

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

AVALIAÇÃO DO USO DA OXIDAÇÃO QUÍMICA
***IN SITU* EM SOLOS FERRÍFEROS PARA**
REMEDIÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA
CONTAMINADA PELA MISTURA
GASOLINA/ETANOL

Luiza Notini de Andrade

Belo Horizonte

2016

AVALIAÇÃO DO USO DA OXIDAÇÃO QUÍMICA *IN SITU* EM SOLOS FERRÍFEROS PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADA PELA MISTURA GASOLINA/ETANOL

Luiza Notini de Andrade

Luiza Notini de Andrade

AVALIAÇÃO DO USO DA OXIDAÇÃO QUÍMICA *IN SITU* EM SOLOS FERRÍFEROS PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADA PELA MISTURA GASOLINA/ETANOL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição Industrial

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª Camila Costa de Amorim

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Teixeira de Matos

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2016

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

A553a

Andrade, Luiza Notini de.

Avaliação do uso da oxidação química *in situ* em solos ferríferos para remediação de água subterrânea contaminada pela mistura gasolina/etanol [manuscrito] / Luiza Notini de Andrade. - 2016.
xii, 110 f., enc.: il.

Orientadora: Camila Costa de Amorim.

Coorientador: Antônio Teixeira de Matos.

Mestrado (dissertação) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 103-110.

Bibliografia: f. 92-102.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses.
3. Gasolina - Teses. 4. Álcool - Teses. I. Amaral, Camila Costa
de Amorim. II. Matos, Antônio Teixeira. III. Universidade Federal de Minas
gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628(043)

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a toda a minha família e amigos pela compreensão e apoio. À minha mãe, a quem devo tudo, e que com seu orgulho cego me faz acreditar que tudo o que eu faço é importante; à minha irmã e cúmplice, que sempre foi, e sempre será meu ponto de equilíbrio: obrigada por estar sempre ao meu lado! Ao Fernando, pelo exemplo de força e superação, pelos conselhos acadêmicos e por tornar mais leves as noites lá em casa.

Nesse projeto agradeço especialmente ao meu pai, que contribuiu desde o exemplo dado na preservação do meio ambiente, até as inúmeras ocasiões em que participou ativamente, através da ajuda na coleta de solo e disponibilização de materiais. Deixo também, o agradecimento à equipe da Serra da Calçada! Agradeço também à Angela, e aos meus irmãos que sempre acreditaram no meu trabalho.

Agradeço à minha orientadora Profa. Camila Costa de Amorim por me aceitar, mesmo sendo “a sua aluna mais teimosa”, e por fazer desses quase 6 anos de trabalho, um constante aprendizado. Pela sua mistura única de criatividade e disponibilidade, vai ser difícil encontrar orientadora igual a você. Obrigada pelo apoio, incentivo, pela liberdade e amizade demonstrada durante todos esses anos.

Agradeço também ao meu co-orientador Prof. Antonio Matos pela preciosa contribuição ao projeto, e pela disponibilidade em ajudar.

Agradeço imensamente aos membros do GruPOA, com quem dividi os melhores e piores momentos dessa etapa; a convivência com cada um de vocês fez esse período muito especial! Agradeço imensamente à Cacá, minha dupla do mestrado, que esteve sempre ao meu lado me apoiando, incentivando e me mostrando o melhor lado das coisas. Agradeço à Ma, pelos inúmeros conselhos e exemplo de equilíbrio e paciência; agradeço à Sue pelas incontáveis ajudas na definição da metodologia e interpretação de resultados, além do senso de humor que consegue narrar tudo ao seu redor de maneira cômica. À Rafa, pelos melhores casos, e pela inspiração na sede de conhecer o mundo, e à Eliz pelo exemplo de gentileza e curiosidade. À Nicole pelos momentos de descontração e a todos os ICs do grupo, que “permitem que isso tudo aconteça”. Aos membros do grupo que precederam essa temporada: Lú, Fê, Sarinha, Paulo, o meu muito obrigada pelo prazer da convivência, e pelo legado deixado: um grupo de

pesquisa tão alegre e unido! Agradeço ao Léo, à Sandrine e ao Rodrigo pelo envolvimento e ajuda no projeto, e especialmente à Fernanda Morais por toda a ajuda na condução dos experimentos.

Agradeço aos amigos do DESA: Bia, Barbrinha, Alice, André pelos momentos de descontração, e especialmente à Laura, pelo exemplo de profissionalismo que me guiou em decisões que me trouxeram aqui.

Agradeço imensamente à Thais, minha vizinha de mesa e que tanto me ensinou com suas constantes lições de gentileza, e a todos os funcionários do DESA, especialmente à Lucilaine e Mirna e todos do Laboratório de Análises Instrumentais pelo apoio.

Agradeço a todos os professores do DESA que me acompanharam desde a graduação, até a conclusão do mestrado, em especial à Profa. Sílvia. Aos professores da Química, Patterson Souza, Luiz Oliveira e Rochel Lago pelas contribuições e tempo dedicado ao projeto. À Thais pelas análises de infravermelho, à Poliane pelo Mossbauer, Andréia pelo DRX, Gisella e Marcus pela ajuda no CG-MS.

Agradeço ao Jaime do Condomínio Morro do Chapéu pelo fornecimento da água subterrânea.

À CAPES, CNPQ e FAPEMIG pelo financiamento dos recursos necessários ao desenvolvimento desse trabalho.

E principalmente, agradeço a Deus por todas as oportunidades que me trouxeram até aqui, e por diariamente me dar forças para seguir os meus sonhos!

RESUMO

A técnica de *In Situ Chemical Oxidation* (ISCO) tem sido utilizada comercialmente no Brasil para a remediação de áreas contaminadas por combustíveis, no entanto, estudos devem ser realizados visando entender os mecanismos de degradação considerando as especificidades dos cenários de contaminação pela gasolina brasileira. Nesse contexto, esse estudo se propõe a avaliar o uso da ISCO utilizando classe de solo típicas do Brasil e água subterrânea contaminada com gasolina comercial. O estudo foi dividido em quatro etapas que objetivaram: i) avaliar de que forma a presença de diferentes proporções de etanol pode impactar o meio, no que se refere à pluma de contaminação; ii) selecionar, dentre os avaliados, qual o oxidante mais adequado para a remediação da contaminação; iii) otimizar o uso do oxidante selecionado; e iv) avaliar o uso do oxidante em uma situação próxima do cenário real. Os resultados obtidos demonstraram que a presença do etanol não afetou substancialmente a solubilidade dos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), mas que apresentou forte correlação com a matéria orgânica incorporada à água subterrânea. Através dos ensaios de oxidação que avaliaram o uso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 e CaO_2 , pôde-se concluir que o latossolo ferrífero contém minerais que propiciam a ativação dos oxidantes, e que todos os oxidantes removeram 99,1% do BTEX presente no meio. Embora tenha apresentado os melhores resultados, em termos de degradação do carbono orgânico dissolvido (COD), o CaO_2 apresentou características indesejáveis, como pH elevado e formação de precipitados, assim, o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ foi considerado o oxidante com melhores condições para propiciar a degradação dos contaminantes presentes na água subterrânea contaminada. Os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} se mostraram aptos a ativar o oxidante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, e a adição do quelante EDTA se mostrou prejudicial ao processo, uma vez que indisponibiliza os íons de ferro para a reação com o oxidante. Os reatores oxidante e controle montados para a avaliação da capacidade do sistema em degradar os contaminantes presentes na água subterrânea contaminada mostraram que, embora a degradação de COD tenha sido similar no reator oxidante e reator controle, os subprodutos formados nos reatores foram distintos, confirmando a condição oxidativa no primeiro e anaeróbia no segundo.

PALAVRAS CHAVE: ISCO; Gasolina; Etanol; Persulfato de Sódio

ABSTRACT

In Situ Chemical Oxidation (ISCO) has currently been used in Brazil for the remediation of fuel contaminated areas. However, more studies are needed to understand the mechanisms involved on the remediation while considering the specific characteristics of Brazilian gasoline. This study aims to evaluate the use of ISCO on a Brazilian soil (oxisol) and groundwater contaminated by Brazilian commercial gasoline. In order to accomplish these goals, four different stages were proposed: i) evaluate what is the impact of different fractions of anhydrous ethanol on the contaminated plume; ii) select the ideal oxidant for the remediation of groundwater contaminated with Brazilian gasoline ; iii) optimize the use of selected oxidant, analyzing its contact with iron and chelating agents; and iv) evaluate the use of the oxidant on a bench scale soil reactor. Results showed that, in the tested conditions, ethanol did not affect the solubility of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) on water. However, ethanol concentrations were directly proportional to the increase of dissolved organic carbon (DOC) into the water. Oxidation tests showed that $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 and CaO_2 were activated when in contact with ferruginous oxisol. Results also indicate that all oxidants were able to achieve a minimum of 99.1% of BTEX removal. CaO_2 was the oxidant which achieved the highest DOC removal percentage. However, its application presented unwanted outcomes, such as high pH, and chemical precipitation. Thus, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ was selected as the best option of oxidant to be applied in this soil. The presence of soluble Fe^{2+} and Fe^{3+} , which are natural from this soil, was effective for the activation of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$; and the addition of EDTA was considered unnecessary, once it reacts with Fe^{2+} e Fe^{3+} , preventing their reaction with the oxidant. Bench scale reactor (control and oxidants) operated receiving contaminated groundwater and results showed that both systems can treat groundwater, but the remediation occurs in different pathways. On the control reactor, intermediates suggest that the process was anaerobic, whereas intermediates formed on oxidant reactor were those which are typically formed in aerobic systems.

KEY WORDS: ISCO; Gasoline; Ethanol; Sodium Persulfate

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	12
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 FONTES DE CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS E DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	4
3.2 GASOLINA COMERCIAL BRASILEIRA.....	7
3.3 CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS PELA MISTURA GASOLINA/ETANOL.....	10
3.4 TRATAMENTO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS	13
3.5 OXIDAÇÃO QUÍMICA IN SITU	16
3.5.1 Escolha do oxidante.....	17
3.5.2 Influência do solo na oxidação.....	24
4 MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 MATERIAIS	28
4.1.1 Coleta e amostragem do Solo.....	28
4.1.2 Amostras de Água Subterrânea	30
4.1.3 Gasolina e Álcool Etilico Anidro.....	30
4.1.4 Reatores.....	31
4.2 MÉTODOS DE ANÁLISE	33
4.2.1 Potencial Hidrogeniônico - pH	33
4.2.2 Potencial Redox - E_h	33
4.2.3 Carbono Orgânico Dissolvido – COD	33
4.2.4 Determinação de Peróxido de Hidrogênio.....	33
4.2.5 Determinação do Íon Persulfato	33
4.2.6 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas – CG-MS	34
4.2.7 Espectroscopia de Infravermelho	36
4.2.8 Análise de Espectroscopia de Mössbauer.....	36
4.2.9 Difração de Raios-X.....	36
4.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36
4.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	37
4.3.1 Etapa 1: Avaliação do Impacto da Mistura Gasolina/Etanol	37
4.3.2 Etapa 2 : Escolha do oxidante.....	40
4.3.3 Etapa 3: Influência do ferro e quelantes	41
4.3.4 Etapa 4: Aplicação em reator de solo	42

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	45
5.2	ETAPA 1	46
5.2.1	<i>Influência do etanol anidro nas concentrações de BTEX e COD</i>	46
5.2.2	<i>Ensaios em Coluna</i>	50
5.2.3	<i>Interação Solo/Combustível</i>	54
5.3	ETAPA 2: ESCOLHA DO OXIDANTE	57
5.3.1	<i>Oxidação da água contaminada</i>	57
5.3.2	<i>Interação Solo/Oxidante</i>	64
5.4	ETAPA 3: INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE FERRO E QUELANTE NAS REAÇÕES	72
5.5	ETAPA 4: APLICAÇÃO EM REATOR DE SOLO	75
5.5.1	<i>Avaliação da Dispersão do Persulfato de Sódio</i>	75
5.5.2	<i>Operação do Reator</i>	78
6	CONCLUSÃO	89
7	RECOMENDAÇÕES	91
8	REFERÊNCIAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Mapeamento das áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo discriminadas por tipo de atividade que gerou a contaminação. Fonte: CETESB (2014a).....	6
Figura 3.2 - Consumo anual de gasolina comum e etanol hidratado no Brasil, de 2000 a 2014. Adaptado de (ANP, 2015).....	7
Figura 3.3 - Variação no percentual de etanol na gasolina entre os anos de 1998 e 2015.	8
Figura 3.4 - Emissões de HC, NO _x e CO à partir da combustão de massa constante de combustível contendo diferentes frações de etanol. Adaptado de Schifter e colaboradores (2011).	9
Figura 3.5 - Esquema representativo dos processos que regem o destino de gasolina no solo e água subterrânea. Adaptado de Powers e colaboradores (2001).	10
Figura 3.6 - Concentração dos compostos benzeno, tolueno e xileno na porção aquosa em função da fração de etanol na mistura (água + gasolina 22% etanol). Adaptado de Corseuil e Fernandes (1999).....	11
Figura 3.7 - Taxa de atenuação de benzeno para diversas tecnologias aplicadas na Califórnia, entre os anos de 2001 e 2011. Adaptado de McHugh e colaboradores (2014).	15
Figura 3.8 - Esquema representativo do uso da oxidação química <i>in situ</i>	16
Figura 3.9 - Esquema representativo das reações que envolvem o íon persulfato em contato com metais de transição. Adaptado de Liu e colaboradores (2016).....	21
Figura 4.1 - Esquema representativo das etapas metodológicas do presente trabalho.	28
Figura 4.2 - Vista superior (A), e perfil do solo (B) no ponto de coleta do solo ferrífero no Bairro Vale do Sol – Nova Lima, MG. Fonte: (GOOGLE MAPS, 2016)	29
Figura 4.3 - Esquema representativo da coluna utilizada na Etapa1.	31
Figura 4.4 - Vista superior do reator e corte lateral do reator de solo.	32
Figura 4.5 - Curvas de calibração dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, <i>m,p</i> -xileno e <i>o</i> -xileno utilizadas na CG-MS.	35
Figura 4.6 - Esquema representativo da coluna ascendente utilizada nos testes.	39
Figura 4.7 - Esquema representativo do metodologia de preparação da “água contaminada”.	40
Figura 4.8 - Esquema representativo da metodologia de escolha do oxidante mais adequado.	41
Figura 4.9 - Esquema representativo da metodologia da Etapa 3.	42
Figura 4.10 - Reator de solo, no início de sua operação.....	43

Figura 4.11 - Mistura de areia com persulfato de sódio que compunha o meio reativo (A), e reator de solo, com destaque para as sessões com oxidante e controle (B).....	43
Figura 4.12 - Esquema representativo da forma de apresentação dos dados obtidos nos reator de solo.....	44
Figura 5.1 - Efeito da adição de etanol na mistura água/combustível.....	46
Figura 5.2 - Concentrações de BTEX na fração aquosa das misturas de etanol/gasolina/água nas proporções 0, 5, 10, 20, 27 e 50% etanol em volume no combustível.....	47
Figura 5.3 - Resultados das análises de comparações múltiplas para as a comparação entre os valores de BTEX nas amostras E0, E5, E10, E20, E27 e E50.	48
Figura 5.4 – Correlação entre o COD obtido pela dissolução das misturas de combustível (E0, E5, E10, E27, E50 e E100) em água subterrânea.	50
Figura 5.5 - COD da água subterrânea após percolação em coluna de água subterrânea bruta (A) e após pulso de 20 mL de combustível E0 (B), E20 (C), E27 (D), E100 (E) e comparativo (F).	52
Figura 5.6- pH da água subterrânea após percolação em coluna de água subterrânea bruta (branco) e após aplicação do pulso de 20 mL de combustível E0, E20, E27 e E100.....	53
Figura 5.7- Potencial redox da água subterrânea após percolação em coluna de água subterrânea bruta (branco) e após a aplicação de pulso de 20 mL de combustível E0, E20, E27 e E100.....	54
Figura 5.8 - Infravermelho para as amostras de solo (A), solo com gasolina tipo A (B), solo com etanol anidro (C) e amostra da coluna após percolação do E27.....	55
Figura 5.9 - Ajuste dos dados de capacidade de sorção do COD da água contaminada pelo solo ao modelo de pseudoprimeira ordem.....	56
Figura 5.10- Concentração das espécies oxidativas H_2O e $S_2O_8^{2-}$ nos reatores de oxidação utilizando $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$, H_2O_2 líquido e CaO_2	58
Figura 5.11 - pH medido nos reatores de oxidação utilizando $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$, H_2O_2 líquido e CaO_2	59
Figura 5.12 – Potencial redox medido nos reatores de oxidação utilizando $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$, H_2O_2 líquido e CaO_2	60
Figura 5.13 – COD medido nos reatores de oxidação utilizando $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$, H_2O_2 líquido e CaO_2	61
Figura 5.14 - Análise de CG-MS no modo varredura, com destaque para os picos de intermediários identificados.	63

Figura 5.15 - MEV e EDS para as amostras de solo bruto, solo controle, e solo após reação com os oxidantes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , CaO_2 obtidas por elétron retroespalhado (esquerda), elétron secundário (meio) e espectro EDS (direita).....	65
Figura 5.16 - Mapa do espectro de EDS obtido para a amostra de solo após reação com o CaO_2	66
Figura 5.17 - DRX das amostras de solo bruto, e após reação com o oxidante CaO_2	67
Figura 5.18 - Espectros de Mössbauer para as amostras solo, solo controle e solo após reação com os oxidantes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , CaO_2	68
Figura 5.19 – Distribuição das fases de ferro para solo bruto, controle e solo após reação com os oxidantes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , CaO_2	70
Figura 5.20 - Esquema representativo do mecanismo de interação do Latossolo Ferrífero com os oxidantes.	Erro! Indicador não definido.
Figura 5.21 - Variação do Eh e pH em solução de persulfato de sódio (20 g.L^{-1}) contendo crescentes concentração de Fe^{2+} (esquerda) e Fe^{3+} (direita).....	72
Figura 5.22 - Potencial redox da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ em presença de Fe^{2+} , Fe^{3+} ou solo, e adição fracionada de EDTA.	73
Figura 5.23 - Fotografia do meio reativo antes da operação (esquerda), e após a percolação de 1,75 volumes de poro de água contaminada(direita).....	75
Figura 5.24 - Concentração do persulfato no reator oxidante desde o início da operação, até a percolação de 6,73 volumes de poros.....	77
Figura 5.25 - Fotografia da extremidade final do reator de solo, com destaque para pontos específicos do reator oxidante.	78
Figura 5.26 - Diagrama de pourbaix do ferro, com indicação das condições dos reatores controle (vermelho) e oxidantes (verde). Adaptado de Lazzari (2008).....	79
Figura 5.27 - Espectros de Mössbauer para as amostras do reator oxidante e reator controle, após a percolação de 3,36 VP.....	80
Figura 5.28 - Distribuição das fases de ferro obtidos por Mössbauer para amostras do reator oxidante e reator controle, após a percolação de 3,36 VP.....	81
Figura 5.29 - Concentração de carbono orgânico dissolvido no reator oxidante desde o início da operação, até a percolação de 6,73 volumes de poros.	83
Figura 5.30 - Concentração de carbono orgânico dissolvido no reator controle desde o início da operação, até a percolação de 6,73 volumes de poros.	84

Figura 5.31 – Análise de CG-MS no modo varredura para amostras dos reatores após percolação de 1,34 VP de água contaminada, com destaque para os picos de compostos intermediários identificados.	85
Figura 5.32 - Análise de CG-MS no modo varredura para amostras dos reatores após percolação de 3,36 VP de água contaminada, com destaque para os picos de compostos intermediários identificados.	86
Figura 5.33 - Esquema representativo que ilustra a geração e consumo dos radicais sulfato no reator oxidante.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição da gasolina brasileira pura (sem etanol), e gasolina comercial brasileira (com adição de 22% de etanol). Adaptado de Corseuil e Fernandes (1999).....	10
Tabela 3.2 - Potencial de redução para os principais oxidantes (ITRC, 2005).....	18
Tabela 3.3 - Oxidantes testados e resultados obtidos por estudos utilizando ISCO para o tratamento de água contaminada por compostos encontrados na água subterrânea.....	23
Tabela 3.4 - Condições experimentais testadas e resultados obtidos por estudos que investigaram o uso da ISCO para o tratamento de contaminantes típicos de cenários de contaminação por gasolina.....	26
Tabela 4.1 – Caracterização do solo utilizado no presente estudo.....	30
Tabela 4.2 - Condições operacionais utilizadas na CG-MS para determinação das concentrações de BTEX e da identificação de subprodutos.....	34
Tabela 4.3 - Composição das plumas de contaminação sintéticas obtidas através da mistura de água, gasolina, e etanol para a verificação do efeito da adição de etanol na concentração de BTEX e de COD na fração aquosa.....	38
Tabela 4.4- Composição de 20 mL de amostras não comerciais de combustível E0, E20, E27 e E100.....	39
Tabela 5.1 - Balanços de massa de COD para os ensaios de coluna.....	53
Tabela 5.2 – Caracterização da água contaminada.....	58
Tabela 5.3 - Concentração de BTEX após ensaios de oxidação utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 e CaO_2	62
Tabela 5.4 – Parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer para as amostras solo, solo controle e solo após reação com os oxidantes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , CaO_2	69
Tabela 5.5 - Parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer para as amostras do reator oxidante e reator controle, após a percolação de 3,36 VP.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AC	“Água Contaminada”
ANA	Agência Nacional das Águas
ANP	Agência Nacional do Petróleo
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
BRP	Barreira Reativa Permeável
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CG-MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
CIMA	Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool
CL50	Concentração letal a 50% dos organismos
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTE	Chumbo Tetraetila
DRX	Difração de Raios-X
EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
FISPQ	Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico
GHS	<i>Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals</i>
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
ISCO	<i>In Situ Chemical Oxidation</i>
ITRC	<i>Interstate Technology & Regulatory Council</i>
LNAPL	<i>Light Nonaqueous Liquid Phase</i>
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MtBE	Éter metil-terc-butílico
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
RFA	<i>Renewable Fuel Association</i>
SERDEP	<i>Strategic Environmental Research and Development Program</i>
VP	Volume de poros

1 INTRODUÇÃO

No cenário atual de comprometimento da qualidade e disponibilidade das águas superficiais, o uso das águas subterrâneas tem surgido como uma reserva alternativa. Nesse sentido, maior atenção tem sido dada às atividades desenvolvidas no solo, como por exemplo, o armazenamento de combustível. A conscientização sobre o risco associado à essa atividade surgiu no entanto, apenas nos últimos anos quando impulsionados por uma legislação ambiental mais rígida. Com isso, muitos postos de combustível se viram obrigados a monitorar a qualidade da água subterrânea, registrando diversos pontos de contaminação. Atualmente os postos de combustível lideram o *ranking* de fontes de contaminação do solo em São Paulo (CETESB, 2014b) e em Minas Gerais (FEAM, 2012), tornando clara a necessidade de controle sobre desse tipo de atividade.

A gasolina brasileira destaca-se mundialmente pelas elevadas frações de etanol a ela adicionadas, que, atualmente, chega a 27%. Dentre os compostos que constituem a gasolina, uma considerável fração é tida como insolúvel com tendência a formar uma camada apolar acima do lençol freático, no entanto, a adição de etanol à gasolina proporciona alterações no cenário de contaminação (POWERS *et al.*, 2001a).

A presença de etanol nesse combustível aumenta a interação entre a água e a fração apolar da mistura, propiciando a dissolução de compostos de baixa solubilidade em água. Além disso, o etanol presente no combustível dissolve-se preferencialmente na água, levando à depleção dos níveis de oxigênio dissolvido, e a possíveis impactos na biota local, que vão desde a inibição da ação de micro-organismos (quando presente em concentrações muito elevadas), até o favorecimento do desenvolvimento da biota nativa, que pode ter sua população aumentada (ITRC, 2005).

Diversas técnicas de descontaminação vem sendo aplicadas para a remediação de águas subterrâneas contaminadas por combustíveis, e nesse cenário surge a técnica de *In Situ Chemical Oxidation* (ISCO), que vem sendo utilizada comercialmente no Brasil. A técnica se propõe a criar *in situ*, condições oxidativas que sejam capazes de promover a degradação dos contaminantes através da introdução de agente oxidantes, possivelmente e potencializada pela presença de catalisadores no meio.

O ferro é um dos principais catalisadores para reações de oxidação, e sua abundância na maior parte dos solos brasileiros pode atuar como fator favorável à aplicação de ISCO na remediação de áreas contaminadas com hidrocarbonetos.

Na maioria dos estudos relacionados à aplicação da técnica de ISCO para a remediação dos BTEX utilizam-se soluções sintéticas e reatores controlados; no entanto, nos cenários de contaminação reais, a presença de solo, água subterrânea, micro-organismos e demais compostos que compõe a gasolina, alteram as condições de oxidação, dificultando a aplicação dessas técnicas laboratoriais em escala real.

No presente trabalho a ISCO é investigada para tratar água subterrânea contaminada com a mistura gasolina/etanol. Os testes foram realizados com solo e água subterrânea reais da região de Nova Lima, Minas Gerais, bem como gasolina obtida comercialmente. As condições utilizadas aproximam os resultados das condições naturais e, nesse contexto, o presente estudo propõe-se a esclarecer questões relacionadas à aplicação dessa técnica no cenário brasileiro considerando as seguintes premissas: qual a influência do etanol na formação da pluma de contaminação; qual o oxidante ideal para a remediação das águas contaminadas pelo combustível brasileiro; os solos da região estão aptos a funcionarem como catalisadores dos oxidantes; e qual a real diferença entre utilizar ou não os oxidantes.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

O objetivo geral desta pesquisa é a avaliar a utilização de um sistema de oxidação química *in situ* em solos ferríferos para a remediação de águas subterrâneas contaminadas pela mistura gasolina/etanol.

2.2 *Objetivos específicos*

- avaliar as características da água subterrânea contaminada por gasolina contendo diferentes frações de etanol anidro, e a sua interação com solo ferrífero;
- avaliar dentre os oxidantes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 e CaO_2 , o mais adequado para a remediação de água subterrânea contaminada com gasolina comercial, na presença de latossolo ferrífero, nas condições avaliadas;
- verificar a influência do ferro e compostos quelantes na técnica de oxidação química *in situ* utilizando o composto oxidante selecionado;
- avaliar a atuação do oxidante selecionado em uma pluma contaminada de um perfil de solo ferrífero, a fim de estabelecer condições similares às encontradas em um cenário de contaminação real.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Fontes de Contaminação dos Solos e das Águas Subterrâneas

O Brasil experimenta crescente demanda por água, tendo utilizado 74.900 milhões de m³ de água em 2010 (OECD, 2014). A demanda é ainda maior em países como a China (596.890 milhões de m³) e Estados Unidos (489.528 milhões de m³), que lideram a lista de demanda por água dentre os países estudados pela OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico). Nesse cenário, a poluição dos solos e das águas subterrâneas tem ganhado importância, uma vez que grande parte da população é abastecida por águas provenientes de fontes subterrâneas. Segundo a EPA (*United States Environmental Protection Agency*), cerca de 90 milhões de cidadãos dos Estados Unidos são abastecidos por águas subterrâneas (EPA, 2015). Já no Brasil, de acordo com levantamento realizado pela Agência Nacional de Águas, em 2010, haviam 3751 municípios no Brasil que dependiam de alguma forma de mananciais subterrâneos (ANA, 2010).

A necessidade de manutenção da qualidade da água subterrânea leva à preocupação no sentido do controle das atividades poluidoras desenvolvidas no solo. Para a regularização do uso do solo e manutenção da qualidade da água subterrânea, a Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009 (BRASIL, 2009) estabelece valores orientadores de qualidade do solo e água subterrânea quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Caso seja identificada a contaminação, os responsáveis pela área devem submeter ao órgão ambiental competente proposta para a ação de intervenção a ser executada sob responsabilidade do proprietário.

Diversas atividades podem levar à contaminação dos solos: instalação de indústrias, estoque de produtos químicos, aterramento de resíduos, atividade de exploração mineral, agricultura inadequada, dentre inúmeras outras (THIRUVENKATACHARI *et al.*, 2008). A incorreta utilização do solo pode levar à graves impactos, que vão da perda da aptidão para a agricultura, à contaminação de águas subterrâneas ou impossibilidade de utilização da área.

O risco associado à contaminação deve ser avaliado considerando características naturais do meio e da atividade desenvolvida. Algumas áreas são mais susceptíveis à contaminação, como

ocorre nas zonas de recarga, onde as taxas de infiltração são elevadas, e podem carrear poluentes aos mananciais subterrâneos. Aterros industriais, represamento de águas superficiais, tanques sépticos, áreas de utilização de fertilizantes e estoque de combustíveis merecem atenção (HALL e JOHNSON, 1992).

Quando se trata de contaminação de solos e águas subterrâneas, as operações de transporte, armazenamento e distribuição de combustíveis ganham destaque. De acordo com a EPA (2016), até setembro de 2015, já haviam sido confirmados nos Estados Unidos mais de 528.000 incidentes de vazamentos de tanques de combustíveis, e estima-se que 78% deste tipo de acidente afeta as águas subterrâneas (EPA, 2011). Na Europa, 15% dos locais com registro de contaminação resultaram de vazamentos em postos de combustível (PANAGOS *et al.*, 2013). Este valor aumenta para 69% em Minas Gerais (FEAM, 2012), e 75% no estado de São Paulo (CETESB, 2014a). No Brasil tem crescido o número de registros de casos de contaminação provocada por postos de combustível, principalmente em decorrência de uma exigência publicada na Resolução CONAMA nº 273, de 29 de novembro de 2000 (BRASIL, 2000), que em seu Artigo 8 determina que:

§ 1º A ocorrência de quaisquer acidentes ou vazamentos deverá ser comunicada imediatamente ao órgão ambiental competente após a constatação e/ou conhecimento, isolada ou solidariamente, pelos responsáveis pelo estabelecimento e pelos equipamentos e sistemas.

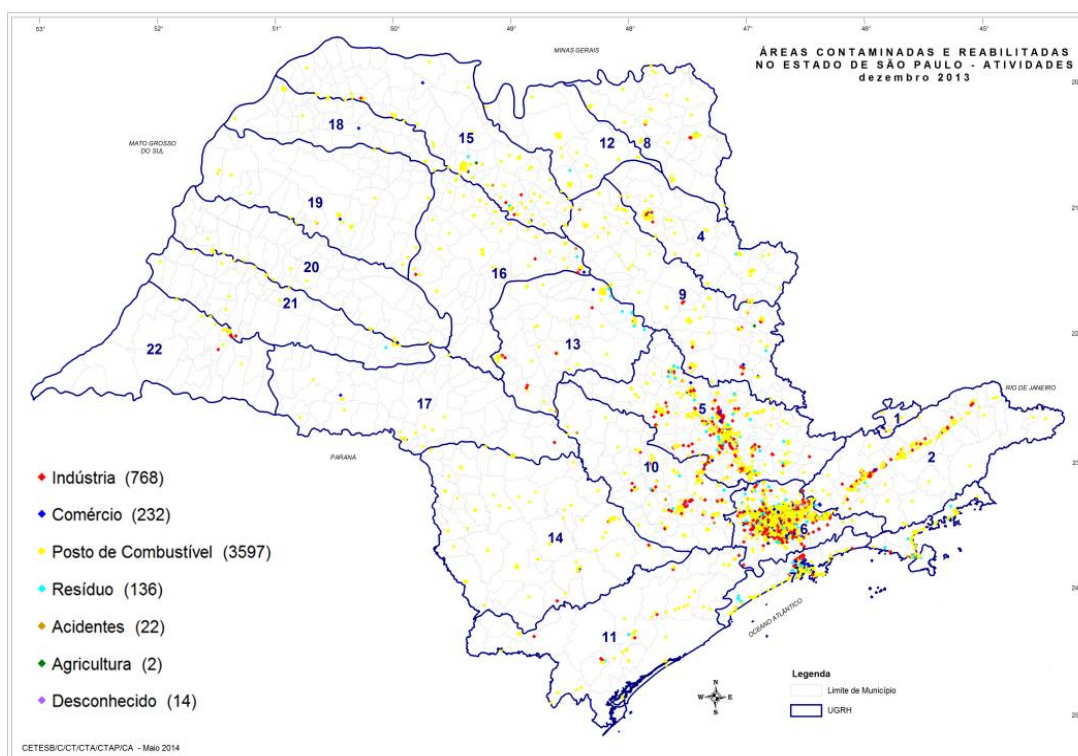
§ 4º Os tanques subterrâneos que apresentarem vazamento deverão ser removidos após sua desgaseificação e limpeza e dispostos de acordo com as exigências do órgão ambiental competente. Comprovada a impossibilidade técnica de sua remoção, estes deverão ser desgaseificados, limpos, preenchidos com material inerte e lacrados.

§ 5º Responderão pela reparação dos danos oriundos de acidentes ou vazamentos de combustíveis, os proprietários, arrendatários ou responsáveis pelo estabelecimento e/ou equipamentos e sistemas, desde a época da ocorrência.

As exigências referentes ao licenciamento dos postos de combustível estabelecidas pela Resolução CONAMA nº 273 (BRASIL, 2000) intensificaram a identificação de locais contaminados, que alcançou 3597 postos no estado de São Paulo (CETESB, 2014a), e 231 em Minas Gerais (FEAM, 2012).

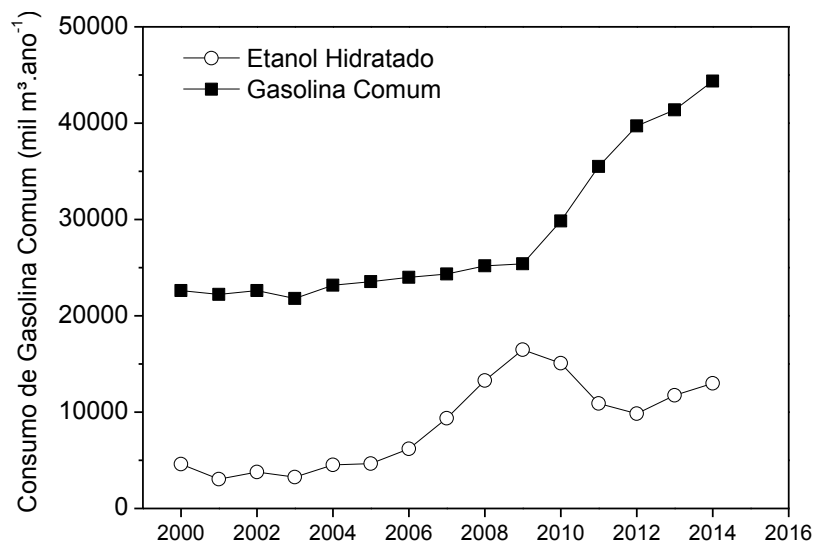
O mapeamento de áreas contaminadas no estado de São Paulo realizado pela CETESB em 2014 (Figura 3.1) possibilita a visualização da localização das contaminações por posto de combustível. Observa-se que as contaminações estão concentradas nas proximidades dos grandes centros urbanos, bem como nas imediações das grandes vias que levam à capital.

Figura 3.1 - Mapeamento das áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo discriminadas por tipo de atividade que gerou a contaminação. Fonte: CETESB (2014a).



Embora o Brasil tenha experimentado momentos de grande utilização de etanol hidratado como combustível para automóveis do Ciclo Otto, o cenário atual mostra que a gasolina comum continua sendo o principal combustível utilizado, com consumo anual de 44.364 mil m³ em 2014, frente a 12.994 mil m³ de etanol hidratado, no mesmo ano (Figura 3.2) (ANP, 2015).

Figura 3.2 - Consumo anual de gasolina comum e etanol hidratado no Brasil, de 2000 a 2014. Adaptado de (ANP, 2015).



3.2 Gasolina Comercial Brasileira

A gasolina é um combustível constituído principalmente por hidrocarbonetos (com 4 a 12 átomos de carbono), além de pequenas quantidades de produtos oxigenados. Em menores concentrações são encontrados compostos de enxofre, e de nitrogênio e compostos metálicos. A gasolina básica (sem oxigenados) possui composição complexa, e a sua formulação pode demandar a utilização de diversas correntes nobres oriundas do processamento do petróleo (PETROBRAS, 2014a).

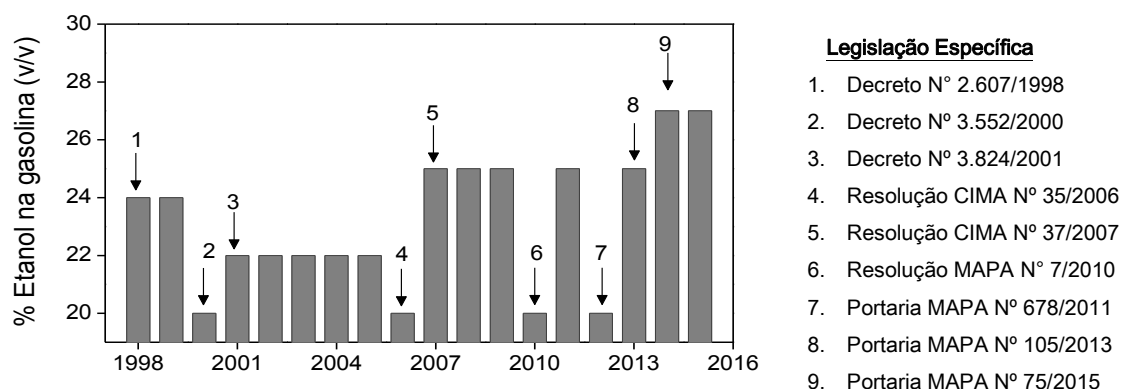
Dentre os perigos listados na Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) da gasolina, destacam-se: corrosão, líquido inflamável e perigo agudo/crônico ao ambiente aquático, com potencial de diminuir a disponibilidade de oxigênio no meio. Ainda segundo a FISPQ, a gasolina tem CL50 de 82 mg/L (Concentração letal a 50% dos organismos, utilizando-se de *Cyprinodon variegatus*, 96 h), sendo esperada a bioacumulação do produto, e sua persistência no ambiente.

Na saúde, a gasolina pode causar lesões e irritações aos olhos e pele, além de ter carcinogenicidade categoria 1A (GHS - *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals*), ou grupo 1 (IARC - *International Agency for Research on Cancer*),

o que significa que o produto está comprovadamente associado ao desenvolvimento de câncer em seres humanos (PETROBRAS, 2014b).

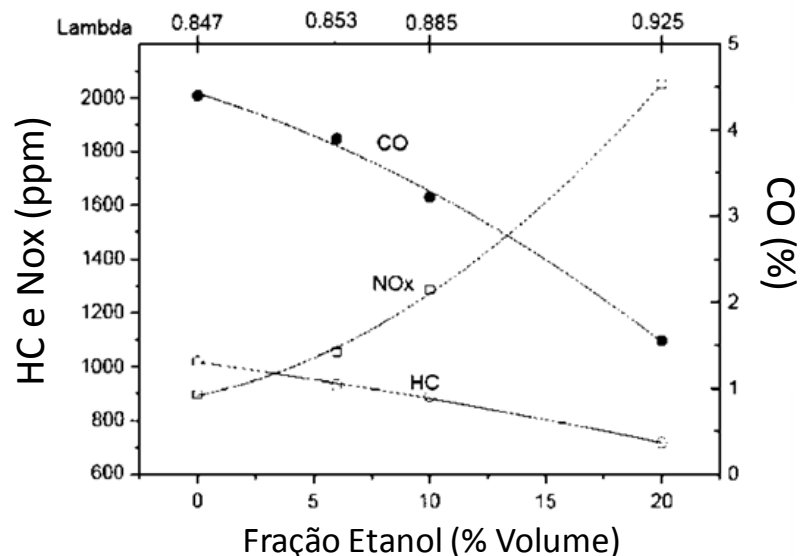
No Brasil não há a adição de chumbo (chumbo tetraetila – CTE) à gasolina desde 1989, quando, impulsionado por uma tendência mundial, esse aditivo foi substituído pelo etanol (PETROBRAS, 2014a). Essa tendência mundial persiste até hoje, com aumentos progressivos na mistura do etanol à gasolina, como por exemplo, no caso dos Estados Unidos, que vêm aumentando a concentração do etanol em substituição ao uso do MtBE (Éter metil-terc-butílico) (HEERMANN e POWERS, 1998; CORSEUIL e MORENO, 2001), atingindo valores máximos de 15% de etanol na gasolina E15, que já é comercializada em 16 estados americanos (RFA, 2015). No Brasil, o percentual de etanol na gasolina tem mudado constantemente, sofrendo variações de 20 a 27% de 1998 a 2014 (Figura 3.3). Essas mudanças têm sido impulsionadas no país principalmente como medidas de proteção econômica, a fim de influenciar os estoques de etanol existentes no país.

Figura 3.3 - Variação no percentual de etanol na gasolina entre os anos de 1998 e 2015.



Do ponto de vista ambiental, a adição de etanol à gasolina é uma questão que merece atenção, uma vez que altera as propriedades físicas e químicas desse combustível, modificando o comportamento do mesmo no meio ambiente e podendo levar impactos positivos e negativos. Por se tratar de um combustível renovável, considera-se que o uso do etanol esteja associado à redução da emissão de poluentes. Schifter e colaboradores (2011) avaliaram as emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x) utilizando massa constante de combustível, com diferentes proporções de etanol, e os resultados podem ser avaliados no gráfico da Figura 3.4.

Figura 3.4 - Emissões de HC, NO_x e CO à partir da combustão de massa constante de combustível contendo diferentes frações de etanol. Adaptado de Schifter e colaboradores (2011).



Os resultados revelaram que a adição de 20% de etanol à gasolina reduziu em 52% a emissão atmosférica de monóxido de carbono e em 19% a de hidrocarbonetos. A adição, no entanto, gerou um aumento de 60% na emissão atmosférica de óxidos de nitrogênio. Vale ressaltar que essas emissões são dependentes da composição do combustível utilizado, e que a presença de água no combustível pode favorecer a formação dos óxidos de nitrogênio.

Além da redução das emissões, a mistura na faixa de 20-40% etanol pode aumentar significativamente a octanagem do combustível, melhorando o desempenho e a eficiência do motor (RFA, 2015), além de proporcionar redução no uso de hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno e xileno, o que representa uma grande melhoria em termos ambientais (RFA, 2015). Esse fato pode ser observado nos dados publicados por Corseuil e Fernandes (1999), que apresentam a concentração de benzeno, tolueno e xilenos para a gasolina pura e gasolina comercializada à época, com 22% etanol (Tabela 3.1).

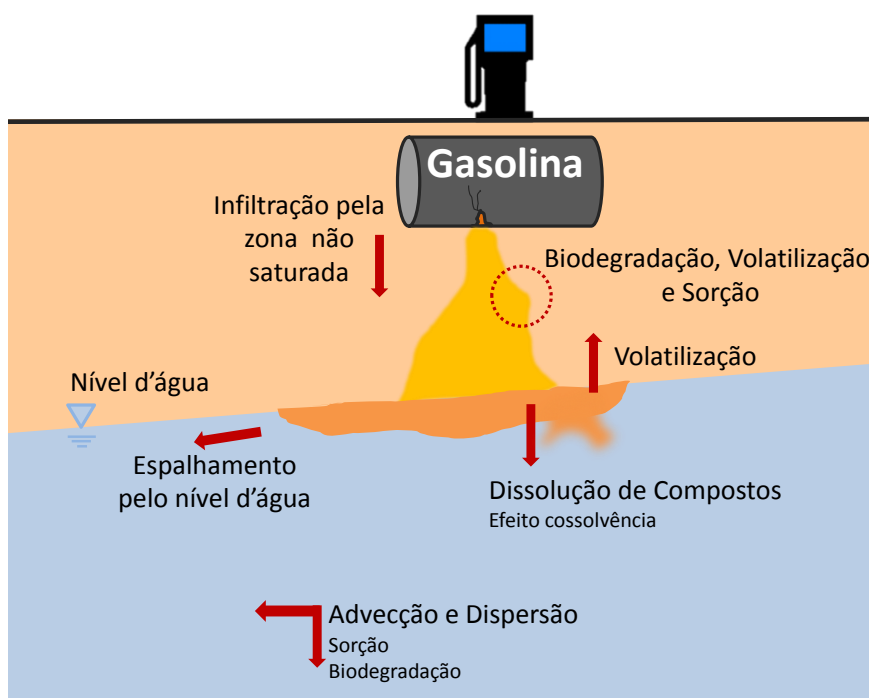
Tabela 3.1 - Composição da gasolina brasileira pura (sem etanol), e gasolina comercial brasileira (com adição de 22% de etanol). Adaptado de Corseuil e Fernandes (1999).

Composto	Gasolina pura		Gasolina Comercial Brasileira (22% etanol)	
	% volume	% massa	% volume	% massa
Benzeno	0,52	0,608	0,42	0,494
Tolueno	3,38	3,869	2,72	3,144
<i>m,p</i> -Xileno	3,96	4,697	3,32	3,816
<i>o</i> -Xileno	1,56	1,847	1,28	1,501

3.3 Contaminação das Águas Subterrâneas pela mistura Gasolina/Etanol

A presença de etanol nas águas subterrâneas pode alterar um cenário de contaminação típico de vazamentos de LNAPL (*Light Non-Aqueous Liquid Phase*) uma vez que altera a solubilidade, mobilidade e degradação de vários compostos. O esquema representativo da Figura 3.5 ilustra um cenário para o vazamento de gasolina contendo etanol.

Figura 3.5 - Esquema representativo dos processos que regem o destino de gasolina no solo e água subterrânea. Adaptado de Powers e colaboradores (2001).

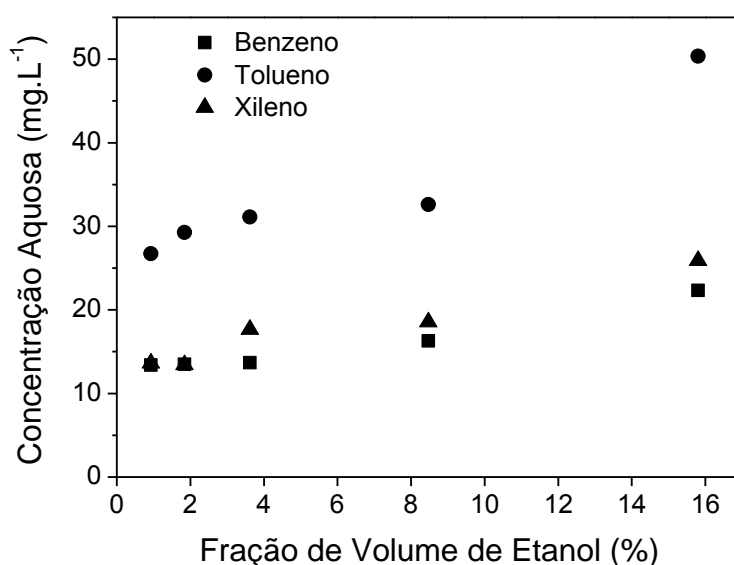


Conforme sugere o esquema apresentado na Figura 3.5, além dos processos de infiltração, volatilização, advecção e dispersão, também é importante o efeito de cossolvência, que aumenta a solubilidade da fração apolar do combustível, levando à maior dispersão das plumas de contaminação, além de aumento na solubilidade em água de compostos aromáticos originalmente pouco solúveis como os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) (BERGENDAHL, 2007; ÖSTERREICHER-CUNHA *et al.*, 2009).

A gasolina é praticamente imiscível em água, já o etanol, é miscível tanto em água como em gasolina. O etanol se distribui pelas fases aquosa e não aquosa, diminuindo a tensão superficial entre a gasolina e a água, mas se dissolvendo principalmente na água. A presença do etanol na água causa ao efeito de cossolvência, levando à diminuição da polaridade da fase aquosa, e dessa forma proporcionando a maior solubilização de compostos orgânicos hidrofóbicos (POWERS *et al.*, 2001a).

O efeito de cossolvência pode ser observado na gasolina brasileira, quando entra em contato com a água. Corseuil e Fernandes (1999) avaliaram a concentração aquosa de benzeno, tolueno e xilenos resultante da mistura de gasolina comercial brasileira (à época com 22% de etanol) e água, em diferentes proporções, estando os resultados obtidos apresentados no gráfico da Figura 3.6.

Figura 3.6 - Concentração dos compostos benzeno, tolueno e xileno na porção aquosa em função da fração de etanol na mistura (água + gasolina 22% etanol). Adaptado de Corseuil e Fernandes (1999).



Conforme se observa na Figura 3.6, o aumento da fração de etanol na mistura levou a uma maior concentração dos compostos na fase aquosa. Em estudo similar, Corseuil e colaboradores (2004) verificaram que o efeito de cossolvência torna-se mais pronunciado quando o etanol corresponde a 10% do volume da mistura, e que nesse caso as concentrações de benzeno, tolueno e *o*-xileno seriam aumentadas em 20, 40 e 50%, respectivamente. Os autores ressaltam, no entanto, que concentrações de etanol dessa ordem (a proporção combustível: água seria da ordem de 1:1,7) são atípicas em vazamentos comuns, sendo possíveis em caso de vazamentos simultâneos de tanques de gasolina comercial e etanol hidratado.

Além do efeito de cossolvência, a presença de etanol nas águas subterrâneas ainda pode levar a outros riscos, dentre eles:

- diminuição na biodegradabilidade da gasolina. Por ser um composto mais biodegradável, o etanol é preferencialmente degradado (MARIANO *et al.*, 2009), consumindo oxigênio e nutrientes disponíveis no meio e, com isso, proporcionando redução na taxa de degradação da gasolina (NIVEN, 2005; BERGENDAHL, 2007; NUNES e CORSEUIL, 2007; CORSEUIL *et al.*, 2011);
- aumento no risco de corrosão de tanques que estocam combustíveis, uma vez que a mistura de gasolina com etanol apresenta maior condutividade que a gasolina pura (NIVEN, 2005);
- dispersão da pluma de contaminação. Por reduzir a tensão superficial da água, a presença de etanol leva à diminuição do fator de retardamento do BTEX, fazendo com que esses compostos possam se espalhar mais rapidamente no meio (WATTS *et al.*, 1999; POWERS *et al.*, 2001a; SIEGRIST *et al.*, 2011).

As elevadas e variáveis proporções de etanol na gasolina comercial brasileira e suas possíveis consequências no meio ambiente trazem à tona a necessidade de estudos referentes às especificidades desse combustível e ao comportamento deste em cenários de descontaminação de solos.

3.4 Tratamento das águas subterrâneas contaminadas

Uma vez contaminadas por combustíveis, as águas subterrâneas devem ser submetidas a processos de tratamento, a fim de evitar o espalhamento da contaminação. Durante a última década, os Estados Unidos remediaram 456.000 locais contaminados por combustíveis, restando ainda 72.000 locais que ainda precisam desse tipo de intervenção (EPA, 2016). Relatório divulgado pela EPA em 2011 revela que cada caso de contaminação custa em média US\$ 103.817 (EPA, 2011) e portanto é de grande interesse que avanços ocorram no sentido da otimização e minimização de custos das técnicas de tratamento.

Quanto às técnicas de remediação, McHugh e colaboradores (2014) analisaram o banco de dados GeoTracker (2001 – 2011) do Conselho de Controle de Recursos Hídricos da Califórnia e identificaram as técnicas utilizadas (combinadas ou não) para os 3194 locais avaliados. A escavação de solos foi técnica mais aplicada (1638 locais), seguida de extração de vapores (1558), *Pump & Treat* (952), extração de fase dupla (862), recuperação de NAPL (681), borbulhamento de ar (406), atenuação natural monitorada (270), oxidação química (253) e bioremediação estimulada (172).

A extração de vapores, que teve uso em 48% dos locais contaminados, é um técnica usualmente combinada com o *air sparging* (borbulhamento de ar). A técnica consiste em injetar ar na zona saturada, e extrair vapores na zona não saturada. Com a combinação dessas duas técnicas, espera-se propiciar a volatilização dos compostos, captando-os na zona não saturada. Também é comum a associação desses processos com a biodegradação uma vez que, com a injeção de ar, há significativo aumento dos teores de oxigênio dissolvido (OD) no meio. Fan e colaboradores (2013) identificaram que o uso de *air sparging* em um aquífero semiconfinado na China alterou os níveis de OD de 2 mg.L⁻¹ para 3,9 mg.L⁻¹, além da elevação do pH e do potencial redox. Esse tipo de alteração pode ser favorável à biodegradação, tornando os sistemas combinados. Kirtland e Aelion (2000) relataram a utilização combinada de *air sparging* com extração de vapores para a remoção de derivados de petróleo, obtendo redução de 80% na concentração de BTEX. Como desvantagens, podem ser citadas que o uso dessa técnica requer o pós-tratamento do gás coletado, seu emprego pode ser inviável em solos de baixa permeabilidade e haver a possibilidade de deslocamento da pluma, em decorrência da injeção de ar no sistema pedohidrológico (FAN *et al.*, 2013).

A técnica de *Pump & Treat* consiste no bombeamento da água subterrânea para a superfície, onde ocorre o tratamento da água contaminada, usualmente com sorção do contaminante em carvão ativado, e a posterior injeção da água tratada no aquífero (HALL e JOHNSON, 1992). Thornton e colaboradores (2014) utilizaram-se do sistema de *Pump & Treat* durante 3 anos para reduzir a concentração de BTEX na água subterrânea, e com isso, possibilitar a degradação biológica dos contaminantes. O principal desafio enfrentado para a utilização eficaz da técnica é que muitos compostos que compõe a gasolina não são solúveis em água, ficando sorvidos no solo e, dessa forma, com remoção difícil.

Embora pouco utilizado nos locais avaliados por McHugh e colaboradores (2014), os processos biológicos destacam-se pela simplicidade operacional, possibilidade de formação de subprodutos menos tóxicos que o contaminante original, capacidade de mineralização do poluente, além de apresentar custo baixo e efetividade relativamente alta, dentre outras vantagens (EL-NAAS *et al.*, 2014). Para ocorrer a degradação biológica, o próprio poluente funciona como fonte de energia aos micro-organismos, sendo necessária a presença de um acceptor de elétrons que será reduzido durante a reação. Dentre os aceptores de elétrons (O_2 , NO_3^- , CO_2 , SO_4^{2-}), o oxigênio é o que leva a maiores taxas de degradação, uma vez que a energia obtida, no composto, pelos micro-organismos é maior do que quando utilizados os demais aceptores (OBIRI-NYARKO *et al.*, 2014). Sendo assim, os sistemas de degradação aeróbia são considerados mais eficientes do que os sistemas anaeróbios, e levam à formação dos seguintes subprodutos: acetaldeído, acetato, acetil-CoA, dióxido de carbono (POWERS *et al.*, 2001a).

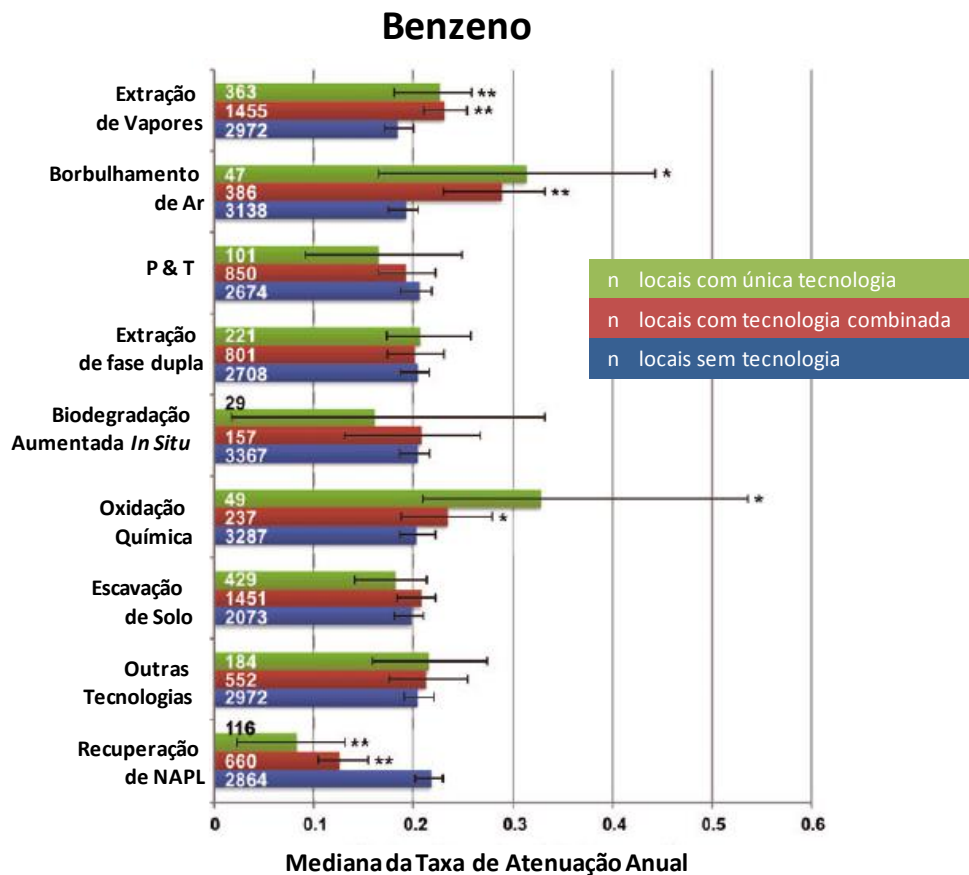
No caso de vazamentos da mistura gasolina/etanol, a elevada demanda de oxigênio causada pela presença do etanol faz com que o meio se torne anaeróbio (CORSEUIL *et al.*, 2011). Nestes casos, a degradação do etanol segue via metanogênese, levando à formação de acetaldeído, acetato, ácido butírico, ácido propiônico, hidrogênio gasoso, n-propanol, acetona, dióxido de carbono e metano (POWERS *et al.*, 2001a).

Em experimento de atenuação natural monitorada, Corseuil e colaboradores (2011) identificaram que a presença do etanol no meio inibiu a degradação de BTEX, possivelmente pelo acúmulo de acetato proveniente da degradação do etanol por meio da metanogênese. No entanto, o mesmo estudo verificou que naquelas circunstâncias, o etanol apresentou meia vida curta, e com 2,7 anos, quando a presença do etanol já não era mais significativa, os BTEX

começaram a sofrer degradação, apresentando decaimento de primeira ordem, com coeficientes de $0,81 \pm 0,34 \text{ ano}^{-1}$ para benzeno, $0,71 \pm 0,11 \text{ ano}^{-1}$ para tolueno, $0,55 \pm 0,15 \text{ ano}^{-1}$ para etilbenzeno e $0,48 \pm 0,11 \text{ ano}^{-1}$ para xilenos.

Dentre as tecnologias listadas no estudo de McHugh e colaboradores (2014), torna-se importante destacar que a maioria se realiza através da combinação de duas ou mais técnicas, como por exemplo o caso da a recuperação de NAPL, ou da escavação de solos, que consiste na remoção do material para remediação *ex situ*. Além de apontar o uso das técnicas citadas, o estudo de McHugh e colaboradores (2014) ainda computou a mediana da taxa anual de degradação de benzeno obtidas por essas técnicas, estando os resultados apresentados na Figura 3.7. Nessa figura, também é possível obter informações sobre o uso (única tecnologia/tecnologias combinadas) para cada um dos métodos destacados.

Figura 3.7 - Taxa de atenuação de benzeno para diversas tecnologias aplicadas na Califórnia, entre os anos de 2001 e 2011. Adaptado de McHugh e colaboradores (2014).

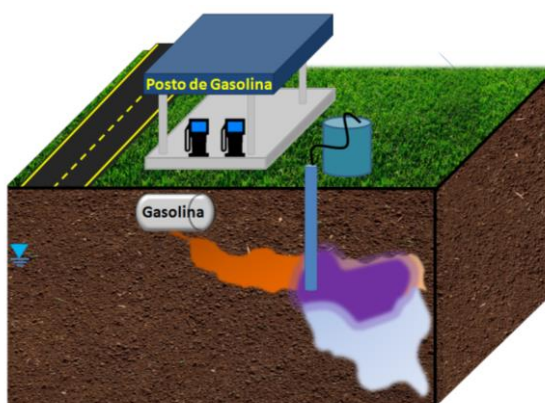


Conforme se observa na Figura 3.7, apesar do extenso uso das técnicas de extração de vapores, *air sparging* e *pump & treat*, a oxidação química foi o método que apresentou maior taxa anual de atenuação, quando se consideram locais com uso de uma única tecnologia, obtendo-se taxa de $0,33 \text{ ano}^{-1}$. Essa tecnologia vem sendo atualmente aplicada em sítios contaminados por gasolina e este estudo tem foco na aplicação desta técnica nas condições de solo, combustível e clima no Brasil.

3.5 Oxidação Química *in Situ*

A técnica de oxidação química *in situ* (ISCO – *In Situ Chemical Oxidation*) consiste na introdução de oxidantes no solo, propiciando o contato destes com os contaminantes, utilizando o próprio solo como meio de reação para a degradação (Figura 3.8). O processo visa à mineralização, no entanto, a degradação dos contaminantes usualmente apresenta reações em diversas etapas, podendo levar à formação de compostos intermediários (ITRC, 2005). Comparado com os princípios da oxidação em fase aquosa, a aplicação de oxidantes no solo é relativamente recente, tendo tido sua primeira aplicação em 1984, para a remediação de solo contaminado por formaldeído (SIEGRIST *et al.*, 2011).

Figura 3.8 - Esquema representativo do uso da oxidação química *in situ*.



A ISCO vem sendo explorada como alternativa aos processos *pump & treat* e *air sparging* principalmente devido ao curto período de remediação e pela não formação de resíduos, uma vez que não se baseia na mudança de fase (ITRC, 2005; EPA, 2006). A ISCO tem sido aplicada para a remediação de áreas contaminadas por diversos contaminantes como: BTEX (LIANG *et al.*, 2009; LEMAIRE *et al.*, 2011; KAMBHU *et al.*, 2012; CASSIDY *et al.*, 2015), MtBE (DENG *et al.*, 2014; INNOCENTI *et al.*, 2014), hidrocarbonetos de petróleo (LIANG

et al., 2011b), solventes clorados (SCHROTH *et al.*, 2001; KANANIZADEH *et al.*, 2015), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PELUFFO *et al.*) e fenóis (LI *et al.*, 2016).

Além da destruição do contaminante *in situ*, e da ampla gama de contaminantes tratados, a ISCO ainda apresenta as seguintes vantagens (ITRC, 2005; SIEGRIST *et al.*, 2011):

- o oxidante pode interagir com poluentes na fase aquosa e não aquosa, podendo, inclusive, atuar na dessorção de NAPL;
- o aquecimento promovido por alguns oxidantes pode favorecer a transferência de massa, taxas de reação e ação de micro-organismos;
- o período pós oxidação pode favorecer a ação de micro-organismos e a atenuação natural;
- custos competitivos, quando comparados com demais tecnologias;
- tratamento relativamente rápido.

Apesar das inúmeras vantagens, a técnica ISCO apresenta fragilidades, como (ITRC, 2005; SIEGRIST *et al.*, 2011):

- a dificuldade na dispersão de oxidantes no meio;
- consumo de oxidantes pela matéria orgânica natural do solo;
- curta persistência das espécies oxidativas no solo;
- saúde e segurança durante a aplicação dos oxidantes;
- possível aumento na mobilidade do contaminante;
- possível perda de permeabilidade do meio poroso.

3.5.1 Escolha do oxidante

Os principais oxidantes utilizados na ISCO são persulfato de sódio, persulfato de potássio, permanganato de sódio, peróxido de hidrogênio e ozônio (ITRC, 2005) que ao se dissolverem em água, liberam espécies químicas com elevado poder oxidante. A escolha do oxidante é essencial para o sucesso da remediação e na Tabela 3.2, apresenta-se a lista dos principais oxidantes e seus respectivos potenciais de redução.

Tabela 3.2 - Potencial de redução para os principais oxidantes (ITRC, 2005).

Oxidante	Potencial de redução (V)
Radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	2,8
Radical Sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)	2,5
Ozônio	2,1
Persulfato de Sódio	2,0
Peróxido de Hidrogênio	1,8
Permanganato (Na/K)	1,7
Oxigênio	1,2

Todos os oxidantes apresentados na Tabela 3.2 apresentam potencial de redução suficiente para remediar a maioria dos compostos orgânicos (ITRC, 2005), no entanto, o potencial de redução não é suficiente para prever o comportamento dessas espécies em campo. Devido às diferentes propriedades físicas e químicas desses oxidantes e do meio a ser aplicado, estudos devem ser realizados para a definição do composto ideal para cada situação.

O ozônio é um oxidante com elevado poder de oxidação, no entanto, sua forma gasosa requer a utilização em conjunto com a técnica de extração de vapores. Além disso, trata-se de um gás tóxico e a difusão das bolhas do oxidante no solo pode ser complexa, causando dificuldades operacionais (ITRC, 2005; EPA, 2006).

Apesar do permanganato ser considerado um oxidante interessante, principalmente pela sua longa persistência no solo, o seu uso apresenta desvantagens. O MnO_4^- tem eficiência limitada para diversos compostos, dentre eles o benzeno (EPA, 2006), que corresponde a quase 1% da composição da gasolina brasileira (Tabela 3.1). Além disso, para valores de pH entre 3,5 e 12, a oxidação via permanganato leva à formação de precipitado (ITRC, 2005), conforme se observa na Equação 3.1.



A formação de precipitados não é benéfica ao meio, podendo alterar as condições hidrodinâmicas na região. Outra desvantagem é a presença de impurezas como Cr e As nos

compostos de permanganato (principalmente KMnO_4), dessa forma seu uso pode proporcionar outras consequências (EPA, 2006).

Outro oxidante comum é o peróxido de hidrogênio. A reação de Fenton é conhecida pela adição de peróxido de hidrogênio e ferro (SIEGRIST *et al.*, 2011), sendo considerado pouco apropriada para a remediação de meios poroso em que há dificuldade na dispersão oxidante, devido à elevada velocidade da reação. A reação direta do peróxido de hidrogênio com compostos orgânicos é possível, mas considerada de cinética lenta. No entanto, o oxidante apresenta grande reatividade com compostos inorgânicos, como o ferro, levando à formação dos radicais hidroxila (SIEGRIST *et al.*, 2011). As Equações 3.2 a 3.10 apresentam as reações ocorridas no meio em presença de ferro e peróxido de hidrogênio.



Conforme pode ser observado na Equação 3.2, o Fe^{2+} pode ativar o peróxido de hidrogênio, levando à formação de radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), com elevado potencial de redução, e que, por apresentar elétron desemparelhado, se torna altamente reativo e pouco seletivo. Já nas reações das Equações 3.3 a 3.6, é possível observar a regeneração do Fe^{2+} no ciclo catalítico, além da formação de radicais com menor potencial de redução, quando comparados com o radical hidroxila (SIEGRIST *et al.*, 2011). Em um sistema de reagente de Fenton, o excesso de H_2O_2 pode levar a uma elevada produção de $\text{HO}\cdot$, causando a degradação do H_2O_2 , conforme se vê na Equação 3.7. Um meio de controle do sequestro do H_2O_2 pelo $\text{HO}\cdot$ é o controle da disponibilidade de Fe^{2+} , que ainda previne a reação demonstrada na Equação 3.8. Na ausência de ferro para catalisar a reação, o peróxido de hidrogênio ainda pode ser degradado, liberando oxigênio no meio (Equação 3.9).

A reação de Fenton também pode ser realizada em minerais que contêm metais como o ferro como catalisadores do processo. O processo ocorre na superfície dos minerais, sendo representado como $\equiv\text{Fe}$. Essa modalidade da reação é chamada de Fenton Modificado, e as reações apresentadas nas Equações 3.10 a 3.12 (KWAN, 2003).



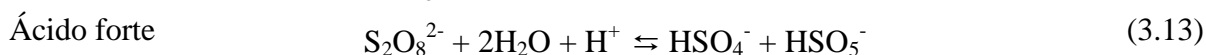
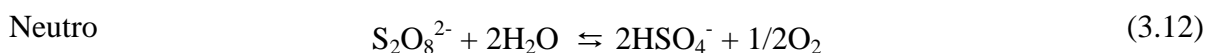
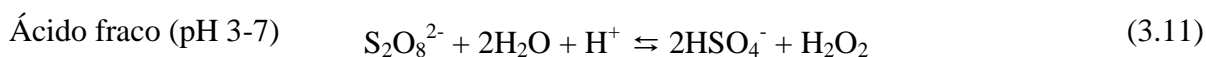
Conforme se observa na Equação 3.12, o ferro reduzido no processo é regenerado, tornando o processo cíclico.

Ainda na reação de Fenton, uma nova abordagem para a aplicação de H_2O_2 é a utilização de compostos sólidos que, quando dissolvidos em água, liberam H_2O_2 no meio, como é o caso do peróxido de cálcio (Equação 3.10).



Northup e Cassidy (2008) utilizaram-se de CaO_2 em sistema de Fenton Modificado para a degradação de percloroetileno, tendo concluído que o CaO_2 é mais eficaz que o H_2O_2 líquido, uma vez que libera o H_2O_2 lentamente, evitando o sequestro e a decomposição do H_2O_2 .

Persulfato de sódio e persulfato de potássio, ao se dissolverem em água liberam o íon persulfato, que tem potencial de redução maior do que o do H_2O_2 (Tabela 3.2) e permanece ativo por semanas, sendo lentamente consumido. O íon persulfato tem sua decomposição dependente do pH, e as equações 3.11 a 3.14 detalham as possíveis reações do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ em água (EPA, 2006).



Em pH 3-7, o íon persulfato pode liberar peróxido de hidrogênio, conforme se observa na Equação 3.11. O íon persulfato pode ser ativado através de radiação UV ou de calor (PARK *et al.*, 2016) para a formação do radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), conforme pode ser observado na Equação 3.15 (ITRC, 2005; EPA, 2006; HILLES *et al.*, 2016).



Embora, no solo, injeção de vapor, resistência elétrica e aquecimento por radiofreqüência possam ser utilizados para elevar a temperatura (EPA, 2006), a utilização dessas técnicas pode concorrer para aumentos significativos nos custos da técnica (DENG *et al.*, 2014).

A decomposição do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ para a formação do $\text{SO}_4^{\cdot-}$ também pode ser obtida pela reação com metais de transição, como o Fe^{2+} , conforme demonstrado na reação da Equação 3.16, ou tendo o Fe^{3+} como catalisador (SIEGRIST *et al.*, 2011), levando à série de reações (Equações 3.16 a 3.23) conforme sugere o esquema apresentado na Figura 3.9..

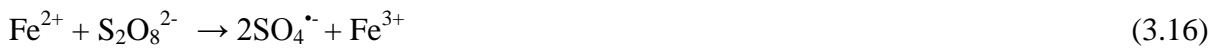
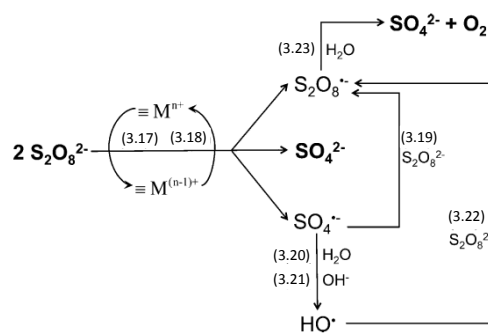


Figura 3.9 - Esquema representativo das reações que envolvem o íon persulfato em contato com metais de transição. Adaptado de Liu e colaboradores (2016).



O $S_2O_8^{2-}$ é mais estável no solo do que o H_2O_2 e O_3 (EPA, 2006), apresentando lenta cinética de degradação do oxidante e conseqüentemente, lenta formação do radical (EPOLD *et al.*, 2015). Além disso, o radical formado também é mais estável do que o $HO\bullet$, uma vez que é mais seletivo para ligações insaturadas e compostos orgânicos (EPOLD *et al.*, 2015).

Diversos estudos já foram realizados no sentido da escolha do melhor oxidante/melhor forma de ativação para a utilização em ISCO, e alguns desses estudos seguem apresentados na Tabela 3.3. Conforme pode ser observado, não há consenso entre a escolha dos oxidantes, sendo importante a realização de estudos para contaminantes específicos.

Após a escolha do oxidante, ainda se faz importante a determinação da forma de aplicação do composto no solo. Alguns oxidantes, principalmente o persulfato de sódio, apresentam solubilidade muito elevada, e esforços têm sido feitos no sentido da criação de dispositivos para a liberação controlada de oxidantes (LIANG *et al.*, 2011b; KAMBHU *et al.*, 2012). Em suas pesquisas, Liang e colaboradores tem utilizado metodologia na qual o oxidante é misturado a cimento, areia e água na proporção de 1: 1,4 : 0,24: 0,7. Após solidificada, a mistura é então utilizada nos experimentos que simulam a técnica de ISCO, e cada grama da mistura leva à liberação de 7,26 mg de $S_2O_8^{2-}$ por dia (LIANG *et al.*, 2011a; LIANG *et al.*, 2011b). Já Kambhu e colaboradores (2012) desenvolveram “velas” com a mistura de parafina e oxidante, obtendo a dissolução lenta do composto.

Além da introdução de sólidos no solo, outras formas de aplicação podem ser utilizadas para a aplicação de oxidantes sólidos. A técnica mais utilizada comercialmente é a dissolução do compostos na água, seguida pela introdução da água no meio. Essa técnica, no entanto, pode levar ao deslocamento da pluma, espalhando a contaminação e gerando resultados de remediação falso positivos.

Tabela 3.3- Oxidantes testados e resultados obtidos por estudos utilizando ISCO para o tratamento de água contaminada por compostos encontrados na água subterrânea.

Contaminante	Oxidante Testado	Resultados	Referências
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ , Permanganato, Percarbonato, Persulfato/Fe ²⁺ Ativado	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ Percarbonato e Persulfato Ativado obtiveram uma remoção máxima de 45%, e o permanganato foi o melhor oxidante, tendo obtido 70% de remoção do contaminantes.	(LEMAIRE <i>et al.</i> , 2013)
Diesel	Na ₂ S ₂ O ₈ + Fe ²⁺ , na presença de goetita, hematita, magnetita e dióxidos de manganês	Os sistemas que combinaram a utilização de Fe ²⁺ com os minerais obtiveram melhores resultados do que os sistemas com o Na ₂ S ₂ O ₈ e minerais sem a adição de Fe ²⁺ . Dentre os sistemas combinados, o dióxido de manganês foi o que obteve melhor remoção, atingindo 37% de remoção.	(DO <i>et al.</i> , 2010)
Tetracloroetano	Fe ³⁺ + CaO ₂ ou Fe ³⁺ +H ₂ O ₂ líquido	Os resultados revelaram que o pH do meio influencia na liberação de H ₂ O ₂ pelo CaO ₂ , e que entre os valores de pH de 6 a 9 testados, o CaO ₂ é melhor oxidante do que o H ₂ O ₂ pois a liberação lenta do peróxido evita o sequestro (<i>scavenger</i>) dos radicais.	(NORTHUP e CASSIDY, 2008)
Diesel	Persulfato, Permanganato e Peróxido de hidrogênio, na presença de Fe ²⁺ e na presença de solo rico em ferro	Os resultados revelaram que todos os oxidantes testados são adequados para a remediação de solo contaminado por diesel, chegando a 50% de remoção em 150 dias; no entanto, as reações ocorrem em taxa diferentes, sendo o peróxido de hidrogênio o composto com cinética mais rápida, seguido por permanganato e persulfato.	(YEN <i>et al.</i> , 2011)
Sem contaminante/ Verificada a formação de radicais	Persulfato de sódio na presença de TiO ₂ , Al(OH) ₃ , CaCO ₃ , COAsS, CuO ₂ , Fe ₂ O ₃ , FeTiO ₃ , MgCO ₃ , Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂ , FeS ₂ , MnO ₂ , FeCO ₃ , Zn ₂ SiO ₄	Dentre os minerais testados, TiO ₂ , Al(OH) ₃ , CaCO ₃ , CuO ₂ , MgCO ₃ , Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂ , Zn ₂ SiO ₄ apresentaram taxa de decomposição do persulfato abaixo da decomposição em água; MnO ₂ e Fe ₂ O ₃ apresentaram taxa similar à água; e COAsS, FeTiO ₃ , FeS ₂ , FeCO ₃ , foram os compostos mais eficientes, tendo a pirita apresentado os melhores resultados.	(TEEL <i>et al.</i> , 2011)

3.5.2 Influência do solo na oxidação

A composição dos solos em que ocorre a remediação é de grande relevância, pois a ativação dos oxidantes para formação de radicais pode ocorrer por meio de compostos presentes naturalmente no solo, como o ferro ou manganês. Tyre e colaboradores (1991) verificaram que os minerais presentes no solo foram capazes de atuar como catalisadores em um sistema Fenton-Like para a degradação de pentaclorofenol, hexadecano, trifluralina e dieldrin, dispensando a adição de ferro solúvel no sistema. Dentre os minerais estudados como catalisadores para oxidantes podemos ser destacados a goethita (HUANG *et al.*, 2001; KWAN, 2003; MATTA *et al.*, 2007; HANNA *et al.*, 2008; ORTIZ DE LA PLATA *et al.*, 2008; LAN *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2016), hematita (HUANG *et al.*, 2001; MATTA *et al.*, 2007; HANNA *et al.*, 2008; LAN *et al.*, 2010; MUNOZ *et al.*, 2015), ferridrita (HUANG *et al.*, 2001; MATTA *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2016); pirita (HANNA *et al.*, 2008) (MATTA *et al.*, 2007); lepidocrocita (MATTA *et al.*, 2007), e magnetita (BALDRIAN *et al.*, 2006; MATTA *et al.*, 2007; HANNA *et al.*, 2008; XUE *et al.*, 2009; USMAN *et al.*, 2012; MUNOZ *et al.*, 2015).

Estudos de avaliação da catálise proporcionada por magnetita e hematita mostraram que a primeira é mais eficaz na remoção de poluentes (WATTS *et al.*, 1999). Isso se deve ao fato de que a magnetita apresenta, em sua composição, Fe^{2+} e Fe^{3+} , enquanto a hematita apresenta apenas Fe^{3+} , que implica em cinética de degradação mais lenta do que a do Fe^{2+} (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Dessa forma, solos ricos em ferro, especialmente em formas de Fe^{2+} , podem ser mais adequados à utilização de ISCO sem a necessidade da injeção de catalisadores. Além do ferro, alguns estudos ainda citam óxidos de manganês como possíveis catalisadores para a ativação de oxidantes (LIU *et al.*, 2016).

Além da possível ativação dos compostos, a composição do solo influencia na demanda natural por oxidantes. O consumo dos oxidantes por compostos que não são o alvo de degradação aumenta o consumo dos reagentes e, portanto, os custos da remediação (LINDSEY e TARR, 2000; ITRC, 2005; BACIOCCHI *et al.*, 2014). O principal consumidor de oxidantes no solo é a matéria orgânica (SIEGRIST *et al.*, 2011), no entanto, compostos reduzidos de ferro, manganês e enxofre também podem funcionar como sequestrantes (EPA, 2006).

Ainda em relação às propriedades do solo, vale destacar a importância da verificação de suas condições hidráulicas na região a ser remediada. A baixa permeabilidade pode trazer complicações em termos da dispersão do oxidante e, em solos com elevados teores de argila, podem favorecer os mecanismos de sorção, dificultando o contato do contaminante com o oxidante (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Além da oxidação, a dissolução dos oxidantes podem liberar oxigênio no meio, conforme demonstram as Equações 3.9 e 3.12.



Ao entrar em contato com a água, os oxidantes liberam oxigênio dissolvido, propiciando um meio aeróbio que viabiliza altas taxas de degradação biológica (OBIRI-NYARKO *et al.*, 2014). Compostos como CaO_2 , MgO_2 , H_2O_2 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ são capazes de liberar, na forma de oxigênio dissolvido, boa parte de sua massa, se mantendo ativos por centenas de dias (XIN *et al.*, 2013; OBIRI-NYARKO *et al.*, 2014).

Quando aplicados no solo, esses compostos causam uma diminuição na biota nativa, mas com o passar do tempo, a oxidação dos poluentes diminui a toxicidade do meio e eleva nível de oxigênio dissolvido no solo, propiciando ambiente adequado ao retorno da biota local (ITRC, 2005; YEH *et al.*, 2010). A associação da ISCO com processos biológicos é favorável, e a quebra da estrutura química original dos contaminantes pelos oxidantes facilita a degradação pelos micro-organismos. Dessa forma, em um cenário de remediação, é difícil afirmar se a remoção dos contaminantes foi devida a processos oxidativos, processos biológicos, ou processos geoquímicos ocorridos pelo contato do solo com o contaminante.

Grande parte dos estudos desenvolvidos para a remediação de águas subterrâneas contaminadas por combustíveis se baseia na utilização de plumas de contaminação sintéticas dopadas com BTEX, desconsiderando as externalidades existentes em situações mais próximas do real. A Tabela 3.4 apresenta as condições experimentais de alguns dos estudos envolvendo ISCO na remediação de compostos de combustível.

Tabela 3.4 - Condições experimentais testadas e resultados obtidos por estudos que investigaram o uso da ISCO para o tratamento de contaminantes típicos de cenários de contaminação por gasolina.

Condições Testadas	Resultados Obtidos	Referência
Os compostos BTEX foram testado separadamente, em soluções produzidas a 1mM (B=78; T=92; E=106 e X=106 mg.L ⁻¹) em água deionizada . 40 mL da água contaminada foram adicionados a 10 g de solo, e persulfato de sódio 20-100 mM. Os experimentos testaram ativação térmica, química (Fe ²⁺) e a presença de quelantes.	Resultados revelaram que maiores concentrações de persulfato levam à uma cinética mais rápida de degradação e que a presença de Fe ²⁺ leva à rápida degradação do persulfato e remoção parcial dos contaminantes, sugerindo sequestro de radicais. Os resultados ainda indicaram o ácido cítrico como o quelante ideal. O sistema com persulfato, Fe ²⁺ e ácido cítrico levou à total degradação de benzeno em 70 minutos.	(LIANG <i>et al.</i> , 2008a)
Os experimentos foram realizados utilizando solução de benzeno (0,1 a 1 mM) em frascos contendo persulfato de potássio e os minerais puros comerciais (ferridrita, goethita, pirolusita e sílica) ou solos não contaminados.	Os experimentos revelaram que a pirolusita (MnO ₂) foi o composto mais eficiente dentre os testados na decomposição do persulfato. Os resultados ainda revelam que o uso de 200 g.L ⁻¹ foi o mais adequado à decomposição. Os experimentos ainda mostram que embora não tenha apresentado os melhores resultados para a decomposição do persulfato, a ferridrita foi o composto mais eficiente na degradação do benzeno, seguido pela goethita e então pela pirolusita.	(LIU <i>et al.</i> , 2014)
Foram utilizadas “velas” contendo parafina e persulfato de sódio/ferro zerovalente. A velas foram utilizadas em reatores de areia e sílica (14 x 14 x 2,5 cm) e o reator foi encharcado com solução de benzeno 1mM.	Os resultados mostraram que quando exposta à combinação de velas de persulfato e velas de ferro zerovalente, a solução de benzeno passa a sofrer degradação, atingindo 90% de remoção em 7 dias de experimento. Os resultados ainda mostraram que as velas passam por processo de exaustão, diminuindo a reatividade na medida em que a solução de benzeno era renovada.	(KAMBHU <i>et al.</i> , 2012)
Para a liberação controlada de persulfato de sódio, foram utilizados cubos da mistura de cimento, água, persulfato e areia. Os cubos foram dispostos em colunas que percolavam solução de benzeno (0,3 mg.L ⁻¹) e MtBE (0,2 mg.L ⁻¹) e Fe ²⁺ . Após a dissolução dos cubos, a mistura dos contaminantes com o oxidante carregado eram injetadas em colunas de solo.	Os resultados apontam que o sistema oi capaz de remover benzeno até a percolação de 60 volumes de poros, e MtBE até 40 volumes de poros.	(LIANG <i>et al.</i> , 2011b)

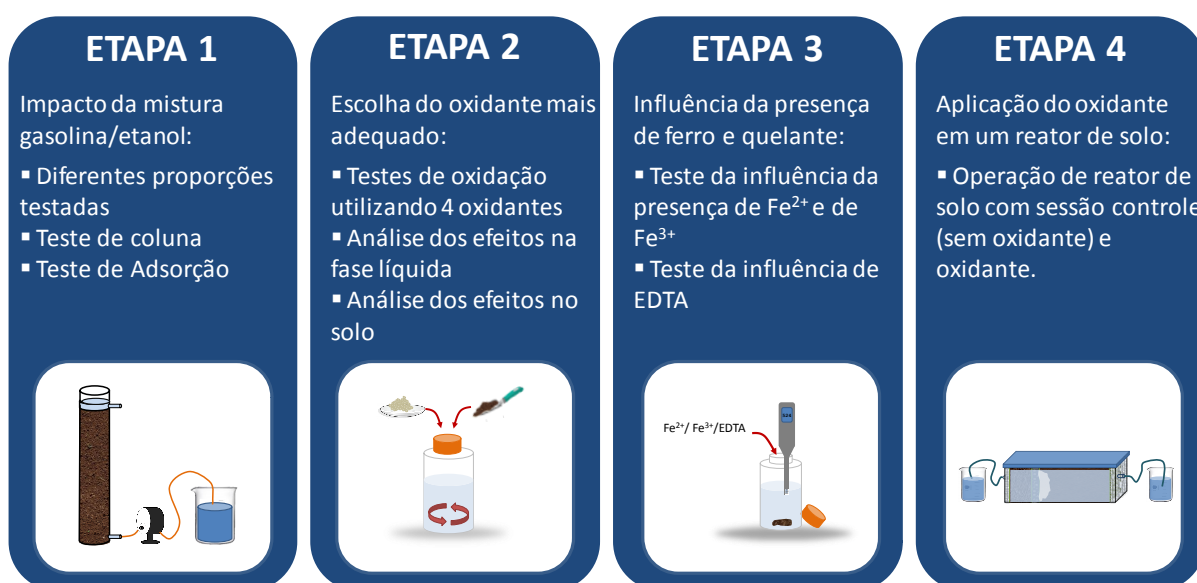
Conforme se observa na Tabela 3.4, parte dos estudos sobre compostos de gasolina se baseia em condições muito controladas, como uso de areia simulando solo, ou uso de soluções sintéticas de BTEX, simulando a água subterrânea.

Estudos com plumas de contaminação próximas de uma condição real são essenciais para o entendimento do cenário de contaminação, e dos mecanismos de remediação da ISCO. Dessa forma, esse estudo visa esclarecer os mecanismos referentes à degradação dos poluentes presentes em uma pluma de contaminação gerada à partir do contato de água subterrânea com a gasolina brasileira, considerando suas especificidades referentes à proporção de etanol e a interação com o latossolo ferrífero brasileiro.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) com suporte do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Departamento de Química (ICEX) da Universidade Federal de Minas Gerais, além do Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET). O estudo se divide em quatro etapas, correspondentes aos objetivos específicos, conforme ilustra a Figura 4.1, que apresenta as etapas metodológicas deste trabalho.

Figura 4.1 - Esquema representativo das etapas metodológicas do presente trabalho.

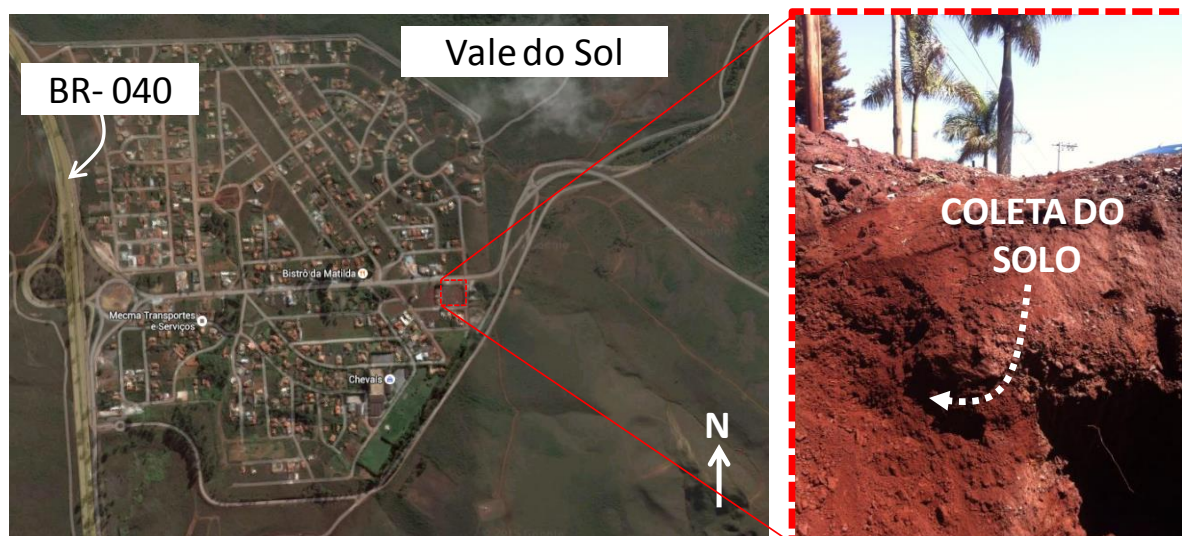


4.1 Materiais

4.1.1 Coleta e amostragem do Solo

O solo utilizado nessa pesquisa foi coletado à 70 cm de profundidade na região de Nova Lima, MG, Brasil (latitude: 20° 04' 48" S; longitude: 43° 57' 36" O), conforme indicado na Figura 4.2. O solo é classificado como Latossolo Ferrífero, e foi escolhido para este estudo devido à sua abundância em óxidos de ferro.

Figura 4.2 - Vista superior (A), e perfil do solo (B) no ponto de coleta do solo ferrífero no Bairro Vale do Sol – Nova Lima, MG. Fonte: (GOOGLE MAPS, 2016).



O solo coletado foi analisado, sendo quantificadas as concentrações disponíveis de P , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe , Zn , Cu , Mn , Al^{3+} , H^+ , utilizando-se extrator Mehlich 1. Com base nesses resultados, foram calculadas a soma de bases, capacidade de troca catiônica efetiva, capacidade de troca catiônica total (a pH 7,0), saturação por Al, saturação por bases (V). Além disso, foram quantificados o teor de matéria orgânica (MO), utilizando-se o método do dicromato de potássio; fósforo remanescente (P-rem), com formação do complexo fósforo-molibdídico e leitura em espectrômetro; e efetuada a análise textural, utilizando-se o método da pipeta (MATOS, 2012). O método empregado para extração dos metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, As, Se, Fe, Mn, Hg) foi a versão mais simples do método 3051A (USEPA, 2007). A densidade do solo (Ds) foi determinada pelo método do anel volumétrico (BLAKE e HARTGE, 1986). As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Solo do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras – UFLA e a Tabela 4.1 apresenta os resultados de caracterização do solo utilizado neste estudo.

Tabela 4.1 - Caracterização do solo utilizado no presente estudo.

Atributos do Solo		Concentração total de metais pesados (mg.kg⁻¹)	
Soma de bases ^a (cmol _c .dm ⁻³)	1,15	As	2,7
CTC efetiva (cmol _c .dm ⁻³)	1,15	Pb	11,74
CTC total (cmol _c .dm ⁻³)	4,05	Cr	6,5
Saturação por Bases (%)	28,3	Cu	7,16
Saturação por Alumínio (%)	0	Mn	353,6
Matéria Orgânica (dag.kg ⁻¹)	1,87	Fe	202.650,0
pH	6,1	Cd	0,06
K disponível (mg.dm ⁻³)	18	Ni	2,61
P disponível (mg.dm ⁻³)	1,13	Composição Química (Ataque Sulfúrico)	
Ca trocável (cmol _c .dm ⁻³)	1	SiO ₂ (%)	1,05
Mg trocável (cmol _c .dm ⁻³)	0,1	Al ₂ O ₃ (%)	4,98
Al trocável (cmol _c .dm ⁻³)	0	Fe ₂ O ₃ (%)	71,52
Acidez Potencial (H ⁺ +Al) (cmol _c .dm ⁻³)	2,9	TiO ₂ (%)	1,077
Fosfato monocálcio (mg.dm ⁻³)	33,1	P ₂ O ₅ (%)	0,014
P-remanescente (mg.L ⁻¹)	1,25	Micronutrientes Disponíveis	
Densidade (g.cm ⁻³)	3,4	Zn (mg.dm ⁻³)	0,41
Textura (dag.kg⁻¹)		Fe (mg.dm ⁻³)	59,6
Argila	11	Mn (mg.dm ⁻³)	10,8
Silte	37	Cu (mg.dm ⁻³)	0,52
Areia	52		

4.1.2 Amostras de Água Subterrânea

A água subterrânea utilizada no projeto foi coletada em um poço tubular de captação de água bruta subterrânea, da Estação de Tratamento de Água do condomínio Morro do Chapéu (Latitude: 20° 06' 03" S; Longitude: 43° 55' 55" O). As amostras foram coletadas antes do tratamento.

4.1.3 Gasolina e Álcool Etílico Anidro

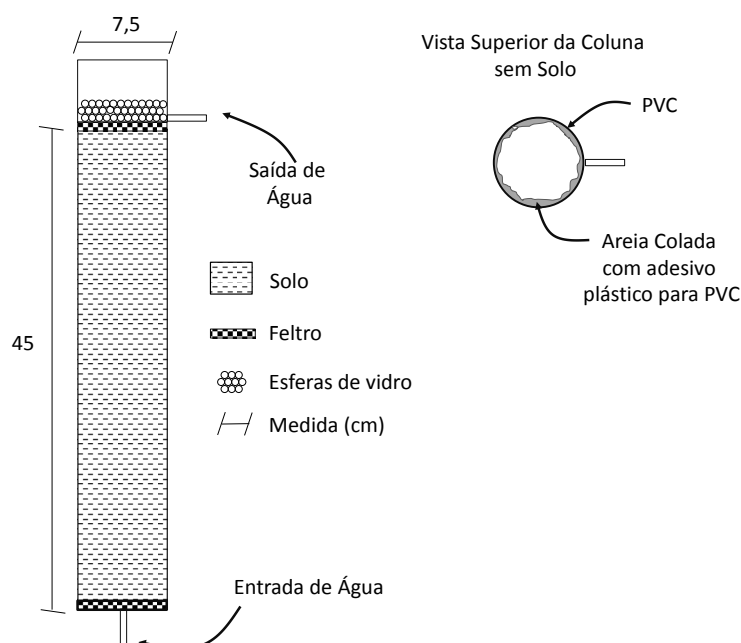
Amostras de gasolina tipo A e Álcool Etílico Anidro (Etanol Anidro) foram fornecidas pelo Terminal Betim da Petrobras. Esses dois compostos, quando misturados na proporção volumétrica de 73% Gasolina tipo A e 27% Etanol Anidro, formam a gasolina comercializada

atualmente no Brasil. Misturas não comerciais da gasolina tipo A e etanol anidro, em diferentes proporções, foram utilizadas na Etapa 1 deste estudo. A gasolina comercial foi adquirida em postos de combustível e utilizada nas Etapas 2 e 4 deste estudo.

4.1.4 Reatores

O esquema representativo da Figura 4.3 apresenta a coluna utilizada nos ensaios, com destaques para dimensões e dispositivos de entrada e saída de água. A coluna utilizada nos experimentos da Etapa 1 é reator cilíndrico de fluxo ascendente construído em PVC (policloreto de polivinila) com volume útil de 1.988 cm³ (0,653 L = 1 Volume de Poros – VP). Na coluna, foi colocado um disco de feltro, na base inferior para prevenir a perda de solo no reator. O mesmo material foi colocado na parte superior das colunas, servindo como base para esferas de vidro, a fim de se evitar que o escoamento da água arrastasse partículas de solo do sistema, conforme ilustrado na Figura 4.3. A superfície interna da coluna foi recoberta com uma camada de adesivo plástico para PVC, seguida pela adição de areia, tornando a superfície rugosa e evitando-se, com isso, a formação de caminhos preferenciais no meio poroso (Figura 4.3). Para cada novo experimento, uma nova coluna foi preparada.

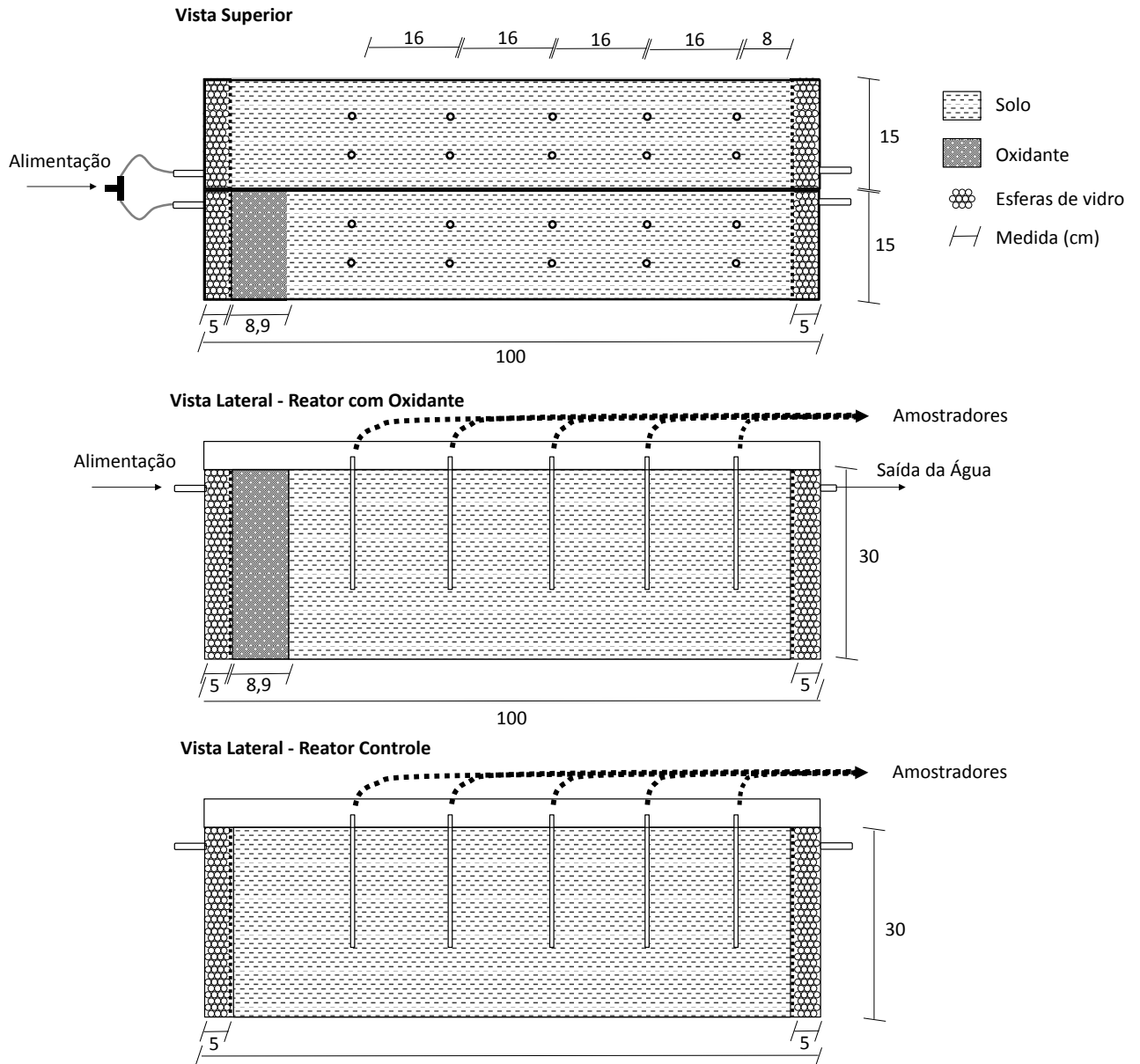
Figura 4.3 - Esquema representativo da coluna utilizada na Etapa1.



Para os experimentos das Etapas 2 e 3, frascos de vidro tampados, com capacidade de 250 mL foram utilizados como reatores.

Para os ensaios em reator de solo, Etapa 4, foi montado um reator em escala de bancada dividido em duas sessões paralelas: “reator com oxidante” e “reator controle”, conforme ilustrado na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Vista superior do reator e corte lateral do reator de solo.



O reator apresentado na Figura 4.4 foi construído em vidro, dividido longitudinalmente em dois reatores, totalizando 90 L (29,7 L = 1 Volume de Poros). A alimentação do reator de solo foi realizada através de bomba peristáltica, com divisor de fluxo, de forma que os dois reatores (RO e RC) receberam a mesma vazão de solução contaminada.

4.2 Métodos de Análise

4.2.1 Potencial Hidrogeniônico - pH

O pH foi medido potenciometricamente utilizando-se de um eletrodo combinado de vidro, conforme indicado pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

4.2.2 Potencial Redox - E_h

O potencial redox (E_h) foi medido utilizando-se de voltímetro Sanxin SX630 com eletrodo Ag/AgCl, e os valores obtidos foram corrigidos conforme indicado por Jardim (2014).

4.2.3 Carbono Orgânico Dissolvido – COD

Para as análises de COT foi utilizado o equipamento TOC-V-CPN *Total Organic Carbon Analyser* da marca Shimadzu. Todas as amostras analisadas foram filtradas em membranas de nitrato de celulose, 45µm (Unifil), portanto os resultados foram reportados como carbono orgânico dissolvido (COD).

4.2.4 Determinação de Peróxido de Hidrogênio

As análises de H₂O₂ foram realizadas pelo método do metavanadato (NOGUEIRA *et al.*, 2005). O método se baseia na reação do H₂O₂ com metavanadato de amônio (Nuclear) em meio ácido, que resulta na formação de coloração vermelho alaranjado, que pode ser identificada a 450 nm. Todas as amostras analisadas foram filtradas em membranas de nitrato de celulose, 45 µm.

4.2.5 Determinação do Íon Persulfato

Para a determinação de persulfato foi utilizado o método descrito por Liang e colaboradores (2008b). A determinação se dá por espectroscopia da solução resultante da reação da amostra com iodeto de potássio (Merck) e bicarbonato de sódio (Neon). Os autores verificaram que a mistura pode ser identificada a 352 ou 400 nm, sendo a de 400 nm mais adequada para as situações com interferência por ferro. Todas as amostras analisadas foram filtradas em membranas de nitrato de celulose, 45 µm.

4.2.6 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas – CG-MS

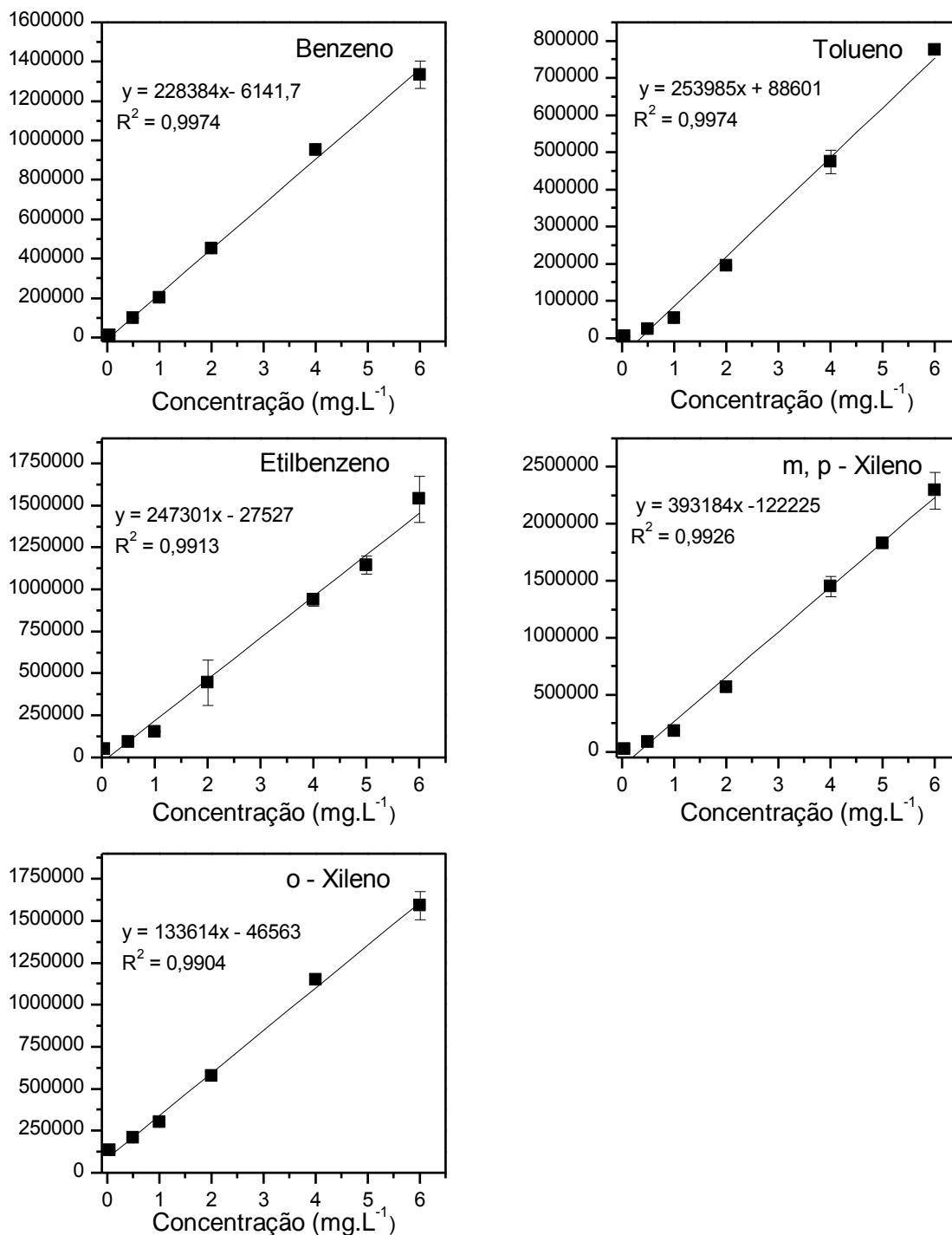
As análises de BTEX e as identificação de subprodutos foram realizadas em cromatógrafo gasoso (Agilent Technologies 7890 A) acoplado à espectrometria de massas (Agilent Technologies 5975 C inert MDS, equipado com Triple-Axis Detector) e as análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). As condições operacionais do método para identificação de BTEX (aquisição de íons: SIM) e intermediários de degradação (aquisição de íons: Varredura de massas) seguem descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Condições operacionais utilizadas na CG-MS para determinação das concentrações de BTEX e da identificação de subprodutos.

Parâmetro	Condições Operacionais
Modo de injeção	Split 20:1
Volume de injeção	1 µL
Temperatura do injetor	180 °C
Temperatura inicial	40 °C
Temperatura da linha de transferência	280 °C
Gás de Arraste	Hélio
Coluna	HP-5MS (5% fenilmetilsiloxano)
Cumprimento da Coluna	30 m
Diâmetro da Coluna	250 µm
Espessura do filme	0.25 µm
Modo de aquisição de íons	Varredura de Massa /Sim (Massas: 78.00; 91.00; 106.00)

Para a quantificação de BTEX, foram construídas curvas de calibração (0,05; 0,5; 1; 2; 4; 5; 6 mg.L⁻¹) dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m,p*-xileno e *o*-xileno à partir de padrão de multicompostos em metanol 2000 mg.L⁻¹ (SpecSol). A Figura 4.5 apresenta as curvas obtidas.

Figura 4.5 - Curvas de calibração dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m,p*-xileno e *o*-xileno utilizadas na CG-MS.



Para a comparação dos valores obtidos, as áreas dos picos da cromatografia foram utilizadas em testes estatísticos não paramétricos de *Kruskal-Wallis*, a um nível de significância de 5%.

4.2.7 Espectroscopia de Infravermelho

As análises de espectroscopia infravermelho foram realizadas através do método de reflectância total na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com espectrômetro FT-IR ALPHA (Bruker).

4.2.8 Análise de Espectroscopia de Mössbauer

A identificação e quantificação das fases de ferro presentes no solo foram realizadas através de espectroscopia Mössbauer, em espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante, CMTE modelo MA250 e uma fonte de ~50 mCi de ^{57}Co , em matriz de Ródio, no Departamento Química da UFMG. Os deslocamentos isoméricos foram medidos em relação ao $\alpha\text{-Fe}$, padrão também utilizado para a calibração da escala de velocidade Doppler, e os espectros foram coletados a 298k.

4.2.9 Difração de Raios-X

A análise de Difração de raios-X foi realizada para a identificação das fases de ferro no solo bruto e em solo após oxidação. Os difratogramas foram obtidos em um Difratorômetro Empyrean X-Ray (Laboratório de Difração de Raios-X – Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG), utilizando radiação $\text{CuK } \alpha = 1,54051 \text{ \AA}$, e cristal monocromador de grafita, velocidade de varredura $0,06^\circ 2\theta/\text{s}$, tempos de contagem 1 s, e intervalo de varredura de $3,03^\circ$ até $89,9^\circ (2\theta)$.

4.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para a identificação da morfologia do solo, assim como as análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para caracterização dos elementos presentes no solo. As análises foram realizadas a baixo vácuo, 0,38 Torr, utilizando o modo elétron secundário e elétron retroespalhado e foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, em um Microscópio FEI-QUANTA 200F, canhão FEG, com amostras fixadas em fita de carbono.

4.3 Métodos Experimentais

4.3.1 Etapa 1: Avaliação do Impacto da Mistura Gasolina/Etanol

4.3.1.1 Influência do etanol nas concentrações de BTEX e COD solúveis

Para a avaliação do efeito das diversas dosagens de etanol nas concentrações de BTEX e COD solúveis em água subterrânea, foram produzidas amostras simulando diferentes cenários de contaminação. Para avaliação da influência na concentração de BTEX solúvel, as amostras foram obtidas a partir da mistura de 10% de gasolina tipo A (em volume) em 90% de água subterrânea bruta, e à essa amostra foram adicionadas diferentes frações de etanol anidro a fim de se obter as diferentes concentrações de etanol anidro no combustível (gasolina tipo A + etanol anidro), conforme apresentado na Tabela 4.2. Para avaliar o efeito das diversas dosagens de etanol nos valores de COD na água subterrânea, foram produzidas diversas “plumas de contaminação” à partir da mistura de 10% combustível em 90% água subterrânea. Em cada um dos frascos o combustível continha diferentes frações de etanol anidro (E0, E5, E10, E20, E27, E50 e E100) conforme destacado na Tabela 4.3.

As misturas foram agitadas durante 5 minutos, e posteriormente separadas em funil de decantação, sendo utilizada apenas as frações aquosas.

Tabela 4.3 - Composição das plumas de contaminação sintéticas obtidas através da mistura de água, gasolina, e etanol para a verificação do efeito da adição de etanol na concentração de BTEX e de COD na fração aquosa.

Avaliação da influência na concentração de BTEX					
Combustível					Água
	Etanol (%)	Gasolina (%)	Volume de Gasolina tipo A (mL)	Volume de Etanol Anidro (mL)	Volume Água adicionada no sistema (mL)
E0	0	100	1,0	0,000	12,33
E5	5	95	1,0	0,053	12,33
E10	10	90	1,0	0,111	12,33
E20	20	80	1,0	0,250	12,33
E27	27	73	1,0	0,370	12,33
E50	50	50	1,0	1,000	12,33
E100	100	0	0,0	1,000	12,33

Influência na concentração de COD					
Combustível					Água
	Etanol (%)	Gasolina (%)	Volume de Gasolina (mL)	Volume de Etanol (mL)	Volume Água adicionada no sistema (mL)
E0	0	100	1,0	0,0	9,0
E5	5	95	0,95	0,05	9,0
E10	10	90	0,9	0,10	9,0
E20	20	80	0,8	0,20	9,0
E27	27	73	0,73	0,27	9,0
E50	50	50	0,5	0,5	9,0
E100	100	0	0,0	1,0	9,0

Com o intuito de propiciar a mesma massa inicial de gasolina tipo A na água (1 mL), o volume total da mistura foi diferente para cada um dos frascos. Essa adaptação foi feita a fim de facilitar a interpretação dos resultados de concentração de BTEX.

4.3.1.2 Ensaio em Coluna

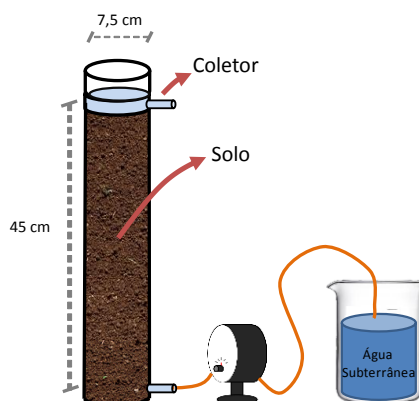
Para avaliar os componentes da gasolina que são arrastados pela água subterrânea, formando a pluma de contaminação, combustível com diferentes frações de etanol anidro foram testados em relação à movimentação do combustível em um solo ferrífero, em experimentos de coluna. As misturas de combustíveis para alimentação das colunas foram preparadas nas proporções de 0, 20, 27, 50 e 100% ($V_{\text{etanol}}/(V_{\text{gasolina}}+V_{\text{etanol}})$), conforme descrito na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Composição de 20 mL de amostras não comerciais de combustível E0, E20, E27 e E100.

Nome da Amostra	Volume de Etanol Anidro (mL)	Volume de Gasolina tipo A (mL)
E0	0	20
E20	4	16
E27	5,4	14,6
E50	10	10
E100	20	0

Nestes ensaios não houve separação da fase solúvel. Os testes foram desenvolvidos em colunas de escoamento ascendente, descritas no item 4.1.5, preenchidas com solo peneirado (2 mm) a fim de assegurar a similaridade entre as colunas testadas (Figura 4.6). Para cada teste, uma nova coluna foi montada. A vazão de água percolada na coluna foi determinada em teste descendente, com 5 cm de lâmina d'água, que foi mantido até a estabilização no sistema, sendo obtida a vazão de $32 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, que corresponde a uma velocidade de escoamento pelos poros de $2,18 \text{ cm}^3\cdot\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$. Independentemente da vazão aplicada, pode-se considerar que a cada 653 mL de água percolada, 1 Volume de Poro foi aplicado ao sistema. Após estabilizado o fluxo ascendente da água subterrânea, a coluna foi, então, alimentada com 20 mL das misturas de combustíveis (E0, E20, E27 e E100, conforme especificado na Tabela 4.4). Após a injeção do combustível a coluna foi novamente alimentada com água subterrânea, e o percolado na saída da coluna foi filtrado e analisado para quantificação da concentração de COD e medição do potencial redox e pH.

Figura 4.6 - Esquema representativo da coluna ascendente utilizada nos testes.



4.3.1.3 Interação combustível/solo

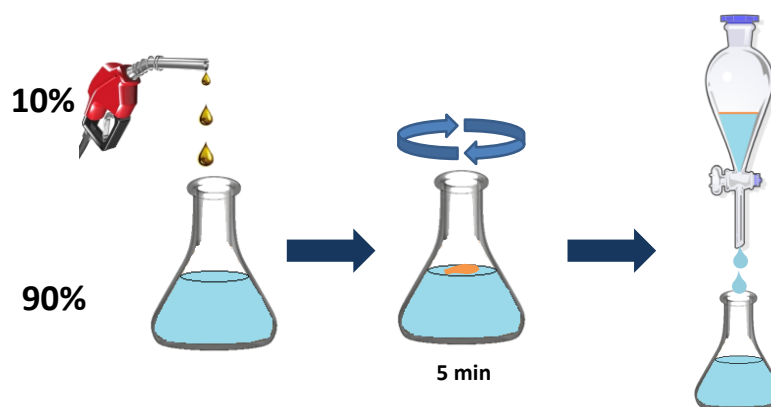
Após o teste, o solo da coluna (referente ao teste E27) foi analisado por espectroscopia de infravermelho para a identificação de possíveis ligações orgânicas que forneçam informações sobre a presença de combustível no solo. As amostras foram comparadas com amostras de solo bruto, solo contaminado com etanol anidro e solo contaminado com gasolina tipo A.

A fim de investigar a capacidade adsortiva do solo, ensaios de adsorção foram desenvolvidos utilizando 2 g de solo em contato com diferentes diluições de “água contaminada” (COD inicial = 0; 857; 1714; 5143; 6000; 6857; 7230 mg.L⁻¹ COD). A mistura foi mantida sob agitação em frascos fechados, a 150 rpm, 25 ± 2 °C, durante oito horas. Ao final do experimento as amostras do sobrenadante foram filtradas (membrana de nitrocelulose - 0.45 µm) e analisadas em relação à COD.

4.3.2 **Etapa 2 : Escolha do oxidante**

Para os testes realizados nas Etapas 2 e 4 dessa pesquisa, foram preparadas soluções aquosas a partir da mistura de 10% em volume de E27 (comercial) com 90% em volume de água subterrânea, sendo denominada de “água contaminada”, conforme representado no esquema da Figura 4.7.

Figura 4.7 - Esquema representativo do metodologia de preparação da “água contaminada”.

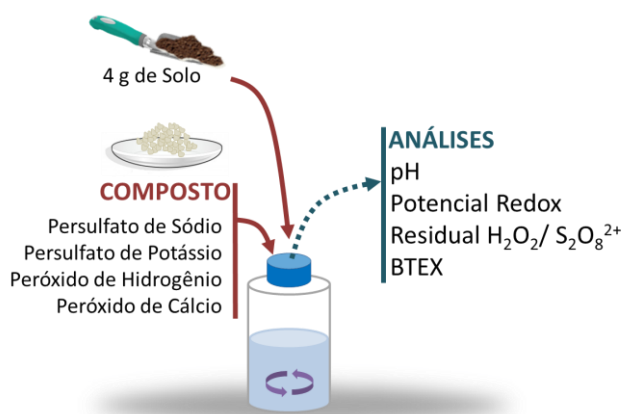


Da mesma forma que para a Etapa 1 as misturas foram agitadas durante 5 minutos, e posteriormente separadas em funil de decantação, sendo utilizada apenas a fração aquosa.

4.3.2.1 Oxidação da Água Contaminada

Os ensaios para escolha do oxidante mais adequado foram conduzidos em frascos contendo 200 mL de água contaminada e 4 g de solo. Posteriormente foram adicionados, separadamente, 20 g.L⁻¹ dos seguintes oxidantes em estudo (H₂O₂ 30% (Fmaia), CaO₂ (Sigma-Aldrich), Na₂S₂O₈ (Neon) ou K₂S₂O₈ (Synth)), sendo o sistema de batelada mantido sob agitação (150 rpm) a 25±2°C, durante 25 dias (Figura 4.8). Foram monitoradas “brancos” contendo solo e água contaminada (controle), e apenas água contaminada. Durante os experimentos, foram avaliados os parâmetros de pH, potencial redox, concentração de persulfato, concentração de peróxido de hidrogênio e COD. Ao final do experimento, amostras filtradas foram analisadas por CG-MS para quantificação de BTEX e identificação de intermediários de degradação.

Figura 4.8 - Esquema representativo da metodologia de escolha do oxidante mais adequado.



4.3.2.2 Interação Solo/Oxidante

Após a realização dos ensaios, os solos utilizados nos reatores foram avaliados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raios-X e Espectroscopia Mössbauer.

4.3.3 **Etapa 3: Influência do ferro e quelantes**

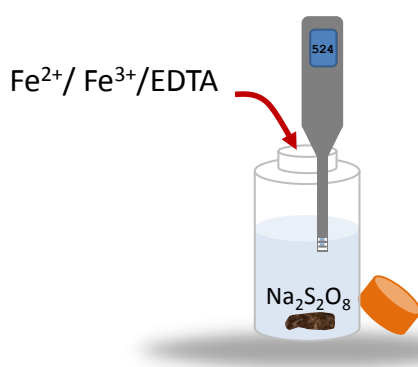
Os oxidantes são usualmente aplicados em conjunto com ativadores ou quelantes, dessa forma, a Etapa 3 realizou ensaios para a determinação das condições ótimas de utilização do

oxidante, sendo considerada a influência da disponibilidade de ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) e presença do quelante etilenodiamino tetra-acético (EDTA) na ativação do oxidante selecionado.

Para a verificação da influência da concentração de ferro na ativação do persulfato de sódio, testes de batelada foram realizados em frascos de 200 mL mantidos sob agitação de 150 rpm com avaliação do potencial redox, enquanto o Fe^{2+} (FeSO_4 - Merck) ou Fe^{3+} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - B&A) foi lentamente adicionado em uma solução de persulfato de sódio (20 g.L^{-1}).

Para testar a influência do EDTA, teste similar foi desenvolvido pela verificação do E_h , enquanto o EDTA (Synth) foi lentamente adicionado em uma solução de persulfato de sódio (20 g.L^{-1}) contendo $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de Fe^{2+} , $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de Fe^{3+} ou 20 g.L^{-1} de solo, conforme representado na Figura 4.9.

Figura 4.9 - Esquema representativo da metodologia da Etapa 3.



4.3.4 Etapa 4: Aplicação em reator de solo

O reator de bancada descrito no item 4.5.5 foi preenchido com o material coletado em perfil de latossolo férrico, que foi peneirado (2 mm), e teve suas extremidades preenchidas com esferas de vidro (18mm) para propiciar melhor distribuição de fluxo (Figura 4.10). Meio reativo composto pela mistura de 3 L de areia com 2 kg de persulfato de sódio (Figura 4.11A) foi adicionado no reator oxidante. A fim de assegurar que o próprio meio reativo não consumisse o oxidante, a areia utilizada no teste foi previamente lavada com peróxido de hidrogênio (30%), sendo as lavagens seguidas por sucessivos enxagues com água destilada. No reator controle, apenas o solo foi inserido, conforme pode ser observado na Figura 4.11B.

Figura 4.10 - Reator de solo, no início de sua operação.



Figura 4.11 - Mistura de areia com persulfato de sódio que compunha o meio reativo (A), e reator de solo, com destaque para as sessões com oxidante e controle (B).



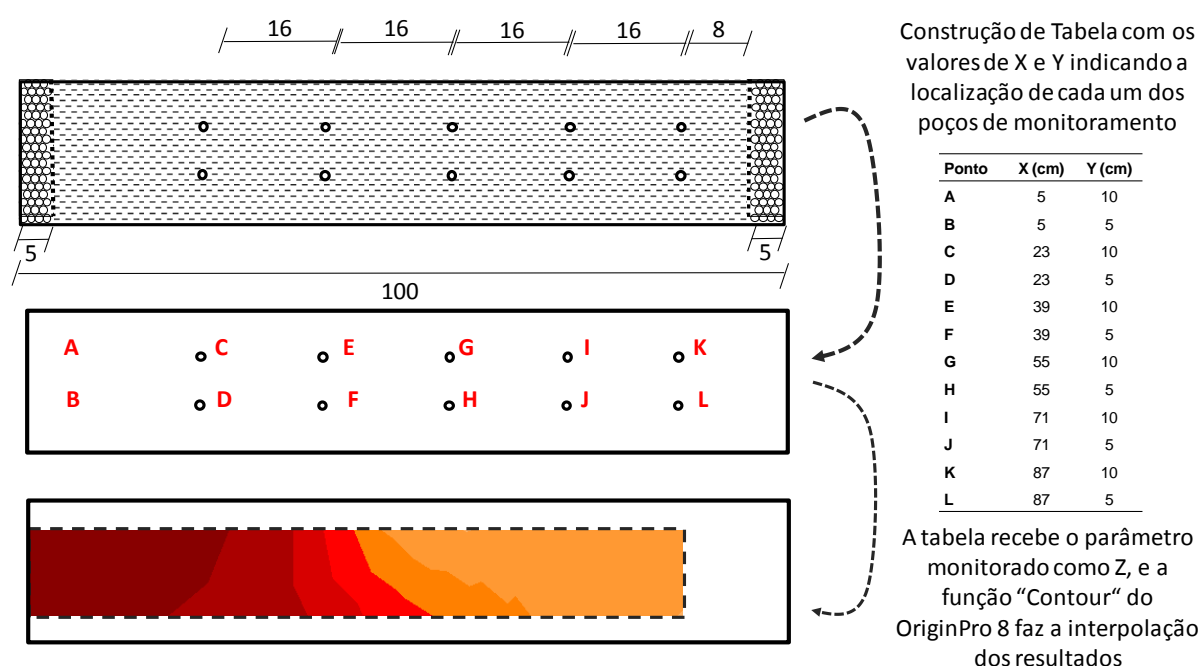
Inicialmente, ambas os reatores foram alimentados continuamente com 100 L de água contaminada ($\sim 7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $3,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por reator; velocidade de escoamento pelos poros = $0,023 \text{ cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$), em seguida 100 L de água subterrânea bruta foram percolados no reator simulando um efeito de dissolução, e possibilitando, com isso, a visualização de um possível fenômeno de dessorção.

Para a avaliação da eficiência do sistema que operou com e sem a adição de oxidantes, foram realizadas análises de COD, concentração de persulfato de sódio e BTEX em amostras coletadas dos poços de monitoramento identificados na Figura 4.4. Após a percolação de 3,36

VP (100 L) de água contaminada, o solo do reator foi avaliado por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Mössbauer.

Os dados coletados no reator de solo foram apresentados na forma de superfície de cores a fim de se propiciar visualização de alterações na concentração dos parâmetros ao longo do comprimento do reator, e ao longo do tempo. O esquema apresentado na Figura 4.12 explica como os dados foram tratados.

Figura 4.12 - Esquema representativo da forma de apresentação dos dados obtidos nos reator de solo.



É importante ressaltar que, embora os resultados obtidos na Etapa 4 sejam apresentados na forma de uma superfície com interpolação dos dados, não objetiva-se extrapolar os resultados para além dos pontos monitorados e sim possibilitar a fácil assimilação dos resultados obtidos através do uso de escala de cores.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do solo

As características do meio são importantes para o entendimento dos mecanismos de degradação. O solo coletado em Nova Lima e utilizado no presente estudo é classificado como Latossolo Ferrífero, típico da região do Quadrilátero Ferrífero, região responsável por grande parte da produção de minério de ferro no Brasil. De acordo com Ker (1997), esse tipo de solo caracteriza-se como solo hidromórfico, profundo, acentuadamente drenado, de coloração avermelhada, com altos teores de Fe_2O_3 (hematita), tipicamente da ordem de $> 35\%$, obtido através de ataque sulfúrico. Conforme pode ser observado nos dados apresentados na Tabela 4.1, os teores de hematita são elevados, compondo 71,52% da amostra; no entanto, torna-se importante enfatizar que nem todo este ferro está presente na forma disponível, no meio. Utilizando-se um extrator fraco (de baixa acidez), como o Mehlich 1, verificou-se que o teor disponível de ferro no solo é de $59,6 \text{ mg.dm}^{-3}$. O ferro presente neste tipo de solo é proveniente de rochas ricas em ferro (itabiritos), presentes principalmente em áreas de relevo movimentado e em rampas de colúvio, no Quadrilátero Ferrífero (KER, 1997).

Comparado com valores estabelecidos pela CFSEMG (1999), tanto a CTC efetiva ($1,15 \text{ cmol}_c.\text{dm}^{-3}$) como a CTC total ($4,05 \text{ cmol}_c.\text{dm}^{-3}$) são consideradas baixas, característica que, de acordo com Ker (1997), pode ser atribuída à sua constituição predominantemente oxidada. As concentrações disponíveis de Zn e Cu são consideradas muito baixas e baixas e, no geral, caracterizando o solo como de baixa fertilidade natural e com baixa concentração disponível de micronutrientes, quando comparados aos valores estabelecidos pela CFSEMG (1999). As relações moleculares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ki) e $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (Kr) são indicativas da pobreza do material de origem em componentes contendo sílica e mesmo alumínio (KER, 1997), mas não podem ser indicadores de grau de evolução desses solos.

No que se referem aos metais pesados, os valores são baixos quando comparados aos referenciais apresentados na Deliberação Normativa COPAM nº 166 (MINAS GERAIS, 2011) que estabelece valores referenciais de qualidade do solo.

A granulometria grosseira do material, que confere aos Latossolos Ferríferos drenabilidade acentuada (KER, 1997), é um indicativo da presença de grande macroporosidade e, possivelmente, pequena microporosidade nessa classe de solo.

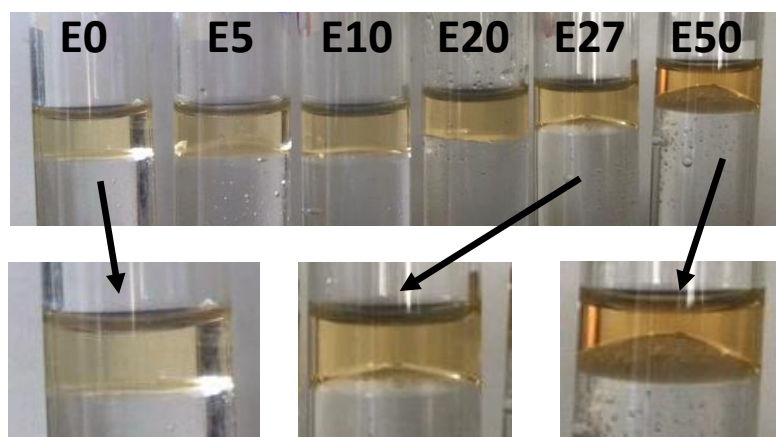
De maneira geral, a caracterização do solo mostra que trata-se de material pobre em termos agrícolas, no entanto, em um cenário de contaminação, o latossolo ferrífero em estudo apresenta características interessantes para a aplicação da técnica ISCO. Os elevados teores de ferro e manganês e o baixo teor de matéria orgânica são características favoráveis a esse sistema de tratamento, uma vez que os metais podem ativar o oxidante, e o baixo teor de matéria orgânica minimiza o consumo natural do oxidante no solo. A boa drenabilidade e a dominância da fração de areia são fatores que favorecem as condições hidrodinâmicas favoráveis à distribuição dos oxidantes no meio e sua eficácia na remediação da contaminação.

5.2 *Etapa 1*

5.2.1 Influência do etanol anidro nas concentrações de BTEX e COD

A presença de etanol na mistura água/gasolina levou à diminuição da polaridade da água, e esse efeito pode ser visualizado na fotografia da Figura 5.1, que mostra a interação das fases aquosa e gasolina para soluções contendo diferentes porções de etanol.

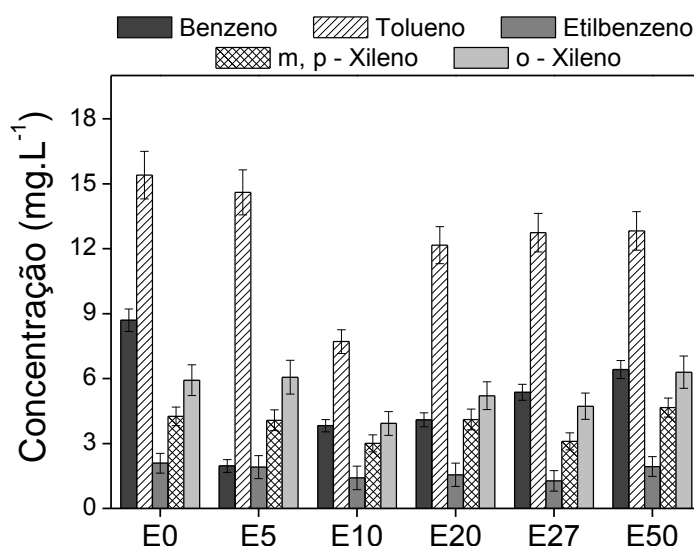
Figura 5.1 - Efeito da adição de etanol na mistura água/combustível.



Conforme se observa na Figura 5.1, quanto maior a fração de etanol na mistura, menos definida é a interface água/gasolina, propiciando maior interação entre as duas fases. Segundo Powers e colaboradores (2001b), para frações de etanol na mistura acima de 80%, não há separação entre a gasolina e a água. Para a amostra com 27% de etanol anidro no combustível, correspondente à gasolina comercial brasileira, já é possível verificar efeito expressivo no menisco, sugerindo que a presença do etanol anidro pode estar facilitando a solubilização de compostos originalmente pouco solúveis.

A fração aquosa dessas misturas foram analisadas para concentração de BTEX e os resultados estão apresentados na Figura 5.2.

Figura 5.2 - Concentrações de BTEX na fração aquosa das misturas de etanol/gasolina/água nas proporções 0, 5, 10, 20, 27 e 50% etanol em volume no combustível.



Os resultados de concentração de BTEX nas amostras E0, E5, E10, E20, E27 e E50 demonstram que, na ausência do etanol anidro, quantidades consideráveis de BTEX estão dissolvidos na água subterrânea, o que pode comprometer alguns usos da água. Mesmo com curto período de exposição, com exceção dos xilenos nas amostras E10, E20 e E27, todas as concentrações encontradas excederam os limites permitidos para água de abastecimento público nos EUA, estabelecidos pela EPA (benzeno= 0,005 mg.L⁻¹, tolueno= 1 mg.L⁻¹, etilbenzeno= 0,7 mg.L⁻¹ e xilenos= 10 mg.L⁻¹) (EPA, 2009), e os padrões para água

subterrânea com destino ao consumo humano estabelecidos na Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008 (benzeno= 0,005 mg.L⁻¹, tolueno= 0,2 mg.L⁻¹, etilbenzeno= 0,17 mg.L⁻¹ e xilenos= 0,3 mg.L⁻¹)(BRASIL, 2008).

Quanto à influência das frações de etanol anidro na gasolina na solubilidade dos BTEX, o teste estatístico de Kruskal-Wallis foi utilizado para identificar se houve diferença significativa entre as concentrações obtidas em cada fração de etanol. Com exceção do tolueno (p = 0,0634), todos os demais compostos apresentaram diferença significativa entre as concentrações de BTEX solúveis após contato com os diferentes combustíveis, a um nível de significância de 5%.

Entretanto, o teste de comparações múltiplas utilizado para determinar quais amostras são diferentes, a fim de se confirmar se existe diferença significativa, revelou o contrário. Esse teste compara as amostras duas a duas indicando os pares de grupos que são diferentes. Os resultados foram representados na Figura 5.3, que permite a visualização da comparação da amostra apresentada na coluna, em relação à amostra apresentada na linha. Nos casos em que não houve diferença significativa entre as amostras foi utilizado o símbolo de igualdade (=), e para as amostras com diferença entre amostras foram utilizados os símbolos de maior (↑) e menor (↓).

Figura 5.3 - Resultados das análises de comparações múltiplas para as a comparação entre os valores de BTEX nas amostras E0, E5, E10, E20, E27 e E50.

Benzeno p= 0,0154						
E0	E5	E10	E20	E27	E50	Grupos
	↓	=	=	=	=	E0
↑		=	=	=	=	E5
=	=		=	=	=	E10
=	=	=		=	=	E20
=	=	=	=		=	E27
=	=	=	=	=		E50

m, p -Xileno p= 0,0209						
E0	E5	E10	E20	E27	E50	Grupos
	=	=	=	=	=	E0
=		=	=	=	=	E5
=	=		=	=	=	E10
=	=	=		=	=	E20
=	=	=	=		=	E27
=	=	=	=	=		E50

Etilbenzeno p= 0,0171						
E0	E5	E10	E20	E27	E50	Grupos
	=	=	=	=	=	E0
=		=	=	=	=	E5
=	=		=	=	=	E10
=	=	=		=	=	E20
=	=	=	=		=	E27
=	=	=	=	=		E50

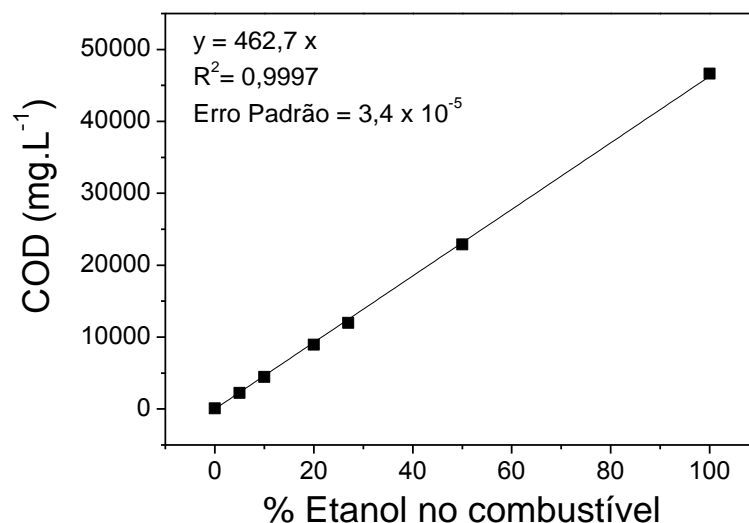
o -Xileno p= 0,0110						
E0	E5	E10	E20	E27	E50	Grupos
	=	=	=	=	=	E0
=		=	=	=	=	E5
=	=		=	=	=	E10
=	=	=		=	=	E20
=	=	=	=		=	E27
=	=	=	=	=		E50

A amostra E0, que não contém etanol apresentou concentração de benzeno mais elevada do que a amostra E5, que contém 5% de etanol no combustível. Esses resultados são contrários aos esperados, sendo um indício de que a presença de etanol na amostra E5 não facilitou a solubilização de benzeno. Com exceção do composto benzeno na amostra E5 e E0, os resultados dos testes de comparações múltiplas revelaram que não há diferença significativa entre as amostras analisadas, sugerindo que nas proporções testadas, e com o tempo de contato utilizado, a presença de etanol não foi significativa para o aumento solubilidade dos BTEX em água.

Corseuil e colaboradores (2004) obtiveram resultados similares em experimentos com diferentes frações de gasolina (22% etanol) e água (obtendo etanol 1; 2,2; 4; 10; 16 e 22%), com o objetivo de avaliar a influência do etanol na solubilidade de BTX. Os resultados encontrados foram da mesma ordem de grandeza dos obtidos na Figura 5.1, e os autores concluíram que abaixo de 10% (na mistura total, incluindo a água), a presença de etanol não afeta, substancialmente, a solubilidade de BTEX na água (CORSEUIL *et al.*, 2004). Esses resultados corroboram com os resultados encontrados, uma vez que nas proporções de etanol na solução contaminante testadas (0; 0,39; 0,82; 1,84; 2,7 e 6,7%) não houve tendência clara de aumento da solubilidade dos BTEX na medida em que aumentava a proporção de etanol anidro na mistura. É possível que essas concentrações tenham sido afetadas pelo curto período de agitação da mistura, que pode não ter sido suficiente para a atingir a constante de equilíbrio na solução.

Embora, nas proporções utilizadas, a presença de etanol anidro não seja expressiva para o aumento da concentração dos BTEX, os experimentos realizados demonstram que o mesmo não foi observado para a dissolução de matéria orgânica carbonácea na água subterrânea (Figura 5.4).

Figura 5.4 – Correlação entre o COD obtido pela dissolução das misturas de combustível (E0, E5, E10, E27, E50 e E100) em água subterrânea.



O ajuste linear dos dados apresentados no gráfico da Figura 5.4 sugerem forte correlação ($R^2=0,9997$) entre a fração de etanol anidro presente no combustível e a concentração de carbono orgânico dissolvido presente na fração solúvel da mistura de combustível com água subterrânea.

É possível verificar que a inclinação da reta obtida (462,7) é compatível com o COD teórico relacionado à adição de 1% de etanol anidro no combustível do experimento em questão. Em 1 L de solução (mistura de 90% de água subterrânea com 10% de combustível) há 100 mL de combustível. Para cada 1% de etanol adicionado, 1 mL de etanol entra no sistema. Com densidade de $0,7915 \text{ g.mL}^{-1}$ (Anexo) e teor de carbono em massa de 52%, a adição de cada 1% de etanol no combustível equivale à 411,6 mg de carbono orgânico dissolvido à solução. O valor ligeiramente mais elevado observado na prática pode ser resultado do efeito da dissolução de parte da gasolina na água.

5.2.2 Ensaios em Coluna

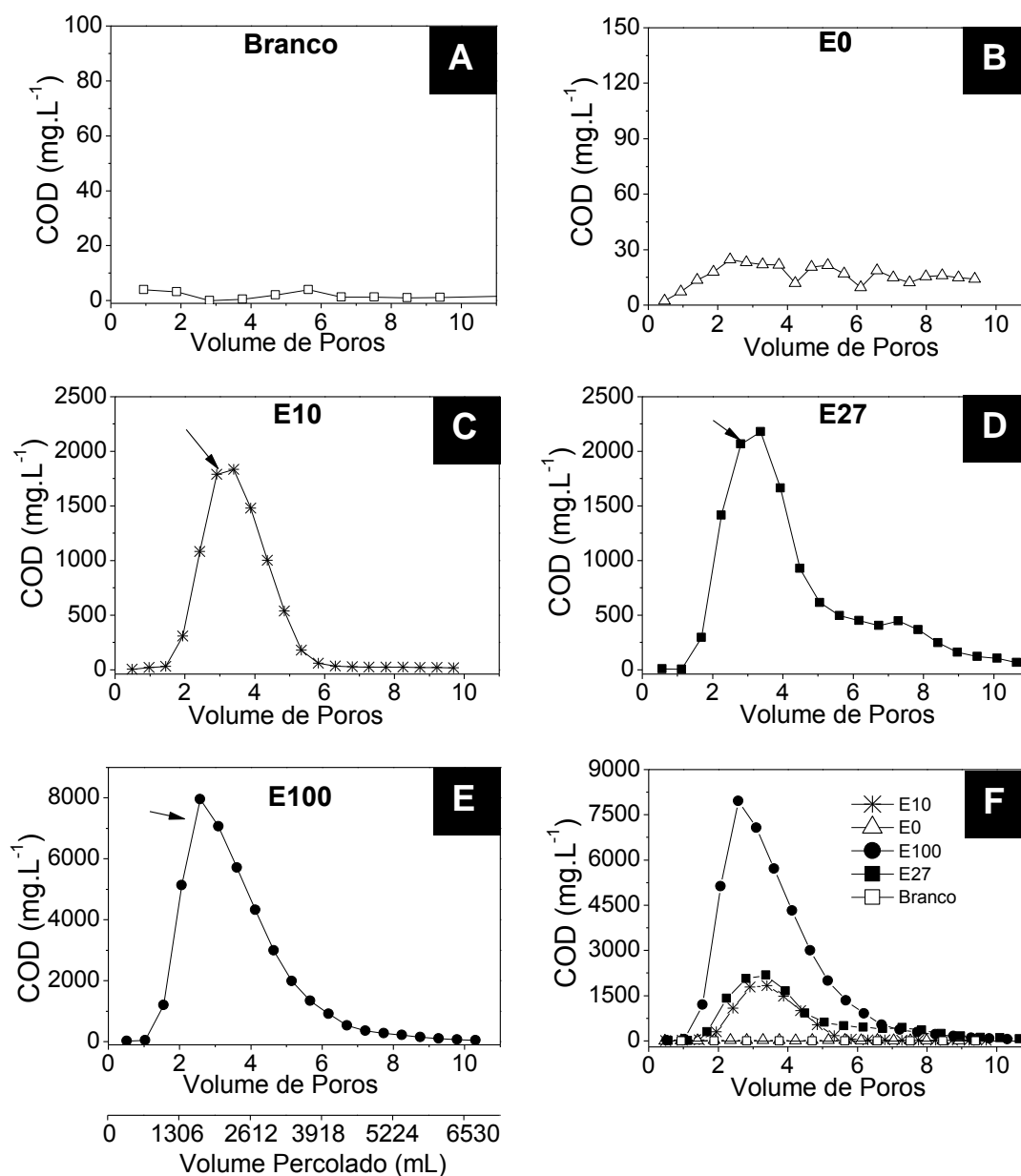
Os resultados dos ensaios em coluna mostraram que a concentração de etanol anidro no combustível influenciou nas características da pluma de contaminação formada após a percolação de água em uma coluna de solo que contém o combustível. Os gráficos da Figura 5.5 apresentam o resultado de carbono orgânico dissolvido obtido pela amostragem na saída

da coluna de solo que percola água subterrânea (velocidade intersticial entre os poros = $2,195 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) após um pulso de 20 mL de combustível (E0, E20, E27, E100). Destaca-se que os gráficos das Figuras 5.5A, B, C, D e E encontram-se em diferentes escalas, permitindo a visualização dos resultados nos diferentes experimentos.

Conforme se observa na Figura 5.5A, a percolação de água subterrânea na coluna de solo propicia a incorporação de baixas concentrações de matéria orgânica à água. Resultado similar se observa quando a gasolina sem etanol anidro (E0) percolou na coluna (Figura 5.5B). O caráter apolar da gasolina não é favorável à dissolução da gasolina na água subterrânea e não há a formação de picos de carbono orgânico no sistema. Nos gráficos das Figuras 5.5C, 5.5D e 5.5E é possível verificar a formação de picos de COD de maneira gradativa à fração de etanol no combustível, indicando um aumento da matéria orgânica com o aumento de etanol anidro no combustível.

A ocorrência de picos sobrepostos para as amostras E20, E27 e E100 é um indicativo de que a fração de etanol se mistura na água e que se movimenta com ela, fazendo com que o pico máximo de matéria orgânica ocorra com a percolação de 3,5 volume de poros. Na Figura 5.5F, as curvas são apresentadas novamente, dessa vez com a mesma escala, o que permite melhor visualização do efeito observado.

Figura 5.5 - COD da água subterrânea após percolação em coluna de água subterrânea bruta (A) e após pulso de 20 mL de combustível E0 (B), E20 (C), E27 (D), E100 (E) e comparativo (F).



A integração das áreas das curvas da Figura 5.5 possibilitou o cálculo da quantidade de carbono orgânico dissolvido que sai da coluna e na Tabela 5.1 apresentam-se os balanços de massa, considerando o COD teórico do etanol (COD_{etanol}) injetado no sistema, e a carga de COD que saiu do sistema.

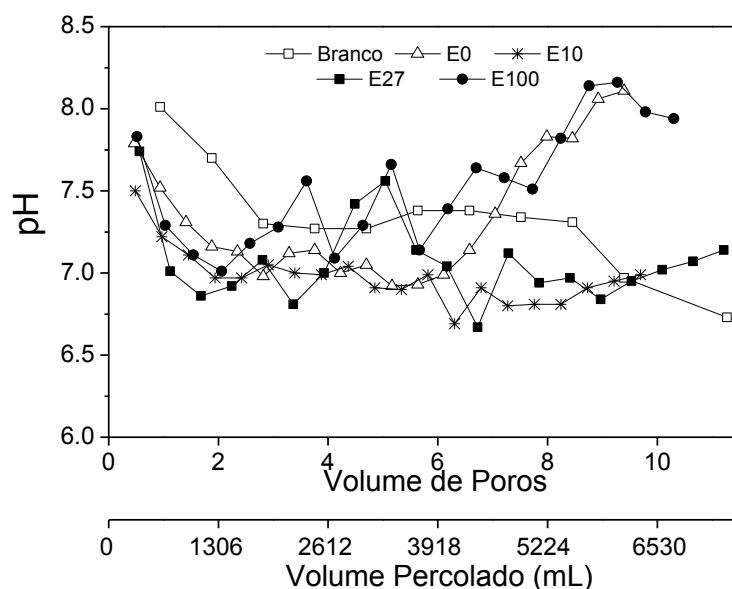
Tabela 5.1 - Balanço de massa de COD para os ensaios de coluna.

Amostra	Volume de Etanol injetado no Sistema	COD _{etanol} teórico do etanol	Carga COD que saiu do sistema	Carga COD/ COD _{etanol} teórico (%)
Branco	0	0	32	-
E0	0	0	49,4	-
E20	4	1641,1	1365,7	83,2
E27	5,4	2215,5	2241,6	101,1
E100	20	8205	6894,9	84,0

Conforme se observa nos cálculos apresentados na Tabela 5.1, para o experimento com combustível E27, a carga de COD que saiu do sistema é bastante próxima do COD_{etanol} teórico inserido na coluna. Nos experimentos E20 e E100, é possível que parte do etanol inserido na coluna tenha ficado retido no solo.

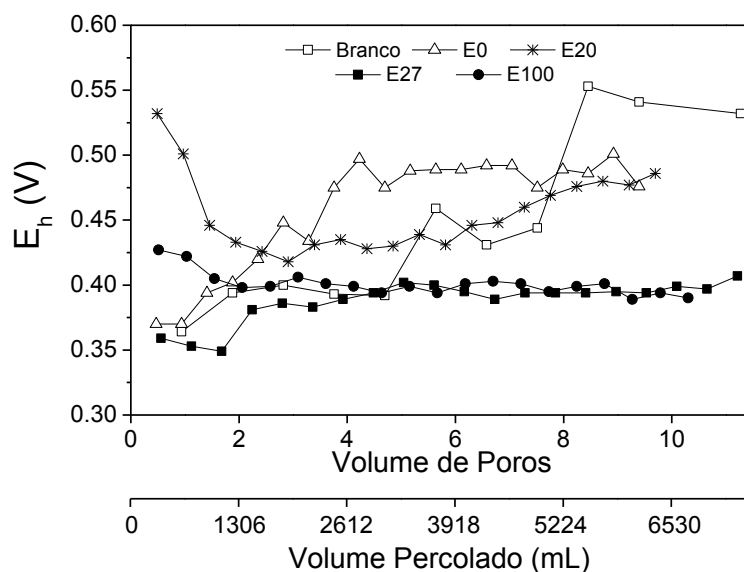
Durante os testes, os valores de pH e Eh foram acompanhados, estando apresentados nos gráficos das Figuras 5.6 e 5.7.

Figura 5.6- pH da água subterrânea após percolação em coluna de água subterrânea bruta (branco) e após aplicação do pulso de 20 mL de combustível E0, E20, E27 e E100.



Os valores de pH apresentaram suave alteração, oscilando entre 6,5 e 8,0, e na medida em que a água percola pela coluna, há uma tendência de aumento do pH. No entanto, vale destacar que na região do pico máximo de COD (~3,5 VP), observado na Figura 5.6, houve uma tendência de diminuição do pH (de pH 8 para pH 7).

Figura 5.7- Potencial redox da água subterrânea após percolação em coluna de água subterrânea bruta (branco) e após a aplicação de pulso de 20 mL de combustível E0, E20, E27 e E100.



Em relação aos resultados de E_h , é possível verificar que as amostras sem etanol (Branco e E0) apresentam valores mais elevados, seguido pela amostra de E20, que apresenta menor proporção de etanol. É provável que tal fato se deva à elevada concentração de matéria orgânica, associada à presença do etanol, que proporciona consumo de parte das espécies oxidativas presentes na água subterrânea (oxigênio dissolvido), resultando em menor potencial de redução da amostra.

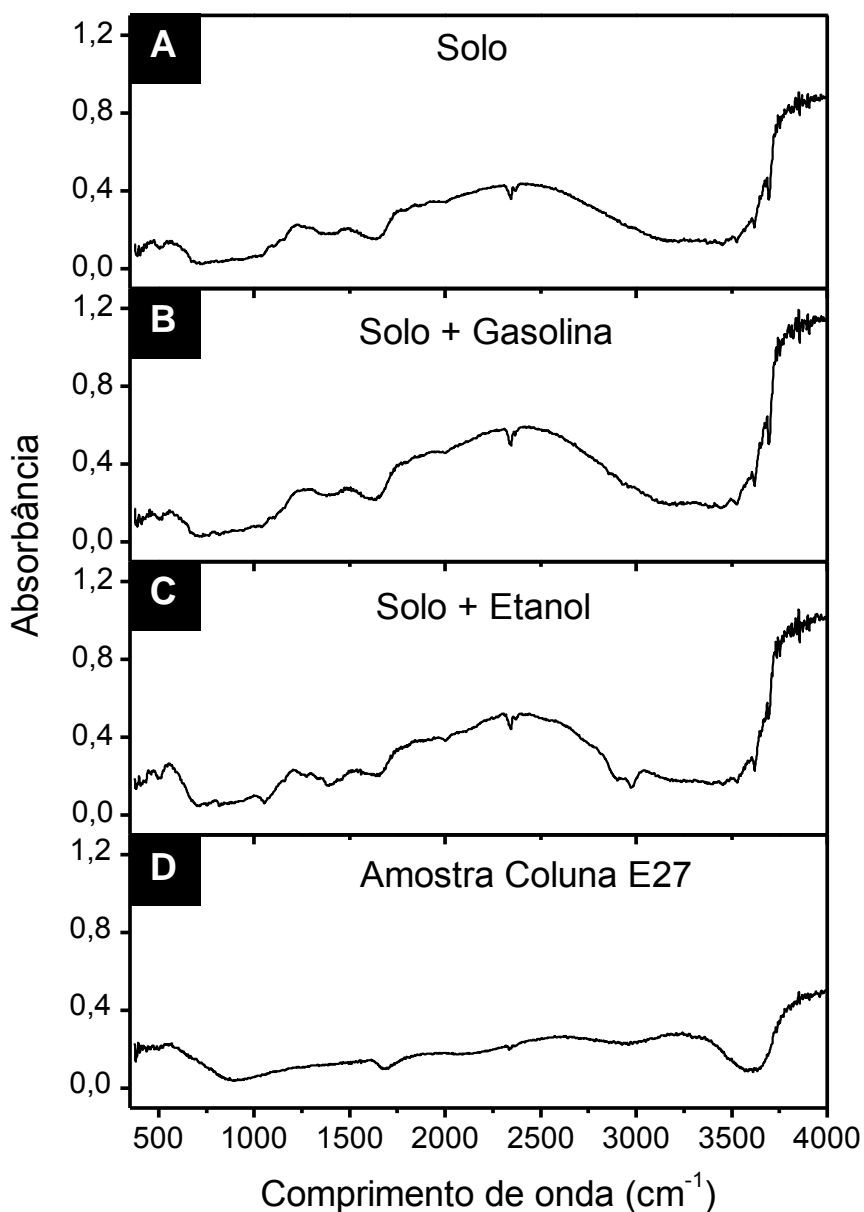
5.2.3 Interação Solo/Combustível

Após a finalização do ensaio de coluna, uma amostra do solo do interior da coluna E27 foi coletada para análise de infravermelho, estando o resultado apresentado nos gráficos da Figura 5.8, que também apresenta o espectro para amostra de solo bruto, solo com gasolina tipo A, e solo com etanol anidro.

O caráter orgânico das amostras mostrou-se prejudicial na interpretação dos resultados, por proporcionar inúmeros picos referentes às diferentes ligações químicas presente em matriz tão complexa como o solo. É possível, no entanto, verificar que os espectros gerados para solo bruto e solo contaminado com gasolina (Figura 5.8A e 5.8B) são bastante similares, enquanto o solo contaminado com etanol (Figura 5.8C) apresenta pico em torno de 3200 cm^{-1} . Corsetti

e colaboradores (2016) verificaram tal pico em estudo visando utilizar infravermelho na quantificação de gasolina e etanol. Segundo esses autores, o pico associado ao comprimento de onda de 3200 cm^{-1} é um dos dois pontos, dentre os comprimentos testados ($500 - 4000\text{ cm}^{-1}$), em que o espectro do etanol não se sobrepõe ao da gasolina, podendo portanto ser utilizado como indicador da presença de etanol.

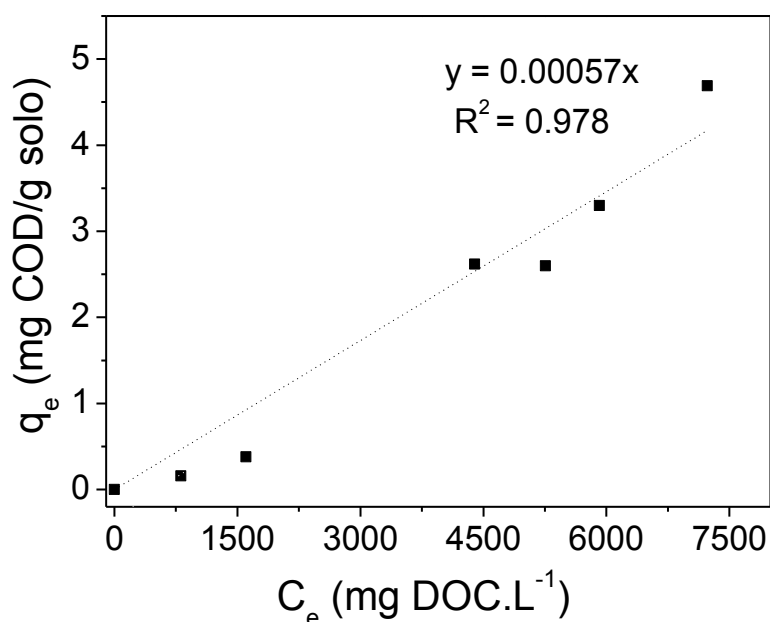
Figura 5.8 - Infravermelho para as amostras de solo (A), solo com gasolina tipo A (B), solo com etanol anidro (C) e amostra da coluna após percolação do E27.



Na amostra de solo da coluna após percolação de E27 (Figura 5.8D), não se observou a formação de bandas de absorvância bem definidas, no entanto, foi possível verificar a ausência do pico em torno de 3200 cm^{-1} . Este é um possível indicativo de que o etanol presente na amostra que foi injetada na coluna não ficou retido no solo, tendo sido transportado juntamente com a água subterrânea. Torna-se importante ressaltar que a presença de umidade na amostra e complexidade de ligações presentes no solo tornaram o espectro pouco definido, impossibilitando uma interpretação mais detalhada dos resultados.

No que se refere à análise da capacidade de sorção do solo, testes foram realizados avaliando a interação do solo com o carbono orgânico a água contaminada E27 em diferentes diluições, e os dados se ajustaram ao modelo de pseudoprimeira ordem, conforme apresentado Figura 5.9.

Figura 5.9 - Ajuste dos dados de capacidade de sorção do COD da água contaminada pelo solo ao modelo de pseudoprimeira ordem.



Os resultados apresentados na Figura 5.9 indicam que o contato com o solo resultou em baixa redução no COD, ocorrendo capacidade de adsorção máxima de 4,68 mg de COD por grama de solo. Essa baixa capacidade de retenção se deve a vários fatores. A matéria orgânica do adsorvato, que é constituída basicamente por etanol, tem baixa afinidade pelo solo devido à elevada miscibilidade do etanol na água. O latossolo ferrífero possui granulometria grosseira,

que está associada à baixa porcentagem de microporos. Como a retenção em microporosos, por efeito capilar, é um importante mecanismo de sorção desses contaminantes no solo, entende-se que essa possa ser a principal razão da baixa capacidade de retenção do combustível junto à fase sólida. Além disso, o solo apresenta baixa CTC efetiva e total (Tabela 4.1) o que indica possuir baixa reatividade com constituintes ionizados da água contaminada.

De maneira geral, os resultados observados na Etapa 1 deste estudo indicaram que o contato da água subterrânea com o gasolina contendo etanol, leva à formação de plumas de contaminação com elevados teores de matéria orgânica, fato associado, principalmente, à assimilação do etanol à fração polar (água). Nas proporções água/combustível testadas, as diferentes frações de etanol não alteram substancialmente a solubilidade dos BTEX, e os ensaios em coluna evidenciaram que fração do combustível solúvel tem tendência de se mover com a água subterrânea. Como o solo apresenta baixa capacidade de retenção da matéria orgânica em solução e essa fração solúvel do combustível se movimenta com a água subterrânea, espera-se que haja grande e rápida dispersão desses poluentes no solo.

Dessa forma, tecnologias de tratamento devem ser aplicadas a fim de otimizar a degradação dessas plumas de contaminação, e minimizar os possíveis impactos causados por ela em casos de vazamentos. ISCO é uma opção interessante para promover melhoria nos mecanismos de atenuação natural que ocorrem no solo, e essa opção foi avaliada nas etapas seguintes.

5.3 Etapa 2: Escolha do Oxidante

5.3.1 Oxidação da água contaminada

Para as Etapas 2 e 4 deste estudo, produziu-se uma pluma de contaminação à partir do combustível E27, a qual se denominou de “água contaminada”. Na caracterização dessa água contaminada (Tabela 5.2) ficou evidente que a mistura de combustível proporcionou substancial alteração na concentração de carbono orgânico dissolvido e cálculos teóricos indicaram que apenas 0,2% desse foi proveniente dos compostos BTEX.

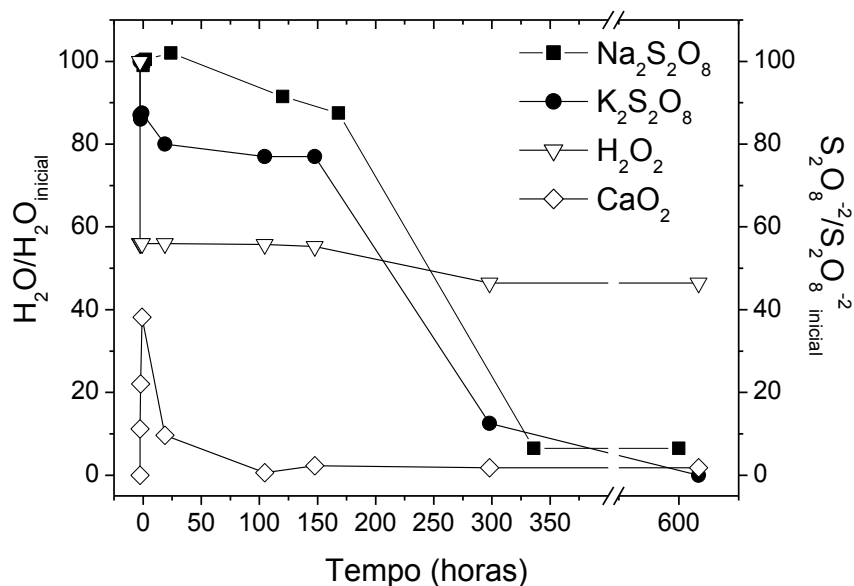
Tabela 5.2 – Caracterização da água contaminada.

Parâmetro	Unidade	Água Subterrânea	Água Contaminada com E27
COD	mg.L ⁻¹	0,03	12.315
pH	-	6,1	9,6
E _h	V	0,458	0,293
Benzeno	mg.L ⁻¹	<0,05	5,3646 ± 0,3689
Tolueno	mg.L ⁻¹	<0,05	12,7438 ± 0,8899
Etilbenzeno	mg.L ⁻¹	<0,05	1,269 ± 0,476
<i>m, p</i> -Xileno	mg.L ⁻¹	<0,05	3,0988 ± 0,3961
<i>o</i> - Xileno	mg.L ⁻¹	<0,05	4,7223 ± 0,6029

Para a oxidação da água contaminada, persulfato de sódio, persulfato de potássio, peróxido de hidrogênio e peróxido da cálcio foram testados a fim de avaliar qual desses oxidantes é o mais adequado para a degradação.

A concentração das espécies oxidativas (S₂O₈²⁻ e H₂O₂) foram quantificadas durante as 600 horas de reação, e os resultados seguem apresentados na Figura 5.10.

Figura 5.10- Concentração das espécies oxidativas H₂O e S₂O₈²⁻ nos reatores de oxidação utilizando Na₂S₂O₈, K₂S₂O₈, H₂O₂ líquido e CaO₂.



Conforme pode ser observado na Figura 5.10, os testes de oxidação utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ apresentaram lento consumo do íon persulfato até 192 horas, e, à partir daí, rápido consumo, chegando a valores residuais em 600 horas de teste. No que se refere ao reator com H_2O_2 , é possível verificar o consumo de aproximadamente 50% do oxidante nos primeiros minutos, devido provavelmente às reações de Fenton Modificado, utilizando-se o Fe^{3+} disponível no solo como catalisador da reação de formação do radical hidroxila. Embora gere grandes quantidades de espécies oxidativas, o rápido consumo do oxidante não é favorável para a aplicação da técnica de ISCO, uma vez que o oxidante requer tempo para se espalhar por toda a pluma de contaminação. Já no teste utilizando CaO_2 , verificou-se um lento aumento das concentrações de H_2O_2 , devido à dissolução do CaO_2 . Após duas horas de reação, foi possível observar o consumo de H_2O_2 devido às reações de Fenton Modificado que formam os radicais hidroxila.

Durante os testes, o pH e o Eh dos reatores foram monitorados (Figuras 5.11 e 5.12), a fim de avaliar o mecanismo envolvido na degradação da matéria orgânica.

Figura 5.11 - pH medido nos reatores de oxidação utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 líquido e CaO_2 .

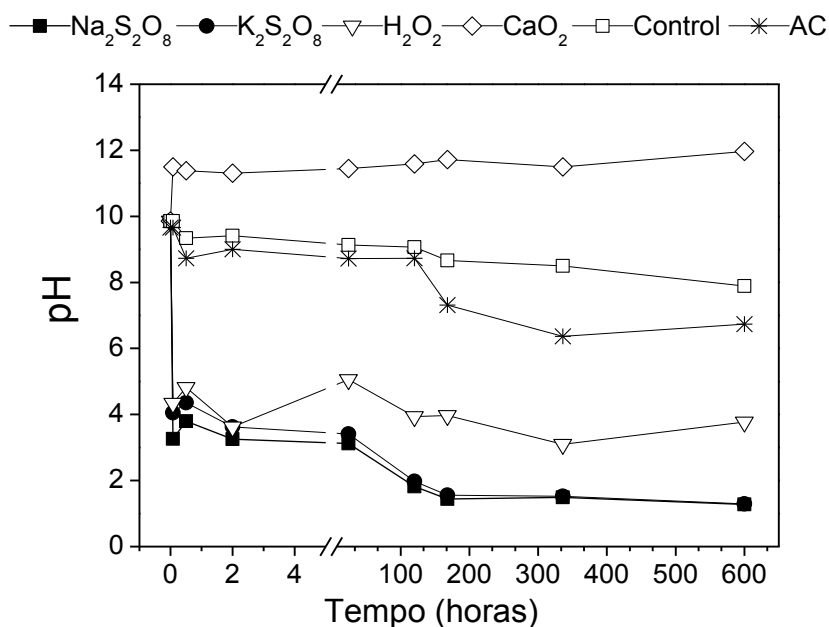
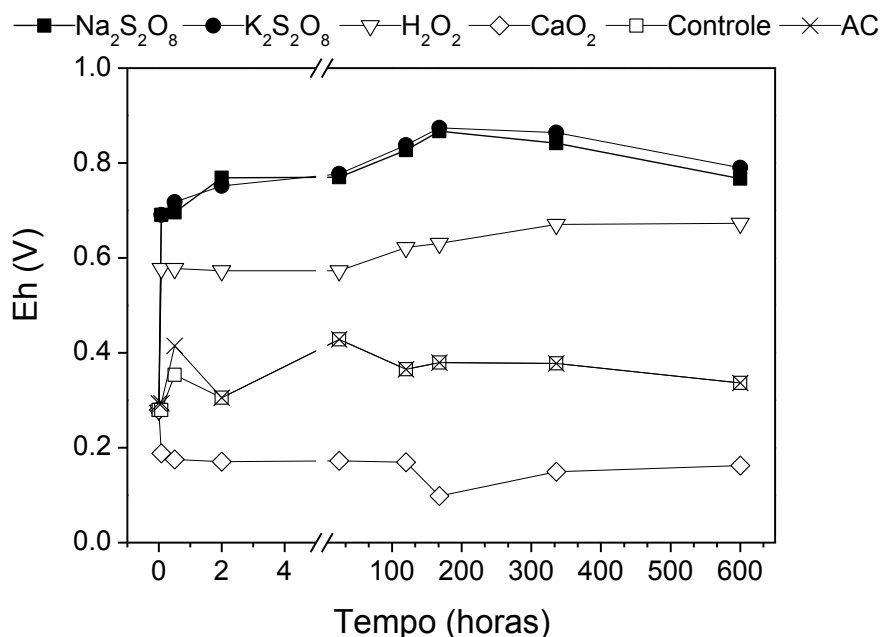


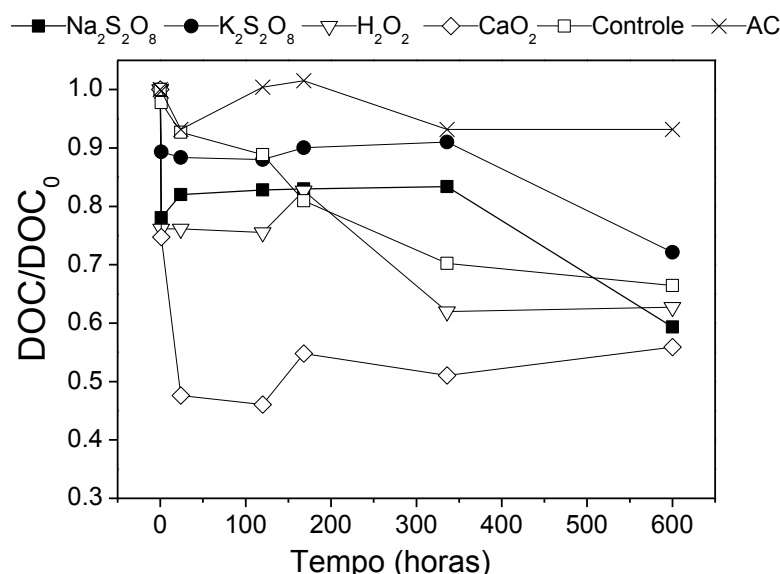
Figura 5.12 – Potencial redox medido nos reatores de oxidação utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 líquido e CaO_2 .



O pH do reator no qual foi adicionado CaO_2 como oxidante aumentou para 11 devido ao caráter básico desse reagente. Essa característica, juntamente com a redução dos valores de Eh observados (Figura 5.12), podem influenciar na disponibilidade de H_2O_2 no meio, uma vez que H_2O_2 é instável em pH elevado (SIEGRIST *et al.*, 2011). No reator em que se adicionou H_2O_2 , o pH do meio ficou ácido e o Eh elevou significativamente durante o tempo quando comparado com os reatores controle (água contaminada e solo) e somente com água contaminada (AC). Os reatores com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ apresentaram resultados de pH similares, com valores de Eh mais elevados do que os observados para H_2O_2 . Ainda em relação aos persulfatos, os valores máximos de Eh foram observados por volta das 200 horas de reação, compatível com o início do decréscimo do íon persulfato observado na Figura 5.10. Os reatores controle (controle e água contaminada) apresentaram poucas variações nos valores de pH e Eh durante o período de condução do experimento e esses resultados comprovam a ocorrência de reações dos oxidantes no meio.

No que se referem aos resultados de remoção de COD da água contaminada, os experimentos mostraram que o CaO_2 foi o oxidante mais eficiente dentre os oxidantes testados (Figura 5.13), porém, com destaque para o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e H_2O_2 , os quais alcançaram ao final de 600 horas 41 e 38 % de remoção de COD, frente aos 52 % observados para o CaO_2 em 24 horas.

Figura 5.13 – COD medido nos reatores de oxidação utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 líquido e CaO_2 .



Observando os resultados das Figura 5.10 e 5.13, a lenta dissolução do CaO_2 proporcionou a formação de H_2O_2 durante 24 horas de reação, prevenindo sua perda, promovendo, com isso, eficiente oxidação das substâncias orgânicas presentes na água contaminada, obtendo 52% de remoção de COD (Figura 5.13). Embora tenha apresentado rápido consumo inicial do H_2O_2 , o que pode estar associado à formação do $\text{HO}\cdot$, a aplicação de H_2O_2 não apresentou o mesmo desempenho que o CaO_2 para a remoção de COD, tendo obtido 23% de remoção de COD em 24 horas de reação. Uma possível explicação para o elevado consumo de H_2O_2 e a baixa remoção de COD, pode estar associado ao efeito sequestrante do excesso de H_2O_2 no meio, e à decomposição deste reagente em H_2O e O_2 , conforme reportado na literatura sistemas Fenton (NORTHUP e CASSIDY, 2008). No entanto, o H_2O_2 remanescente na solução foi capaz de proporcionar 38% de remoção do COD, no período de 336 horas de reação. A baixa velocidade de degradação é esperada para sistemas de Fenton Modificado, especialmente quando se conta com o Fe^{3+} naturalmente presente no solo, uma vez que essa disponibilidade de ferro para ativar o oxidante é, muitas vezes, limitada.

Para os experimentos utilizando persulfato (de sódio e potássio) é possível observar baixa eficiência na remoção de COD (Figura 5.13), em um período de 168 horas de reação. Após este período, o oxidante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ proporcionou melhora na remoção de COD, resultando em eficiência total de (41%), similar à obtida para o CaO_2 . A melhoria na remoção de COD

ocorreu simultaneamente ao maior consumo de $S_2O_8^{2-}$, tal como pode ser observado na Figura 5.10, podendo estar associada à uma possível ativação do íon persulfato pelo ferro trivalente presente no solo. A ativação do $S_2O_8^{2-}$ forma radical sulfato ($SO_4^{\cdot-}$), que apresenta potencial de redução mais elevado do que o íon persulfato, justificando o aumento no Eh, tal como pode ser observado na Figura 5.12.

No que se referem às concentrações de BTEX nas amostras, após decorrido um período de 600 horas de oxidação, os resultados de CG-MS mostraram que todos os oxidantes foram capazes de reduzir as concentrações de BTEX para abaixo do limite de sua quantificação, o que representa uma remoção mínima de 99,1% (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 - Concentração de BTEX após ensaios de oxidação utilizando $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$, H_2O_2 e CaO_2 .

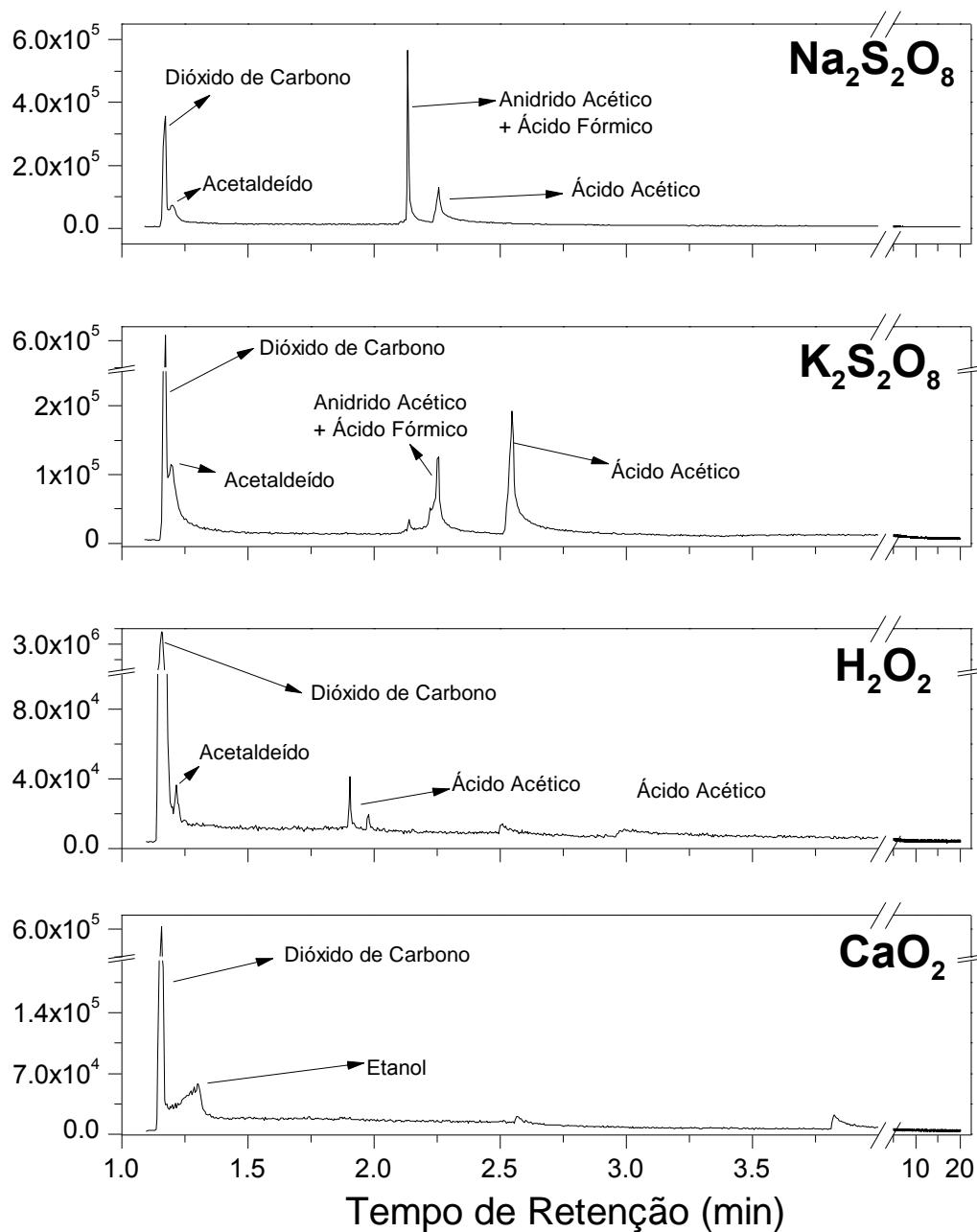
Composto	Concentração (mg.L ⁻¹)					
	Água contaminada	$Na_2S_2O_8$	$K_2S_2O_8$	H_2O_2	CaO_2	Controle
Benzeno	5.8277 ± 0.6845	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *
Tolueno	10.6783 ± 1.0645	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *
Etilbenzeno	1.2554 ± 0.4901	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *
<i>m, p</i>-Xileno	3.0014 ± 0.6419	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *
<i>o</i>-Xileno	4.7208 ± 0.5506	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *	<0.05 *

*abaixo do limite de quantificação

Os picos dos cromatogramas (dados não apresentados) apresentaram áreas pequenas para serem quantificadas, mas significantes o suficiente para serem detectadas (3 vezes maior do que o ruído). Dessa forma, a área dos picos foram utilizadas para comparar estatisticamente a eficiência de remoção proporcionada por cada um dos oxidantes. O teste de *Kruskal-Wallis* aplicado individualmente cada um dos compostos: benzeno ($p= 0,052$), tolueno ($p= 0,0676$), etilbenzeno ($p= 0,0827$), *m,p*-xileno ($p= 0,2836$) e *o*-xileno ($p= 0,0839$), apresentou que não existe diferença significativa a um nível de significância de 5% entre as concentrações de BTEX encontradas após os ensaios de oxidação por cada um dos oxidantes testados.

A análise de CG-MS no modo varredura também foi realizada nas amostras após oxidação, e os cromatogramas obtidos (Figura 5.14) permitiram a identificação dos intermediários de degradação formados na reação.

Figura 5.14 - Análise de CG-MS no modo varredura, com destaque para os picos de intermediários identificados.



Conforme pode ser observado na Figura 5.14, todos os oxidantes testados levaram à formação de dióxido de carbono, no entanto, ainda existem intermediários de degradação em solução, o que explica o COD remanescente observado na Figura 5.13. Os resultados de COD mostraram remoções similares para os oxidantes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (41%), H_2O_2 (38%) e CaO_2 (52%), no entanto, os cromatogramas das amostras sugerem que os oxidantes apresentam rotas de degradação distintas. Para $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, é possível observar a presença dos intermediários acetaldéido, ácido acético e anidrido acético + ácido fórmico. O anidrido acético + ácido fórmico não foi identificado como intermediário quando se utilizou H_2O_2 como oxidante. A adição de CaO_2 , embora tenha levado à maior remoção de COD, foi o único que apresentou etanol na solução, não tendo apresentado a formação de ácido acético como produto de degradação.

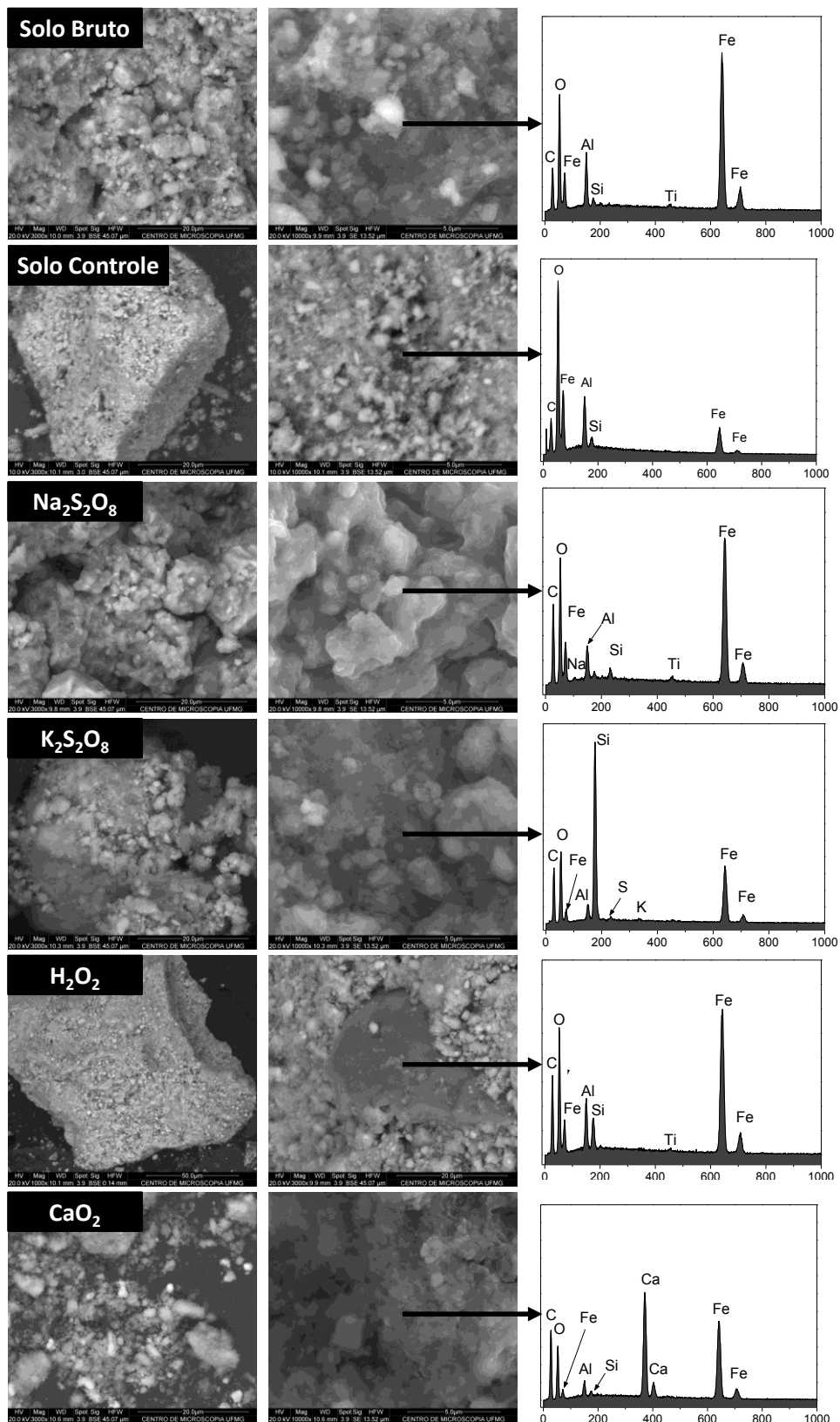
Os intermediários identificados são compatíveis com rotas de degradação do etanol, como: i) etanol \rightarrow acetaldéido \rightarrow ácido acético \rightarrow CO_2 + formaldeído \rightarrow ácido fórmico \rightarrow CO_2 , e ii) etanol \rightarrow acetaldéido \rightarrow ácido fórmico + formaldeído \rightarrow ácido fórmico \rightarrow CO_2 (MUGGLI *et al.*, 1998; POWERS *et al.*, 2001a).

Esses resultados são esperados, uma vez que o etanol é o composto químico mais abundante na água contaminada (27% na gasolina e, com isso, aproximadamente 2,7% na água contaminada). Adicionalmente, esses compostos também podem ser produtos de degradação do BTEX. Na análise, não foi identificada a presença de fenol, que é um produto de degradação típico da oxidação de benzeno por meio do $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (LIU *et al.*, 2016). Isso, provavelmente, se deve ao fato de que a análise foi feita após um longo período de oxidação (600 horas), o que pode ter proporcionado oxidação do intermediário, ou perda do composto por volatilização. Adicionalmente, a concentração inicial de BTEX é baixa, quando comparada à de etanol.

5.3.2 Interação Solo/Oxidante

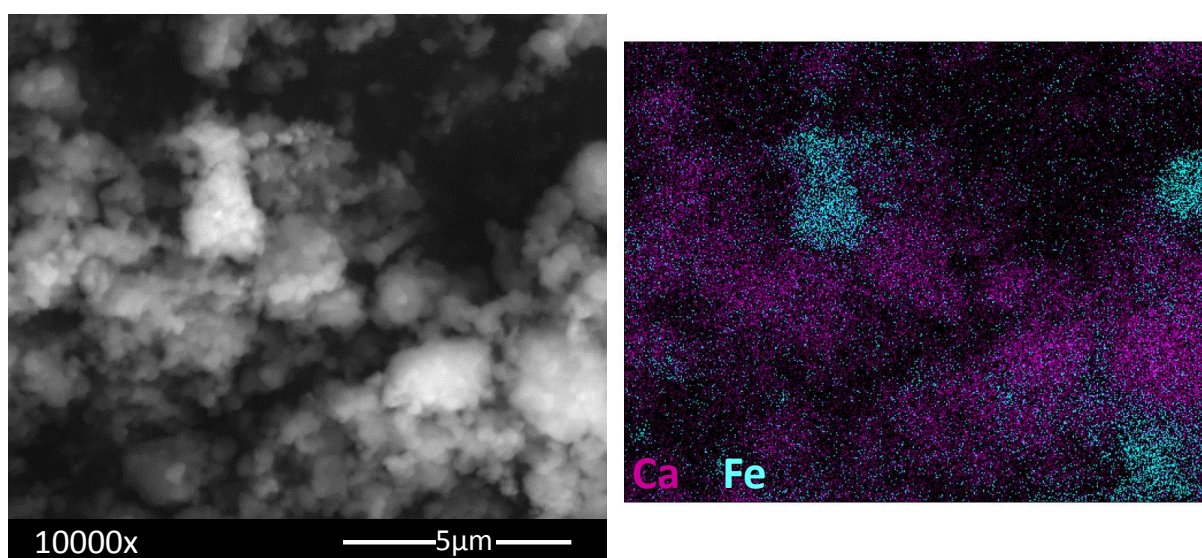
Após 600 horas de reação com os oxidantes testados, o solo presente nos reatores foi avaliado a fim de fornecer informações sobre a interação desses com o solo. Os resultados da análise de MEV/EDS para as amostras de solo bruto, solo com água contaminada e solo após reação com os diferentes oxidantes seguem apresentados na Figura 5.15.

Figura 5.15 - MEV e EDS para as amostras de solo bruto, solo controle, e solo após reação com os oxidantes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , CaO_2 obtidas por elétron retroespalhado (esquerda), elétron secundário (meio) e espectro EDS (direita).



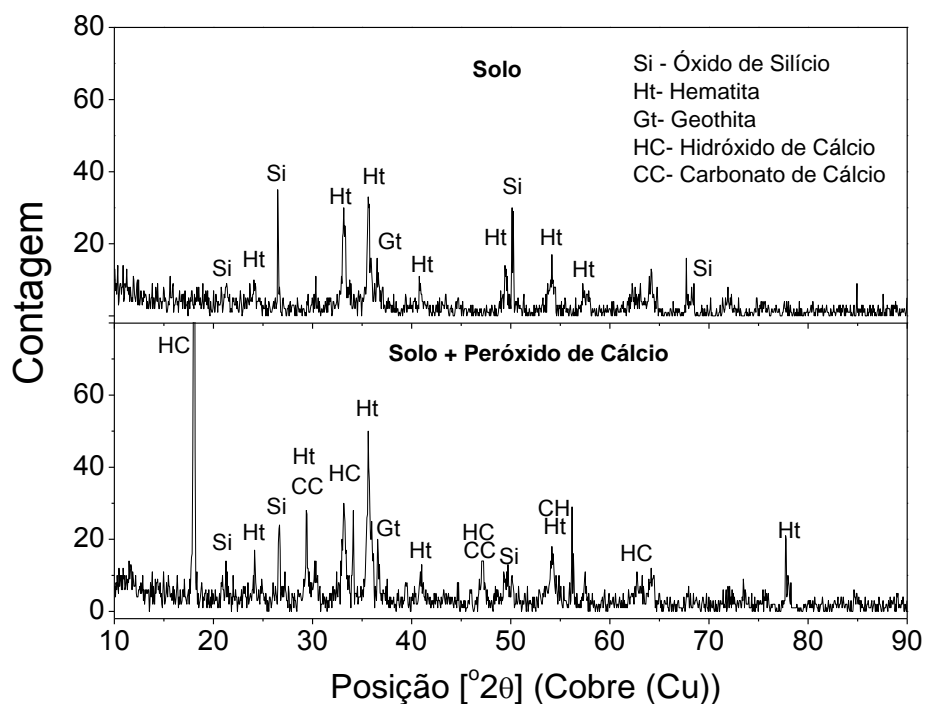
Nas imagens obtidas por meio da técnica de elétron retroespalhado, quanto mais brilhante o ponto, maior a massa molecular do composto químico identificado. Isso sugere que as esferas brilhantes observadas na Figura 5.15 são de óxidos de ferro e, eventualmente, TiO_2 . De maneira geral, a composição das amostras obtidas por EDS revela composição similar à encontrada na caracterização química do solo (Tabela 4.1), com destaque para a possível precipitação de alguns compostos de Na e S na amostra de solo tratado com persulfato de sódio; K e S na amostra de solo tratado com persulfato de potássio; e Ca nas amostras de solo tratado com peróxido de cálcio. Nessa última amostra, além das evidências de cálcio observadas no EDS, foi verificada alteração da cor do solo, mostrando visualmente a formação de precipitados brancos. O mapa do espectro, apresentado na Figura 5.16, foi utilizado para a identificação desses compostos na amostra.

Figura 5.16 - Mapa do espectro de EDS obtido para a amostra de solo após reação com o CaO_2 .



O mapa do espectro (Figura 5.16 direita) foi obtido à partir da imagem de elétron secundário (Figura 5.16 esquerda) e os pontos em azul revelam a presença de Fe, enquanto os pontos em magenta revelam a presença de Ca. Conforme se observa, o cálcio está presente em grandes quantidades na amostra, tendo a análise de difração de raios-X (Figura 5.17) sido utilizada para a identificação dos compostos de cálcio.

Figura 5.17 - DRX das amostras de solo bruto, e após reação com o oxidante CaO_2 .



Conforme pode ser observado no difratograma de raios-X apresentado na Figura 5.17, a utilização do CaO_2 como oxidante leva à formação de precipitados como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d(\text{A})$ 4,91; 2,22 e 1,92) e CaCO_3 ($d(\text{A})$ 3,03; 2,28; 1,92; 1,60). A formação de precipitados como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 pode ser prejudicial em uma aplicação de ISCO em larga escala, uma vez que altera as condições hidrodinâmicas e de permeabilidade do solo, que podem interferir no caminho da pluma de contaminação e levar à colmatção do meio, modificando consequentemente a eficiência do sistema de remediação.

O espectro Mössbauer (Figura 5.18) e a distribuição das fases de ferro (Figura 5.19) foram utilizados na identificação da interação do solo com os oxidantes, assim como os parâmetros hiperfinos (Tabela 5.4).

Figura 5.18 - Espectros de Mössbauer para as amostras solo, solo controle e solo após reação com os oxidantes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , CaO_2 .

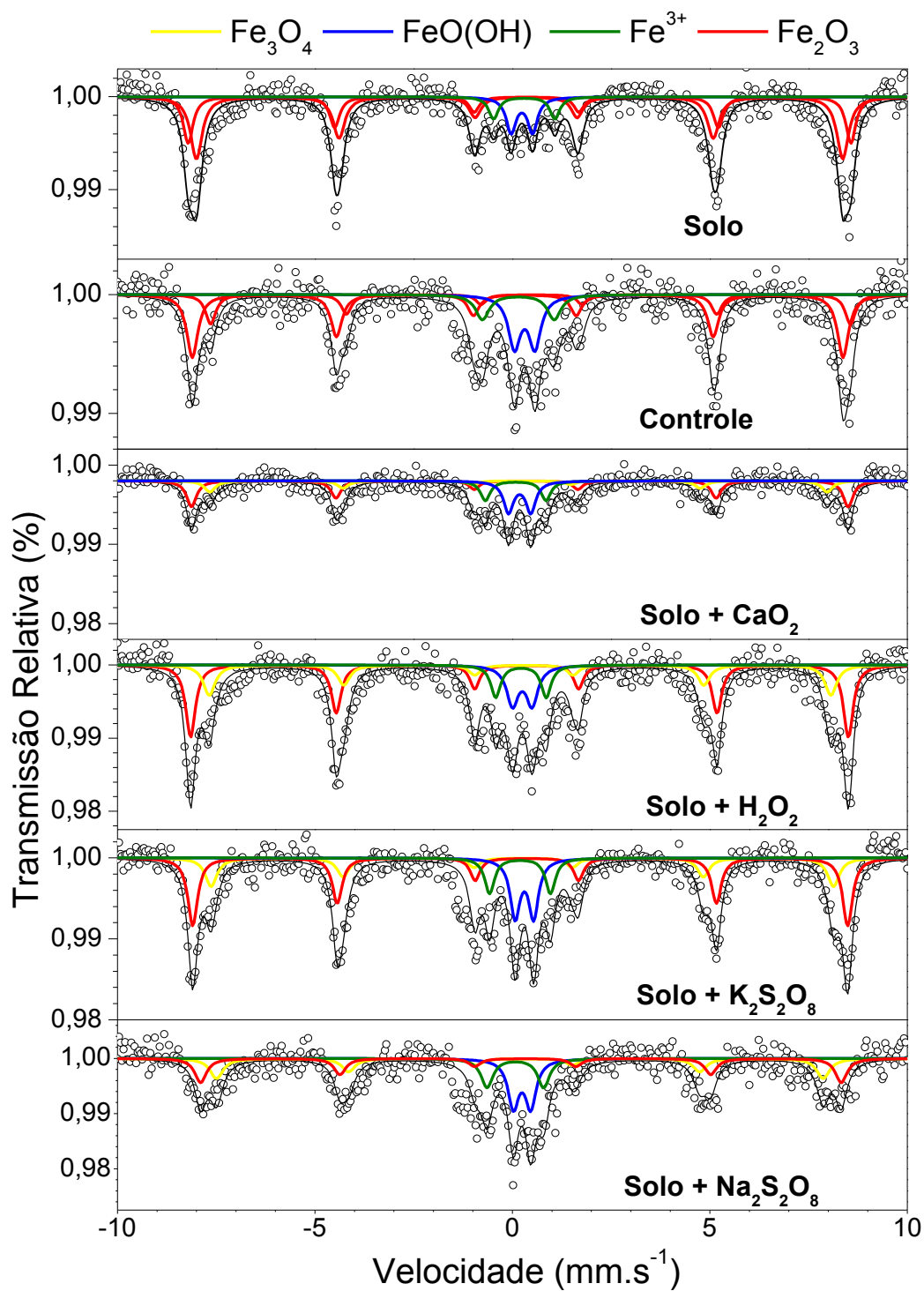
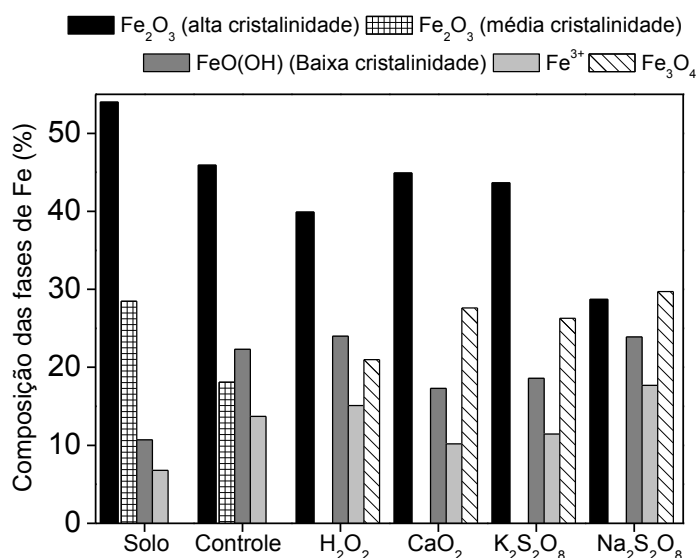


Tabela 5.4 – Parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer para as amostras solo, solo controle e solo após reação com os oxidantes Na₂S₂O₈, K₂S₂O₈, H₂O₂, CaO₂.

Amostra	Parâmetros Hiperfinos			Área Relativa	Sítio de ferro	Fase Cristalina
	δ (mm.s ⁻¹)	Δ ou ϵ (mm.s ⁻¹)	Bhf (T)			
Solo	0,36	-0,16	50,75	54%	Fe ³⁺	Hematita (Alta cristalinidade)
	0,37	-0,18	52,03	28,5%	Fe ³⁺	Hematita (Cristalinidade média)
	0,44	0,54	-	10,7%	Fe ³⁺	Goetita (Baixa Cristalinidade)
	0,48	1,58	-	6,8%	Fe ³⁺	-
Solo + Gasolina	0,33	-0,18	51,17	45,9%	Fe ³⁺	Hematita (Alta cristalinidade)
	0,37	-0,12	50,22	18,1%	Fe ³⁺	Hematita (Cristalinidade média)
	0,41	0,52	-	22,3%	Fe ³⁺	Goetita (Baixa Cristalinidade)
	0,24	1,82	-	13,7%	Fe ³⁺	-
Peróxido de Cálcio	0,36	-0,16	51,55	39,9%	Fe ³⁺	Hematita (Alta cristalinidade)
	0,43	-0,07	48,47	21%	Fe ³⁺	Magnetita
	0,18	1,53	-	15,1%	Fe ³⁺	-
	0,28	0,56	-	24%	Fe ³⁺	Goetita (Baixa Cristalinidade)
Peróxido de Hidrogênio	0,36	-0,18	51,64	44,9%	Fe ³⁺	Hematita (Alta cristalinidade)
	0,34	-0,1	48,80	27,6%	Fe ³⁺	Magnetita
	0,35	0,51	-	17,3%	Fe ³⁺	Goetita (Baixa Cristalinidade)
	0,31	1,28	-	10,2%	Fe ³⁺	-
Persulfato de Potássio	0,36	-0,02	48,86	26,3%	Fe ³⁺	Magnetita
	0,38	-0,17	51,42	43,64%	Fe ³⁺	Hematita (Alta cristalinidade)
	0,41	0,47	-	18,6%	Fe ³⁺	Goetita (Baixa Cristalinidade)
	0,29	1,54	-	11,46%	Fe ³⁺	-
Persulfato de Sódio	0,34	-0,11	47,63	29,7%	Fe ³⁺	Magnetita
	0,34	0,44	-	23,9%	Fe ³⁺	Goetita (Baixa Cristalinidade)
	0,17	1,43	-	17,7%	Fe ³⁺	-
	0,37	-0,11	50,3	28,7%	Fe ³⁺	Hematita (Alta cristalinidade)

Figura 5.19 – Distribuição das fases de ferro para solo bruto, controle e solo após reação com os oxidantes Na₂S₂O₈, K₂S₂O₈, H₂O₂, CaO₂.



A comparação das fases de ferro no solo bruto, e no solo após contato com a água contaminada (controle), indicaram a transformação da hematita, presente naturalmente no solo bruto, em goethita, devido à hidratação da hematita, conforme descrito na equação 5.1

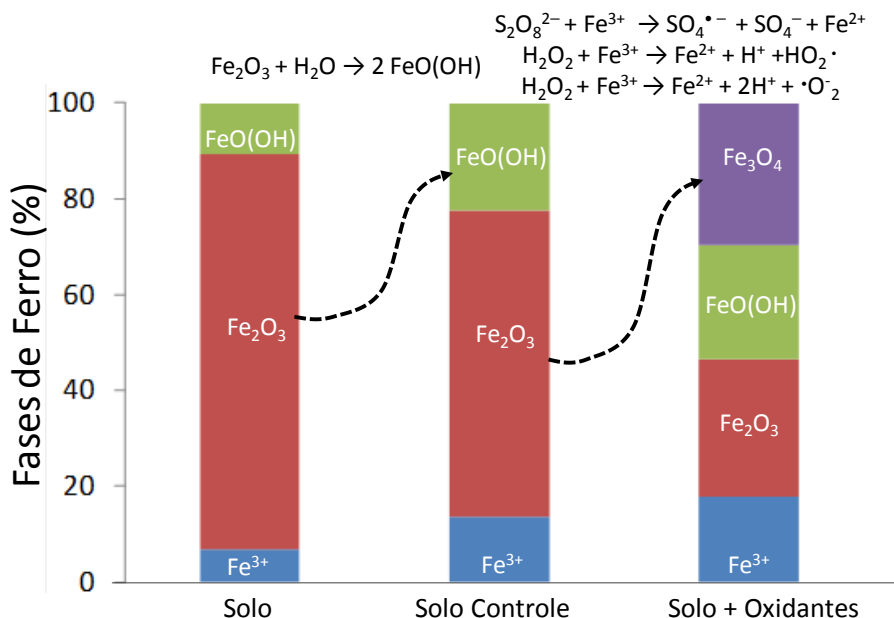


Após a reação com os oxidantes, as amostras de solo apresentaram uma diminuição nos teores de hematita (principalmente a de média cristalinidade), levando à formação de magnetita. A magnetita é um mineral que apresenta Fe²⁺ e Fe³⁺ em sua estrutura (CORNELL e SCHWERTMANN, 2006), portanto é possível que esse mineral tenha sido formado pela redução de parte do Fe³⁺ presente na hematita através da reação dos oxidantes com o ferro, conforme demonstrado nas equações 5.2 a 5.4, que apresentam a reação do Fe³⁺ com H₂O₂ (EPA, 2006; SMITH *et al.*, 2006), e com S₂O₈²⁻ (HILLES *et al.*, 2016).



Estes resultados indicaram que todos os oxidantes testados foram capazes de interagir com o solo, sendo ativados pelo Fe^{3+} naturalmente presente nos Latossolos Ferríferos, conforme propõe o esquema representativo da Figura 5.20.

Figura 5.20 - Esquema representativo do mecanismo de interação do Latossolo Ferrífero com os oxidantes.



É importante ressaltar que a formação de Fe^{2+} , causada pela reação com os oxidantes propicia melhor ação catalítica, sendo favorável à remoção de poluentes na água subterrânea, principalmente em sistemas Fenton.

Sendo assim, os experimentos da Etapa 2 mostraram que os oxidantes testados interagiram com o ferro presente no solo, formando sistemas de Fenton Modificado e Fenton Persulfato. Embora o oxidante CaO_2 tenha apresentado os melhores resultados para a remoção de carbono orgânico dissolvido, o seu uso pode implicar em situações indesejadas por quatro razões: i) o oxidante eleva o pH do meio para 12, e condições extremas de pH podem alterar os mecanismos de disponibilização de espécies no solo e afetar mecanismos naturais. Em pH muito altos, a maioria dos metais tende a precipitar ou adsorver no solo (SIEGRIST *et al.*, 2011), tornando-se indisponíveis no meio aquoso; ii) o oxidante apresenta baixa solubilidade; iii) o CaO_2 foi o único oxidante, dentre os testados, que ainda apresentou etanol não degradado, sendo um indício de que proporcionou oxidação apenas parcial do contaminante e iv) o oxidante forma precipitados no meio, o que é indesejável, uma vez que pode alterar a

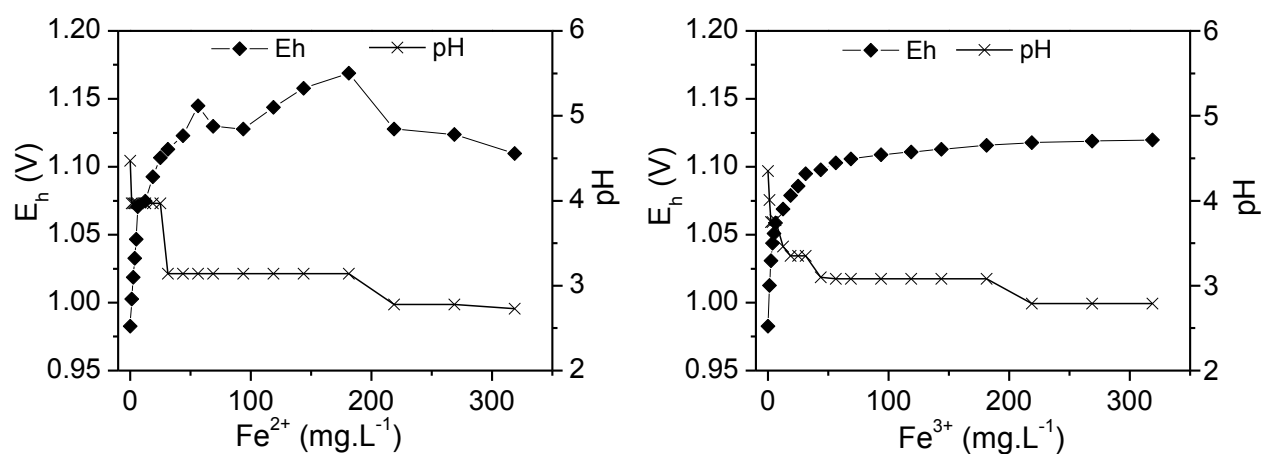
dinâmica de escoamento da água no meio. Dessa forma, o uso do CaO_2 como oxidante foi descartado. O H_2O_2 ao final do experimento levou à remoção de 38% do COD, no entanto, o seu uso apresenta desafios como o sequestro do radical hidroxila e o fato de apresentar cinética de reação muito rápida. Restando $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, o segundo foi escolhido como o oxidante mais adequado uma vez que apresentou maior remoção de COD, além de apresentar maior solubilidade quando comparado ao $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Dessa forma, a Etapa 2 deste estudo levou à escolha do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como oxidante para a remediação de pluma contaminada pela mistura etanol/gasolina. Embora esse oxidante tenha proporcionado eficiências de remoção de COD ligeiramente inferiores às proporcionadas pelo CaO_2 , acredita-se que seu caráter ácido, elevado potencial redox e grande solubilidade podem ser características mais favoráveis à remediação. Além disso, a constatada demora na ativação do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ é uma característica benéfica à remediação dos solos uma vez que o oxidante requer tempo para se espalhar por toda a pluma.

5.4 Etapa 3: Influência da presença de ferro e quelante nas reações

Ensaio foram realizados a fim de verificar como ocorre a ativação do íon $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pelo ferro solúvel presente no meio que leva à formação do radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), ocasionando aumento do potencial redox da solução. Os gráficos da Figura 5.21 apresentam a elevação do potencial redox da solução, em resposta à adição de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Figura 5.21 - Variação do Eh e pH em solução de persulfato de sódio (20 g.L^{-1}) contendo crescentes concentração de Fe^{2+} (esquerda) e Fe^{3+} (direita).

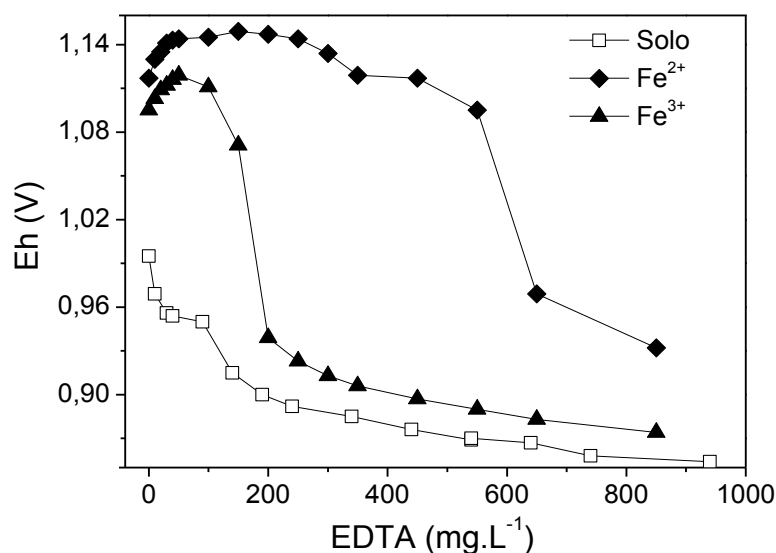


Os resultados obtidos demonstraram que tanto o Fe^{2+} quanto o Fe^{3+} solúveis são capazes de ativar o íon $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, levando ao aumento do potencial de redução da solução. Os gráficos da Figura 5.21 revelam ainda que a presença de 50 mg.L^{-1} de ferro é suficiente para ativar o íon persulfato, e acima dessa concentração, o E_h da solução tende a estabilizar.

É importante ressaltar que embora o solo em estudo apresente valores de ferro elevados, o ferro disponível apresentado na Tabela 4.1 (59 mg.dm^{-3} , que corresponde a $17,35 \text{ mg.kg}^{-1}$) é insuficiente para atingir 50 mg.L^{-1} de ferro solúvel nos ensaios realizados na Etapa 2 (concentração de solo = 20 g.L^{-1} , levando a uma concentração teórica de $0,34 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro solúvel).

Dentre as possibilidades de interferência na disponibilidade de ferro em solução, Northup e Cassidy (2008) sugerem o uso de quelantes, a fim de manter o Fe^{3+} solúvel, o que favorece as reações de ativação do oxidante. O uso de quelantes como ácido cítrico, ácido acético, EDTA e ácido nitriloacético tem sido sugerido na literatura (SERDP, EPA), dessa forma, para avaliação da ação de quelantes nas reações de oxidação, optou-se, neste experimento, pela utilização do EDTA, estando os resultados das análises apresentados no gráfico da Figura 5.22.

Figura 5.22 - Potencial redox da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ em presença de Fe^{2+} , Fe^{3+} ou solo, e adição fracionada de EDTA.



Através dos resultados apresentados na Figura 5.22, é possível observar que doses crescentes de EDTA proporcionam diminuição no potencial redox da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ em presença de Fe^{2+} , Fe^{3+} ou solo, sendo um indicativo de que o íon persulfato não está sendo ativado pelo ferro presente no solo/solução.

Em amostras contendo Fe^{2+} e Fe^{3+} , também é possível observar diminuição no potencial redox da solução, provavelmente resultante da indisponibilização dos íons de ferro pela formação dos complexos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}$ e $\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}$. Ainda na Figura 5.22, é possível verificar que o sistema com Fe^{2+} resiste mais à presença do EDTA. Tal fato pode ser explicado pela especiação do ferro em presença de EDTA, demonstrada por Shimizu e colaboradores (2007). Em pH abaixo de 2, predomina o íon Fe^{2+} , que tem fração molar reduzida com o aumento do pH, sendo praticamente inexistente em pH acima de 5. Já para o Fe^{3+} , os complexos prevalecem ao íon livre à partir de pH 1 (SHIMIZU *et al.*, 2007). Dessa forma, o Fe^{3+} ficou indisponível, enquanto o Fe^{2+} ainda apresentava uma fração na forma de íon livre, podendo ativar o oxidante .

Dessa forma, à partir dos resultados obtidos na Etapa 3, foi possível concluir que o oxidante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ pode ser eficientemente ativado por Fe^{2+} e Fe^{3+} solúveis, no entanto, o ferro solúvel disponibilizado pelo solo não atinge as concentrações necessárias. A aplicação de quelante com a finalidade de manter o ferro em solução não se mostrou eficiente, e a presença do EDTA indisponibilizou o ferro para a ativação do oxidante. Isso ocorreu pois o sistema trabalha com ferro limitado no sistema, portanto o retardamento das reações entre o ferro e o oxidante não são necessárias.

Embora não adequada para sistemas com concentração limitada de ferro, a adição de quelantes pode ser eficiente para casos de ISCO em que, além do oxidante, o Fe^{2+} também seja adicionado no sistema. Neste caso, as elevadas concentrações de Fe^{2+} podem levar ao rápido consumo do oxidante e o ferro oxidado pode precipitar, não sendo adequadamente espalhado pela pluma de contaminação (ITRC, 2005). Nesses casos a adição de quelantes retarda a ativação do oxidante, permitindo adequada distribuição do oxidante e do ferro responsável por ativá-lo.

Para o sistema em estudo, o uso do quelante foi considerado desnecessário, assim como a adição de íon ferro ao sistema. Embora o solo não propicie ferro solúvel suficiente para a

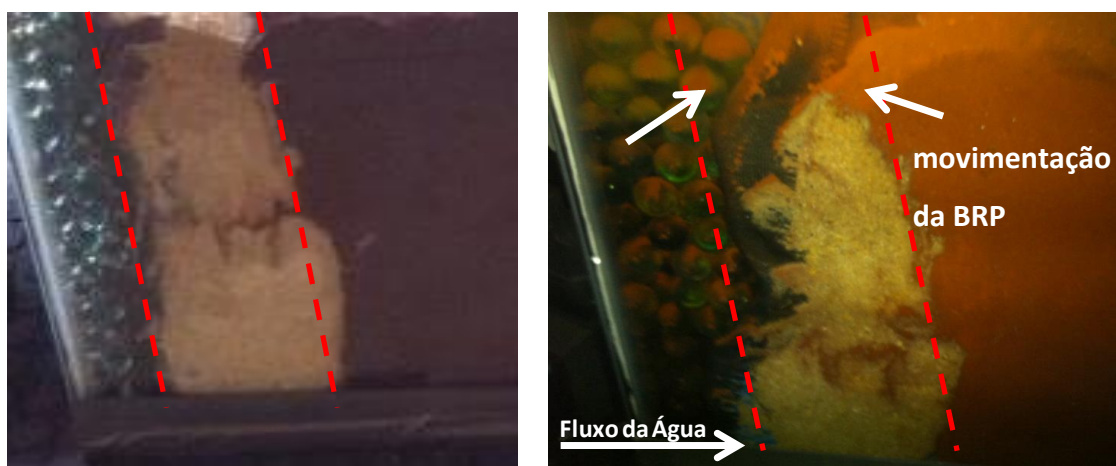
reação com o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, este se mostrou capaz de interagir com o ferro do solo, atuando em sistema de Fenton Persulfato Heterogêneo, conforme verificado na Etapa 2.

5.5 Etapa 4: Aplicação em reator de solo

5.5.1 Avaliação da Dispersão do Persulfato de Sódio

A aplicação do oxidante persulfato de sódio foi realizada através da introdução de um meio reativo através de uma barreira reativa permeável (BRP). A BRP foi composta com a mistura de areia e o reagente. Essa forma de aplicação no entanto, não foi ideal, conforme se observa na fotografia da Figura 5.23, na qual se compara o aspecto visual da barreira antes da operação, e com 1,75 volumes de poro percolados (50 L) de água contaminada.

Figura 5.23 - Fotografia do meio reativo antes da operação (esquerda), e após a percolação de 1,75 volumes de poro de água contaminada(direita).



Na medida em que a água foi percolada no reator, houve a dissolução do persulfato de sódio, e a areia misturada no meio reativo se manteve. A comparação das duas fotografias sugere que a dissolução do persulfato de sódio reduziu o volume da barreira (pontilhado vermelho), causando o deslocamento do solo (setas brancas).

Em uma situação real, na qual a pluma de oxidação se move junto com o oxidante, essa condição é adequada já que o reagente acompanha a pluma, proporcionando maior tempo de contato entre o reagente e o contaminante. No entanto, nas condições desse experimento, verificou-se que grande parte do oxidante foi perdido nos primeiros dias de operação. O

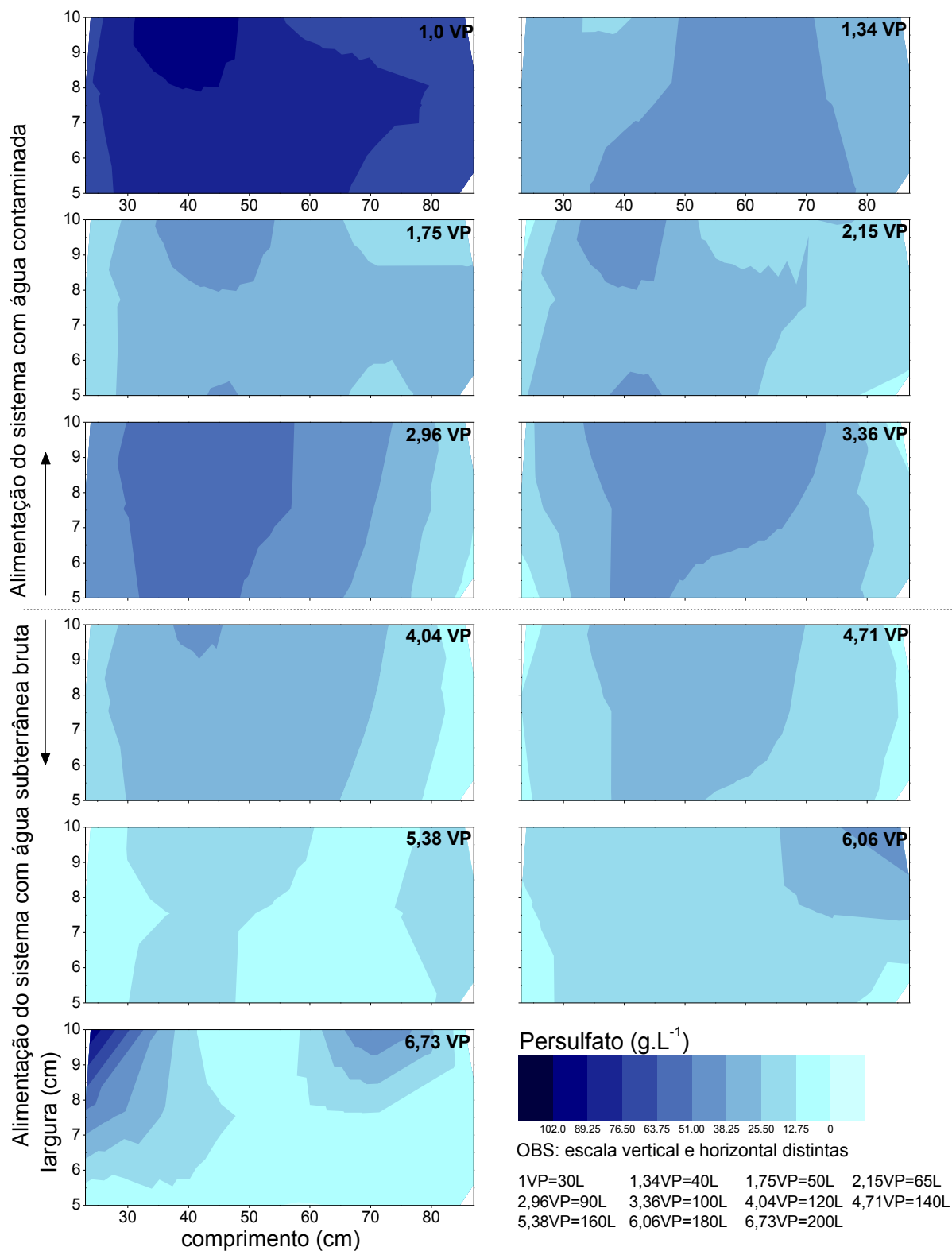
persulfato de sódio é um composto com elevada solubilidade em água ($\sim 545 \text{ g.L}^{-1}$) e sua aplicação na forma sólida pode levar a complicações como as observadas na Figura 5.23. Em aplicações em escala real, caso seja verificada a excessiva perda de oxidante, estratégias de retardamento da dissolução como a utilização de parafina e encapsulamento em cimento podem ser aplicadas, conforme sugerido por Kambhu e colaboradores (2012) e Liang e colaboradores (2011b).

A perda de persulfato de sódio também pode ser observada através dos resultados de análise do íon persulfato (Figura 5.24), que revelaram elevadas concentrações a 1,0 VP (30 L) percolados, apresentando resultados substancialmente menores nas demais amostragens. Na referida figura, o número apresentado no canto superior direito de cada gráfico representa o volume percolado (em volume de poros) em cada uma das amostragens.

Conforme se observa nos gráficos (Figura 5.24), a concentração do íon persulfato atingiu cerca de 100 g.L^{-1} , e foi sendo reduzida na medida em que a água permeou pelo reator. Embora a imagem revele que as concentrações do íon persulfato sejam baixas, quando comparadas às iniciais, torna-se importante destacar que essas concentrações ainda são consideráveis, sendo suficientes para promover oxidação.

Ainda na Figura 5.24, é possível observar que as concentrações do íon persulfato não diminuíram de forma gradual, apresentando pontos com elevada concentração e aumentos de concentração com o tempo, sugerindo a existência de caminhos preferenciais ou zonas mortas no reator. As irregularidades do meio reativo são fatores intrínsecos de experimentos em escala laboratorial, sendo ainda mais expressivos em escala real.

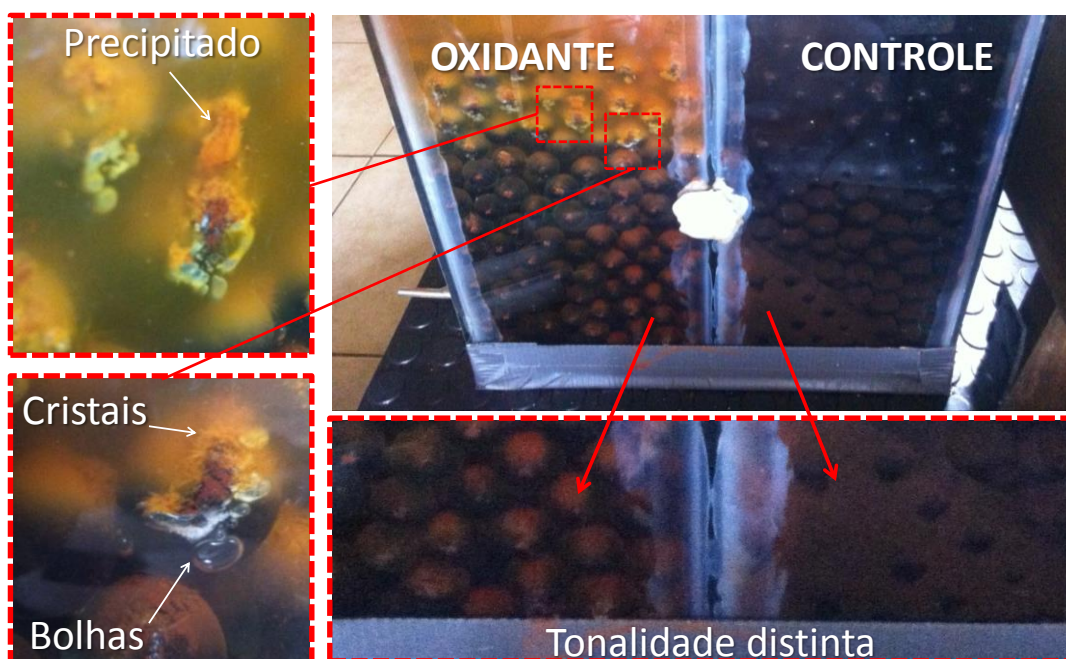
Figura 5.24 - Concentração do persulfato no reator oxidante desde o início da operação, até a percolação de 6,73 volumes de poros.



5.5.2 Operação do Reator

Durante a operação do reator de solo, os reatores controle e oxidante apresentaram características visuais distintas, e a fotografia apresentada na Figura 5.25, obtida após a permeação de 3,36 VP (100L) de água contaminada, apresenta alguns dos aspectos verificados nos reatores.

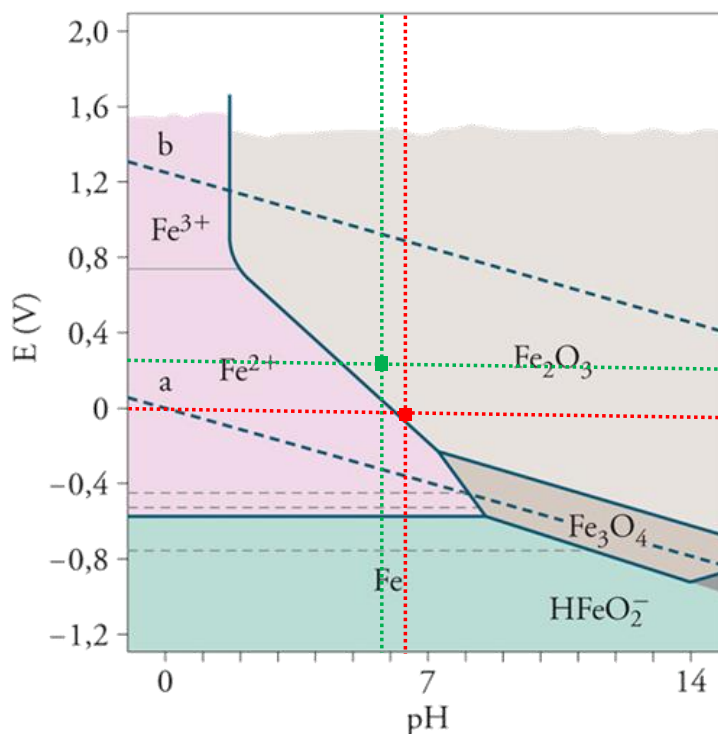
Figura 5.25 - Fotografia da extremidade final do reator de solo, com destaque para pontos específicos do reator oxidante.



Comparando as fotografias da Figura 5.25, é possível destacar que, enquanto no reator controle o aspecto da água contaminada no final do reator foi transparente, no reator onde há o oxidante foram verificados: i) a formação de precipitados na parte superior das esferas de vidro; ii) a formação de cristais; iii) o aprisionamento de bolhas de gás e iv) a modificação na cor do solo (solo acumulado na parte inferior do reator).

Quanto à formação de precipitados, o diagrama de *pourbaix* do ferro apresentado na Figura 5.26 auxilia na interpretação dos dados.

Figura 5.26 - Diagrama de pourbaix do ferro, com indicação das condições dos reatores controle (vermelho) e oxidantes (verde). Adaptado de Lazzari (2008).



A verificação das condições de pH e Eh dos reatores revelaram que o reator oxidante apresenta condição mais ácida (pH = 5,8), e mais oxidativa (Eh = 0,253 V) do que o reator controle (pH = 6,3; Eh = 0,064 V). O potencial redox do reator controle é típico de ambiente anaeróbico/anóxico, enquanto o reator controle apresenta condições aeróbias e oxidativas. Essas condições de Eh e pH representadas no diagrama indicam a formação de Fe_2O_3 no reator oxidante (linha verde), e um limiar entre Fe^{2+} solúvel e Fe_2O_3 para o reator controle (linha vermelha). Isso é um indicativo de que o precipitado amarelo formado no reator é, provavelmente, Fe_2O_3 . Importante destacar que, durante a coleta, as amostras de água do reator oxidante apresentaram aspecto alaranjado típico da presença Fe^{3+} , enquanto as amostras de água coletadas no reator controle eram límpidas. Essas últimas, no entanto, ao passarem pelo filtro seringa, que propicia contato com o oxigênio do ar, apresentaram a formação de precipitado alaranjado, sugerindo que havia ferro dissolvido na amostra, e que a alteração nas condições oxidativas levaram à precipitação do composto oxidado.

A verificada formação de compostos cristalizados nas esferas de vidro possivelmente se deve à concentrações elevadas de persulfato de sódio, que levou à saturação do meio e cristalização do composto em determinadas partes do reator.

Na Figura 5.25 verifica-se, ainda, o aprisionamento de bolhas, que podem ser indicativo de algum produto de degradação gasoso dos compostos orgânicos inseridos no reator. Já a alteração da cor do solo nos reatores controle e oxidante, sugere que possam ter ocorrido mudanças de fase no ferro presente no reator.

Após a percolação de 3,36 VP (100 L), amostras de solo do reator oxidante e do reator controle foram analisadas por Mössbauer, a fim de identificar possíveis mudanças de fase no ferro presente no solo do reator, e os resultados seguem apresentados nas Figuras 5.27 e 5.28 e Tabela 5.5 .

Figura 5.27 - Espectros de Mössbauer para as amostras do reator oxidante e reator controle, após a percolação de 3,36 VP.

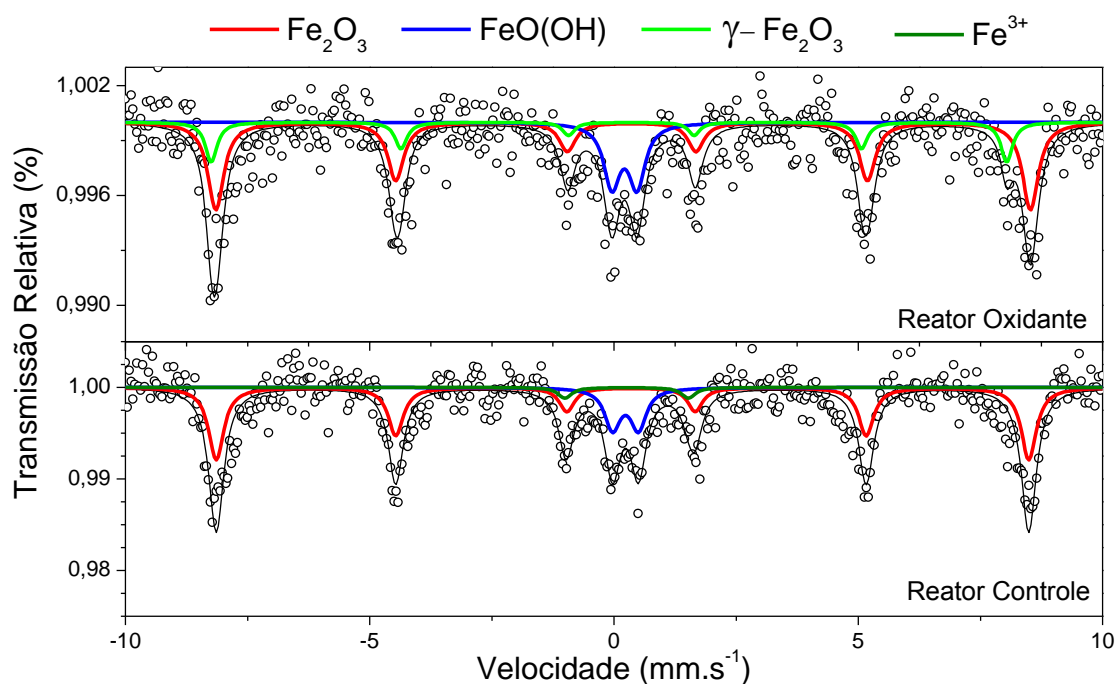
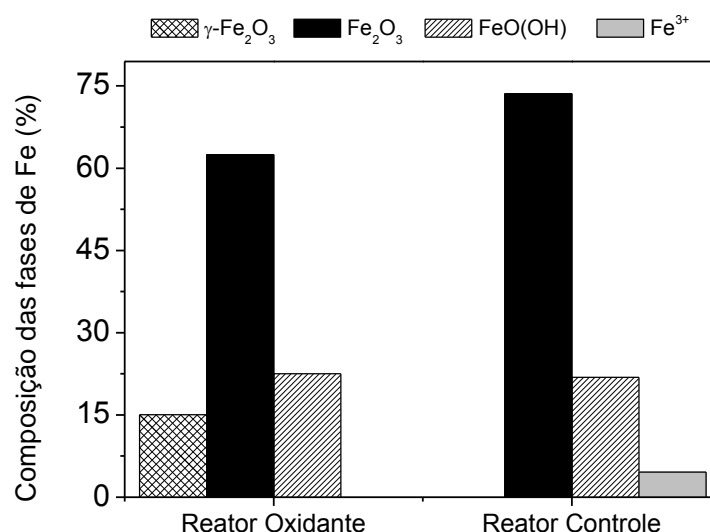


Tabela 5.5 - Parâmetros hiperfinos da análise de Mössbauer para as amostras do reator oxidante e reator controle, após a percolação de 3,36 VP.

Amostra	Parâmetros Hiperfinos			Área Relativa	Sítio de ferro	Fase Cristalina
	δ (mm.s ⁻¹)	Δ ou ϵ (mm.s ⁻¹)	Bhf (T)			
Reator Oxidante	0,38	-0,17	51,7	62,45%	Fe ³⁺	Hematita
	0,32	0,51	-	22,51%	Fe ³⁺	Goetita
	0,23	-0,46	50,49	15,04%	Fe ³⁺	Maghemita
Reator Controle	0,37	-0,17	51,57	73,57%	Fe ³⁺	Hematita
	0,34	0,53	-	21,84%	Fe ³⁺	Goetita
	0,36	2,53	-	4,59%	Fe ³⁺	Não identificada

Figura 5.28 - Distribuição das fases de ferro obtidos por Mössbauer para amostras do reator oxidante e reator controle, após a percolação de 3,36 VP..



Conforme pode se observar na Figura 5.28, o reator controle apresentou composição de Fe₂O₃, FeO(OH) e uma fase não identificada de Fe³⁺, resultados semelhantes aos obtidos pela amostra controle de solo (Etapa 2- Figura 5.18). Esse resultado era esperado uma vez que as condições no reator de batelada da Etapa 2 simulam a condição do reator controle, onde há contato da água contaminada com a hematita do solo, levando à formação de goethita.

Já no reator oxidante, há a formação da fase γ - Fe_2O_3 , que é a maghemita, considerada uma magnetita com déficit de Fe^{2+} , sendo caracterizada pela estrutura da magnetita, com a composição da hematita (CORNELL e SCHWERTMANN, 2006). Nos testes da Etapa 2, quando o oxidante reagiu com o solo, foi observada a formação de magnetita, que contém Fe^{2+} e Fe^{3+} ; no entanto, nesses experimentos a proporção solo:oxidante era de 1:1. Dessa forma, a reação de redução de ferro foi mais expressiva. No reator oxidante, a proporção é da ordem de 75:1, e é possível que essa seja a explicação para a formação de uma fase de ferro semelhante à magnetita com déficit de Fe^{2+} .

Quanto à remoção de carbono orgânico dissolvido, os gráficos das Figura 5.29 (reator oxidante) e Figura 5.30 (reator controle) apresentam as superfícies que possibilitam a visualização do COD nos pontos de amostragem, desde o início da operação, até a percolação de 6,73 volumes de poro (200 L) nos reatores.

Figura 5.29 - Concentração de carbono orgânico dissolvido no reator oxidante desde o início da operação, até a percolação de 6,73 volumes de poros.

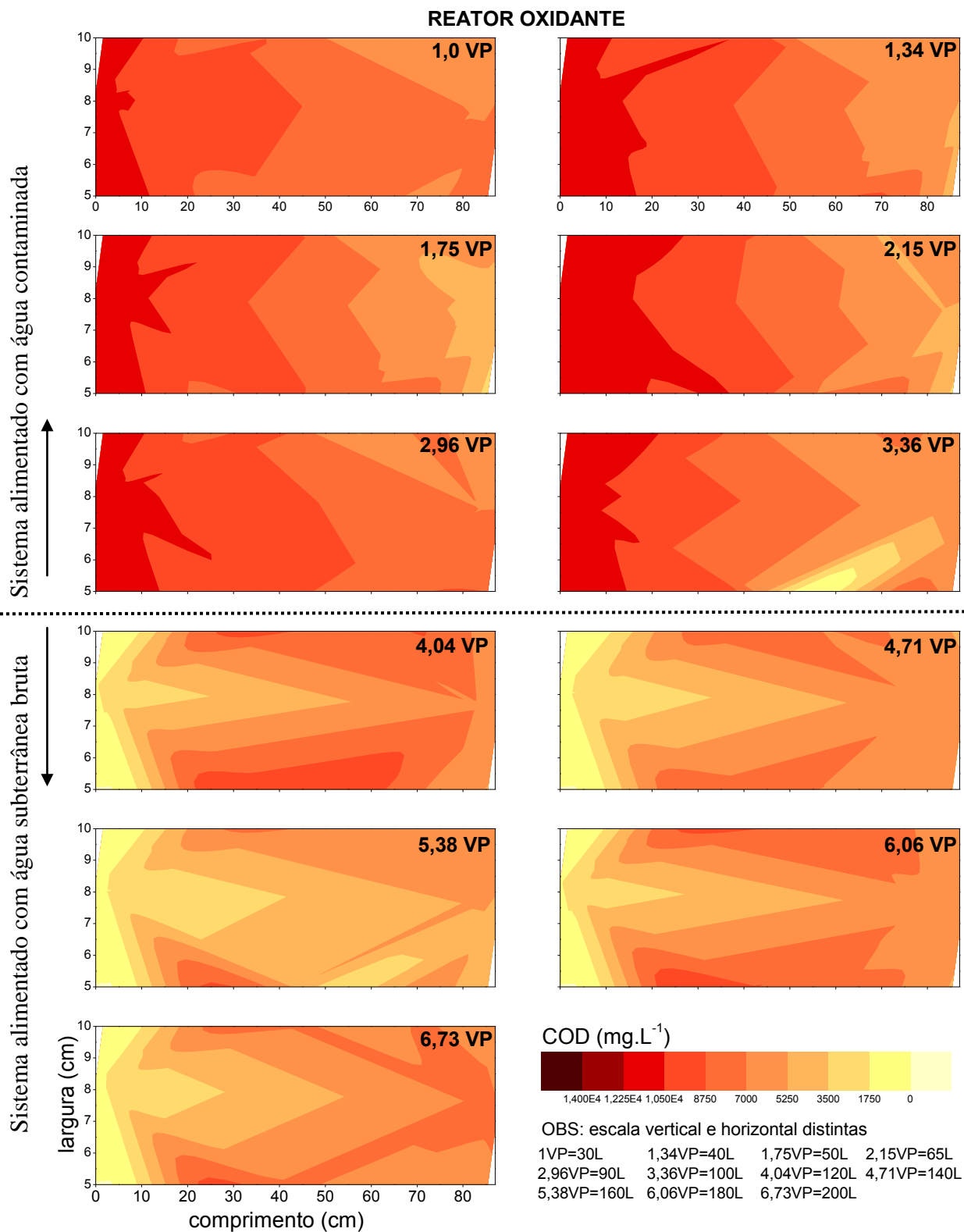
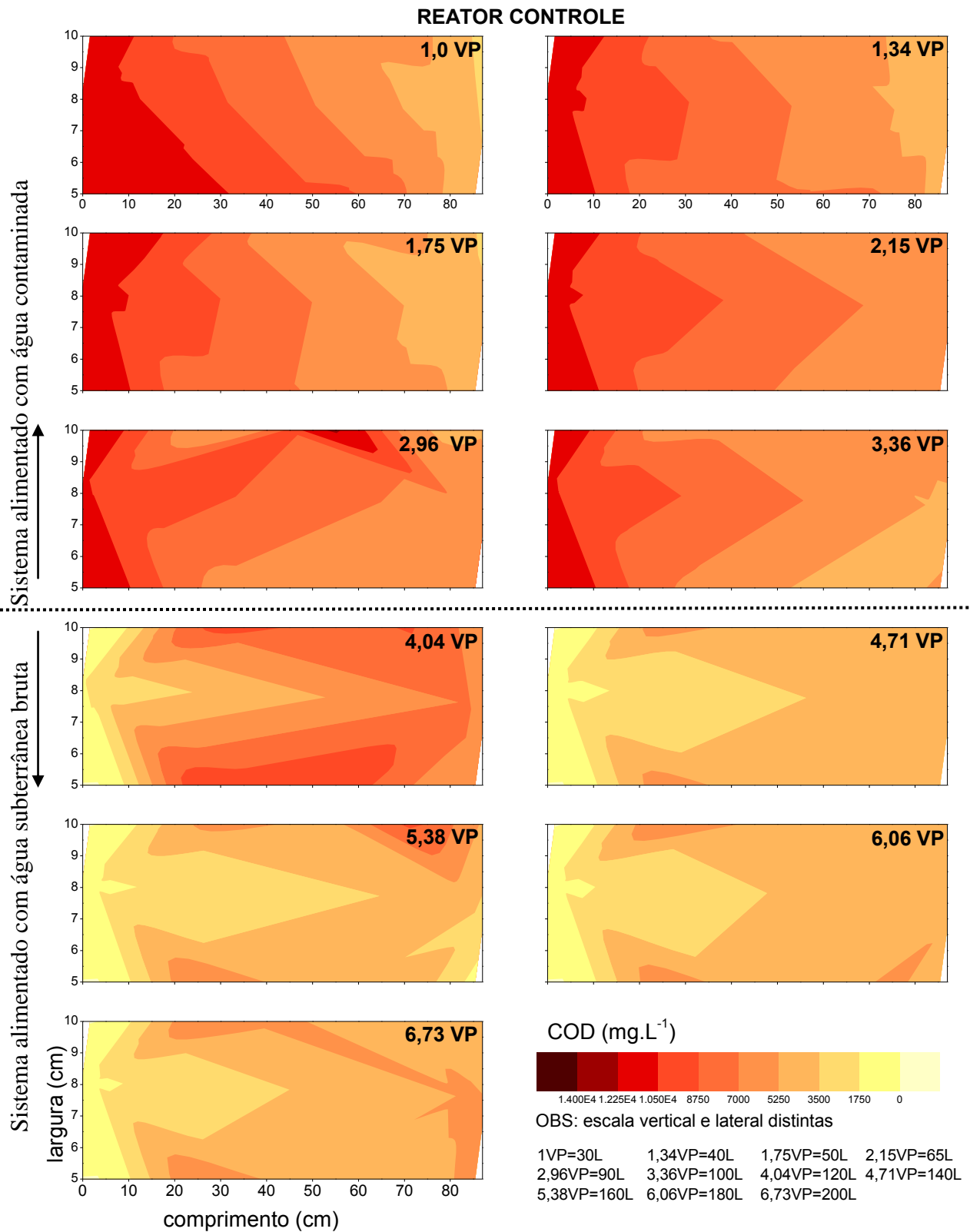


Figura 5.30 - Concentração de carbono orgânico dissolvido no reator controle desde o início da operação, até a percolação de 6,73 volumes de poros.



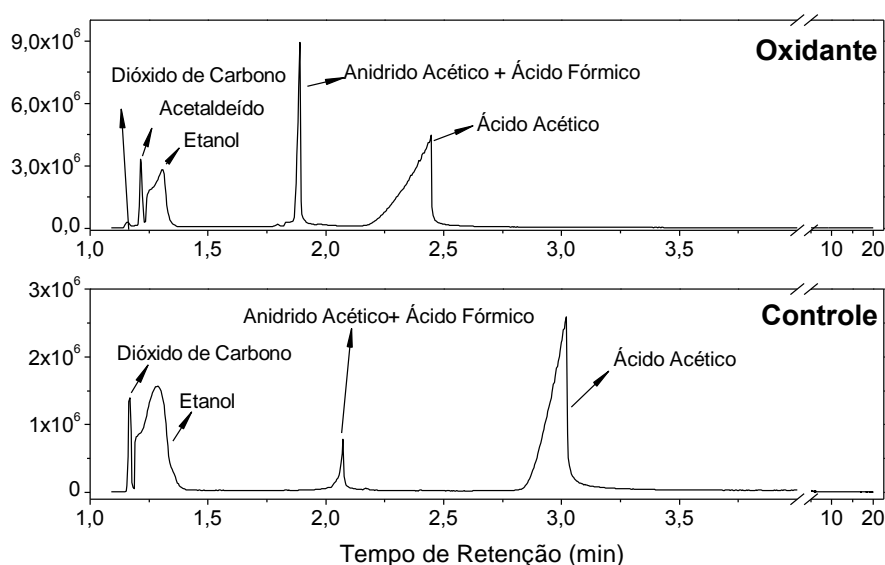
A análise comparativa entre os gráficos das Figura 5.29 e Figura 5.30 revela que não houve diferença substancial nos resultados de COD para os reatores oxidante e controle, sendo ambos os reatores capazes de remover cerca de 50% do COD contido na água contaminada, reduzindo o carbono orgânico presente no meio de 12.000 para 6.000 mg.L⁻¹.

Importante destacar que, à partir do gráfico de 3,36 VP (100 L), o reator passou a ser alimentado com água subterrânea pura e, portanto, os valores de COD obtidos são resultados combinados de degradação e diluição. De maneira similar ao observado nos resultados de íon persulfato, não há uma diminuição gradual, o que sugere a existência de caminhos preferenciais e zonas mortas nos dois reatores.

Amostras dos reatores foram retiradas a 1,34 VP e 3,36 VP (40 e 100 L) para a análise no que se refere à presença de BTEX e os resultados revelaram que tanto as amostras do reator oxidante quanto as amostras do reator controle apresentaram as concentrações de BTEX abaixo do limite de quantificação (0,05 mg.L⁻¹).

Apesar da remoção de COD e de BTEX ter se mostrado similar, quando se compara os dois reatores, a análise de CG-MS revelou diferentes mecanismos de degradação para cada um dos reatores, conforme se observa nas Figuras 5.31 e 5.32.

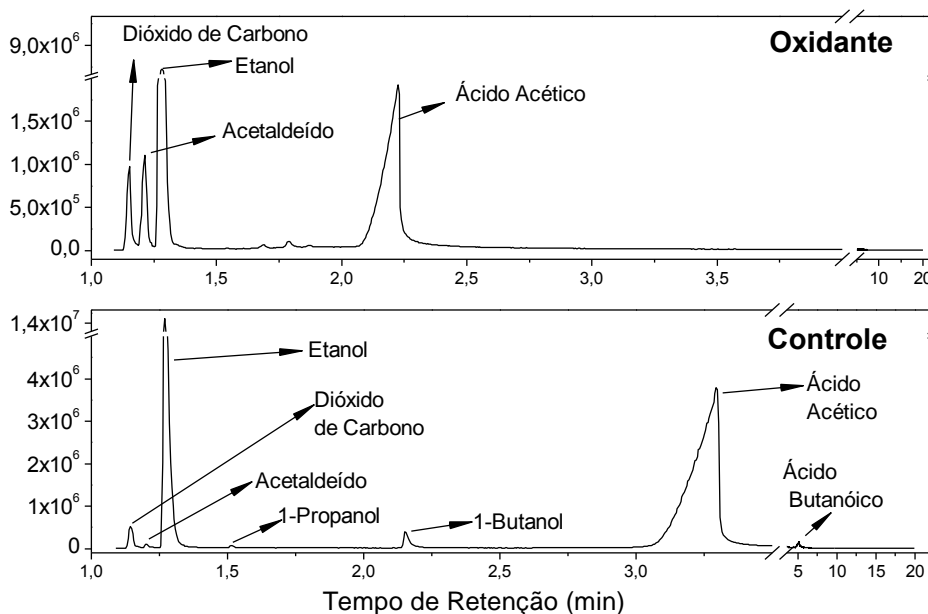
Figura 5.31 – Análise de CG-MS no modo varredura para amostras dos reatores após percolação de 1,34 VP de água contaminada, com destaque para os picos de compostos intermediários identificados.



A avaliação dos compostos formados no reator, no início de sua operação (1,34 VP percolados) revela que os compostos intermediários formados pela degradação da água contaminada são compatíveis com os resultados obtidos nas etapa de seleção do oxidante. Neste ponto, não há diferenças substanciais entre os compostos formados nos reatores controle e oxidante. É possível que a presença do oxidante ainda não tenha sido relevante, e que os processos ocorridos sejam resultado de mecanismos de atenuação natural ocorridos em ambos os reatores. Esses resultados corroboram com os resultados da Etapa 2, que mostram que o persulfato de sódio demora a ser ativado no meio.

Após a permeação de 3,36 VP (100 L) de água contaminada, os cromatogramas obtidos para amostras de água dos reatores mostraram que estes apresentam compostos intermediários diferentes, indicando diferentes rotas de degradação (Figura 5.32).

Figura 5.32 - Análise de CG-MS no modo varredura para amostras dos reatores após percolação de 3,36 VP de água contaminada, com destaque para os picos de compostos intermediários identificados.



Os resultados apresentados na Figura 5.32 mostram que os produtos de degradação obtidos no reator controle e oxidante são distintos. O reator oxidante apresentou produtos de degradação típicos da oxidação do etanol conforme observado nos resultados da Etapa 2, e a formação de dióxido de carbono no reator explica o acúmulo de bolhas de gás observado no detalhe apresentado na Figura 5.25. Já o reator controle apresenta intermediários distintos, como 1-

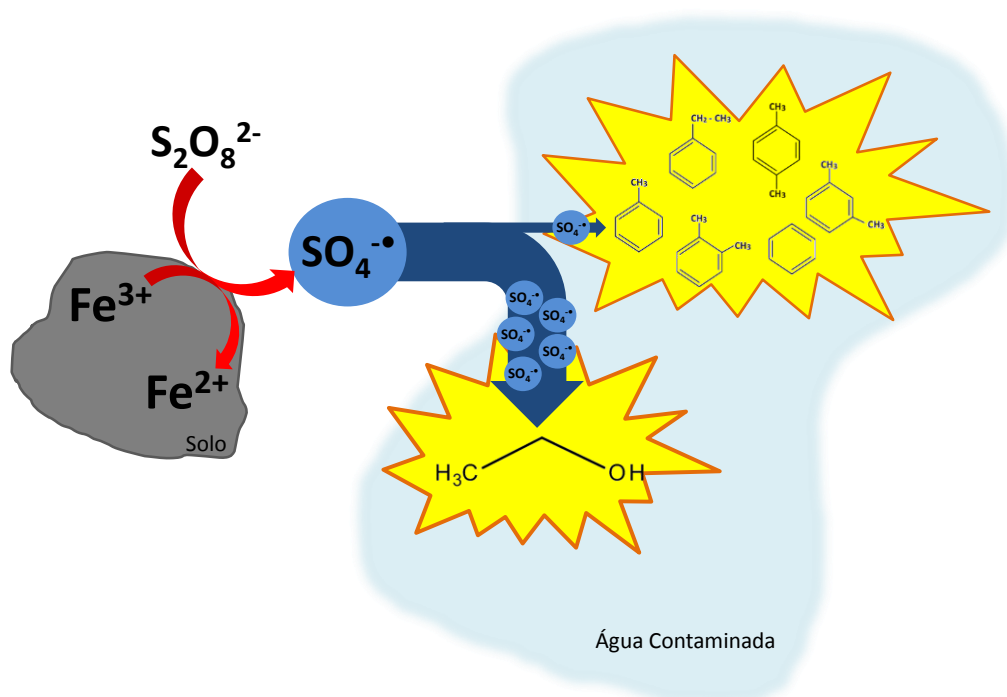
propanol, 1-butanol e ácido butanóico. Dentre os compostos químicos formados, dióxido de carbono, acetaldeído, propanol, ácido acético e ácido butanóico são relatados como produtos de degradação típicos da degradação biológica anaeróbia/anóxica de misturas de etanol com gasolina (POWERS *et al.*, 2001a; POWERS *et al.*, 2001b; MA *et al.*, 2015). A condição anaeróbia/anóxica verificada no reator controle se explica pela depleção dos níveis de oxigênio dissolvido relatada em sistemas contendo altas concentrações de matéria orgânica (CORSEUIL *et al.*, 2011). Neste caso a presença do etanol na água contaminada foi a responsável pela dissolução da matéria orgânica no meio.

Avaliando-se os resultados obtidos neste experimento, é possível concluir que ambos os reatores foram eficientes na remoção parcial de matéria orgânica dissolvida, no entanto, é possível que o reator oxidante tenha promovido a remoção dos compostos por via aeróbia, enquanto o reator controle por via anaeróbia.

Os resultados obtidos na Etapa 4 revelaram que o uso da técnica de Oxidação Química *In Situ* para a remediação de água subterrânea contaminada pela mistura gasolina e etanol é eficiente. O solo ferrífero utilizado no experimento mostrou-se capaz de ativar o oxidante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, atingindo cerca de 50% de remoção de COD, e levando os níveis de BTEX para abaixo do limite de detecção ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$). No entanto, os resultados revelaram que o reator controle apresentou remoções de COD e de BTEX similares aos do reator oxidante. É possível que a presença de oxidantes esteja inibindo a atuação de micro-organismos no meio, e ao mesmo tempo promovendo a oxidação química dos contaminantes através do radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Os radicais são compostos pouco seletivos, reagindo tanto com BTEX quanto com o etanol, no entanto, cálculos teóricos mostraram que apenas 0,2% do carbono orgânico presente na solução é proveniente dos BTEX. Isso sugere que a maior parte dos radicais $\text{SO}_4^{\cdot-}$ foi consumida na degradação do etanol, conforme representado no esquema da Figura 5.33.

No entanto, a degradação de etanol pode acontecer por rotas biológicas, conforme demonstrado no reator controle e extensivamente reportado na literatura (POWERS *et al.*, 2001a; POWERS *et al.*, 2001b; CORSEUIL *et al.*, 2004; NIVEN, 2005; ÖSTERREICHER-CUNHA *et al.*, 2009; CORSEUIL *et al.*, 2011; MA *et al.*, 2015).

Figura 5.33 - Esquema representativo que ilustra a geração e consumo dos radicais sulfato no reator oxidante.



Dessa forma, pode-se concluir que, nas condições de solo e combustível estudadas, a técnica de ISCO pode não ser a melhor opção para remediar vazamentos de combustíveis contendo elevados teores de etanol, uma vez que a maior parte dos reagentes está sendo consumida para degradar um composto com elevada biodegradabilidade (etanol). Adicionalmente, há de se considerar a real necessidade da utilização de um processo oxidativo em um meio que apresenta diversos mecanismos naturais de remediação (remediação por ação de microorganismos, diluição, dispersão, dentre outros).

A técnica ISCO apresenta, no entanto, inúmeras vantagens e a ativação por meio de metais de transição presentes no solo facilita a aplicação e previne dificuldades operacionais relatadas pela aplicação de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$. Além disso, a técnica leva à formação de intermediários de degradação mais simples. Compostos tóxicos e não biodegradáveis são contaminantes adequados para a aplicação de ISCO, e esforços devem ser feitos no sentido do estabelecimento dessa técnica para remediação de áreas contaminadas com tais compostos.

6 CONCLUSÃO

Tendo em vista a revisão bibliográfica e os resultados obtidos nesse trabalho, pode-se concluir que:

- dentre as proporções de água subterrânea/combustível testadas, a alteração da proporção de etanol não foi expressiva na alteração da concentração de BTEX na fração aquosa; no entanto, o efeito foi de grande impacto sob a matéria orgânica incorporada à água subterrânea;
- os ensaios de coluna revelaram que, ao se permear solo com combustível (gasolina + etanol) com água subterrânea, ocorre a incorporação do etanol, formando-se um pico de concentração de COD no efluente do reator;
- os ensaios de adsorção revelaram que não há adsorção expressiva de COD da água contaminada no solo, dessa forma esse efeito pôde ser desconsiderado como mecanismo de remediação de COD em locais contaminados com combustíveis;
- embora tenha apresentado os melhores resultados de remoção de COD, o CaO_2 não é um oxidante de aplicação adequada para remediação de locais contaminados com combustíveis, uma vez que é pouco solúvel, proporciona elevação no pH, forma precipitados e ainda apresenta indícios de estados de oxidação iniciais;
- dentre os oxidantes avaliados, o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ foi o que propiciou melhores condições de oxidação, tendo promovido 41% de remoção de COD da água contaminada com combustíveis;
- todos os oxidantes proporcionaram redução nas concentrações de BTEX para abaixo dos limites de quantificação ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$);
- o Latossolo Ferrífero foi capaz de ativar os oxidantes nele adicionados, os quais proporcionaram diminuição da sua fase hematita e formação de magnetita;
- os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} elevaram o potencial de redução de uma solução de persulfato, atingindo um valor máximo na concentração de 50 mg.L^{-1} ; e a presença de ETDA

mostrou-se prejudicial ao processo, possivelmente pela formação de complexos Fe-EDTA, que indisponibilizou o íon para a ativação do persulfato;

- a aplicação de persulfato de sódio na forma sólida se mostrou desfavorável devido à elevada solubilidade do oxidante, que leva à sua dispersão em curto período de tempo;
- embora os reatores controle e oxidante tenham apresentado remoções similares tanto para BTEX quanto para COD, há indícios de que o mecanismo de degradação pode ser distinto, ocorrendo por via anaeróbia/anóxica no reator de controle e aeróbia/oxidativa no reator oxidante;
- a técnica de ISCO não é adequada para a degradação de água subterrânea contaminada pela mistura de gasolina e etanol.

7 RECOMENDAÇÕES

Sugere-se a realização de trabalho futuros visando um melhor entendimento dos seguintes pontos:

- avaliação da dispersão da fase apolar da gasolina nos experimentos de coluna, com determinação das concentrações de BTEX, tanto no solo quanto na água subterrânea;
- estudos da utilização de outros tipos de solo para a verificação do seu potencial como catalisadores para as reações de Fenton e Fenton Persulfato;
- estudo do efeito dos demais minerais presente no solo (não apenas o Fe) para a verificação da influência destes na ativação dos oxidantes;
- operar com o reator controle por períodos mais longos, permitindo a verificação do exaustão/melhoria do sistema de tratamento;
- o presente estudo foi realizado com enfoque apenas na fração solúvel da pluma de contaminação, que conforme demonstrado na Etapa 1, é o que se espalha com a água subterrânea; no entanto, é importante que estudos sejam realizados no sentido de entender a degradação da fração apolar da gasolina através da ISCO;
- caracterização biológica do reator, a fim de se compreender melhor quais os mecanismos atuantes na degradação do contaminante adicionado ao reator oxidante.

8 REFERÊNCIAS

APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20. ed.. Washington: APHA,1998.

ANA. Atlas Brasil: abastecimento urbano de águas: panorama nacional In: ÁGUAS, A. N. D.; ENGECORPS/COBRAPE (Ed.). Brasília2010. p. 68 p.

ANP. Boletim Anual de Preços 2015: preços do petróleo, gás natural e combustíveis nos mercados nacional e internacional. Rio de Janeiro: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2015. p. 164.

APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21 ed. Washington: APHA, 2005.

BACIOCCHI, R.; D'APRILE, L.; INNOCENTI, I.; MASSETTI, F.; VERGINELLI, I. Development of technical guidelines for the application of in-situ chemical oxidation to groundwater remediation. *Journal of Cleaner Production*, v. 77, n. 0, p. 47-55, 2014.

BALDRIAN, P.; MERHAUTOVÁ, V.; GABRIEL, J.; NERUD, F.; STOPKA, P.; HRUBÝ, M.; BENEŠ, M. J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 66, n. 3–4, p. 258-264, 2006.

BERGENDAHL, J. Chapter 13 - Environmental Issues of gasoline Additives—Aqueous Solubility and Spills. In: LETCHER, T. M. (Ed.). *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 245-258.

BLAKE, G. R.; HARTGE, K. H. *Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods*. Madison: American Society of Agronomy-Soil Science Society of America, 1986. 1358.

BRASIL. Estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição, Resolução Conama nº 273 de 29 de novembro de 2000. Diário Oficial da União nº 5, de 8 de janeiro de 2001, 2000.20-23

BRASIL. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências, Resolução CONAMA nº 396 de 07 de abril de 2008. *Diário Oficial da União em 07 de abril de 2008*, 2008

BRASIL. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas, RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009. Diário Oficial da União nº 249, de 30/12/2009, 2009.81-84

CASSIDY, D. P.; SRIVASTAVA, V. J.; DOMBROWSKI, F. J.; LINGLE, J. W. Combining in situ chemical oxidation, stabilization, and anaerobic bioremediation in a single application to reduce contaminant mass and leachability in soil. *Journal of Hazardous Materials*, v. 297, p. 347-355, 2015.

CETESB, 2014a. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/rela%C3%A7%C3%B5es-de-%C3%A1%C2%A1reas-contaminadas/4-rac>>. Acesso em: 28 de Agosto.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). *CETESB*

p. <http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/texto-explicativo1.pdf>, 2014b.

CFSEMG. Recommendations for the use of agricultural tractors and fertilizer in Minas Gerais. v. 5. Lavras: Ed. Lavras, 1999. p. 359.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley, 2006.

CORSETTI, S.; MCGLOIN, D.; KIEFER, J. Comparison of Raman and IR spectroscopy for quantitative analysis of gasoline/ethanol blends. *Fuel*, v. 166, p. 488-494, 2016.

CORSEUIL, H. X.; FERNANDES, M. Efeito do Etanol no Aumento da Solubilidade de Compostos Aromáticos Presentes na Gasolina Brasileira *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 4, n. 1, p. 71-75, 1999.

CORSEUIL, H. X.; KAIPPER, B. I. A.; FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. *Water Research*, v. 38, n. 6, p. 1449-1456, 2004.

CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M. R.; NUNES, C. C.; DO ROSARIO, M.; ALVAREZ, P. J. J. BTEX Plume Dynamics Following an Ethanol Blend Release: Geochemical Footprint and Thermodynamic Constraints on Natural Attenuation. *Environmental Science & Technology*, v. 45, n. 8, p. 3422-3429, 2011.

CORSEUIL, H. X.; MORENO, F. N. Phytoremediation potential of willow trees for aquifers contaminated with ethanol-blended gasoline. *Water Research*, v. 35, n. 12, p. 3013-3017, 2001.

DENG, D.; PENG, L.; GUAN, M.; KANG, Y. Impact of activation methods on persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether. *Journal of Hazardous Materials*, v. 264, p. 521-528, 2014.

DO, S.-H.; KWON, Y.-J.; KONG, S.-H. Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/Fe(II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand. *Journal of Hazardous Materials*, v. 182, n. 1-3, p. 933-936, 2010.

EL-NAAS, M. H.; ACIO, J. A.; EL TELIB, A. E. Aerobic biodegradation of BTEX: Progresses and Prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 2, p. 1104-1122, 2014.

EPA. Engineering Issue: In-Situ Chemical Oxidation. In: MANAGEMENT, O. O. R. A. D.-N. R. (Ed.). Cincinnati 2006.

EPA. EPA Protocol for the Second Review of Existing National Primary Drinking Water Regulations (Updated). *Office of Water* 2009

EPA. The National LUST Cleanuo Backlog: A study of Opportunites. 2011. p. 60.

EPA, *United States Environmental Protection Agency (US-EPA)*. 2016. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ust/cleaning-underground-storage-tank-ust-releases>>. Acesso em:

EPOLD, I.; TRAPIDO, M.; DULOVA, N. Degradation of levofloxacin in aqueous solutions by Fenton, ferrous ion-activated persulfate and combined Fenton/persulfate systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 279, p. 452-462, 2015.

FAN, W.; YANG, Y. S.; LU, Y.; DU, X. Q.; ZHANG, G. X. Hydrogeo-chemical impacts of air sparging remediation on a semi-confined aquifer: Evidences from field monitoring and modeling. *Chemosphere*, v. 90, n. 4, p. 1419-1426, 2013.

FEAM. Inventário de Áreas Contaminadas do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte 2012. p. 19 p.

GOOGLE MAPS, *Imagem Google Maps*. 2016. Disponível em: <<https://www.google.com.br/maps/place/Vale+do+Sol,+Nova+Lima+-+MG/@-20.0904846,-43.9789538,2603m/data=!3m1!1e3!4m2!3m1!1s0xa6badbc92182f5:0x237534dee964f534>>. Acesso em:

HALL, C. W.; JOHNSON, J. A. Limiting factors in ground water remediation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 32, n. 2-3, p. 215-223, 1992.

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, n. 5, p. 955-959, 2008.

HEERMANN, S. E.; POWERS, S. E. Modeling the partitioning of BTEX in water-reformulated gasoline systems containing ethanol. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 34, n. 4, p. 315-341, 1998.

HILLES, A. H.; ABU AMR, S. S.; HUSSEIN, R. A.; EL-SEBAIE, O. D.; ARAFA, A. I. Performance of combined sodium persulfate/H₂O₂ based advanced oxidation process in stabilized landfill leachate treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 166, p. 493-498, 2016.

HUANG, H.-H.; LU, M.-C.; CHEN, J.-N. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Research*, v. 35, n. 9, p. 2291-2299, 2001.

INNOCENTI, I.; VERGINELLI, I.; MASSETTI, F.; PISCITELLI, D.; GAVASCI, R.; BACIOCCHI, R. Pilot-scale ISCO treatment of a MtBE contaminated site using a Fenton-like process. *Science of The Total Environment*, v. 485-486, n. 0, p. 726-738, 2014.

ITRC. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater. In: INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (Ed.). Washington, DC 2005.

JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (EH) em matrizes ambientais. *Química Nova*, v. 37, p. 1233-1235, 2014.

KAMBHU, A.; COMFORT, S.; CHOKEJAROENRAT, C.; SAKULTHAEW, C. Developing slow-release persulfate candles to treat BTEX contaminated groundwater. *Chemosphere*, v. 89, n. 6, p. 656-664, 2012.

KANANIZADEH, N.; CHOKEJAROENRAT, C.; LI, Y.; COMFORT, S. Modeling improved ISCO treatment of low permeable zones via viscosity modification: Assessment of system variables. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 173, p. 25-37, 2015.

KER, J. C. Oxysol from Brazil: a review. *Genomos*, v. 5, p. 17-40, 1997.

KIRTLAND, B. C.; AELION, C. M. Petroleum mass removal from low permeability sediment using air sparging/soil vapor extraction: impact of continuous or pulsed operation. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 41, n. 3-4, p. 367-383, 2000.

KWAN, W. P. *Decomposition of hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the presence of Iron and Iron Oxides*. 2003. 82 f. (PhD), Massachusetts Institute of Technology, 2003.

LAN, Q.; LI, F.-B.; SUN, C.-X.; LIU, C.-S.; LI, X.-Z. Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite, hematite and oxalate under UVA illumination. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, n. 1-3, p. 64-70, 2010.

LAZZARI, L., *Enciclopedia della Scienza e della Tecnica: Corrosione*. 2008. Disponível em: <[http://www.treccani.it/enciclopedia/corrosione_\(Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica\)/>](http://www.treccani.it/enciclopedia/corrosione_(Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica)/>). Acesso em:

LEMAIRE, J.; BUÈS, M.; KABECHE, T.; HANNA, K.; SIMONNOT, M.-O. Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, n. 4, p. 1261-1268, 2013.

LEMAIRE, J.; CROZE, V.; MAIER, J.; SIMONNOT, M.-O. Is it possible to remediate a BTEX contaminated chalky aquifer by in situ chemical oxidation? *Chemosphere*, v. 84, n. 9, p. 1181-1187, 2011.

LI, Y.; LIU, L.-D.; LIU, L.; LIU, Y.; ZHANG, H.-W.; HAN, X. Efficient oxidation of phenol by persulfate using manganite as a catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 411, p. 264-271, 2016.

LIANG, C.; CHEN, Y.-J.; CHANG, K.-J. Evaluation of persulfate oxidative wet scrubber for removing BTEX gases. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 2–3, p. 571-579, 2009.

LIANG, C.; HUANG, C.-F.; CHEN, Y.-J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. *Water Research*, v. 42, n. 15, p. 4091-4100, 2008a.

LIANG, C.; HUANG, C.-F.; MOHANTY, N.; KURAKALVA, R. M. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere*, v. 73, n. 9, p. 1540-1543, 2008b.

LIANG, S. H.; KAO, C. M.; KUO, Y. C.; CHEN, K. F. Application of persulfate-releasing barrier to remediate MTBE and benzene contaminated groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 2–3, p. 1162-1168, 2011a.

LIANG, S. H.; KAO, C. M.; KUO, Y. C.; CHEN, K. F.; YANG, B. M. In situ oxidation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using passive ISCO system. *Water Research*, v. 45, n. 8, p. 2496-2506, 2011b.

LINDSEY, M. E.; TARR, M. A. Inhibited hydroxyl radical degradation of aromatic hydrocarbons in the presence of dissolved fulvic acid. *Water Research*, v. 34, n. 8, p. 2385-2389, 2000.

LIU, H.; BRUTON, T. A.; DOYLE, F. M.; SEDLAK, D. L. In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Groundwater by Persulfate: Decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-Containing Oxides and Aquifer Materials. *Environmental Science & Technology*, v. 48, n. 17, p. 10330-10336, 2014.

LIU, H.; BRUTON, T. A.; LI, W.; BUREN, J. V.; PRASSE, C.; DOYLE, F. M.; SEDLAK, D. L. Oxidation of Benzene by Persulfate in the Presence of Fe(III)- and Mn(IV)-Containing Oxides: Stoichiometric Efficiency and Transformation Products. *Environmental Science & Technology*, v. 50, n. 2, p. 890-898, 2016.

MA, J.; NOSSA, C. W.; ALVAREZ, P. J. J. Groundwater ecosystem resilience to organic contaminations: microbial and geochemical dynamics throughout the 5-year life cycle of a surrogate ethanol blend fuel plume. *Water Research*, v. 80, p. 119-129, 2015.

MARIANO, A. P.; TOMASELLA, R. C.; DI MARTINO, C.; FILHO, R. M.; SELEGHIM, M. H. R.; CONTIERO, J.; DE ANGELIS, D. D. F. Aerobic biodegradation of butanol and gasoline blends. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, n. 9, p. 1175-1181, 2009.

MATOS, A. T. *Qualidade do meio físico ambiental: práticas de laboratório*. . Viçosa: Editora UFV, 2012. 150.

MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Science of The Total Environment*, v. 385, n. 1–3, p. 242-251, 2007.

MCHUGH, T. E.; KULKARNI, P. R.; NEWELL, C. J.; CONNOR, J. A.; GARG, S. Progress in Remediation of Groundwater at Petroleum Sites in California. *Groundwater*, v. 52, n. 6, p. 898-907, 2014.

MINAS GERAIS. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos, Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011. Diário Executivo de Minas Gerais de 27 de julho de 2011, 2011

MUGGLI, D. S.; MCCUE, J. T.; FALCONER, J. L. Mechanism of the Photocatalytic Oxidation of Ethanol on TiO₂. *Journal of Catalysis*, v. 173, n. 2, p. 470-483, 1998.

MUNOZ, M.; DE PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 176–177, p. 249-265, 2015.

NIVEN, R. K. Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 9, n. 6, p. 535-555, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

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

NORTHUP, A.; CASSIDY, D. Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 3, p. 1164-1170, 2008.

NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 12, p. 259-265, 2007.

OBIRI-NYARKO, F.; GRAJALES-MESA, S. J.; MALINA, G. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. *Chemosphere*, v. 111, n. 0, p. 243-259, 2014.

OECD. *Water withdrawals*. 2014.

ORTIZ DE LA PLATA, G. B.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Optical properties of goethite catalyst for heterogeneous photo-Fenton reactions: Comparison with a titanium dioxide catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 137, n. 2, p. 396-410, 2008.

ÖSTERREICHER-CUNHA, P.; VARGAS JR, E. D. A.; GUIMARÃES, J. R. D.; LAGO, G. P.; ANTUNES, F. D. S.; DA SILVA, M. I. P. Effect of ethanol on the biodegradation of gasoline in an unsaturated tropical soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 63, n. 2, p. 208-216, 2009.

PANAGOS, P.; VAN LIEDEKERKE, M.; YIGINI, Y.; MONTANARELLA, L. Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network. *Journal of Environmental and Public Health*, v. 2013, p. 11, 2013.

PARK, S.; LEE, L. S.; MEDINA, V. F.; ZULL, A.; WAISNER, S. Heat-activated persulfate oxidation of PFOA, 6:2 fluorotelomer sulfonate, and PFOS under conditions suitable for in-situ groundwater remediation. *Chemosphere*, v. 145, p. 376-383, 2016.

PELUFFO, M.; PARDO, F.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil. *Science of The Total Environment*.

PETROBRAS, 2014a. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/>>. Acesso em: 28 Agosto

PETROBRAS. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - Gasolina Comum. n. BR00512014b.

POWERS, S. E.; HUNT, C. S.; HEERMANN, S. E.; CORSEUIL, H. X.; RICE, D.; ALVAREZ, P. J. J. The Transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 31, n. 1, p. 79-123, 2001a.

POWERS, S. E.; RICE, D.; DOOHER, B.; ALVAREZ, P. J. J. Peer Reviewed: Will Ethanol-Blended Gasoline Affect Groundwater Quality? *Environmental Science & Technology*, v. 35, n. 1, p. 24A-30A, 2001b.

Renewable Fuel Association. *Going Global - 2015 Ethanol Industry Outlook*. Washington, DC. 2015.

SCHIFTER, I.; DIAZ, L.; RODRIGUEZ, R.; GÓMEZ, J. P.; GONZALEZ, U. Combustion and emissions behavior for ethanol-gasoline blends in a single cylinder engine. *Fuel*, v. 90, n. 12, p. 3586-3592, 2011.

SCHROTH, M. H.; OOSTROM, M.; WIETSMA, T. W.; ISTOK, J. D. In-situ oxidation of trichloroethene by permanganate: effects on porous medium hydraulic properties. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 50, n. 1-2, p. 79-98, 2001.

SHIMIZU, K.; HUTCHESON, R.; ENGELMANN, M. D.; FRANCIS CHENG, I. Cyclic voltammetric and aqueous equilibria model study of the pH dependant iron(II/III)ethylenediaminetetraacetate complex reduction potential. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 603, n. 1, p. 44-50, 2007.

SIEGRIST, R. L.; CRIMI, M.; SIMPKIN, T. J. *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. New York: Springer-Verlag New York, 2011.

SMITH, B. A.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform DNAPLs by modified Fenton's reagent. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 85, n. 3-4, p. 229-246, 2006.

TEEL, A. L.; AHMAD, M.; WATTS, R. J. Persulfate activation by naturally occurring trace minerals. *Journal of Hazardous Materials*, v. 196, p. 153-159, 2011.

THIRUVENKATACHARI, R.; VIGNESWARAN, S.; NAIDU, R. Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 14, n. 2, p. 145-156, 2008.

THORNTON, S. F.; BAKER, K. M.; BOTTRELL, S. H.; ROLFE, S. A.; MCNAMEE, P.; FORREST, F.; DUFFIELD, P.; WILSON, R. D.; FAIRBURN, A. W.; CIESLAK, L. A. Enhancement of in situ biodegradation of organic compounds in groundwater by targeted pump and treat intervention. *Applied Geochemistry*, v. 48, n. 0, p. 28-40, 2014.

TYRE, B. W.; WATTS, R. J.; MILLER, G. C. Treatment of Four Biorefractory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Journal of Environmental Quality*, v. 20, n. 4, 1991.

USEPA. Method 3051A - Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils - Revision 1. 2007. p. 30.

USMAN, M.; FAURE, P.; RUBY, C.; HANNA, K. Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 117-118, p. 10-17, 2012.

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 & Technology*, v. 33, n. 19, p. 3432-3437, 1999.

XIN, B.-P.; WU, C.-H.; WU, C.-H.; LIN, C.-W. Bioaugmented remediation of high concentration BTEX-contaminated groundwater by permeable reactive barrier with immobilized bead. *Journal of Hazardous Materials*, v. 244-245, n. 0, p. 765-772, 2013.

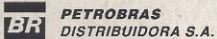
XUE, X.; HANNA, K.; DESPAS, C.; WU, F.; DENG, N. Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H₂O₂ system at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 311, n. 1-2, p. 29-35, 2009.

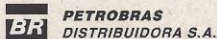
YEH, C.-H.; LIN, C.-W.; WU, C.-H. A permeable reactive barrier for the bioremediation of BTEX-contaminated groundwater: Microbial community distribution and removal efficiencies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, n. 1-3, p. 74-80, 2010.

YEN, C.-H.; CHEN, K.-F.; KAO, C.-M.; LIANG, S.-H.; CHEN, T.-Y. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, n. 2–3, p. 2097-2102, 2011.

ANEXOS

ANEXO 1- BOLETIM DE CONFORMIDADE DOS COMBUTÍVEIS UTILIZADOS

		BOLETIM DE CONFORMIDADE		
Centro: 5025 - TEBET Terminal de Betim		Faturamento:		
I - Parâmetros do tanque				
Cód.produto: 01.000.000		Nome produto: ALCOOL ETILICO ANIDRO COMBUSTIVEL		
Informação sobre a amostra: Boletim de conformidade n°: 050001234139		Cliente		
Característica	Unidade	Espec. Limite Inf. Sup.	Resultado	Método
Aspecto Límpido e Isento de Impurezas		- -	Limpido, sem impurezas	VISUAL
Cor		- -	Laranja	
Massa Específica a 20 °C	kg/m3	- 791,5	790,5	NBR 5992
Teor Alcoólico	Grau INPM	99,3 -	99,6	NBR 5992
DECISÃO DE UTILIZAÇÃO: APROVADO				
OBS: TQ TEBET 1335				
Data de emissão: 19.06.2015		Responsável Técnico:		
1) Os resultados deste boletim referem-se somente à amostra acima identificada. 2) Este documento só pode ser reproduzido integralmente e com autorização da PETROBRAS Distribuidora. 3) Está arquivado na base expedidora o boletim original, assinado pelo responsável pelas análises efetuadas, com indicação de seu nome e número de inscrição no órgão de classe. 4) A responsabilidade do profissional indicado não abrange os parâmetros de carregamento.		Luan Lanna Dutra CRQ No. 02415980 2a Região		
Pág.: / 1				

		BOLETIM DE CONFORMIDADE		
Centro: 5025 - TEBET Terminal de Betim		Faturamento:		
I - Parâmetros do tanque				
Cód.produto: 01.000.000		Nome produto: ALCOOL ETILICO ANIDRO COMBUSTIVEL		
Informação sobre a amostra: Boletim de conformidade n°: 050001234139		Cliente		
Característica	Unidade	Espec. Limite Inf. Sup.	Resultado	Método
Aspecto Límpido e Isento de Impurezas		- -	Limpido, sem impurezas	VISUAL
Cor		- -	Laranja	
Massa Específica a 20 °C	kg/m3	- 791,5	790,5	NBR 5992
Teor Alcoólico	Grau INPM	99,3 -	99,6	NBR 5992
DECISÃO DE UTILIZAÇÃO: APROVADO				
OBS: TQ TEBET 1335				
Data de emissão: 19.06.2015		Responsável Técnico:		
1) Os resultados deste boletim referem-se somente à amostra acima identificada. 2) Este documento só pode ser reproduzido integralmente e com autorização da PETROBRAS Distribuidora. 3) Está arquivado na base expedidora o boletim original, assinado pelo responsável pelas análises efetuadas, com indicação de seu nome e número de inscrição no órgão de classe. 4) A responsabilidade do profissional indicado não abrange os parâmetros de carregamento.		Luan Lanna Dutra CRQ No. 02415980 2a Região		
Pág.: / 1				

BOLETIM DE CONFORMIDADE

Centro: 5025 - TEBET Terminal de Betim

Faturamento:

I - Parâmetros do tanque

Cód.produto: 01.000.075	Nome produto: GASOLINA A COMUM - LI			
Informação sobre a amostra: Boletim de conformidade n°: 050001234134	Cliente			
Característica	Unidade	Espec. Limite Inf. Sup.	Resultado	Método
Aspecto Limpido e Isento de Impurezas	-	-	Limpido, sem impurezas	VISUAL
Cor Incolor/Amarelada isenta de corante	-	-	Conforme	VISUAL
Destilação: 10%	°C	65	60	D 86
Destilação: 50%	°C	120	93	D 86
Destilação: 90%	°C	0	190	D 86
Destilação: PFE	°C	-	215	D 86
Massa Específica a 20/4°C (Anotar)	kg/m3	-	722,6	ASTM D4052
Resíduo	%	-	2,0	D 86
Alcool Etilico Anidro	%(V)	-	1,0	NBR13992

DECISÃO DE UTILIZAÇÃO: APROVADO

OBS: TQ. TEBET 1332

Data de emissão: 19.06.2015

Responsável Técnico:

- 1) Os resultados deste boletim referem-se somente à amostra acima identificada.
- 2) Este documento só pode ser reproduzido integralmente e com autorização da PETROBRAS Distribuidora.
- 3) Está arquivado na base expedidora o boletim original, assinado pelo responsável pelas análises efetuadas, com indicação de seu nome e número de inscrição no órgão de classe.
- 4) A responsabilidade do profissional indicado não abrange os parâmetros de carregamento.

Luân Lanna Dutra
CRQ No. 02415980 2a Região

Pág.: / 1

BOLETIM DE CONFORMIDADE

Centro: 5025 - TEBET Terminal de Betim

Faturamento:

I - Parâmetros do tanque

Cód.produto: 01.000.075	Nome produto: GASOLINA A COMUM - LI			
Informação sobre a amostra: Boletim de conformidade n°: 050001234134	Cliente			
Característica	Unidade	Espec. Limite Inf. Sup.	Resultado	Método
Aspecto Limpido e Isento de Impurezas	-	-	Limpido, sem impurezas	VISUAL
Cor Incolor/Amarelada isenta de corante	-	-	Conforme	VISUAL
Destilação: 10%	°C	65	60	D 86
Destilação: 50%	°C	120	93	D 86
Destilação: 90%	°C	0	190	D 86
Destilação: PFE	°C	-	215	D 86
Massa Específica a 20/4°C (Anotar)	kg/m3	-	722,6	ASTM D4052
Resíduo	%	-	2,0	D 86
Alcool Etilico Anidro	%(V)	-	1,0	NBR13992

DECISÃO DE UTILIZAÇÃO: APROVADO

OBS: TQ. TEBET 1332

Data de emissão: 19.06.2015

Responsável Técnico:

- 1) Os resultados deste boletim referem-se somente à amostra acima identificada.
- 2) Este documento só pode ser reproduzido integralmente e com autorização da PETROBRAS Distribuidora.
- 3) Está arquivado na base expedidora o boletim original, assinado pelo responsável pelas análises efetuadas, com indicação de seu nome e número de inscrição no órgão de classe.
- 4) A responsabilidade do profissional indicado não abrange os parâmetros de carregamento.

Luân Lanna Dutra
CRQ No. 02415980 2a Região

Pág.: / 1

ANEXO 2 – LAUDOS DE CARACTERIZAÇÃO DO SOLO COLETADO



Departamento de Ciência do Solo
Laboratório de Análise de Solo
Caixa Postal 3037, Cep. 37.200-000 Lavras-MG
Tel-(35)3829-5157/Tel-Fax (35) 3829-1264 e-mail:analises@dcs.ufla.br

CLIENTE: Luiza Notini de Andrade
Cidade: Nova Lima- MG
Data: 24/06/2015

Extrator Mehlich mg/dm ³		
PROT	IDENT	Cr
6307	amostra 01	<0,01

* todas as metodologias e medidas feitas em nossos laboratórios foram desenvolvidas unicamente para a análise de solos é água, portanto o DCS não se responsabiliza por resultados obtidos a partir de quaisquer outros tipos de matrizes.

Prof.ª Dr.ª Maria Ligia de Souza Silva
Departamento de Ciência do Solo
Universidade Federal de Lavras



Departamento de Ciência do Solo
Laboratório de Análise de Solo
Caixa Postal 3037, Cep. 37.200-000 Lavras-MG
Tel-(35)3829-5157/Tel-Fax (35) 3829-1264 e-mail:analises@dcs.ufla.br

CLIENTE: Luiza Notini de Andrade
Cidade: Nova Lima
Data: 21/08/2015

Extrator Mehlich		
ppb		
PROT	IDENT	As
6307	Amostra 01	8,51

* todas as metodologias e medidas feitas em nossos laboratórios foram desenvolvidas unicamente para a análise de solos e água, portanto o DCS não se responsabiliza por resultados obtidos a partir de quaisquer outros tipos de matrizes.


Bruno da Silva Moretti
Engenheiro Agrônomo
Departamento de Ciência do Solo/UFLA
CREAMG172035D



Departamento de Ciência do Solo
Laboratório de Análise de Solo
Caixa Postal 3037, Cep. 37.200-000 Lavras-MG
Tel-(35)3829-5157/Tel-Fax (35) 3829-1264 e-mail:analises@dcs.ufpa.br

CLIENTE: **Luiza Notini de Andrade**
Cidade: **Nova Lima- MG**
Data: **24/06/2015**

Extrator Mehlich mg/dm ³					
PROT	IDENT	Cr	Cd	Pb	Ni
6307	amostra 01	<0,01	<0,01	1,13	0,44

* todas as metodologias e medidas feitas em nossos laboratórios foram desenvolvidas unicamente para a análise de solos e água, portanto o DCS não se responsabiliza por resultados obtidos a partir de quaisquer outros tipos de matrizes.

Prof^a Dr^a Maria Ligia de Souza Silva
Departamento de Ciência do Solo
Universidade Federal de Lavras



Universidade Federal de Lavras
Departamento de Ciência do Solo
Laboratório de Análise de Solo
Caixa Postal 3037, 37.200-000 Lavras-MG
Tel-(35)3829-5157/Tel-Fax (35) 3829-1264 e-mail:analises@dcs.ufla.br

LUIZA NOTINI DE ANDRADE
NOVA LIMA
13/07/2015

Protocolo	Ataque		Sulfúrico		K _T	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃		
	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%TiO ₂				
6307	1,05	4,98	71,52	1,077	0,014	0,36	0,04	0,11

* todas as metodologias e medidas feitas em nossos laboratórios foram desenvolvidas unicamente para a análise de solos e água, portanto o DCS não se responsabiliza por resultados obtidos a partir de quaisquer outros tipos de matrizes.

Luciana Mendes Fernandes
Mozart Mendes Fernandes
Departamento de Ciência do Solo/UFLA
Eng. Agrônomo/Professor Titular
Craia - MG 22230/D

Nome: LUIZA NOTINI DE ANDRADE

Cidade: Nova Lima - MG

Endereço:

Telefone:

Bairro:

Município: Nova Lima - MG

Valor: 392,30

Entrada: 17/06/2015

Saída: 24/06/2015

CEP:

Resultados Analíticos

Protocolo	Identificação Amostra	pH(KCl)	pH	K	P	Na	Ca	Mg	Al	H+Al
				----- mg/dm ³ -----			----- cmol/dm ³ -----			
6307	AMOSTRA 01	-	6,1	18,00	1,13	-	1,00	0,10	0,00	2,90
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Protocolo	SB	t	T	V	m	M.O.	P-Rem	Zn	Fe	Mn	Cu	B	S
	----- cmolc/dm ³ -----			----- % -----		dag/kg	mg/L	----- mg/dm ³ -----					
6307	1,15	1,15	4,05	28,30	0,00	1,87	1,25	0,41	59,57	10,84	0,52	-	33,06
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Protocolo	Classificação do Solo	Argila	Silte	Areia	Areia(Grossa)	Areia(Fina)
		----- dag/kg -----				
6307	solo tipo1	11	37	52	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-

pH em água, KCl e CaCl₂ - Relação 1:2,5

Ca - Mg- Al- Extrator: KCl - 1 mol/L

SB= Soma de Bases Trocáveis

CTC (T) - Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0

m= Índice de Saturação de Alumínio

P-rem: Fósforo Remanescente

S - Extrator - Fosfato monocalcico em ácido acético

P- Na - K- Fe - Zn- Mn- Cu- Extrador Mehlich 1

H + Al- Extrator: SMP

CTC (t) - Capacidade de Troca Catiônica Efetiva

V= Índice de Saturação de Bases

Mat. Org. (MO) - Oxidação: Na₂Cr₂O₇ 4N+ H₂SO₄ 10N

B- Extrator água quente

Solo Tipo 1: Textura Arenosa

Solo Tipo 2: Textura Média

Solo Tipo 3: Textura Argilosa

Mozart Martins Ferreira
Departamento de Ciência do Solo/UFPA
Eng. Agrônomo/Professor Titular
Crea - MG 22230/D

Márcio da Silva Marques
Departamento de Ciências do Solo/
Químico responsável CRQ: 0210;

Obs.: Prot. 6307 - quantidade de amostra insuficiente para analisar B.

