

VI-1462 - AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO AVANÇADO DE OXIDAÇÃO PARA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO POR BTEX

Paloma Pucholobek Panicio⁽¹⁾

Graduada em Química Bacharelado pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Wanessa Artgate Ramsdorf⁽¹⁾

Graduada em Ciências Biológicas pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Mestre e Doutora em Ciências Biológicas (Genética) pela UFPR. Professora da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Carla Bastos Vidal⁽¹⁾

Graduada em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). Mestre e Doutora em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Professora da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Endereço⁽¹⁾: Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Rua Deputado Heitor Alencar Furtado 5000, Cidade Industrial, 81280-340 - Curitiba, PR - Brasil - e-mail: cvidal@utfpr.edu.br

RESUMO

No decorrer dos últimos anos, vem se tornando cada vez mais recorrente casos de vazamentos que promovem a contaminação dos solos por hidrocarbonetos derivados de petróleo. Este fato desperta grande preocupação dos especialistas tendo em vista a complexidade e especificidade de ação deste compartimento ambiental, assim como, o potencial poluidor intrínsecos a esses compostos. Em especial os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) que fazem parte da fração solúvel dos combustíveis fósseis. Medidas de remediação físicas, químicas e/ou biológicas são, portanto, aplicadas a fim de conter ou eliminar a pluma de contaminação formada após percolação dos contaminantes pelo subsolo. Tendo em vista isso, o presente trabalho objetivou avaliar a eficiência do processo avançado de oxidação (AOP) promovido pelo agente oxidante persulfato de sódio, frente a uma contaminação de BTEX. O solo virgem amostrado, classificado como franco arenoso, passou pelo processo de contaminação em laboratório e posteriormente, pelo ensaio oxidativo em batelada. Apesar das limitações instrumentais enfrentadas para realização dos ensaios, foi definido com base nos resultados obtidos de atenuação dos BTEX em fase retida e dissolvida, dos efeitos ecotoxicológicos com sementes de *Lactuca sativa* e avaliação dos teores do oxidante consumidos pelos contaminantes que o sistema PER 20/1 (20 mols de persulfato/ 1 mol de BTEX) foi a condição oxidativa mais efetiva para a remediação do solo em questão, frente a todos os parâmetros de qualidade considerados nesta pesquisa. Porém, estudos subsequentes são de extrema relevância considerando diferentes solos, condições oxidativas e principalmente, considerando os efeitos biológicos no pós-tratamento.

PALAVRAS-CHAVE: Persulfato de sódio; Peróxido de hidrogênio; Gasolina; Avaliação Ecotoxicológica; *Lactuca sativa*

INTRODUÇÃO

A exploração do petróleo se intensificou de forma proporcional à grande demanda por essa matéria-prima, tanto para uso como fonte energética, quanto para produções de plásticos, solventes, produtos farmacêuticos, combustíveis fósseis, borrachas, entre outros (MAZZEO, 2009). Equivalente a essa demanda por petróleo e seus derivados, nota-se um aumento dos casos de contaminações dos diversos compartimentos ambientais, solo, água e ar (PEDROZO et al., 2002).

A contaminação dos solos é um desafio ambiental, visto que se trata de um ambiente de elevada complexidade cujas características intrínsecas propiciam cenários de contaminação tanto pontuais, com a retenção dos contaminantes pela matriz porosa do solo, quanto difusas, alcançando as águas subterrâneas ou a atmosfera por meio da volatilização (RAMÍREZ et al., 2015).

Os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), formam uma mistura homogênea, incolor e de odor característico, comumente encontrados em derivados do petróleo, como a gasolina, mas também são empregados em atividades industriais. Esses compostos recebem atenção especial dos pesquisadores, devido seu potencial poluidor decorrente de suas características físico-químicas, como solubilidade em água (MAZZEO, 2009).

Atualmente, diversas técnicas, utilizadas para remediar ambientes contaminados por combustíveis, são conhecidas, a fim de melhorar a qualidade desses ambientes. Nesse sentido, destacam-se os Processos Avançados de Oxidação, do inglês *Advanced Oxidation Processes* (AOP), que mediante aplicação de agentes oxidantes, buscam promover a degradação dos contaminantes presentes no solo e na água subterrânea e não apenas promover a sua mudança de fase. Estudos científicos reportam a eficiência dos AOP para o tratamento de solos contaminados com BTEX, PAHs (RANC, et, al. 2017; BOULANGÉ et al. 2019) ou outros derivados do petróleo (YOO et al. 2017).

Ainda é recente o emprego de AOP como técnica alternativa de remediação, devido, também a toxicidade dos próprios agentes de oxidação utilizados nesses processos, sendo necessário a utilização de testes ecotoxicológicos, a fim de avaliar a eficiência e toxicidade do processo, fato esse que abre margem para que futuros estudos busquem elucidar a química dos diversos agentes oxidantes e seu modo de ação. Com base nisso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar e comparar a eficiência da remediação de solo contaminado por BTEX por AOP utilizando persulfato de sódio isolado e em sistema combinado com peróxido de hidrogênio como agentes de oxidação.

MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi dividida em etapas, as quais estão ilustradas na Figura 1.

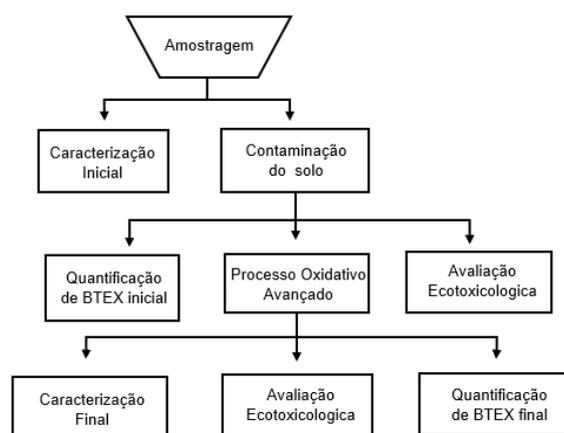


Figura 1: Etapas do desenvolvimento do trabalho.

As coletas do solo foram realizadas na reserva ambiental do Pesqueiro Stocko, localizada na zona rural do município de Rio Branco do Sul - PR. O solo foi coletado na profundidade de 30 - 40cm, com auxílio de um trado holandês. Para fins de caracterização física da amostra de solo, foram realizadas as análises de granulometria segundo a metodologia ISO 13320:2009 e porosidade total segundo metodologia da EMBRAPA, 2017. Para caracterização química, foram realizadas análises de potencial hidrogeniônico, determinação de ferro e acidez potencial do solo segundo as metodologias estabelecidas pela EMBRAPA (2017). As análises quantitativas dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) foram realizadas utilizando a técnica headspace para preparo de amostra, seguido de cromatógrafo gasoso com detector por ionização de chama CG-FID.

Para avaliação ecotoxicológica dos solos contaminados antes e após tratamentos, foi considerado como organismo bioindicador a espécie vegetal *Lactuca sativa*. Tal espécie foi escolhida devido a sua alta sensibilidade em relação as condições externas, suas características de fácil manuseio e manutenção, além do custo-benefício. Os ensaios foram realizados seguindo metodologia adaptada de Sobrero e Ronco (2008) e dados

foram avaliados estatisticamente em relação a significância segundo a análise de variância de fator único (ANOVA) e ao teste da diferença mínima significativa (DMS).

Para contaminação artificial do solo foi utilizada metodologia adaptada de PENNER (2000), que investigou a volatilização da gasolina por meio de ensaios de difusão do contaminante em coluna de solos não saturados; e de SANTOS (2019) que também promoveu a contaminação de solo com gasolina (Figura 2).

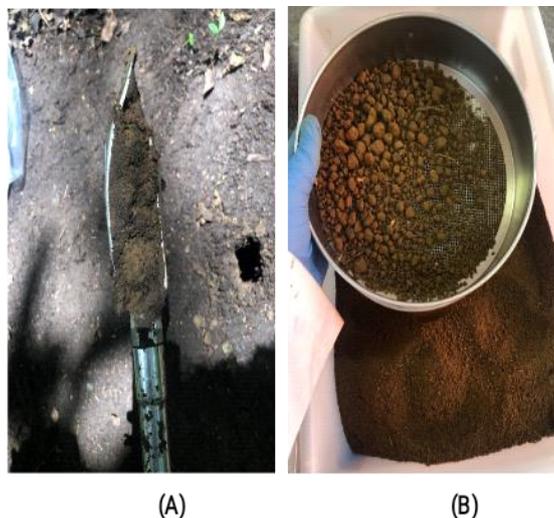


Figura 2: Sistemas de contaminação do solo. À esquerda a coluna controle seguida das três colunas de contaminação.

Os ensaios de remediação por AOP foi realizado em batelada com metodologia adaptada de ZHAO, et. al. 2013. Para tanto, foram dispostos 70,0 g de solo contaminado junto a 100,0 mL das soluções remediadoras. Para os sistemas isolados foram consideradas as razões molares persulfato/BTEX de 20/1 (PER 20/1) e 100/1 (PER 100/1). Por sua vez para os sistemas combinados de persulfato com peróxido do hidrogênio (H_2O_2) considerou-se a razão molar H_2O_2 /persulfato 1/100 associada a molaridade de persulfato de cada sistema isolado identificados neste trabalho como COM 20/1 e COM 100/1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3A pode-se observar o solo coletado, que apresentava aspectos visuais de coloração escura e elevada umidade. Após a coleta, a amostra foi seca a temperatura ambiente e, posteriormente, peneirada em peneira com abertura de 2,0 mm, a fim de obter a terra fina seca ao ar (TFSA) (Figura 3B).



(A)

(B)

Figura 3: Solo coletado 30 cm – 40 cm (A) e TFSA (B).

As análises granulométricas realizadas evidenciam o diâmetro das partículas de solo em micrometros e o percentual (%) acumulado de acordo com nº da malha ASTM das peneiras. Os resultados encontram-se expressos pela Figura 2, onde a linha azul diz respeito ao percentual de retenção acumulado enquanto as colunas rosas à distribuição granulométrica de acordo com as diferentes aberturas de peneiras.

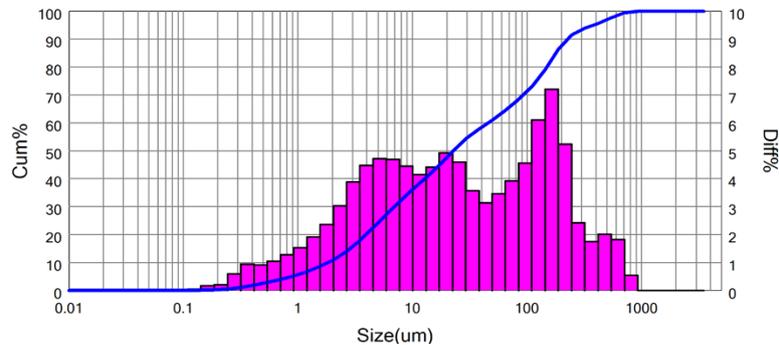


Figura 2: Distribuição granulométrica do solo.

Os resultados obtidos com os demais ensaios de caracterização física e química do solo estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros físicos e químicos de caracterização.

A partir da quantificação do percentual de retenção das partículas de 1,0 – 100%, ponto a ponto, demonstrando os diâmetros expressivos da análise, pode-se associar aos percentuais de 1,0; 50,0 e 100,0% as peneiras com abertura de 0,32, 22,76 e 914,20 μm , respectivamente. Por sua vez, verifica-se o maior percentual de retenção, 7,21%, equivalente a retenção acumulada de 86,24% associado a faixa de diâmetro de 143,8-187,7 μm . Assim como, a partir da faixa de 709,6 - 925,8 μm observa-se uma retenção acumulada de 100%, ou seja, não se observou mais separação granulométrica da amostra.

A partir dos dados expostos verifica-se um percentual de retenção de 10,97% referente a fração argila (<0,002mm), 38,72% da fração silte (0,002 – 0,02mm), e 50,3% da fração areia (0,02 – 2,0mm) compondo a amostra. Tendo em vista esses dados granulométricos e, considerando o triângulo de determinação de classes texturais, conclui-se que o solo utilizado neste estudo diz respeito a classe franco arenoso.

Este solo classificado como franco arenoso possui baixo teor de argila, portanto, promove uma menor retenção de compostos na matriz sólida, isso porque são as cargas superficiais das argilas, juntamente com a fração orgânica do solo, as responsáveis por promover interações com íons do meio. Somado a isso, em solos arenosos predomina a presença de macro poros, que facilitam a permeação da água, como é o caso desta amostra em análise, que apresenta um total de 42,66% de poros totais.

Os níveis de BTEX do solo, após contaminação, foi analisado e foi encontrado valor médio de 741,77 mg/kg de BTEX no solo (Figura 4). No controle negativo (solo não contaminado + água de osmose) não houve detecção de BTEX.

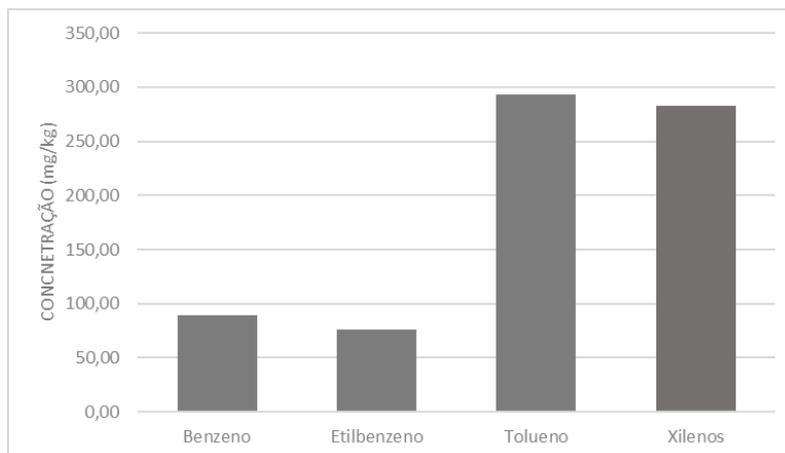


Figura 4: Quantificação de BTEX do solo, após contaminação.

Tabela 1: Parâmetros físicos e químicos de caracterização

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	Porosidade (m ³ /m ³)	0,427 (0,011)
	Área Superficial Específica (m ² /Kg)	621,4
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	pH	5,27 (0,058)
	Acidez Potencial (cmolc/Kg)	5,76 (0,068)
	Ferro (g/Kg)	298,83 (87,33)
	CTC TOTAL (cmolc/kg)	14,82 (0,20)
	SOD (g/Kg)	0,0228 (0,15)

O tolueno e os xilenos, compostos que apresentam baixa solubilidade foram os compostos mais retidos na matriz sólida. Por sua vez, o benzeno, substância que possui a maior afinidade com o meio aquoso dos compostos BTEX, apresentou baixa retenção assim como o etilbenzeno. Os sistemas de oxidação em batelada (Figura 5) eram compostos pela amostra de solo contaminada junto as respectivas soluções oxidantes pré-definidas ou, água de osmose para o sistema de controle. A atenuação da contaminação por BTEX foi avaliada na matriz sólida e no meio aquoso, pela análise do sobrenadante formado nos sistemas (Figura 5).



Figura 5: Sistema de remediação em batelada em erlenmeyers.

Verificou-se, ao fim do processo de oxidação, ausência de BTEX (abaixo do limite de quantificação do método cromatográfico) nas amostras de solo, em todos os sistemas de remediação analisados, assim como, na amostra de controle de oxidação. Entretanto a água sobrenadante apresentou níveis significativos de BTEX (Figura 6).

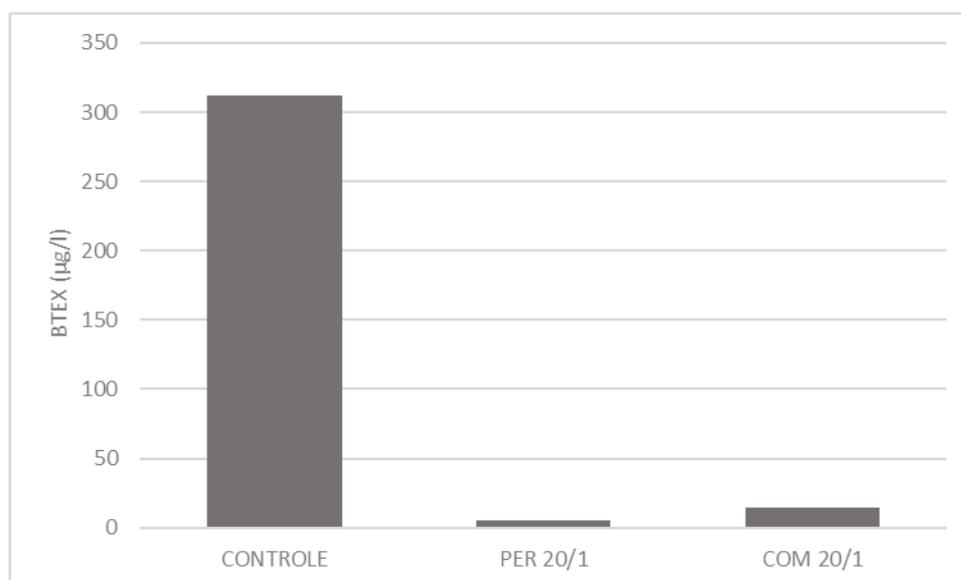


Figura 6: BTEX em fase dissolvida após o tratamento.

Comparando a eficiência das diferentes condições dos tratamentos testados, foi possível observar que o sistema isolado apresentou melhor eficiência de degradação dos contaminantes quando comparado ao sistema combinado (Figura 6). De acordo com os resultados, os sistemas com razão molar 100/1 persulfato/BTEX e 1/100 H₂O₂/persulfato comportaram-se como os melhores sistemas testados, visto que para ambos não foi detectada a presença dos analitos de interesse, após o tratamento.

A concentração inicial, final e o autoconsumo do persulfato de sódio nos sistemas isolados e combinados foi acompanhada como parâmetro de controle do processo oxidativo. Tais resultados estão expostos na Tabela 2. O SOD (Demanda de Oxidante do Solo) referente a amostra de solo em estudo, como exposto na Tabela 3, retrata um consumo natural de 0,0228 g/Kg de persulfato.

Tabela 2: Concentração de persulfato do sódio nos sistemas de remediação.

Amostra	Concentração Inicial (g/L)	Concentração Final (g/L)	Autoconsumo (%)
PER 20/1	4,974	3,319	4,05
COMB 20/1	4,916	3,194	7,22
PER 100/1	22,000	17,712	17,59
COMB 100/1	21,899	17,146	18,62

Ainda, tendo em vista que íons de ferro endógenos também podem influenciar no processo oxidativo do persulfato de sódio atuando como agente ativador, ao fim do processo de remediação foi realizado novamente a determinação de ferro no solo para fins de comparação, cujos resultados estão na Tabela 3.

Tabela 3: Concentração de ferro no solo remediado.

Amostra	Ferro (g/kg)
Controle de oxidação	180,85 (3,50)
PER 20/1	140,56 (2,16)
COMB 20/1	150,33 (1,74)
PER 100/1	150,22 (2,30)
COMB 100/1	160,09 (2,55)

Nota-se a redução na quantidade de ferro presente em todas as amostras avaliadas. Esses resultados apresentados pelas amostras tratadas podem ser indício do consumo desse ferro pelos agentes oxidantes empregados. Os

maiores consumos de ferro endógenos ocorreram nos sistemas de persulfato sem ativação, ou seja, o persulfato utilizou fortemente essa espécie mineral como seu ativador no sistema AOP, enquanto os sistemas combinados, mesmo que com considerável consumo do metal pode ter seguido uma rota oxidativa onde o persulfato foi ativado por ação do peróxido gerando menos ferro oxidado.

Pelos ensaios ecotoxicológicos, observou-se que as amostras de solo contaminado com gasolina não houve germinação. Porém, não foi observado o estado de necrose nas sementes (Figura 7).

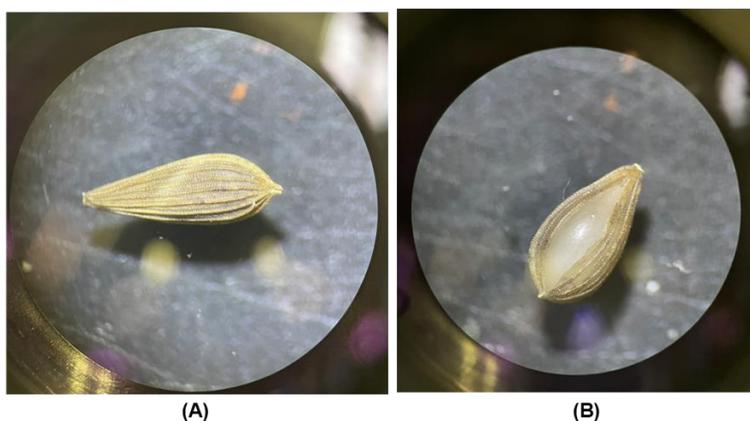


Figura 7: Semente de *Lactuca sativa* in natura (A) e exposta a amostra de solo contaminado (B).

De acordo com resultados dos ensaios ecotoxicológicos, houve uma diminuição de 47,06% de crescimento radicular das sementes expostas aos tratamentos PER 20/1 e COMB 20/1 em relação ao controle negativo (solo não contaminado + água), caracterizando um efeito de inibição do crescimento radicular. Porém ainda, nota-se que se manteve o índice de germinação (IG) de 100%, como observado nas amostras controle. Os tratamentos PER 100/1 e COMB 100/1 foram os que apresentaram maior toxicidade visto que inibiram totalmente a germinação das sementes

CONCLUSÕES

Tendo em vista todos os ensaios realizados, e ainda, mantendo em mente as limitações encontradas para realização do ensaio em batelada, é possível concluir um resultado positivo de oxidação neste estudo. Apesar dos sistemas PER 100/1 e COMB 100/1 apresentarem os melhores resultados de atenuação da contaminação, estes apresentaram resultados ecotoxicológicos insatisfatórios, ou seja, o ambiente posterior ao tratamento comportou-se de forma mais tóxica do que o observado para o ambiente contaminado. Portanto, foi considerado, nestas condições avaliadas que o melhor tratamento, considerando todos os parâmetros de controle, foi o PER 20/1, com bom desempenho de oxidação, efeito ecotoxicológico esperado e viabilidade econômica em se tratando da concentração avaliada.

Este trabalho enfatiza a importância em avaliar os diferentes tratamentos oxidativos antes de promover uma aplicação in situ, tendo em vista a necessidade em abordar efeitos ecotoxicológicos para a tomada de decisão, e não a simples análise de atenuação dos contaminantes alvo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO 16387: qualidade do solo: efeitos de poluentes em Enchytraeidae (*Enchytraeus* sp.): determinação de efeitos sobre reprodução e sobrevivência. Rio de Janeiro, 2012.
2. BOULANGÉ, M.; LORGEUX, C.; BIACHE, C.; SAADA, A.; FAURE, P. Fenton-like and potassium permanganate oxidations of PAHcontaminated soils: Impact of oxidant doses on PAH and polar PAC (polycyclic aromatic compound) behavior. *Chemosphere* 2019, 224, 437–444.

3. MAZZEO, D. E. C. Avaliação dos efeitos citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos do btex, antes e após o processo de biorremediação por microrganismos, utilizando os sistemas teste de allium cepa e cultura de células de mamífero. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista, 2009.
4. PEDROZO, M. F. M.; BARBOSA, E. M.; CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; LINHARES, M.M. Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo. Salvador: NEAMA, 2002.
5. PENNER, G. C. Estudos laboratoriais de contaminação do solo por gasolina com uso de detector de fotoionização. 2000. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
6. RAMÍREZ, E. M.; CAMACHO, J. V.; RODRIGO, M. A.; CAÑIZARES, P.; CAÑZARES, P. Combination of bioremediation and electrokinetics for the in-situ treatment of diesel polluted soil: A comparison of strategies. *Science of the Total Environment*, v. 533, p. 307–316, 2015.
7. RANC, B.; FAURE, P.; CROZE, V.; LORGEUX, C.; SIMONNOT, M.O. Comparison of the effectiveness of soil heating prior or during in situ chemical oxidation (ISCO) of aged PAH-contaminated soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017, 24, 11265–11278.
8. SANTOS, A. Remediação de solos por processos fenton: investigação da formação de radicais, de subprodutos formados e dos impactos causados. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, 2019.
SANTOS, A.; FIRAK, D.S.; EMMEL, A.; SIEDLECKI, K.; LOPES, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Evaluation of the Fenton process effectiveness in the remediation of soils contaminated by gasoline: Effect of soil physicochemical properties. *Chemosphere* 2018, 207, 154–161
9. SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. In: ROMERO, P. R.; CANTÚ, A. M. (Ed.) *Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas em agua y suelo - La experiencia en México*. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, p. 55-68, 2008.
10. YOO, J.C.; LEE, C.; LEE, J.S.; BAEK, K. Simultaneous application of chemical oxidation and extraction processes is effective at remediating soil Co-contaminated with petroleum and heavy metals. *J. Environ. Manag.* 2017, 186, 314–319.
11. ZHAO, D.; LIAO, X.; YANB, X.; HULINGC, S.G.; CHAI, T.;TAO, H. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. *Journal of Hazardous Materials* 254–255 (2013) 228–235