderados (EPA, 2008; ATSDR, 1995).



**Figura 2.7:** Distribuição dos HPA remanescentes no solo contaminado e após aplicação de diferentes tratamentos (ST = solo sem tratamento, E-1 = ensaio 1, E-2 = ensaio 2, E-3 = ensaio 3, E-4 = ensaio 4, E-5 = ensaio 5).

A meia-vida de volatilização estimada para o naftaleno em solos é de 1,1 e 14 dias, quando o composto está presente no solo em profundidade de 1 a 10 cm, respectivamente (JURY *et al.*, 1984). No trabalho desenvolvido por Park *et al.* (1990), os autores estudaram mecanismos que contribuem para a remoção natural de 14 HPA em dois solos distintos e verificaram que cerca de 30% do naftaleno inicialmente presente nas amostras foram perdidos por volatilização em poucos dias. Para os compostos antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[a]pireno e indeno[1,2,3-cd]pireno, a volatilização não foi um mecanismo de perda significativo.

**Tabela 2.13:** Remoção obtida para cada HPA em diferentes ensaios.

Composto	Remoção (%)				
	Ensaio				
	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5
Naftaleno	91,4	82,3	72,9	72,5	53,2
Acenaftileno	27,8	40,9	24,0	35,3	17,8
Acenafteno	42,5	49,4	31,9	37,8	16,0
Fluoreno	57,9	48,7	38,3	29,3	5,4
Fenantreno	39,5	50,4	32,3	13,0	7,5
Antraceno	54,7	36,6	19,7	41,1	20,6
Fluoranteno	30,7	42,5	30,2	33,1	18,3
Pireno	46,9	47,1	42,7	21,9	15,5
Benzo[a]antraceno	16,9	35,7	20,7	43,7	23,5
Criseno	19,3	31,7	21,7	38,5	21,6
<b>Total</b>	<b>69,3</b>	<b>65,7</b>	<b>54,7</b>	<b>53,9</b>	<b>35,9</b>

Observando os valores fornecidos pela Tabela 2.13, pode-se verificar que os HPA de maior massa molar, especificamente benzo[a]antraceno e criseno, foram removidos com menor eficiência no ensaio 1 comparativamente aos outros ensaios. Este comportamento pode estar relacionado à maior tendência destes HPA em permanecerem adsorvidos no solo, principalmente associados à matéria orgânica de origem natural. Pode-se observar que nos ensaios onde o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estava presente em maior concentração foi possível obter maior eficiência na remoção destes dois HPA, como no caso do ensaio 4, onde o teor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de 21% (m/v) no meio reacional. Trabalhos desenvolvidos por Quan *et al.* (2003), Flotron *et al.* (2005) e Watts *et al.* (2002) reportaram resultados similares, onde a eficiência na remoção de HPA adsorvidos no solo, principalmente aqueles contendo 4 e 5 anéis, foi favorecida quando estes autores utilizaram maior concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante o tratamento oxidativo.

Outro ponto que deve ser destacado é o fato que, muito embora o ensaio 1 tenha fornecido o resultado médio mais satisfatório para a remoção dos HPA, os

resultados obtidos no ensaio 2 apresentaram valores muito similares. Além disso, os resultados obtidos para remoção individual de alguns HPA foram até superiores aos obtidos no ensaio 1, conforme pode ser observado para os compostos acenaftileno, fenantreno, entre outros. Assim, é importante considerar a possibilidade do ensaio 2 ter resultado em maior eficiência do ponto de vista toxicológico, contribuindo para a remoção em maior extensão de compostos considerados mais tóxicos, como é o caso do benzo[a]antraceno. Entretanto, para este tipo de avaliação seria necessário a realização de ensaios para comparação da toxicidade remanescente em cada amostra após cada um dos tratamentos.

## 2.4 CONCLUSÕES

Foram realizados testes de recuperação utilizando-se padrões de HPA deuterados para avaliação de efeitos provenientes da matriz em estudo e, assim, verificar possíveis limitações relacionadas com a etapa de extração dos contaminantes durante análise. Foi possível recuperar 54% do naftaleno inicialmente contido no solo após o procedimento de extração e análise. Para HPA de 3 a 5 anéis foram obtidas recuperações de 72 a 84%.

Foram realizados experimentos para remediação de solo contaminado artificialmente com óleo diesel em laboratório. Assim, uma série de ensaios foi realizada, visando avaliar os efeitos resultantes da variação da razão sólido-líquido e da concentração de  $H_2O_2$  sobre a eficiência de remoção dos hidrocarbonetos presentes no solo. A relação mássica entre solo: $H_2O_2$ :Fentox<sup>®</sup> foi mantida constante em 1000:300:0,650 nos ensaios, enquanto a razão sólido-líquido foi variada pela adição de diferentes volumes de água ao meio reacional. Foi constatado que o aumento na proporção entre fase líquida e fase sólida resultou em maior eficiência de remoção dos contaminantes. Assim, menores valores para a razão sólido-líquido favoreceram o contato entre as duas fases, permitindo maior transferência de massa dos contaminantes para a solução, resultando em aumento na eficiência do processo de remediação. Os melhores resultados foram obtidos utilizando razão sólido-líquido de 0,30, que resultou em remoção de 90,2%

para alcanos, 69,3% para HPA, e 85,8% para HTP. Além disso, foi verificado que a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em concentração considerada alta (cerca de 30%, m/v) não favoreceu a remoção dos contaminantes. Este comportamento foi atribuído a diversos fatores, que foram favorecidos pelo uso do oxidante em altas concentrações, tais como: aumento da viscosidade da solução, aumento da taxa de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função do aumento da temperatura, auto-decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sequestro de radicais hidroxila.

Em relação aos compostos individuais, para os alcanos não foram observadas diferenças significativas em relação à susceptibilidade de remoção entre compostos de cadeias carbônicas menores ou maiores. Para os HPA, verificou-se que a eficiência de remoção para a soma destes compostos foi fortemente influenciada pela eficiência de remoção individual obtida para o naftaleno. A baixa eficiência de remoção obtida para os outros HPA em comparação ao naftaleno foi atribuída à baixa concentração inicial destes compostos no solo contaminado. Adicionalmente para os HPA de maior massa molar como o benzo[a]antraceno e criseno, fenômenos de sorção ainda podem ter favorecido a redução da eficiência do processo de remediação.

Cabe ressaltar que os resultados deste trabalho foram obtidos a partir de experimentos realizados *ex-situ*, desta forma, para aplicações *in-situ* outros fatores devem ser avaliados, tais como porosidade e condutividade hidráulica do solo, que podem influenciar na sorção dos contaminantes e na dispersão dos reagentes, influenciando diretamente a eficiência do processo de remediação.

## 2.5 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F. V. **Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes.** Campinas: 2003. 114p. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

AMELLAL, N.; PORTAL, J. M.; BERTHELIN, J. Effect of soil structure on the bioavailability of aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 1611-1619, 2001.

ANDRADE, J. A. **Otimização da reação de Fenton visando aplicações na remediação *in-situ* e *ex-situ* de águas subterrâneas**. Campinas: 2005. 212p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons**. Atlanta: ATSDR, 1995, 458p. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>>. Acesso em: março de 2012.

AYLING, G. W., CASTRANTAS, H. M. Waste treatment with hydrogen peroxide. **Chemical Engineering**, v. 30, p. 79-82, 1981.

BOGAN, B. W.; TRBOVIC, B. Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: roles of total organic carbon, humin, and soil porosity. **Journal of Hazardous Materials**, B100, p.285–300, 2003.

BRADY, N. C. **Natureza e Propriedade dos Solos**. 7ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989, 898p.

CHUNG, N.; ALEXANDER, M. Differences in sequestration and bioavailability of organic compounds aged in dissimilar soils. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 855-860, 1998.

CHUNG, N.; ALEXANDER, M. Effect of concentration on sequestration and bioavailability of two polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 3605-3608, 1999.

CHUNG, N.; ALEXANDER, M. Effect of concentration on sequestration and bioavailability of two polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 3605-3608, 1999.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solos**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2<sup>a</sup>. ed., 1997.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2<sup>a</sup>. ed., 2006.

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Reregistration Eligibility Decision (RED): Naphthalene**. Washington: EPA, 2008, 71p. (EPA-738-R-07-010).

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

GATES, D. D.; SIEGRIST, R. L. In-situ chemical oxidation of trichloroethylene using hydrogen peroxide. **Journal of Environmental Engineering**, v. 121, p. 639-644, 1995.

GUO, Z.; LIN, T.; ZHANG, G.; YANG, Z.; FANG, M. High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the east China sea. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 5304-5311, 2006.

HATZINGER, P. B.; ALEXANDER, M. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability, **Environmental Science and Technology**, v. 29, p. 345-537, 1995.

HWANG, S.; CUTRIGHT, T. J. Effect of expandable clays and cometabolism on PAH biodegradability. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 10, p. 277-280, 2003.

ISO. International Organization for Standardization (16703:2004 - Soil Quality). Determination of Content of Hydrocarbon in the Range C10 to C40 by Gas Chromatography. ISO: Geneva, Switzerland, 2004.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry (2012). Compendium of Chemical Terminology - Gold Book, p. 1306. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/R05360.html>>. Acesso em: março de 2012.

JARDIM, W. F.; ANDRADE, J. A. **Reagente para destruição *in-situ* e *ex-situ* de contaminantes ambientais**. Instituto Nacional da Propriedade Industrial, PI-0501652-5. Patente publicada em 12 de dezembro de 2006.

JONES, C. W.; CLARK, J. H. Introduction to the preparation and properties of hydrogen peroxide. In: CLARK, J. H. **Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives**. Cambridge: Royal Society of chemistry, 1999. Cap. 1 (1-36), 264p.

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

JURY, W. A.; SPENCER, W. F.; FARMER, W. J. Behavior assessment model for trace organics in soil (III): Application of screening model. **Journal of Environmental Quality**, v. 13 p. 573-479 1984.

KIEHL, E. J. **Manual de Edafologia: Relações Solo-Planta**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1979, 262p.

MATTOS, L. I.; SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, p. 373-380, 2003.

NAM, K.; ALEXANDER, M. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability tests with model solids. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 71-74, 1998.

NAM, K.; CHUNG, N.; ALEXANDER, M. Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 3785-3788, 1998.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, p. 188-190, 2001.

PARK, K. S.; SIMS, R. C.; DUPONT, R. R.; DOUCETTE, W. J.; MATTHEWS, J. E. The fate of PAH compounds in two soil types influence of volatilization abiotic loss and biological activity. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 9, p. 187-196, 1990.

PARRA, S.; SARRIA, V.; MALATO, S.; PÉRINGER, P.; PULGARIN, C. Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. **Applied Catalysis B**, v. 27, p. 153-168, 2000.

QUAN, H. N.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Effect of contaminant hydrophobicity on hydrogen peroxide dosage requirements in the Fenton-like treatment of soils. **Journal of Hazardous Materials**, B. 102, p. 277-289, 2003.

RAN, Y.; SUN, K.; MA, X.; WANG, G.; GRATHWOHL, P.; ZENG, E. Y. Effect of condensed organic matter on solvent extraction and aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments. **Environmental Pollution**, v. 148, p. 529-538, 2007.

SEDLAK, D.L.; ANDREN, A.W. The effect of sorption on the oxidation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by hydroxylradical. **Water Res**, v. 28, p. 1207-1215, 1994.

SILVA, A.; DELERUE-MATOS, C.; FIÚZA, A. Use solvent extraction to remediation soils contaminated with hydrocarbons. **Journal of Hazardous Materials**, B. 124, p. 224-229, 2005.

SOARES, A. **Bases técnicas para remediação de solos e águas subterrâneas utilizando processos oxidativos avançados**. Campinas: 2008. 133p. Tese (Doutorado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

SPARK, K. M.; SWIFT, R. S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. **The Science of the Total Environment**, v. 298, p. 147-161, 2002.

USPEROXIDE (2011). Disponível em: <<http://www.h2o2.com/technical-library/default.aspx?pid=9&name=Technical-Library>>. Acesso em: março de 2012.

VILLA, R. D.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Diesel Degradation in Soil by Fenton Process. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 21, 1088-1095, 2010.

WALLING, C. Fenton's Reagent Revisited. *Accounts of Chemical Research*, v. 8, p. 125-131, 1975.

WATTS, J. R.; ASCE, M.; TEEL, A. L. Modified Fenton's reagent (catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> propagations-CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131, p. 612-622, 2005.

WATTS, R. J.; BOTTENBERG, B. C.; HESS, T. F.; JENSEN, M. D.; TEEL, A. L. Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reactions. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 3432-3437, 1999.

WATTS, R. J.; DILLY, S. E. Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 51, p. 209-224, 1996.

WATTS, R. J.; KONG, S.; DIPPRE, M.; BARNES, W. Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 39, p. 33-47, 1994.

WATTS, R. J.; STANTON, P. C.; HOWSAWKENG, J.; TEEL, A. L. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 36, p. 4283-4292, 2002.

WEISSENFELS, W. D.; KLEWER, H. J.; LANGHOFF, J. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles influence on biodegradability and biotoxicity. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 36, p. 689-696, 1992.

WHITE, J.; KELSEY, J.; HATZINGER, P.; ALEXANDER, M. Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils, **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 16, p. 2040-2045, 1997.



## CAPÍTULO 3

### 3 – USO DE TENSOATIVOS NO TRATAMENTO DE SOLO CONTAMINADO - EXPERIMENTOS EM LABORATÓRIO

#### 3.1 INTRODUÇÃO

O uso de tensoativos durante o tratamento de áreas contaminadas pode aumentar a solubilidade e favorecer a dessorção dos contaminantes, melhorando o desempenho do processo de remediação. Diversos estudos têm demonstrado a capacidade desta técnica na remoção de diversos poluentes orgânicos presentes em solo e água subterrânea, podendo ser aplicada tanto em processos realizados *in-situ* quanto *ex-situ* (KHALLADI *et al.*, 2009; LAHA *et al.*, 2009; SVAB *et al.*, 2009; AHN *et al.*, 2008; PARIA, 2008; ZHOU & ZHU, 2005; ZHU & FENG, 2003; MULLIGAN *et al.*, 2001). O princípio básico envolvido na utilização dos tensoativos consiste na mobilização e/ou solubilização dos contaminantes em função da diminuição da tensão interfacial entre solo/fase orgânica e água/fase orgânica (LEE *et al.*, 2005; CHU & CHAN, 2003; ZHU & FENG, 2003). Em geral, quando este tipo de tratamento é utilizado para remediação de solos, as moléculas dos contaminantes que se encontram adsorvidas à fração orgânica ou aprisionadas nos poros das partículas de solo, são transferidas para o núcleo hidrofóbico das micelas, resultando em eficiente solubilização destes compostos (KHALLADI *et al.*, 2009).

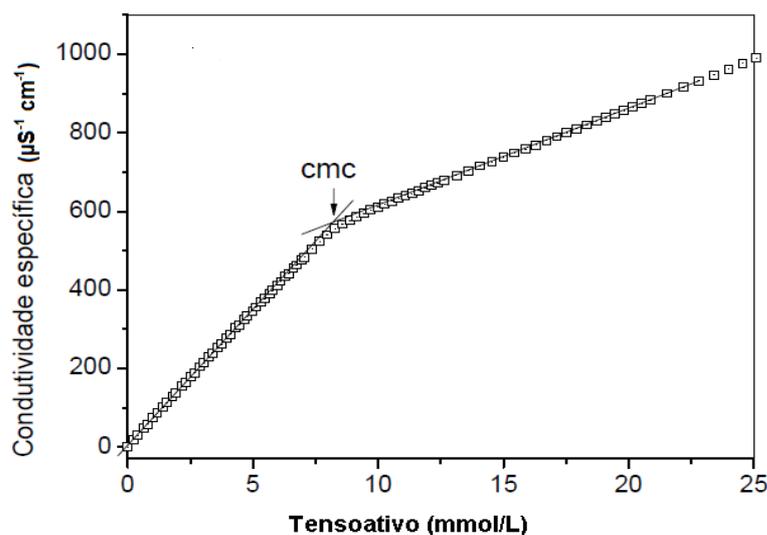
Chang *et al.* (2000) obtiveram remoção de 73,6 a 100% para HPA presentes em solo contaminado submetido à lavagem com solução de dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBSS), enquanto apenas 30 a 80 % destes contaminantes foram removidos utilizando somente lavagem com água. No trabalho desenvolvido por Khalladi *et al.* (2009) foi realizada a lavagem com água de um solo contaminado com óleo diesel, resultando em 24% de remoção para n-

alcanos. Neste mesmo solo foi possível obter remoção de 97% para n-alcanos quando a lavagem foi realizada com solução 8,0 mmol L<sup>-1</sup> de dodecil sulfato de sódio. Alguns autores observaram que a solubilidade dos hidrocarbonetos é dependente da concentração dos tensoativos utilizados na solução de lavagem, como se pode verificar no trabalho de Liu *et al.* (1991), onde foi observado que o incremento na solubilidade aparente de alguns HPA na presença de tensoativos aniônicos e não-iônicos é significativamente maior em faixas de concentrações acima da concentração micelar crítica (CMC). Outros trabalhos mostram que a solubilidade dos hidrocarbonetos depende principalmente da combinação de fatores, tais como: tipo e quantidade de tensoativo, e idade da contaminação (ZHOU & RHUE, 2000; YEOM & GHOSH, 1998; YEOM *et al.*, 1996; ROUSE *et al.*, 1993).

A adsorção de tensoativos no solo é outro processo importante que deve ser considerado durante a realização de estudos envolvendo a lavagem de solos contaminados com compostos orgânicos. O processo de adsorção pode tornar uma fração do tensoativo indisponível para a solubilização micelar dos poluentes (ZHENG & OBBARD, 2002). Alguns autores têm demonstrado que a sorção de tensoativos aniônicos e não-iônicos no solo, em concentrações menores que a CMC, é proporcional ao conteúdo de carbono orgânico do solo, indicando que a fração adsorvida encontra-se associada principalmente com a matéria orgânica do solo (LIU *et al.*, 1992; URANO *et al.*, 1984). Em sistemas solo/água, devido à interação entre tensoativo e solo, a solubilização de diversos compostos orgânicos somente ocorrerá quando o tensoativo for utilizado em concentrações maiores que a CMC obtida em água pura (LIU *et al.*, 1992). Segundo Zheng e Obbard (2002), esta concentração elevada de tensoativo, que permite a efetiva solubilização dos poluentes orgânicos num sistema onde há presença de solo, pode ser chamada de CMC efetiva (CMC<sub>ef</sub>).

A CMC de um tensoativo pode ser determinada por meio de medidas de condutividade elétrica em solução aquosa. Este tipo de medida reflete as mudanças que ocorrem com as espécies iônicas presentes na solução e, portanto, pode ser utilizada para estimar o grau de ionização de micelas iônicas. Neste

caso, a CMC será definida como a concentração de tensoativo correspondente à repentina mudança no perfil da condutividade específica da solução. Esta quebra brusca ocorre, pois no agregado micelar formado nem todos os monômeros estão ionizados e uma fração de contra-íons permanece ligada. Assim, acima da CMC, o incremento na condutividade específica da solução devido à adição de tensoativo será menor, conforme mostrado na Figura 3.1 (ZANETTE *et al.*, 2006; SHAWN, 1992).



**Figura 3.1:** Representação gráfica da condutividade específica de uma solução em função da concentração de tensoativo mostrando o ponto de intersecção entre as duas regiões lineares, utilizado para a determinação da CMC do tensoativo (adaptado de ZANETTE *et al.*, 2006).

Neste capítulo foram realizados experimentos para avaliar se o uso de tensoativos durante o tratamento poderia favorecer a remoção dos hidrocarbonetos presentes no solo contaminado, melhorando o desempenho do processo de remediação.

## 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

Inicialmente foram realizados experimentos para determinação da CMC do tensoativo por meio de medidas de condutividade elétrica em solução aquosa. Foram determinados valores de CMC para um padrão puro do agente tensoativo em água desionizada e também utilizando solução de detergente comercial contendo o agente tensoativo em suspensão de solo em água. Em outra etapa, foram realizados testes para avaliação do desempenho do tensoativo na solubilização de HPA inicialmente presentes no solo contaminado. Nestes testes não foi utilizado  $H_2O_2$ , apenas realizou-se a lavagem do solo com soluções do tensoativo em diferentes concentrações. O último experimento foi realizado para avaliar o desempenho do processo de lavagem oxidativa quando aplicado após uma etapa prévia de lavagem do solo com solução de tensoativo. Neste caso, foi verificado se a adição prévia de solução de tensoativo poderia favorecer a solubilização dos contaminantes e torná-los mais susceptíveis ao tratamento oxidativo.

O solo utilizado nestes experimentos foi proveniente de uma área contaminada com óleo diesel e óleo combustível de baixo ponto de fluidez (BPF), localizada na Vila Carioca, na cidade de São Paulo. Os procedimentos de preservação e preparo das amostras, bem como os procedimentos utilizados durante a análise cromatográfica foram todos descritos anteriormente no capítulo 2, a partir do item 2.2.1 ao 2.2.4.

### 3.2.1 DETERMINAÇÃO DA CMC DO TENSOATIVO

Os experimentos foram realizados utilizando-se o tensoativo aniônico dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBSS, Synth). A determinação da CMC do tensoativo foi realizada por meio de medidas de condutividade elétrica em solução aquosa utilizando um condutímetro de bancada, sendo o procedimento baseado no trabalho de Rizzatti *et al.* (2009). Foram realizados dois experimentos distintos: (1) adicionando uma solução de DBSS em água desionizada; e (2) adicionando a

solução de detergente comercial em uma suspensão formada por solo e água, na proporção mássica de solo:água de 1:5. As soluções de tensoativo foram obtidas pela adição de massa adequada de DBSS em água desionizada para obtenção de concentração de  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ , no caso do experimento utilizando solução padrão de tensoativo; e pela diluição de volume adequado do detergente comercial concentrado em água desionizada, também obtendo-se uma solução  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de DBSS. A concentração de DBSS no detergente comercial concentrado foi de 7,0% (m/v), conforme informado pelo fabricante.

Os testes foram realizados utilizando-se uma bureta graduada de 25 mL para adicionar a solução de DBSS, em alíquotas de 0,5 mL, em um béquer contendo 50 mL de água desionizada, mantida sob agitação por meio de agitador magnético. Os valores de condutividade elétrica foram registrados após cada adição do tensoativo.

### **3.2.2 LAVAGEM DO SOLO UTILIZANDO SOLUÇÃO DE TENSOATIVO**

Avaliou-se o desempenho do tensoativo na solubilização de HPA inicialmente presentes no solo contaminado. Nestes testes não foi utilizado  $\text{H}_2\text{O}_2$ , apenas realizou-se a lavagem do solo com soluções do tensoativo em diferentes concentrações, preparadas a partir de detergente comercial concentrado. Foram transferidos 20,0 g de solo contaminado para seis frascos de vidro distintos com tampa, aos quais foram adicionados 100 mL de solução de detergente comercial, correspondendo às seguintes concentrações de DBSS: 0,75, 1,50, 3,00, 5,00, 8,00, e  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Foi também realizado um teste sem tensoativo, somente com 100 mL de água desionizada, a fim de verificar a extensão da remoção dos HPA devido somente à solubilização em água. Os frascos foram mantidos em mesa agitadora orbital (Cientec, modelo CT-155) a 100 rotações por minuto (RPM) durante 24 h. Após este período, o conteúdo de cada frasco foi transferido para recipiente adequado e centrifugado (Cientec, centrífuga de bancada modelo CT-6000) utilizando-se 5000 RPM durante 5 minutos. Em seguida, o sobrenadante foi descartado e o solo, após homogeneização, foi submetido aos procedimentos de

extração e análise cromatográfica por CG-EM para determinação de HPA, conforme descrito no capítulo 2, do item 2.2.2 ao 2.2.4. Paralelamente, uma fração do solo proveniente de cada ensaio foi utilizada para determinação de umidade.

### **3.2.3 USO DE TENSOATIVO COMO AGENTE AUXILIAR DURANTE A LAVAGEM OXIDATIVA DO SOLO**

Nesta etapa foi avaliado o desempenho do processo de lavagem oxidativa quando aplicado após uma etapa prévia de lavagem do solo com solução de tensoativo. Neste caso, foi verificado se a adição prévia de solução de tensoativo poderia favorecer a solubilização dos contaminantes e torná-los mais susceptíveis ao tratamento oxidativo. A remoção dos HPA contidos no solo foi avaliada por meio de testes realizados em batelada, com adição prévia de solução de tensoativo ao solo contaminado e, após período determinado, aplicação do tratamento oxidativo. Foi também realizado um ensaio onde o tensoativo foi aplicado no início tratamento, sem pré-adição; e outro, onde o processo de lavagem oxidativa foi aplicado sem uso de tensoativo.

Foram transferidas alíquotas de 20,0 g de solo contaminado para béqueres de 600 mL, nos quais foram adicionados 60,0 mL de solução aquosa de detergente comercial, diluído em água desionizada, correspondendo à concentração de DBSS de 10,0 mmol L<sup>-1</sup>, sendo a mistura homogeneizada com bastão de vidro. Em seguida, cada béquer foi mantido em repouso durante os seguintes intervalos de tempo: 2, 6 e 24 h. Cabe ressaltar que a proporção entre solo e fase aquosa foi escolhida de acordo com os resultados obtidos no capítulo 3, onde o valor de 0,30 para a razão sólido-líquido proporcionou os melhores resultados em relação à remoção dos contaminantes; e a concentração do tensoativo utilizada nos ensaios foi cerca de oito vezes maior que a CMC reportada na literatura (DESHPANDE *et al.*, 1999). Após o período de espera foi aplicado o tratamento oxidativo utilizando-se a relação mássica de solo:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fentox de 1000:300:0,650, conforme reportado no item 3.2.6 do capítulo 3, por proporcionar melhor desempenho no uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> associado ao Fentox<sup>®</sup> em

tratamento de solo. Assim, foi adicionado 1,0 mL de solução de Fentox<sup>®</sup> (13 mg L<sup>-1</sup>) e 6,0 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%, m/v), em seguida a mistura foi homogeneizada com uso de bastão de vidro durante dois minutos após adição dos reagentes. Foi realizado também um teste onde a solução de tensoativo foi adicionada no início do tratamento oxidativo, sem etapa de pré-adição, e outro, onde não foi utilizada solução de tensoativo. Os experimentos foram realizados em temperatura entre 25 e 30 °C e não foi realizado ajuste ou monitoramento do pH. Em cada ensaio, a reação foi mantida até que não fosse mais detectado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional. A presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi monitorada por meio de teste qualitativo utilizando solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de metavanadato de amônio em meio ácido (OLIVEIRA *et al.*, 2001), onde o aparecimento de coloração vermelha indicava a presença do oxidante. O solo remanescente foi homogeneizado e submetido aos procedimentos de extração e análise cromatográfica conforme descrito no capítulo 2, do item 2.2.2 ao 2.2.4. Paralelamente, uma fração do solo proveniente de cada ensaio foi utilizada para determinação de umidade.

### **3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

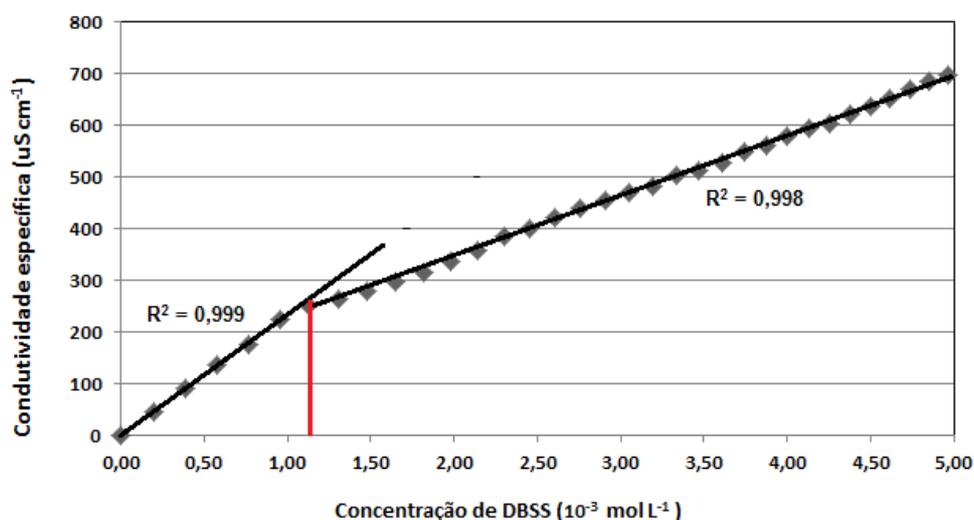
#### **3.3.1 DETERMINAÇÃO DA CMC DO TENSOATIVO**

O conhecimento da CMC é essencial para determinar a concentração de tensoativo a ser utilizada nos processos de tratamento de solo. A solubilização dos hidrocarbonetos é dependente da concentração dos tensoativos utilizados na solução de lavagem e ocorre de forma mais eficiente em valores acima da CMC, onde predomina o mecanismo de partição dos contaminantes dentro do núcleo hidrofóbico das micelas (DESHPANDE *et al.*, 1998; LIU *et al.*, 1991).

A CMC de um tensoativo pode ser determinada a partir da concentração correspondente a uma repentina mudança no perfil de condutividade elétrica da solução. Esta mudança ocorre, pois os tensoativos iônicos exibem dois comportamentos distintos em função de sua concentração em solução aquosa. Em concentração abaixo da CMC os monômeros do tensoativo comportam-se

como eletrólito forte. Após atingir a CMC, a adição dos monômeros contribui para a formação das micelas, que possuem comportamento de eletrólito fraco e, assim, não se encontram totalmente ionizadas em solução. Logo, o aumento da condutividade elétrica da solução promovida pela adição de tensoativo será menor após atingir a CMC (MINATTI & ZANETTE, 1996). Assim, utilizando o gráfico de condutividade específica em função da concentração de tensoativo, foi possível determinar a CMC a partir do ponto de intersecção entre as retas que representam as duas regiões lineares do gráfico.

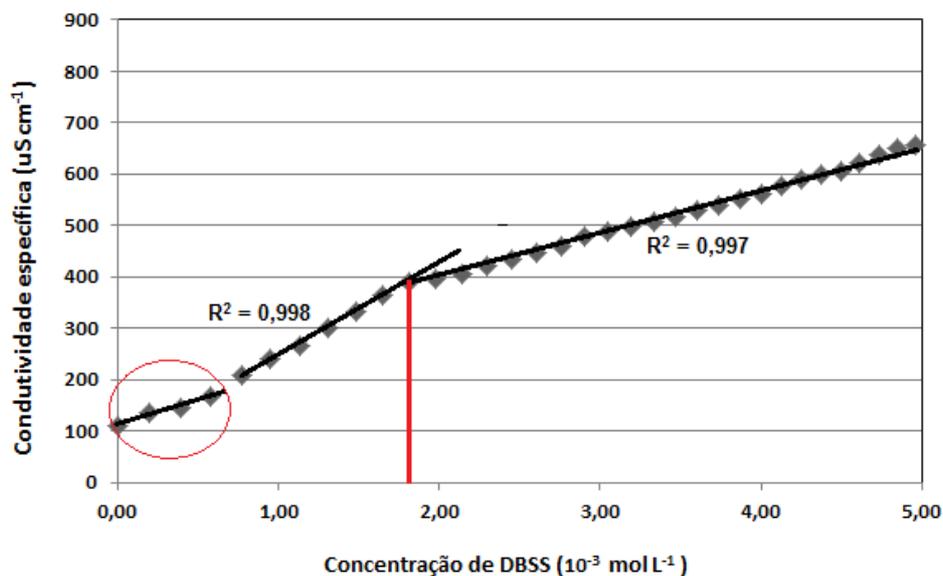
No primeiro experimento determinou-se a CMC de uma solução de DBSS em água desionizada, a fim de verificar se o método utilizado poderia fornecer resultados similares aos reportados na literatura. Neste caso, o valor obtido para a CMC foi de  $1,13 \text{ mmol L}^{-1}$ , conforme pode ser verificado na Figura 3.2. Este valor apresentou concordância com resultados mostrados na literatura, como no trabalho desenvolvido por Deshpande *et al.* (1999), onde foi reportado o valor de  $1,19 \text{ mmol L}^{-1}$ .



**Figura 3.2:** Determinação da CMC do DBSS a partir do ponto de intersecção entre as retas, utilizando uma solução do tensoativo em água desionizada.

O segundo experimento para determinação da CMC do DBSS foi realizado adicionando-se solução de detergente comercial contendo DBSS como ingrediente ativo em uma suspensão formada por solo e água desionizada, na proporção mássica de solo:água de 1:5. Foi obtido o valor de  $1,82 \text{ mmol L}^{-1}$ , conforme é mostrado na Figura 3.3. Neste experimento pode-se verificar que os quatro pontos iniciais (destacados pelo círculo no gráfico) exibem um comportamento diferente dos demais, originando uma terceira região no gráfico (Figura 3.3), onde a adição de tensoativo resultou no aumento pouco pronunciado da condutividade específica, evidenciado pela menor inclinação da reta em comparação às outras regiões do gráfico. Este comportamento pode ser atribuído à adsorção de moléculas do tensoativo nas partículas do solo. Esta interação também está relacionada ao aumento do valor da CMC quando o experimento é realizado com o sistema solo/água, já que uma fração do tensoativo permanece adsorvida, não contribuindo para formação das micelas. Logo, torna-se necessária a adição de maior quantidade de tensoativo para atingir a concentração mínima para formação de micelas (ZHENG & OBBARD, 2002). Neste contexto, o uso de suspensão de solo ao invés apenas de água desionizada resulta em uma medida mais realista, pois considera o efeito de adsorção entre tensoativo e solo, conforme sugerido por Urano *et al.* (1984).

Cabe ressaltar que nos experimentos de remediação realizados neste trabalho não foi utilizado o tensoativo DBSS puro dissolvido em água. Optou-se pelo uso de detergente comercial, principalmente pela facilidade de manuseio (sem necessidade de pesagem e dissolução durante o preparo - características importantes para aplicação em campo) e baixo custo.

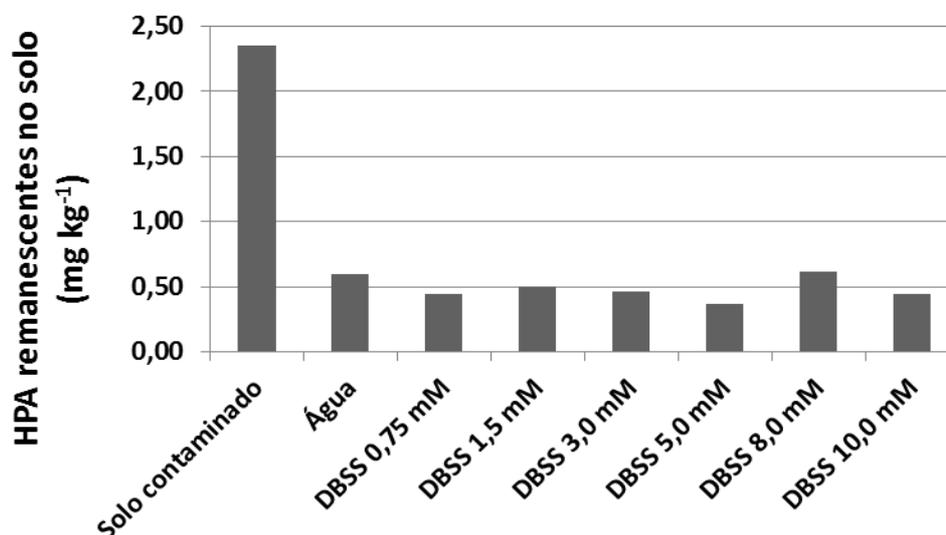


**Figura 3.3:** Determinação da CMC do DBSS a partir do ponto de intersecção entre as retas, utilizando solução de detergente comercial e solo em suspensão, na proporção mássica solo:água de 1:5 (o círculo destaca a região onde, possivelmente, ocorre adsorção inicial de moléculas do tensoativo no solo).

### 3.3.2 LAVAGEM DO SOLO UTILIZANDO SOLUÇÃO DE TENSOATIVO

A lavagem do solo foi realizada utilizando-se seis soluções preparadas a partir de detergente comercial concentrado, apresentando concentrações distintas de DBSS. A partir dos resultados obtidos verificou-se que o incremento na concentração de tensoativo na solução de lavagem não resultou em aumento na eficiência de remoção dos HPA. A extensão de remoção dos contaminantes utilizando solução de tensoativo foi similar àquela obtida somente com uso de água, conforme pode ser observado na Figura 3.5. A concentração inicial de HPA no solo contaminado foi de  $2,35 \text{ mg kg}^{-1}$  (solo seco), que foi reduzida para valores próximos a  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  (solo seco) em todos os ensaios após a lavagem, representando uma redução de aproximadamente 79% na concentração total destes contaminantes. A remoção destes compostos foi avaliada por meio da

quantificação dos contaminantes remanescentes no solo após realização dos ensaios de lavagem do solo.



**Figura 3.4:** Concentração de HPA ( $\text{mg kg}^{-1}$  solo seco) remanescentes no solo após lavagem somente com água desionizada e lavagem com soluções de tensoativo em diferentes concentrações, após 24 h sob agitação (DBSS = dodecil benzeno sulfonato de sódio).

Conforme apresentado anteriormente na introdução, diversos trabalhos (AHN *et al.*, 2008; DESHPANDE *et al.*, 1999; LAHA *et al.*, 2009; MULLIGAN *et al.*, 2001; PARIA, 2008; SVAB *et al.*, 2008; ZHU & FENG, 2003) têm mostrado o uso eficiente de tensoativos na remediação de solos e águas subterrâneas, como resultado da maior solubilização dos contaminantes hidrofóbicos presentes nestas matrizes ambientais. Entretanto, os resultados obtidos no presente trabalho não correspondem ao comportamento reportado na literatura, já que o uso do tensoativo, dentro da faixa de concentração testada, não favoreceu a remoção dos compostos presentes no solo contaminado. Uma possível justificativa para este fato seria a baixa concentração inicial dos HPA presentes na amostra de solo utilizada, sendo possível a solubilização de uma fração significativa destes contaminantes apenas com uso de água. Na Tabela 3.1 são mostradas a

solubilidade em água e a concentração dos HPA presentes no solo antes da realização dos ensaios de lavagem do solo. Pode-se verificar que todos se encontram em baixas concentrações, sendo o fenantreno o composto majoritário.

**Tabela 3.1:** Solubilidade em água e concentração dos HPA presentes no solo contaminado utilizado no experimento (NIST, 2011a).

<b>Composto</b>	<b>HPA no solo contaminado (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Solubilidade (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Naftaleno	0,16	31,3
Acenaftileno	0,12	3,97
Acenafteno	0,16	3,93
Fluoreno	0,25	1,98
Fenantreno	0,72	1,29
Antraceno	0,13	0,073
Fluoranteno	0,10	0,26
Pireno	0,29	0,135
Benzo[a]antraceno	0,08	0,014
Criseno	0,13	0,002
Benzo[b]fluoranteno	0,05	0,0012
Benzo[k]fluoranteno	0,04	0,00055
Benzo[a]pireno	0,05	0,0038
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,04	0,0027
Dibenzo[ah]antraceno	0,04	0,0005
Benzo[ghi]perileno	< LQ <sup>1</sup>	0,00026
HPA Total	2,35	-

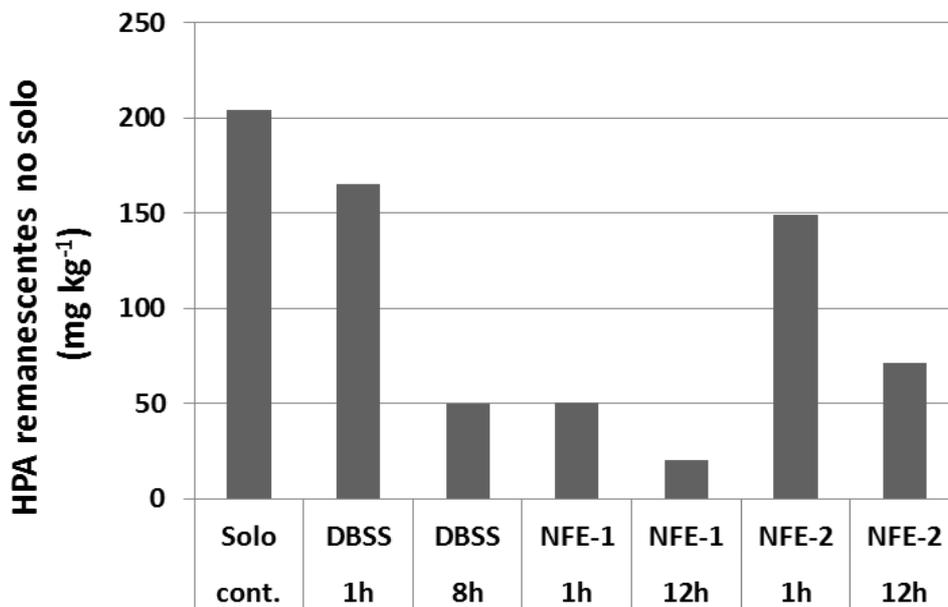
<sup>1</sup> Concentração menor que o limite de quantificação do método.

Tomando como exemplo o naftaleno, cuja solubilidade em água é de aproximadamente 31 mg L<sup>-1</sup>, pode-se verificar que o volume de água utilizado nos ensaios (100 mL de água para 20 g de solo) seria suficiente para solubilizar 3,1 mg de naftaleno. A massa de naftaleno contida na alíquota de solo utilizada

correspondeu aproximadamente a 0,003 mg, portanto, grande parte deste composto presente inicialmente poderia ser solubilizada em água. Para o fenantreno, que foi o HPA presente em maior proporção, também poderia ocorrer uma situação similar. Neste caso, o volume de água seria suficiente para solubilizar aproximadamente 0,13 mg deste composto, enquanto que sua massa contida na alíquota utilizada foi de 0,014 mg. Este raciocínio aplicado aos outros HPA mostra que, a princípio, uma quantidade significativa destes compostos poderia ser solubilizada no volume de água utilizado nos experimentos. Assim, na solução resultante, os compostos apresentariam concentrações abaixo de seus respectivos limites de solubilidade, em função de suas baixas concentrações iniciais no solo contaminado.

Cabe ressaltar que as análises para determinação de HPA no solo contaminado e nas amostras tratadas foram realizadas num mesmo momento e, desta forma, não foi possível verificar o teor de HPA antes de iniciar os experimentos. A escolha da amostra de solo baseou-se no princípio de que todo solo retirado da área contaminada estaria contaminado com quantidades consideráveis de HPA, conforme foi verificado em amostras coletadas anteriormente. Entretanto, devido ao elevado caráter heterogêneo do solo retirado da área contaminada, a amostra utilizada nestes testes apresentou baixa concentração de HPA. Durante o desenvolvimento do trabalho foi possível observar variações significativas nas concentrações dos contaminantes em função de diferentes campanhas ou localização dos pontos amostrais.

Posteriormente, foram realizados experimentos para comparação do desempenho de três tensoativos distintos na remoção de HPA em amostra de solo proveniente da mesma área contaminada. No entanto, a amostra utilizada apresentou concentração inicial de HPA mais alta em comparação à amostra utilizada no experimento descrito anteriormente. Foram realizados testes de lavagem do solo utilizando soluções dos tensoativos em batelada, variando-se apenas o tempo de contato entre solo e solução de lavagem. Os testes tiveram duração de 1, 8 e 12 h e cada tensoativo foi utilizado em concentração equivalente a cinco vezes sua CMC.



**Figura 3.5:** Concentração de HPA ( $\text{mg kg}^{-1}$  solo seco) remanescente no solo após testes de lavagem com diferentes tensoativos e duração de 1, 8 e 12 h (Solo cont. = solo contaminado; DBSS = dodecil benzeno sulfonato de sódio; NFE-1 = nonilfenol etoxilado, fabricante 1; NFE-2 = nonilfenol etoxilado, fabricante 2).

Foram utilizados detergentes comerciais contendo os seguintes agentes tensoativos: DBSS (o mesmo detergente comercial utilizado anteriormente); nonilfenol etoxilado, fabricante 1 (NFE-1); e nonilfenol etoxilado, fabricante 2 (NFE-2). Os resultados obtidos permitiram verificar que após 8 h para DBSS e 12 h para NFE-1 e NFE-2 a concentração de HPA sofreu uma redução significativa, conforme pode ser observado na Figura 3.6. Assim, verificou-se que dependendo da concentração inicial dos HPA, a lavagem do solo com agentes tensoativos pode favorecer a remoção dos contaminantes, melhorando o desempenho do processo de remediação.

É importante ressaltar que mesmo em solos com alta concentração de contaminantes, a realização de lavagem utilizando somente água pode representar uma alternativa interessante no que diz respeito à economia de recursos, principalmente durante o tratamento de grandes áreas contaminadas.

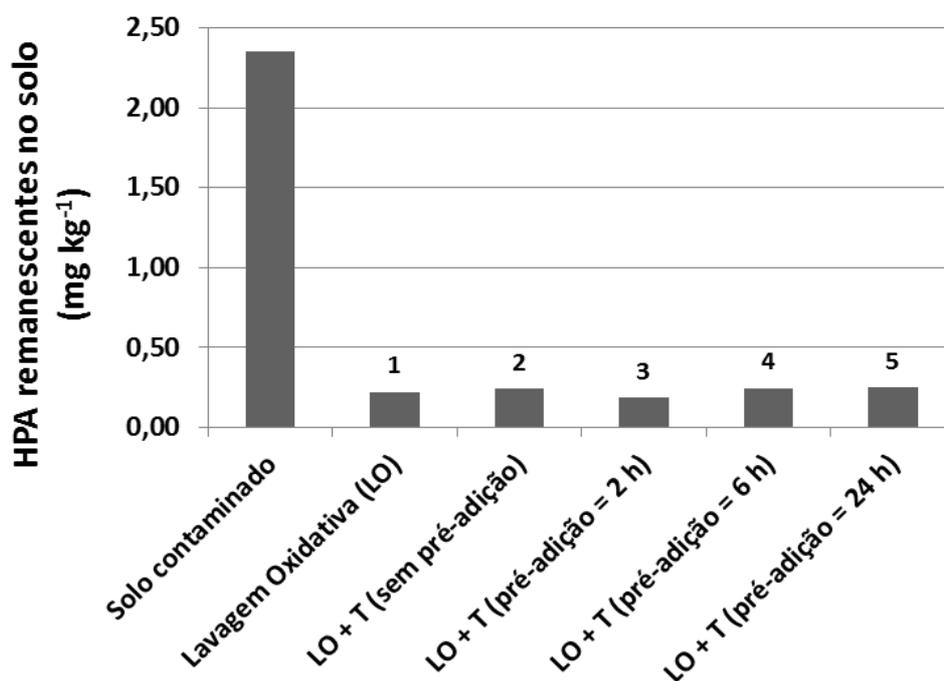
Neste caso, a lavagem com água deve ser realizada antes da aplicação de outros processos de remediação, proporcionando uma redução na concentração dos contaminantes e, conseqüentemente, reduzindo o consumo dos outros reagentes aplicados posteriormente. Este fato foi abordado no trabalho desenvolvido por Khalladi *et al.* (2009), onde foi possível obter remoção de 24% do total de n-alcenos inicialmente presentes no solo por meio de lavagem com água. Os autores sugerem que a lavagem prévia com água dos solos contaminados e posterior aplicação de tensoativos seria a melhor abordagem para o tratamento de áreas contaminadas quando utilizada a tecnologia de lavagem de solo.

### **3.3.3 USO DE TENSOATIVO COMO AGENTE AUXILIAR DURANTE A LAVAGEM OXIDATIVA DO SOLO**

O processo de lavagem oxidativa foi aplicado após uma etapa prévia de lavagem do solo com solução de tensoativo, com tempo de contato entre solo e solução de lavagem de 2, 6 e 24 h. Foi também realizado um ensaio onde o tensoativo foi aplicado no início tratamento, sem pré-adição; e outro, onde o processo de lavagem oxidativa foi realizado sem uso de tensoativo. Verificou-se que a adição prévia de solução de tensoativo não favoreceu a remoção dos contaminantes presentes no solo. A remoção obtida para os HPA foi similar àquela obtida com adição de tensoativo no início do tratamento, sem etapa de pré-adição, bem como após a lavagem oxidativa sem uso de tensoativo. Desta forma, em nenhum ensaio o uso de tensoativo contribuiu para melhorar o desempenho do processo de remediação do solo em estudo. A concentração de HPA no solo contaminado foi de 2,35 mg kg<sup>-1</sup> (solo seco), que foi reduzida para valores próximos a 0,25 mg kg<sup>-1</sup> (solo seco) em todos os ensaios, representando uma redução de aproximadamente 89% na concentração total destes contaminantes, conforme mostrado na Figura 3.7.

Conforme verificado anteriormente no item 3.3.2, o uso de tensoativos resultou em eficiência similar à água na solubilização dos HPA, sendo o comportamento observado atribuído, principalmente, à baixa concentração inicial

destes compostos no solo contaminado. Os resultados obtidos neste experimento (item 3.3.3) apresentaram a mesma tendência, em que o uso do tensoativo não favoreceu a transferência dos HPA da matriz para a fase aquosa. A solução de tensoativo apresentou capacidade equivalente àquela exibida pela água, no que se refere à disponibilização dos contaminantes para posterior ataque dos radicais hidroxila em fase aquosa.



**Figura 3.6:** Concentração de HPA ( $\text{mg kg}^{-1}$  solo seco) no solo contaminado e remanescentes após aplicação dos seguintes tratamentos: (1) lavagem oxidativa sem uso de tensoativo; (2) lavagem oxidativa com adição de tensoativo no início do tratamento, sem pré-adição; e (3, 4 e 5) lavagem oxidativa com etapa prévia de lavagem com solução de tensoativo durante 2, 6 e 24 h (LO = lavagem oxidativa; T = tensoativo).

O consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é outro fato que deve ser considerado ao utilizar tensoativos em conjunto com processos oxidativos, pois os radicais hidroxila gerados reagem com moléculas do tensoativo em função da não seletividade

destes radicais. Neste contexto, o estudo desenvolvido por Jee *et al.* (2005) avaliou a degradação de fenantreno em fase aquosa e sedimento por meio de reação de Fenton e adição de diferentes tensoativos. Os autores verificaram que a adição de tensoativos durante o tratamento resultou em menor degradação do contaminante em comparação ao tratamento realizado sem uso de tensoativos. A baixa eficiência do processo na presença de tensoativos foi atribuída ao consumo de radicais hidroxila pelas moléculas de tensoativo. Embora o uso de tensoativos tenha aumentado a concentração de fenantreno na fase aquosa devido à solubilização micelar, a eficiência do tratamento oxidativo foi prejudicada devido à natureza não seletiva dos radicais hidroxila, resultando na degradação de moléculas de contaminante e de tensoativo.

Alguns autores (PARIA, 2008; FRANZETTI *et al.*, 2006; PENTEADO *et al.*, 2006) afirmam que o acúmulo de tensoativos no ambiente pode resultar em efeitos tóxicos para diversos organismos. Assim, antes de iniciar um processo de remediação utilizando tensoativos, é importante conhecer sua dinâmica no ambiente, bem como sua toxicidade, biodegradabilidade e possíveis subprodutos provenientes de sua degradação. Segundo Franzetti *et al.* (2006), a falta de informações a respeito da toxicidade e dinâmica no ambiente são limitações associadas ao uso de tensoativos em processos de remediação de solo, principalmente para aplicações *in-situ*. Estes autores avaliaram a sorção e biodegradabilidade dos tensoativos Tween 80 (monooleato de polioxietileno (20) sorbitana) e Aerosol MA<sup>+</sup>80 (di-hexil sulfosuccinato de sódio), a fim de determinar as melhores condições de uso e limitações para aplicação destes compostos em processos de remediação de solo e água subterrânea. Os autores verificaram que a alta afinidade do Tween 80 com o solo foi um fator limitante para sua aplicação em processos *in-situ*, enquanto que, o Aerosol MA<sup>+</sup>80 apresentou baixa biodegradabilidade e mineralização, levando ao acúmulo deste composto e de seus metabólitos no ambiente.

Segundo Penteado *et al.* (2006), os principais problemas ambientais decorrentes do acúmulo de compostos da classe dos alquil benzeno sulfonatos, que inclui o DBSS, nos recursos hídricos são: redução na concentração de

oxigênio dissolvido, devido à diminuição da tensão superficial da água; diminuição da permeabilidade da luz, por manter as partículas presentes em suspensão; aumento da concentração de xenobióticos, devido à solubilização micelar destes compostos inicialmente presentes no sedimento. Entretanto, os alquil benzeno sulfonatos são considerados tensoativos biodegradáveis, apresentando níveis de remoção entre 98 e 99% (PENTEADO *et al.*, 2006). Em solo superficial a meia vida de biodegradação destes compostos é de 1 a 5 dias dependendo da composição do solo para os compostos de menor massa molar, mas dependendo do composto homólogo presente, este tempo pode aumentar para 5 a 27 dias. Além disso, processos oxidativos simples aplicados a efluentes, como a oxidação com ar úmido, podem aumentar a biodegradabilidade dos alquil benzeno sulfonatos (PENTEADO *et al.*, 2006).

Em geral, processos baseados no reagente de Fenton são eficientes na degradação de tensoativos. No trabalho desenvolvido por Gaca *et al.* (2005), os autores verificaram que alquil benzeno sulfonatos são facilmente degradados pelo reagente de Fenton, resultando em aproximadamente 98% de degradação quando utilizada a relação mássica de  $\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:5. Diversos trabalhos encontrados na literatura (MOUSAVI *et al.*, 2011; NALDONI *et al.*, 2011; TOKUMURA, *et al.*, 2008; GACA *et al.*, 2005; AMAT *et al.*, 2004; IKEHATA *et al.*, 2004) reportam a eficiência do reagente de Fenton e outros processos oxidativos na degradação de diversos tensoativos. Assim, é improvável que resíduos de tensoativos permaneçam no ambiente em concentrações potencialmente tóxicas, quando estes são utilizados em associação com processos oxidativos avançados durante a remediação de áreas contaminadas.

### **3.4 CONCLUSÕES**

Foram realizados experimentos para determinação da CMC do tensoativo DBSS por meio de medidas de condutividade elétrica em solução aquosa. Esta técnica apresentou execução simples e forneceu resultados consistentes com aqueles disponíveis na literatura para soluções deste tensoativo.

Em outra etapa, foram realizados experimentos para avaliar o desempenho do tensoativo na solubilização de HPA inicialmente presentes no solo contaminado. A princípio, os resultados obtidos não corresponderam aos encontrados na literatura, pois aumentando a concentração de tensoativo não foi observado nenhum incremento na eficiência de remoção dos HPA. Verificou-se, entretanto, que este comportamento foi resultado da baixa concentração de HPA inicialmente presentes no solo contaminado, resultando na solubilização de uma fração significativa destes contaminantes após lavagem com água. Em todos os ensaios foram obtidas reduções de aproximadamente 79% na concentração dos HPA. Experimentos realizados posteriormente, utilizando amostra de solo com maior concentração inicial de HPA, mostraram que após 8 a 12 h de lavagem com soluções dos tensoativos DBSS e NFE, os teores destes contaminantes remanescentes no solo foram reduzidos de forma significativa.

No último experimento realizado foi avaliada se a adição prévia de solução de tensoativo poderia favorecer a solubilização dos contaminantes e torná-los mais susceptíveis ao tratamento oxidativo. Entretanto, a remoção obtida para os HPA foi similar àquela obtida com adição de tensoativo no início do tratamento, sem etapa de pré-adição, bem como após a lavagem oxidativa sem uso de tensoativo. Assim, em nenhum ensaio o uso de tensoativo contribuiu para melhorar o desempenho do processo de remediação do solo estudado. Os ensaios proporcionaram redução de aproximadamente 89% na concentração total destes contaminantes remanescentes no solo.

### 3.5 REFERÊNCIAS

AHN, C. K.; KIM, Y. M.; WOO, S. H.; PARK, J. M. Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 153-160, 2008.

AMAT, A. M.; ARQUES, A.; MIRANDA, M. A.; SEGUÍ, S. Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant. **Solar Energy**, v.77, p. 559-566, 2004.

AYLING, G. W., CASTRANTAS, H. M. Waste treatment with hydrogen peroxide. **Chemical Engineering**, v. 30, p. 79-82, 1981.

BRADY, N. C. *Natureza e Propriedade dos Solos*. 7ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989, 898p.

CHANG, M. C.; HUANG, C. R.; SHU, H. Y. Effects of surfactants on extraction of phenanthrene in spiked sand. **Chemosphere**, v. 41, p. 1295-1300, 2000.

DESHPANDE, S.; SHIAU, B. J.; SABATINI, D. A.; HARWELL, J. H. Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. **Water Research**, v. 33, p. 351-360, 1998.

GACA, J.; KOWALSKA, M.; MRÓZ, M. The Effect of Chloride Ions on Alkylbenzenesulfonate Degradation in the Fenton Reagent. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 14, p. 23-27, 2005.

IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. **The Journal of the International Ozone Association**, v. 26, p. 327-343, 2004.

JEE, S. H.; KO, S. O.; JANG, H. N. Effects of surfactants on the Fenton degradation of phenanthrene in contaminated sediments. **Environmental Engineering Research**, v. 10, p. 138-143, 2005.

JONES, C. W.; CLARK, J. H. Introduction to the preparation and properties of hydrogen peroxide. In: CLARK, J. H. **Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives**. Cambridge: Royal Society of chemistry, 1999. Cap. 1 (1-36), 264p.

KHALLADI, R.; BENHABILES, O.; BENTAHAR, F.; MOULAI-MOSTEFA, N. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1179-1184, 2009.

KIEHL, E. J. **Manual de Edafologia: Relações Solo-Planta**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1979, 262p.

LAHA, S.; TANSEL, B.; USSAWARUJIKULCHAI, A. Surfactant–soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 95-100, 2009.

LIU, Z.; EDWARDS, D. A.; LUTHY, R. G. Sorption of non-ionic surfactants onto soil. **Water Research**, v.26, p. 1337-1345, 1992.

LIU, Z.; LAHA, S.; LUTHY, R. G. Surfactants solubilization of polycyclic hydrocarbons compounds in soil–water suspension. **Water Science and Technology**, v. 23 p. 357-367, 1991.

MATTOS, L. I.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, p. 373-380, 2003.

MINATTI, E.; ZANETTE, D. Salt effects on the interaction of poly(ethylene oxide) and sodium dodecyl sulfate measured by conductivity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 113, p. 237-246, 1996.

MOUSAVI, S. A. R.; MAHVI, A. H.; NASSERI, S.; GHAFARI, Sh. **Effect of Fenton process (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) on removal of linear alkylbenzene sulfonate using central composite**. Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, v. 8, p.129-138, 2011.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: A review. **Engineering Geology**, v. 60, p.371-380, 2001.

NALDONI, A.; SCHIBOULA, A.; BIANCHI, C. L.; BREMNER, D. H. Mineralisation of Surfactants Using Ultrasound and the Advanced Fenton Process. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 215, p. 487-495, 2011.

PARIA, S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 138, p. 24-58, 2008.

RIZZATTI, I. M.; ZANETTE, D. R.; MELLO, C. L. Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química. **Química Nova**, v. 32, p. 518-521, 2009.

ROUSE, J. D.; MARWEL, J.; SABATINI, D. A. Surfactant minimizing losses using twin head anionic surfactants in subsurface remediation. **Environmental Science and Technology**, v. 27, p. 2072-2078, 1993.

SHAWN, D.J., **Química dos colóides e de superfícies**. 4ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.

SVAB, M.; KUBAL, M.; MÜLLEROVA M.; RASCHMAN, R. Journal of Hazardous Materials journal Soil flushing by surfactant solution: Pilot-scale demonstration of complete technology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 410-417, 2009.

TOKUMURA, M.; HAYASHI, T.; ONO, E.; KAWASE, Y. Photodegradation of non-ionic surfactant in wastewater by photo-fenton process. **Hazardous Waste Management**, C4.4 (8p.), 2008.

URANO, K.; SAITO, M.; MURATA, C. Adsorption of surfactants on sediments. **Chemosphere**, v. 13, p. 293-300, 1984.

USPEROXIDE (2011). Disponível em: <<http://www.h2o2.com/technical-library/default.aspx?pid=9&name=Technical-Library>>. Acesso em: março de 2012.

YEOM, I. T.; GHOSH, M. M. Mass transfer limitation in PAH contaminated soil remediation. **Water Science and Technology**, v. 37, p. 111-118, 1998.

YEOM, I. T.; GHOSH, M. M.; COX, C. D. Kinetics aspects of surfactants solubilization of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 1589-1595, 1996.

ZANETTE, D.; FELIPPE, A. C.; SCHWEITZER, B.; DAL BÓ, A.; LOPES, A. The absence of cooperative binding in mixtures of sodium cholate and poly(ethylene oxide) as indicated by surface tension, steady-state fluorescence and electrical conductivity measurements. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v.279, p.87–95, 2006.

ZHENG, Z.; OBBARD, J. P. Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system. **Water Research**, v.36, p.2667–2672, 2002.

ZHOU, M.; RHUE, R. D. Screening commercial surfactants suitable for remediating DNAPL source areas by solubilization. **Environmental Science and Technology**, v. 34, p. 1985-1990, 2000.

ZHU L.; FENG S. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic–nonionic surfactants. **Chemosphere**, v. 53, p. 459-467, 2003.

## CAPÍTULO 4

### 4 – ESTUDO DE CASO: TRATAMENTO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEOS COMBUSTÍVEIS EM ÁREA LOCALIZADA NA VILA CARIOCA EM SÃO PAULO

#### 4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo é mostrado o trabalho realizado durante a remediação de uma área contaminada localizada na Vila Carioca, na cidade de São Paulo. Neste local ocorreram vazamentos acidentais de óleo diesel e óleo de baixo ponto de fluidez (BPF) durante os últimos 40 anos, que resultaram na contaminação do solo local com compostos derivados destes combustíveis, tais como HPA e outros hidrocarbonetos potencialmente tóxicos.



**Figura 4.1:** Vista aérea obtida por satélite destacando a área contaminada. Coordenadas globais: Coordenada sul: 23º 36´ 02´´; Coordenada oeste: 46º 35´ 08´´ (Imagem obtida por meio do software Google Earth versão 6.2, em outubro de 2011).

As informações e dados referentes ao histórico da área contaminada foram disponibilizados pelo responsável do passivo ambiental. No local havia instalada uma empresa retalhista de combustíveis, que possuía diversos tanques para armazenamento de seus produtos e desenvolveu suas atividades durante cerca de 40 anos. Na Figura 4.1 é mostrada uma imagem aérea com a localização da área contaminada em destaque e suas coordenadas globais, enquanto na Figura 4.2 é mostrado o interior das instalações da empresa, que atualmente encontra-se desativada, destacando o local onde anteriormente localizavam-se os tanques de armazenamento de combustível.



**Figura 4.2:** Interior das instalações da empresa desativada, no local onde anteriormente localizavam-se os tanques de armazenamento de combustíveis (imagem obtida em outubro de 2008).

A Vila Carioca, localizada na cidade de São Paulo, abrigou no passado várias empresas, que mantiveram suas atividades no local durante longos

períodos. O bairro possui um histórico de inúmeros casos de contaminação, dentre os quais se destaca a contaminação ambiental atribuída à empresa Shell do Brasil Ltda., que foi amplamente divulgado pela mídia (CETESB, 2012). Assim, em função dos graves problemas ambientais diagnosticados, a Vila Carioca foi incluída na relação de áreas críticas listadas pela CETESB. Áreas contaminadas críticas são aquelas que, em função dos danos causados ou dos riscos que oferecem, geram inquietação na população ou conflitos entre os atores envolvidos, havendo a necessidade de um procedimento de gerenciamento diferenciado que contemple a definição de estratégias de intervenção, de comunicação de risco e de gestão da informação (CETESB, 2012). A coordenação das ações relacionadas a estas áreas é realizada pelo Grupo Gestor de Áreas Críticas (GAC), criado pela CETESB com o objetivo de fundamentar as decisões na esfera institucional e técnica durante o gerenciamento das áreas.

A Vila Carioca está localizada na área de várzea do rio Tamanduateí, que ao longo do tempo foi intensamente remodelada pela ação humana, principalmente, por meio de retificações dos canais originais e aterramento das várzeas. No local há predomínio de solos aluviais, que são geralmente planos, ricos em matéria orgânica e apresentam textura argilosa a média. Esta região apresenta problemas comumente associados à ocupação de áreas formadas por depósitos aluviais, que são sujeitas à inundação; apresentam lençol freático raso; e podem sofrer recalques devido ao adensamento de solos moles (EMBRAPA, 2004; ATLAS AMBIENTAL DO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO, 2002).

O trabalho realizado neste estudo de caso consistiu na aplicação do processo de lavagem oxidativa, juntamente com solução de tensoativo, a fim de remover os contaminantes presentes no solo local.

## **4.2 MATERIAL E MÉTODOS**

O tratamento foi realizado *on-site*, com escavação do solo e posterior tratamento na própria área pertencente à empresa. A lavagem oxidativa do solo

contaminado foi realizada em tanques abertos impermeabilizados com mantas de PVC, conforme mostrado na Figura 4.3.



**Figura 4.3:** Tanques abertos impermeabilizados com mantas de PVC utilizados para realização da lavagem oxidativa do solo (imagem obtida em outubro de 2008).

Inicialmente o solo foi escavado, desagregado mecanicamente e transferido para tanques impermeabilizados, conforme mostrado na Figura 4.4. Foi adicionado volume de água suficiente para o solo atingir consistência de lama, seguindo aproximadamente a proporção mássica de solo:água de 2:1. Esta proporção não corresponde à condição ideal reportada anteriormente nos estudos realizados em laboratório (capítulos 2 e 3). A relação mássica recomendada em laboratório mostrou-se inviável para aplicação nesta área contaminada, principalmente devido ao elevado volume de água requerido e pela indisponibilidade de área física que seria necessária para realizar o tratamento nestas condições. Cabe ressaltar que o uso da relação mássica de solo:água de 2:1 permitiu a obtenção de resultados satisfatórios, correspondendo à um processo viável do ponto de vista prático. Em seguida, os reagentes foram adicionados na seguinte ordem: 1º) solução de tensoativo, 2º) solução de Fentox<sup>®</sup>, e 3º) solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%, m/v). A quantidade dos reagentes utilizados foi

calculada de acordo com a concentração inicial de HPA presentes no solo e com os resultados obtidos em testes de bancada, que indicaram melhores resultados quando utilizada a proporção mássica de 1000:100:0,650:1 para solo:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Fentox<sup>®</sup>:tensoativo. O volume total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado ao solo foi dividido em três aplicações e variado de acordo com a massa de solo a ser tratada. Após cada aplicação o solo foi mantido nos tanques até secar naturalmente e, em seguida, homogeneizado mecanicamente para garantir melhor desempenho do tratamento. Amostras de solo foram coletadas após a primeira e terceira aplicação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e analisadas por CG-EM para quantificação dos HPA. Os procedimentos de extração e análise cromatográfica foram todos descritos anteriormente no capítulo 2, do item 2.2.2 ao 2.2.4. Paralelamente, uma fração do solo proveniente de cada amostra foi utilizada para determinação de umidade.



**Figura 4.4:** Solo contaminado sendo escavado e transferido para o local de tratamento (imagem obtida em outubro de 2008).

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos após a remediação *on-site* do solo contaminado são mostrados a seguir. Na Figura 4.5 pode-se visualizar o processo de lavagem oxidativa em andamento.

Os tanques utilizados para realização do tratamento possuíam em média capacidade útil para 8,0 m<sup>3</sup> de solo escavado (8,0 m x 4,0 m x 0,25 m). Assim, em cada tanque foram tratados cerca de 10000 kg de solo, já que este apresentou densidade em torno de 1,2 g cm<sup>-3</sup>. A massa total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicada em cada tanque foi de 1000 kg, correspondendo ao volume teórico de 833 L (d<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 1,2 g cm<sup>-3</sup>), que foram divididos em três aplicações de aproximadamente 280 L. Utilizou-se 6,5 kg de Fentox<sup>®</sup>, que foram previamente dissolvidos em volume apropriado de água; e 10 kg de solução de detergente comercial, contendo como componente ativo o tensoativo dodecil benzeno sulfonato de sódio na concentração de 7,0% (m/v).



**Figura 4.5:** Processo de lavagem oxidativa *on-site* do solo em andamento (imagem obtida em outubro de 2008).

O solo contaminado apresentou concentração de HPA total inicial de  $20,04 \pm 4,12 \text{ mg kg}^{-1}$  (solo seco), onde os compostos fenantreno, pireno e criseno foram majoritários, correspondendo a 57,6% do total dos HPA analisados. Não foi possível quantificar o composto benzo[ghi]perileno, que apresentou concentração abaixo do limite de quantificação do método. Na Tabela 4.1 são exibidas as concentrações total e individual dos HPA presentes no solo contaminado e após a primeira e terceira aplicação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pode-se verificar que após a primeira aplicação foi obtida apenas a remoção parcial dos contaminantes, reduzindo a concentração de HPA total para  $13,58 \pm 1,26 \text{ mg kg}^{-1}$  (solo seco), correspondendo a uma remoção de 32,2% destes contaminantes. Durante este primeiro estágio de remediação os compostos criseno, pireno e benzo[a]antraceno foram removidos em maior extensão, correspondendo a 61,5, 58,6, e 58,6% de remoção respectivamente, conforme pode-se verificar na Figura 4.6. Nesta etapa, os compostos Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Indeno[1,2,3-cd]pireno e Dibenzo[ah]antraceno apresentaram um aumento em suas concentrações. Este comportamento será discutido com maiores detalhes adiante. Após a terceira aplicação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a concentração de HPA total foi reduzida para  $2,59 \pm 0,36 \text{ mg kg}^{-1}$ , correspondendo a 87,1% de remoção, variando entre 60,7% para fluoranteno e 91,4% para fenantreno. Além dos resultados fornecidos pelas análises, a eficácia do tratamento também pode ser acompanhada visualmente na Figura 4.7, onde se pode observar a aparência do solo antes e depois do tratamento.

Em geral, a solubilidade dos HPA em água diminui em função do aumento da massa molecular e frequentemente utiliza-se o logaritmo do coeficiente de partição octanol-água ( $\log K_{OW}$ ) como parâmetro para representar o caráter hidrofóbico destes compostos. Diversos trabalhos (FERRARESE *et al.*, 2008; JONSSON *et al.*, 2007; QUAN *et al.*, 2003) têm reportado que a eficiência de tratamentos oxidativos aplicados em solo está relacionada com a hidrofobicidade dos contaminantes. Os compostos mais hidrofóbicos (altos valores de  $\log K_{OW}$ ) são menos susceptíveis aos tratamentos quando comparados aos compostos de menor hidrofobicidade. Na Tabela 4.2 são mostrados os valores de solubilidade,

log  $K_{OW}$  e porcentagem remoção obtida para cada HPA após a terceira aplicação de  $H_2O_2$ .

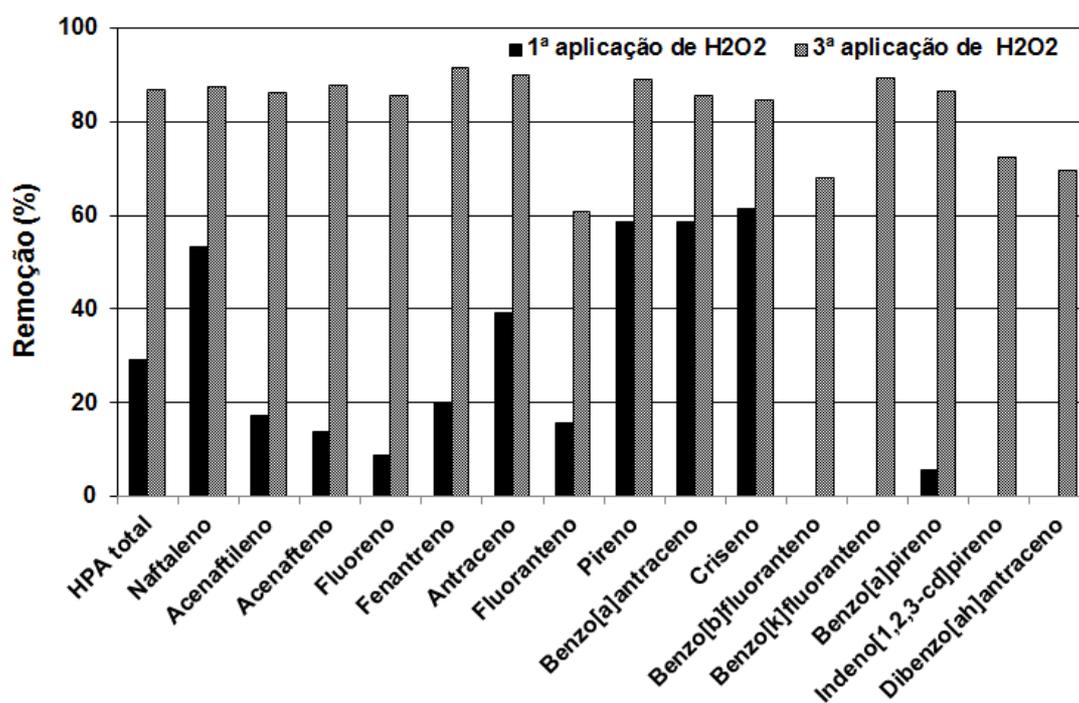
**Tabela 4.1:** Concentração ( $mg\ kg^{-1}$  solo seco) dos HPA avaliados no solo contaminado e remanescentes após a primeira e terceira aplicação de  $H_2O_2$ .

Compostos	Solo	1ª aplicação de	3ª aplicação de
	contaminado	$H_2O_2$	$H_2O_2$
	( $mg\ kg^{-1}$ solo seco)		
Naftaleno	1,11 ± 0,19	0,52 ± 0,08	0,14 ± 0,05
Acenaftileno	0,76 ± 0,10	0,63 ± 0,11	0,10 ± 0,02
Acenafteno	1,02 ± 0,14	0,88 ± 0,09	0,13 ± 0,03
Fluoreno	1,16 ± 0,21	1,06 ± 0,11	0,17 ± 0,05
Fenantreno	6,18 ± 1,58	4,94 ± 0,47	0,53 ± 0,25
Antraceno	1,25 ± 0,30	0,76 ± 0,06	0,13 ± 0,05
Fluoranteno	0,64 ± 0,11	0,54 ± 0,03	0,25 ± 0,08
Pireno	3,38 ± 0,80	1,40 ± 0,19	0,38 ± 0,07
Benzo[a]antraceno	1,40 ± 0,24	0,58 ± 0,05	0,21 ± 0,13
Criseno	1,99 ± 0,38	0,77 ± 0,08	0,31 ± 0,14
Benzo[b]fluoranteno	0,26 ± 0,04	0,32 ± 0,01	0,08 ± 0,03
Benzo[k]fluoranteno	0,18 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,02 ± 0,01
Benzo[a]pireno	0,36 ± 0,07	0,34 ± 0,01	0,05 ± 0,01
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,16 ± 0,003	0,28 ± 0,01	0,04 ± 0,01
Dibenzo[ah]antraceno	0,19 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Benzo[ghi]perileno	< LQ <sup>1</sup>	< LQ	< LQ
<b>HPA total</b>	<b>20,04 ± 4,12</b>	<b>13,58 ± 1,26</b>	<b>2,59 ± 0,36</b>

<sup>1</sup> Concentração menor que o limite de quantificação do método.

No trabalho desenvolvido por Jonsson *et al.* (2007), os autores verificaram que a degradação de HPA contendo dois e três anéis aromáticos foi bem maior que àquela obtida para HPA contendo quatro, cinco e seis anéis, resultando em aumento na distribuição relativa dos HPA de maior massa molecular após tratamento com reagente de Fenton.

Quan *et al.* (2003) utilizaram uma série de n-álcoois a fim de investigar os efeitos da hidrofobicidade sobre a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necessária para remoção de 99% destes compostos. Os autores reportaram que a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requerida para a degradação dos compostos aumentou em função do aumento da hidrofobicidade. Para os compostos avaliados, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi diretamente proporcional ao log K<sub>OW</sub>.



**Figura 4.6:** Remoção obtida para HPA total e para os HPA avaliados após a primeira e terceira aplicação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A remoção final obtida para cada HPA pode ser verificada na Tabela 4.2, onde se pode observar esta tendência entre alguns compostos como, por exemplo, o antraceno (log K<sub>OW</sub> = 4,5) que foi removido em maior extensão que o fluoranteno (log K<sub>OW</sub> = 5,2). No entanto, outros fatores também exercem influência sobre a degradação de compostos orgânicos via oxidação. A concentração inicial de um composto no solo contaminado é um fator que deve ser considerado. Em geral, ocorre um declínio na porcentagem de adsorção ou sequestro de um

composto à medida que sua concentração aumenta, resultando em maior susceptibilidade deste composto frente ao tratamento oxidativo (CHUNG *et al.*, 1999). Os resultados obtidos para o fenantreno podem estar associados a este fato, pois este foi o composto removido em maior extensão, apesar de outros HPA apresentarem valores mais baixos para log de  $K_{ow}$ . No solo contaminado, o fenantreno foi o composto presente em maior proporção, sendo que sua concentração inicial foi cerca de duas vezes maior que a concentração do pireno, que foi o segundo composto mais abundante.



**Figura 4.7:** Aparência do solo antes (A) e depois (B) do tratamento (imagens obtidas entre outubro e novembro de 2008).

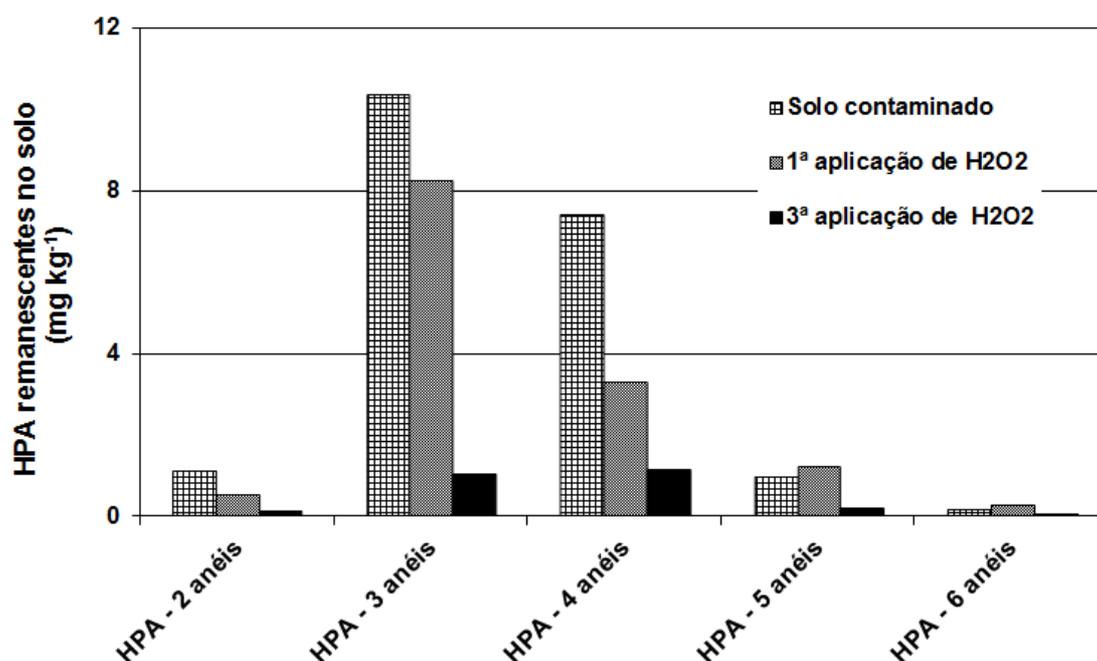
**Tabela 4.2:** Valores de solubilidade, log K<sub>OW</sub> e porcentagem remoção obtida para cada HPA após a terceira aplicação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (NIST, 2011a; NIST, 2011b; ZANDER, 1983).

Composto	Solubilidade (µg L <sup>-1</sup> )	Log K <sub>OW</sub>	Remoção (%)
Naftaleno	31300	3,40	87,2
Acenaftileno	3970	3,94	86,2
Acenafteno	3930	3,92	87,6
Fluoreno	1980	4,18	85,4
Fenantreno	1290	4,60	91,4
Antraceno	73	4,50	89,8
Fluoranteno	260	5,22	60,7
Pireno	135	5,18	88,9
Benzo[a]antraceno	14	5,61	85,6
Criseno	2	5,91	84,6
Benzo[b]fluoranteno	1,2	6,29	67,9
Benzo[k]fluoranteno	0,55	6,59	89,3
Benzo[a]pireno	3,8	6,50	86,3
Indeno[123-cd]pireno	2,7	6,58	72,3
Dibenzo[ah]antraceno	0,5	6,70	69,5
Benzo[ghi]perileno <sup>1</sup>	0,26	7,10	-

<sup>1</sup> A remoção não foi determinada pois o composto apresentou concentração menor que o limite de quantificação do método.

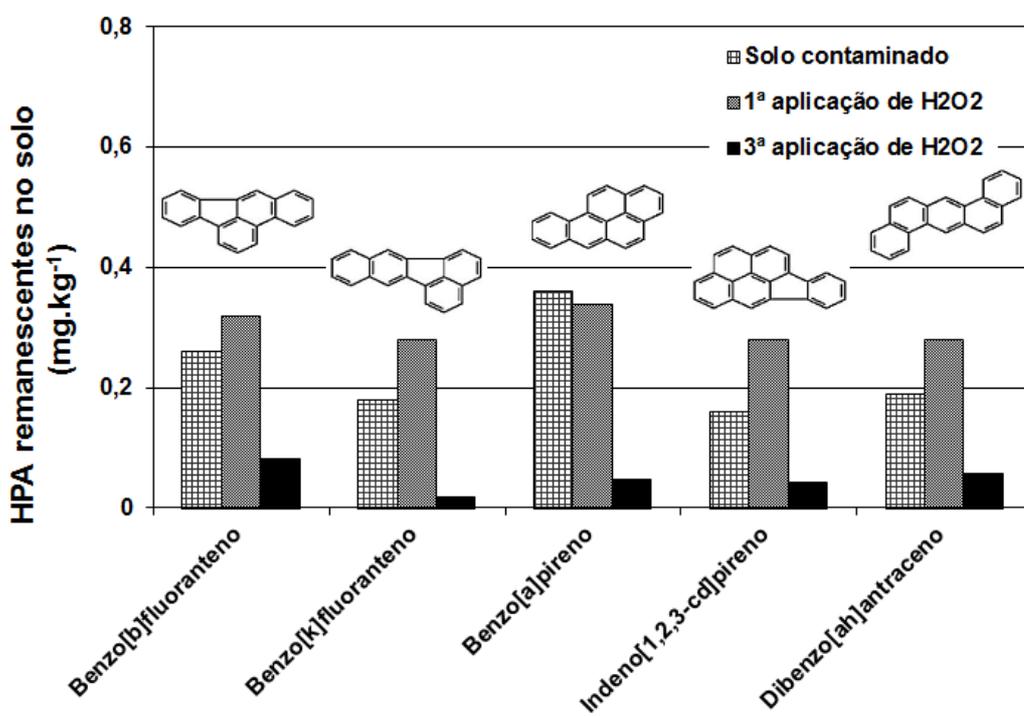
Durante o processo de remediação foram observados dois comportamentos distintos entre os HPA. Os compostos contendo dois, três e quatro anéis aromáticos em suas moléculas apresentaram redução em suas concentrações após todas as aplicações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, enquanto que os compostos contendo cinco e seis anéis apresentaram um aumento transiente em suas concentrações após a primeira aplicação do oxidante, conforme pode-se verificar na Figura 4.8. Este aumento transiente na concentração pode ser atribuído aos efeitos de sorção e sequestro dos HPA de maior massa molar, já que estes compostos têm grande afinidade pela fração orgânica do solo. Além disso, o tempo de contato entre contaminantes e solo é outro fator que pode ter contribuído para intensificar a

interação entre HPA e matéria orgânica, haja vista que o solo em estudo apresenta um histórico de aproximadamente 40 anos de contaminação. Assim, quando estas amostras foram submetidas aos procedimentos de extração em laboratório utilizando solventes, não foi possível extrair a fração de HPA fortemente ligada à matriz. Entretanto, quando as amostras foram tratadas com agentes oxidantes em campo e depois submetidas aos processos de extração para análise em laboratório, foi possível extrair compostos que inicialmente estavam inacessíveis ao solvente ou ligadas de forma irreversível ao solo. Neste caso, a ação enérgica do  $H_2O_2$  sobre a matéria orgânica do solo foi capaz de liberar contaminantes fortemente adsorvidos como resultado da degradação de grande parte da matéria orgânica do solo. Até mesmo a oxidação dos sítios responsáveis pelas interações entre solo e contaminantes pode ter contribuído para a disponibilização destes compostos, já que a oxidação pode modificar completamente as características originais destes sítios de ligação e/ou adsorção.



**Figura 4.8:** Evolução da concentração ( $mg\ kg^{-1}$  solo seco) dos HPA contendo diferentes números de anéis no solo contaminado e remanescentes após a primeira e terceira aplicação de  $H_2O_2$ .

Após a terceira aplicação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> os HPA de cinco e seis anéis foram removidos eficientemente. Na Figura 4.9 pode-se observar a evolução da concentração individual dos HPA contendo cinco e seis anéis no solo contaminado e após a primeira e terceira aplicação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Verifica-se que apenas o benzo[a]pireno não apresentou aumento em sua concentração após a primeira aplicação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Conforme discutido anteriormente, este comportamento pode ser explicado em função da maior solubilidade deste composto quando comparado aos outros HPA de cinco e seis anéis. Dentre os HPA de maior massa molecular, o benzo[a]pireno apresenta o segundo menor valor de log K<sub>OW</sub>, sendo superior apenas ao exibido pelo benzo[b]fluoranteno.



**Figura 4.9:** Evolução da concentração individual (mg kg<sup>-1</sup> solo seco) dos HPA contendo cinco e seis anéis no solo contaminado e remanescentes após a primeira e terceira aplicação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Diversos autores (XING & PIGNATELLO, 1997; WEBER & HUANG, 1996; YOUNG & WEBER, 1995) têm sugerido que o modelo mais adequado para

descrever os processos de interação entre contaminantes hidrofóbicos e partículas do solo, considera que o sequestro dos compostos tem início com a partição dos contaminantes para a fração composta por ácidos húmicos e fúlvicos, que se apresentam sob a forma de uma camada polimérica na superfície das partículas do solo. Em seguida, ocorre a difusão através dos microporos, principalmente na fração composta por humina, tornando os compostos parcialmente inacessíveis e indisponíveis para interações com outras espécies químicas em solução.

Segundo Bogan e Trbovic (2003), fenômenos de adsorção e sequestro de contaminantes orgânicos têm sido estudados por muitos autores, principalmente em trabalhos que envolvem biorremediação e avaliações ecotoxicológicas. Em geral, estes fenômenos promovem a diminuição da biodisponibilidade dos contaminantes, sendo que este efeito aumenta em função do tempo de contato com o solo. A interação entre contaminantes orgânicos e a matéria orgânica do solo apresenta grande influência na mobilidade, biodisponibilidade e reatividade química destes compostos. No trabalho desenvolvido por Sun e Yan (2007), os autores utilizaram o reagente de Fenton para tratamento de solo e verificaram uma redução significativa na eficiência de degradação do pireno após 30 dias de contato entre contaminante e solo.

De acordo com Rivas (2006), na maioria dos casos de remediação de solos contaminados com HPA, o uso isolado de técnicas de extração tais como aplicação de tensoativos, solventes ou óleos vegetais, não é suficiente para remoção eficiente destes compostos. Em geral é necessário realizar uma etapa de oxidação para obter a remoção destes contaminantes em maior extensão. No presente trabalho verificou-se que o procedimento de extração utilizado em laboratório não permitiu a extração dos HPA que se encontravam fortemente adsorvidos no solo e/ou em microporos inacessíveis ao solvente e, assim, não foi possível quantificar esta fração. Entretanto, após oxidação da matéria orgânica de origem natural presente no solo, estes compostos foram incluídos na quantificação. É importante ressaltar que esta fração de HPA fortemente ligada ao solo pode não apresentar-se biodisponível, não representando um fator de risco ambiental. Entretanto, a interpretação de resultados como este deve ser realizada

de forma criteriosa, evitando conclusões equivocadas em relação à eficiência do processo de remediação.

Para efeito de comparação da eficiência do processo de remediação utilizado neste estudo, são mostrados na Tabela 4.3 os resultados obtidos em alguns trabalhos encontrados na literatura para a remoção de HPA utilizando processos baseados no reagente de Fenton. Estudos abordando remediação *in-situ* ou *on-site* de solo contaminado com HPA são escassos na literatura, sendo que a maioria dos trabalhos mostra resultados provenientes de experimentos realizados em laboratório.

**Tabela 4.3:** Remoção de HPA utilizando processos baseados no reagente Fenton em trabalhos encontrados na literatura.

Referência	Matriz / local de tratamento	Tipo de tratamento	Remoção (%)
De SOUZA e SILVA <i>et al.</i> , 2008	Solo/Laboratório	Reagente de Fenton	6-29% (fenantreno) 44-99% (pireno)
FERRARESE <i>et al.</i> , 2008	Sedimento/Laboratório	Reagente de Fenton modificado com agente quelante	65-88% (HPA total)
GEORGI <i>et al.</i> , 2007	Solo/Laboratório	Reagente de Fenton modificado com ácido húmico	85% (naftaleno) 75% (fluoranteno)
JONSSON <i>et al.</i> , 2006	Solo/Laboratório	Reagente de Fenton	47-86% (HPA total)
JONSSON <i>et al.</i> , 2007	Solo/Laboratório	Reagente de Fenton	0-43% (HPA total)
SUN & YAN, 2007	Solo/Laboratório	Reagente de Fenton	65-89% (pireno)
WATTS <i>et al.</i> , 2002	Solo/Laboratório	Reagente de Fenton	85% (benzo[a]pireno)

## 4.4 CONCLUSÕES

O tratamento do solo contaminado foi realizado utilizando-se o processo de lavagem oxidativa e monitorado por meio de análises para determinação da concentração de 16 HPA remanescentes no solo. Os resultados indicaram redução de aproximadamente 87% de HPA total, sendo que a extensão da remoção individual dos HPA apresentou variações em função da hidrofobicidade e reatividade química característica de cada composto.

A lavagem oxidativa utilizando o reagente Fentox<sup>®</sup> como catalisador mostrou-se uma alternativa viável sob o ponto de vista técnico, considerando que os resultados obtidos em campo foram comparáveis àqueles obtidos em experimentos realizados em laboratório.

## 4.5 REFERÊNCIAS

ATLAS AMBIENTAL DO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO (2002). Disponível em: <<http://atlasambiental.prefeitura.sp.gov.br/index.php>>. Acesso em: abril de 2012.

BOGAN, B. W.; TRBOVIC, B. Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: roles of total organic carbon, humin, and soil porosity. **Journal of Hazardous Materials**, B100, p.285–300, 2003.

CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. Áreas Contaminadas Críticas (2012). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/rela%E7%F5es-de%E1reas-contaminadas/6-acc>>. Acesso em: março de 2012.

CHUNG, N.; ALEXANDER, M. Effect of concentration on sequestration and bioavailability of two polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 3605-3608, 1999.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2004). Produção de Sementes Sadias de Feijão Comum em Várzeas Tropicais. Disponível em:<<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Feijao/FeijaoVarzeaTropical/solos.htm>>. Acesso em: abril de 2012.

FERRARESE, E.; ANDREOTTOLA, G.; OPREA, I. A. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 128-139, 2008.

GEORGI, A.; SCHIERZ, A.; TROMMLER, U.; HORWITZ, C. P.; COLLINS, T. J.; KOPINKE, F. D. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, p. 26-36, 2007.

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

JONSSON, S.; PERSSON, Y.; FRANKKI, S.; LUNDSTEDT, S.; VAN BAVEL, B.; HAGLUND, P.; TYSKLIND, M. Comparison of Fenton's reagent and ozone oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged contaminated soils. **Journal of Soils and Sediments**, v. 6, p. 208-214, 2006.

NIST. National Institute of Standards and Technology. IUPAC-NIST Solubility Data Series (2011-a). Disponível em: <[http://srdata.nist.gov/solubility/sys\\_category.aspx](http://srdata.nist.gov/solubility/sys_category.aspx)>. Acesso em: abril de 2011.

NIST. National Institute of Standards and Technology. NIST Chemistry WebBook (2011-b). Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: abril de 2011.

QUAN, H. N.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Effect of contaminant hydrophobicity on hydrogen peroxide dosage requirements in the Fenton-like treatment of soils. **Journal of Hazardous Materials**, B. 102, p. 277-289, 2003.

RIVAS, F. J. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments. **Journal of Hazardous Materials**, B138, p. 234-251, 2006.

SUN, H. W.; YAN, Q. S. Influence of pyrene combination state in soils on its treatment efficiency by Fenton oxidation. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 556-563, 2008.

WATTS, R. J.; STANTON, P. C.; HOWSAWKENG, J.; TEEL, A. L. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 36, p. 4283-4292, 2002

WEBER JR., W. J.; HUANG, W. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 4. Intraparticle Heterogeneity and Phase-Distribution Relationships under Nonequilibrium Conditions. **Environmental Science Technology**, v. 30, p. 881-888, 1996.

XING, B.; PIGNATELLO, J. J. Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter. **Environmental Science Technology**, v. 31, p. 792-799, 1997.

YOUNG, T. M.; WEBER JR., W.J. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 3. Effects of Diagenetic Processes on Sorption Energetics. **Environmental Science Technology**, v. 29, p. 92-97, 1995.

ZANDER M. Physical and chemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Bjorseth, A. **Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**. Marcel Dekker: New York, 1983.

## CAPÍTULO 5

### 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O processo utilizado para remediação de solo avaliado neste trabalho, denominado de lavagem oxidativa, consistiu na mistura de  $H_2O_2$  com um catalisador de Fenton modificado, chamado Fentox<sup>®</sup>. Os resultados obtidos com o uso deste processo, tanto em laboratório quanto em campo, permitiram comprovar sua eficácia na remoção de compostos tóxicos e recalcitrantes, tais como os HPA, presentes em solos contaminados com combustíveis. Esta técnica de remediação proporcionou a remoção eficaz de contaminantes presentes em solos com características distintas, tais como teor de matéria orgânica e grau de intemperismo da contaminação.

É importante ressaltar que a remoção de compostos orgânicos em solos tem representado um grande desafio tecnológico nos últimos anos, pois, em geral, as técnicas de tratamento convencionais não são capazes de remover os contaminantes ou reduzir suas concentrações dentro de valores estabelecidos pela legislação. Em geral, estas técnicas baseiam-se somente na transferência de fase dos contaminantes, sem que os mesmos sejam de fato destruídos. Neste cenário, o processo de lavagem oxidativa merece destaque, pois apresentou alto desempenho na remoção dos compostos estudados no presente trabalho, além de baixo custo para implementação. Esta técnica, por se tratar de um processo oxidativo avançado, apresenta ainda como vantagem o fato de destruir os contaminantes e não somente transferi-los de fase.

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que a lavagem oxidativa é um processo viável, competitivo frente a outras tecnologias bem estabelecidas e promissor para remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos derivados de combustíveis. Entretanto, alguns pontos importantes ainda necessitam de estudos mais detalhados. Tem-se como perspectivas futuras a execução de estudos adicionais em campo para uma avaliação mais sistemática

do tratamento proposto, principalmente no que diz respeito à possível volatilização de compostos de menor massa molecular, a otimização do número de aplicações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, além de outros aspectos relacionados com a engenharia do processo. Outros pontos que também podem ser investigados incluem a realização de ensaios em coluna para melhorar a compreensão da dinâmica do processo, estudos para avaliação da cinética de remoção dos contaminantes presentes no solo, e investigações visando a remediação *in-situ* de solos contaminados.