

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

**UTILIZAÇÃO DE PERSULFATO DE SÓDIO**  
**PARA TRATAMENTO DE ÁGUA**  
**SUBTERRÂNEA CONTAMINADA POR**  
**MISTURA DE DIESEL E BIODIESEL**

**Adrielly Fonseca Fialho Ferreira**

**Belo Horizonte**

**2018**

**UTILIZAÇÃO DE PERSULFATO DE SÓDIO PARA  
TRATAMENTO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA  
CONTAMINADA POR MISTURA DE DIESEL E  
BIODIESEL**

**Adrielly Fonseca Fialho Ferreira**

**Adrielly Fonseca Fialho Ferreira**

**UTILIZAÇÃO DE PERSULFATO DE SÓDIO PARA  
TRATAMENTO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA  
CONTAMINADA POR MISTURA DE DIESEL E  
BIODIESEL**

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.

Orientador: Prof.<sup>a</sup>. Dra. Camila Costa Amorim

Coorientador: Prof. Dr. Gustavo Ferreira Simões

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2018

F383u

Ferreira, Adrielly Fonseca Fialho.

Utilização de persulfato de sódio para tratamento de água subterrânea contaminada por mistura de diesel e biodiesel [manuscrito]

/ Adrielly Fonseca Fialho Ferreira.- 2018.

xi, 107 f., enc.: il.

Orientadora: Camila Costa Amorim.

Coorientador: Gustavo Ferreira Simões.

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

Bibliografia: f. 91-107.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses.  
3. Combustíveis diesel - Teses. 4. Biodiesel - Teses. 5. Águas subterrâneas - Poluição - Teses. I. Amaral, Camila Costa de Amorim. II. Simões, Gustavo Ferreira. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos  
Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL  
Telefax: 55 (31) 3409-1882 - [posgrad@desa.ufmg.br](mailto:posgrad@desa.ufmg.br)  
<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Utilização de Persulfato de sódio para tratamento de água subterrânea contaminada  
por mistura de diesel e biodiesel

### ADRIELLY FONSECA FIALHO FERREIRA

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

  
Prof. CAMILA COSTA DE AMORIM AMARAL

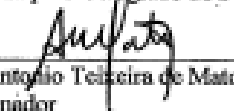
  
Prof. GUSTAVO FERREIRA SIMÕES (COORIENTADOR)

  
Prof. ANTONIO TEIXEIRA DE MATOS

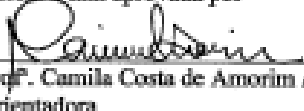
  
Prof. ROGÉRIO MONTIeiro LAGO

  
Prof. MÔNICA MARIA DINIZ LEÃO

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

  
Prof. Antonio Teixeira de Matos  
Coordenador

Versão Final aprovada por

  
Prof. Camila Costa de Amorim Amaral  
Orientadora

Belo Horizonte, 28 de agosto de 2018.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por sempre estarem ao meu lado, me apoiando em todas as decisões e me incentivando a “ir à luta”. A eles, a minha eterna gratidão, e meu mais terno amor. Ao meu sobrinho Isaac pelas mensagens carinhosas, fotos engraçadas, e por tornar nossos poucos momentos ao longo desses últimos anos, tão maravilhosos. Obrigada por compreender minha ausência, meus estresses, e por ser o meu motivo, de ser maior. Aos familiares por entenderem e aceitarem minha ausência nos eventos dos últimos dez anos! Obrigada por nunca desistirem de mim!

Aos amigos, Renan e Júlio, por me convencerem a vir para a UFMG. Ao Luan por ter sido o melhor companheiro de casa que eu podia ter. A Camilla e a Isa, pelos bons momentos de distração, quando necessários. Ao Sandim, por ter sido meu “quase irmão”. A Elaine, por ser tão querida e solícita. Ao Thallis, pela amizade e por ser meu químico particular. Ao Bruno, pelo companheirismo e por ter suportado minhas variações de humor e minhas crises de ansiedade pré-defesa. E aos amigos do DESA que caminharam ao meu lado ao longo dessa incrível jornada. Obrigada pelos risos, choros e pelo turbilhão de ideias compartilhadas.

À Prof.<sup>a</sup> Camila pela proposição do tema que foi um grande desafio. Obrigada pelos questionamentos e orientação. Acima de tudo, agradeço por ter me concedido a oportunidade de trabalhar com os membros do GRUPOA. A eles, especialmente, por serem o MELHOR grupo de pesquisa que poderia existir! Obrigada por terem sido minha família, meus amigos, meus psicólogos, meus professores e meus gordinhos preferidos. Aos alunos de iniciação científica que me ajudaram ao longo desse projeto, Amanda e Felipe, obrigado pela colaboração. Vocês foram incríveis e indispensáveis! Vocês são a melhor definição de *ET AL!*

Ao Prof. Gustavo por sempre manter a sua porta aberta e estar disposto a colaborar no desenvolvimento deste trabalho. Obrigada por ter sido indispensável até mesmo quando dizia “não posso ajudar muito nisso”. Obrigada pela orientação, e principalmente por ter sido tão compreensivo com os meus desesperos.

Aos professores Paulo, Luiz, Andrea, agradeço por permitirem a realização das análises de solo. Ao professor Matos, por ter me acompanhado na coleta de solo, e pelo bom caso de polícia que podemos contar pelos corredores! Ao professor Toninho por ter sido tão prestativo e ter concedido a utilização do seu laboratório. Ao professor Patterson que realizou a

identificação dos BTEX. Aos professores do departamento que contribuíram todo conhecimento compartilhado. Aos alunos colaboradores, Gabi por me ter sido o anjo da química analítica. A Isabela pela agilidade quanto às análises de BET e a Poli pela realização das análises de Mössbauer.

Aos técnicos Érico, Gabriel, Lucilaine, e a Cinthia por sempre estarem disponíveis e dispostos a ajudar no que for preciso, seja para uma análise, um desespero, um desabafo, notícias boas (O COT voltou!) ou para comer pão de queijo! Ao Samuel pelas realizações e interpretações das análises de DRX. À Isabel pela interpretação do FRX.

À Petrobras Betim por ter concedido as amostras de diesel e biodiesel usadas durante este trabalho, e aos órgãos de fomento à pesquisa, CNPq, CAPES e FAPEMIG.

Por fim, agradeço a Deus pela dádiva da vida, por ter me protegido e concedido forças nos momentos em que pensei “não sou capaz” e quis desistir. E por me mostrar diariamente, em suas diversas formas que desafios são necessários para o nosso crescimento e para a nossa evolução.

## RESUMO

O crescente número de episódios de contaminação de solo e de água subterrânea por produtos derivados de petróleo e seus constituintes nocivos à saúde humana, os BTEX e os HPA, têm tornado evidente a necessidade de estudos que impliquem no desenvolvimento de técnicas de remediação dessas matrizes. Entre as técnicas aplicadas para a remediação desse tipo de contaminação, destaca-se a Oxidação Química in situ (ISCO). O objetivo deste trabalho foi avaliar a ISCO para a remediação de água contaminada pela mistura diesel/biodiesel, na proporção de 10% de biodiesel (B10) adicionado ao diesel tipo S10, utilizando o persulfato de sódio (PS) como oxidante. Para que esse objetivo fosse alcançado, o presente trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa avaliou-se a dissolução das substâncias presentes em diferentes misturas de biodiesel com o diesel S10 e S500 em água. Dentre as misturas analisadas, a B100 (100% biodiesel) e a B10 apresentaram maior solubilidade em água. Na fase solúvel dessa mistura, foram encontradas concentrações de BTEX superiores aos valores recomendados pela Portaria 2914/11, evidenciando a necessidade do tratamento da fase solúvel. A segunda etapa deste trabalho consistiu em avaliar a utilização do persulfato de sódio como oxidante no tratamento de águas contaminadas pela mistura B10 na presença de um latossolo ferrífero. Para isso, a segunda etapa foi dividida em três fases. A primeira fase avaliou a interação entre diferentes concentrações de PS e a matéria orgânica (MO) do solo e mostrando um consumo médio de oxidante de 1,2 g para todas as concentrações. A segunda fase consistiu na avaliação de diferentes concentrações de PS no tratamento de água destilada contaminada pela mistura B10. Os resultados mostraram nos sistemas que continham o latossolo, a remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) de 41%, 35% e 29% para as concentrações de 5, 10 e 20 g L<sup>-1</sup>, respectivamente, havendo a remoção dos compostos BTEX para todas as concentrações de PS utilizadas. No entanto, houve a formação e o acúmulo de benzeno nos sistemas contendo a concentração de 5 g L<sup>-1</sup>. A terceira fase avaliou a utilização da concentração de 5 g L<sup>-1</sup> na presença do latossolo e com a adição de FeSO<sub>4</sub> no intuito de avaliar a ação do ferro dissolvido como catalizador no tratamento de uma água subterrânea contaminada pela mistura B10. Os resultados mostraram que a adição do sal metálico não promoveu aumento na remoção do COD. É possível que radicais carbonatos tenham se formado devido às propriedades físico-químicas da água subterrânea. Não foram verificadas modificações consideráveis em relação às propriedades químicas e físicas do latossolo após o tratamento.

Palavras-chave: ISCO, Diesel, Biodiesel, BTEX, Remediação ambiental



## ABSTRACT

Soil and groundwater contamination by petroleum products and its hazardous constituents, BTEX and PAH, has increased in the past decades. As a consequence, more studies aiming at the development of remediation techniques of these matrices must be carried out. Among the techniques applied for the remediation of these sites, we highlight Chemical Oxidation in situ (ISCO). The objective of this study was to evaluate the performance of ISCO, using sodium persulfate as an oxidant, on the remediation of water contaminated by the diesel / biodiesel mixture, in a ratio of 10% of biodiesel (B10) added to S10 diesel. In order to achieve this goal, this work was divided in two stages. In the first stage, the solubility of different substances mixed in biodiesel with diesel S10 and S500 in water was evaluated. Among the mixtures analyzed, B100 (100% biodiesel) and B10 showed higher solubility. BTEX concentrations were higher than the values recommended by Ordinance 2914/11 in the aqueous phase of this mixture, thus confirming the need for the oxidative treatment of the aqueous phase. The second stage of this work was performed in three steps and consisted of evaluating the use of sodium persulfate as an oxidant in the treatment of water contaminated by the B10 mixture in the presence of an iron rich soil (latosol). At first, the interaction between different concentrations of PS and organic matter (OM) present in the soil was evaluated. Results showed an average oxidant consumption of 1.2 g of persulfate for all concentrations. The second phase consisted in the evaluation of different concentrations of PS in the treatment of distilled water contaminated by the B10 mixture. In the systems containing latosol, 41%, 35% and 29% removal of dissolved organic carbon (COD) were achieved for concentrations of 5, 10 and 20 g L<sup>-1</sup> of persulfate, respectively. BTEX compounds were fully removed for all concentrations of PS used. However, benzene was formed and accumulated in the system when of 5 g L<sup>-1</sup> of persulfate was used. The third phase evaluated the use of the 5 g L<sup>-1</sup> of persulfate in the presence of soil with the addition of FeSO<sub>4</sub> in order to evaluate the action of dissolved iron as a catalyst in the treatment of groundwater contaminated by the B10 mixture. Results showed that the addition of the metal salt did not increase COD removal. It is possible that carbonate radical species were formed in the system due to the physicochemical properties of groundwater. No significant changes were observed in the chemical or in the physical properties of the latosol after treatment.

Keywords: ISCO, Diesel, Biodiesel, BTEX, Environmental Remediation

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b>X</b>
<b>1       INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2       OBJETIVOS.....</b>	<b>2</b>
2.1    OBJETIVO GERAL .....	2
2.2    OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
<b>3       REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>3</b>
3.1    DIESEL E BIODIESEL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA .....	3
3.1.1 <i>Diesel</i> .....	4
3.1.1.1 Diesel de baixo teor de enxofre .....	6
3.1.2 <i>Biodiesel</i> .....	8
3.2    CONTAMINAÇÃO DO SOLO E DE ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	11
3.2.1 <i>Indicadores de contaminação por combustíveis</i> .....	12
3.2.2 <i>Hidrocarbonetos Totais de Petróleo</i> .....	12
3.2.2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	12
3.2.2.2 BTEX .....	13
3.2.3 <i>Dispersão dos contaminantes de combustíveis no meio ambiente</i> .....	15
3.2.3.1 Identificação dos hidrocarbonetos de petróleo por espectroscopia de fluorescência .....	18
3.2.4 <i>Parâmetros físico-químicos dos hidrocarbonetos de petróleo</i> .....	21
3.3    REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS .....	24
3.3.1 <i>Oxidação Química in situ</i> .....	28
3.3.2 <i>Os oxidantes utilizados na ISCO</i> .....	30
3.3.3 <i>Processos oxidativos avançados com o radical sulfato (S-POAs)</i> .....	32
3.3.4 <i>Química do persulfato</i> .....	33
3.3.4.1 Métodos de ativação do Persulfato .....	34
<b>5       MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>40</b>
5.1    MATERIAL.....	40
5.1.1 <i>Amostras de Diesel e Biodiesel</i> .....	40
5.1.2 <i>Amostras de Solo</i> .....	40
5.1.3 <i>Amostra de água subterrânea</i> .....	41
5.2    MÉTODOS ANALÍTICOS.....	42
5.2.1 <i>Potencial Hidrogeniônico - pH</i> .....	42
5.2.2 <i>Potencial de Oxidação-Redução (ORP)</i> .....	42
5.2.3 <i>Carbono Orgânico Dissolvido – COD</i> .....	42
5.2.4 <i>Determinação do íon Persulfato</i> .....	42
5.2.5 <i>Espectroscopia de Fluorescência</i> .....	42
5.2.6 <i>Determinação dos BTEX por CG-MS</i> .....	43
5.2.7 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	43
5.2.8 <i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i> .....	43
5.3    MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....	45
5.3.1 <i>Etapa 1: Investigação da dissolução dos compostos orgânicos dos combustíveis em água</i> .....	45
5.3.2 <i>Preparo das amostras de água contaminada com B10</i> .....	47
5.3.3 <i>Etapa 2: Utilização do persulfato de sódio no tratamento de água contaminada com B10 na presença de latossolo ferrífero</i> .....	47

5.3.3.1	Fase 1: Avaliação da influência da matéria orgânica do solo no consumo do persulfato de sódio .....	48
5.3.3.2	Fase 2: Avaliação da atividade do persulfato de sódio e da influência do latossolo ferrífero no tratamento de água destilada contaminada por B10 .....	49
5.3.3.3	Fase 3: Avaliação do persulfato de sódio no tratamento de água subterrânea contaminada por B10 na presença do latossolo ferrífero e adição de Fe (II) .....	50
5.3.4	<i>Interação do Persulfato de sódio com o latossolo ferrífero</i> .....	50
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>51</b>
6.1	ETAPA 1: INVESTIGAÇÃO DA DISSOLUÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DOS COMBUSTÍVEIS EM ÁGUA..	51
6.1.1	<i>Análise por MEE de fluorescência dos compostos dissolvidos na água destilada contaminada pela mistura B10</i> .....	55
6.1.2	<i>Comparação entre a dissolução dos compostos da mistura B10 na fase aquosa da água subterrânea e da água destilada.</i> .....	57
6.1.2.1	Determinação dos compostos BTEX presentes nas amostras .....	58
6.2	ETAPA 2: UTILIZAÇÃO DE PERSULFATO DE SÓDIO NO TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM B10 NA PRESENÇA DE LATOSSOLO FERRÍFERO .....	63
6.2.1	<i>Fase 1: Avaliação da influência da matéria orgânica presente no solo no consumo do persulfato em água destilada</i> .....	63
6.2.1.1	Influência do pH na decomposição do persulfato de sódio .....	66
6.2.2	<i>Fase 2: Avaliação da atividade do persulfato de sódio e da influência do latossolo ferrífero no tratamento de água destilada contaminada por B10</i> .....	68
6.2.2.1	Caracterização da água destilada contaminada por MEEs .....	68
6.2.2.2	Avaliação da ação do Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> no tratamento da água destilada contaminada por do B10 .....	69
6.2.2.3	Avaliação do pH nas etapas de reação em água destilada contaminada .....	70
6.2.2.4	Análise dos metais lixiviados para a solução .....	71
6.2.2.5	Remoção do COD após o tratamento da água destilada contaminada por B10. ....	72
6.2.2.6	Análise das matrizes de emissão e excitação por espectroscopia de fluorescência.....	73
6.2.2.7	Análise da remoção dos BTEX em solução após a oxidação química.....	76
6.2.3	<i>Fase 3: Avaliação do persulfato na contaminação em água subterrânea</i> .....	77
6.2.3.1	Caracterização da água subterrânea .....	77
6.2.3.2	Avaliação da ação do persulfato de sódio no tratamento de água subterrânea contaminada por B10 na presença do latossolo ferrífero e adição de Fe (II) .....	79
6.2.3.3	Monitoramento do pH e do Potencial de oxidação-redução durante o tratamento da subterrânea contaminada.....	80
6.2.3.4	Avaliação da eficiência pela remoção de COD na oxidação em água subterrânea contaminada .....	82
6.3	INTERAÇÃO DO OXIDANTE COM SOLO .....	84
6.3.1	<i>Caracterização mineralógica do solo</i> .....	84
6.3.1.1	Análise da composição química por Fluorescência de Raio-X (FRX).....	84
6.3.1.2	Análise dos minerais do solo por Difractometria de Raio-X (DRX) .....	85
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>88</b>
<b>8</b>	<b>RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>90</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Volume de Biodiesel produzido no Brasil no período de 2005 a 2017. (Fonte: ANP, 2018).....	3
Figura 3.2 - Volume de diesel comercializado em todo território nacional (ANP, 2018) .....	4
Figura 3.3 – Teor de enxofre do diesel reduzido de enxofre em alguns países. ....	6
Figura 3.4 - Principais ácidos graxos do biodiesel onde R= CH <sub>3</sub> ou CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> .....	10
Figura 3.5 - Esquema de contaminação por vazamento de tanques de armazenamento de combustíveis. ....	16
Figura 3.6 - Propriedades e mecanismos envolvidos na dispersão de compostos orgânicos no meio ambiente (Adaptado de USEPA, 2004).....	22
Figura 5.1 - Esquema experimental da ETAPA 1.....	46
Figura 5.2 - Esquema experimental da ETAPA 2.....	48
Figura 6.1 - Valores de COD das fases solúveis das misturas dos combustíveis S10 e S500. ....	51
Figura 6.2 - Matriz de excitação-emissão das fases solúveis obtidas pela mistura B10-S10.....	56
Figura 6.3 - Compostos aromáticos identificados por MEEs na fase solúvel da mistura B10 do diesel S10. ....	57
Figura 6.4 - Ensaio de dissolução da mistura B10 em água destilada e em água subterrânea.....	58
Figura 6.5 - Identificação dos BTEX das amostras de água destilada contaminada por B10. A) Área dos picos BTEX B) Concentração dos BTEX (µg L <sup>-1</sup> ).....	60
Figura 6.6 - Identificação dos BTEX das amostras de água subterrânea contaminada por B10. A) Área dos picos BTEX B) Concentração dos BTEX (µg L <sup>-1</sup> ).....	61
Figura 6.7 - Cromatograma referente a amostra água subterrânea contaminada (4h) .....	62
Figura 6.8 – Consumo do persulfato pela matéria orgânica natural do solo e a decomposição do oxidante em água destilada.....	64
Figura 6.9 - Monitoramento do pH durante a etapa de investigação da influência da concentração do PS e do solo na taxa de reação.....	67
Figura 6.10 - Água destilada contaminada por mistura de combustível B10. A) MEE da água contaminada e B) Intensidade dos compostos identificados.....	68
Figura 6.11 - Concentração de persulfato residual ao longo do tempo na degradação de água destilada contaminada com B10.....	69
Figura 6.12 - Monitoramento do pH ao longo do tempo na degradação de água destilada contaminada B10: Influência da dose de oxidante .....	71
Figura 6.13 - Remoção de COD para as diferentes dosagens de persulfato aplicadas na oxidação química dos compostos solúveis do B10 em água destilada .....	73
Figura 6.14 - Matriz de emissão-excitação do ensaio de oxidação da fase solúvel da água destilada contaminada pela mistura B10.....	75
Figura 6.15 - Remoção dos BTEX na água destilada contaminada por B10. ....	76
Figura 6.16- Matriz de Excitação-Emissão da água subterrânea.....	78
Figura 6.17 – Matriz de emissão e excitação da água subterrânea após a contaminação pela mistura B10 .....	78
Figura 6.18 - Consumo de Persulfato ao longo do ensaio de oxidação em água subterrânea contaminada.....	79

Figura 6.19 - Monitoramento do pH durante o ensaio de oxidação da água subterrânea contaminada por B10.....	80
Figura 6.20 – Monitoramento do potencial de oxidação- redução do tratamento dos compostos solúveis do B10 em água subterrânea .....	81
Figura 6.21 - Cultivos do ensaio de bactérias totais heterotróficas nos frascos controles (sem persulfato).....	82
Figura 6.22 - Remoção de COD para as diferentes dosagens de persulfato aplicadas na oxidação química dos compostos solúveis do B10 em água subterrânea .....	83
Figura 6.23 - Diagrama de análise química elementar semiquantitativa por FRX do solo antes e após o tratamento de oxidação química .....	85
Figura 6.24 - Difratoograma de Raio-X das amostras de solo submetidas ao ensaio de oxidação e do solo sem tratamento.....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Compostos sulfurados encontrados no Diesel .....	7
Tabela 3.2 - Principais propriedades físico-químicas dos ésteres metílicos constituintes do biodiesel de soja. ....	10
Tabela 3.3 - Propriedades físico-químicas dos compostos BTEX e HPA.....	14
Tabela 3.4 - Comprimento de onda de emissão e excitação segundo Zhou e colaboradores (2015). ....	20
Tabela 3.5 - Técnicas utilizadas para remediação de áreas contaminadas .....	25
Tabela 3.4 - Técnicas de remediação aplicadas ao tratamento de combustíveis e derivados do petróleo.....	29
Tabela 5.1 - Parâmetros químicos do solo.....	40
Tabela 5.2 - Parâmetros de caracterização da água subterrânea e seus respectivos métodos.....	41
Tabela 5.3 - Condições operacionais do CG-MS para determinação dos BTEX. ....	43
Tabela 5.4 - Proporção de biodiesel nas misturas de diesel.....	45
Tabela 5.5 - Composição dos sistemas do ensaio de dissolução dos compostos das misturas B0, B10, B20 e B100 do diesel S10 e S500 em água destilada. ....	45
Tabela 6.1 - Fração molar e concentrações de BTEX e HPA encontrados no diesel comercial brasileiro.....	63
Tabela 6.2 - Análise de ferro e manganês na água contaminada após tratamento de oxidação no sistema persulfato e solo ferrífero .....	71
Tabela 6.5 - Remoção dos BTEX após o tratamento da água destilada contaminada pela mistura B10 nos sistema de oxidação química utilizando o persulfato de sódio	77
Tabela 6.6 - Caracterização da água subterrânea do POÇO COLTEC .....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<b>AC</b>	Água subterrânea contaminada
<b>ANP</b>	Associação Nacional do Petróleo
<b>BET</b>	método Brunauer-Emmet-Teller
<b>BTEX</b>	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
<b>CG-MS</b>	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
<b>COD</b>	Carbono Orgânico Dissolvido
<b>COPAM</b>	Conselho Estadual de Política Ambiental
<b>COT</b>	Carbono Orgânico Total
<b>DN</b>	Diretriz normativa
<b>DNAPL</b>	<i>Dense Non-Aqueous Phase Liquids</i>
<b>D<sub>p</sub></b>	Diâmetro médio do poro
<b>DRX</b>	Difratometria de raios-X
<b>FEAM</b>	Fundação Estadual do Meio Ambiente
<b>FRX</b>	Fluorescência de raios-X
<b>HDS</b>	Hidrodessulfurização
<b>HPA</b>	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
<b>IARC</b>	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
<b>ISCO</b>	<i>In situ chemical oxidantion</i> (Oxidação química “in situ”)
<b>K<sub>obs</sub></b>	Constante de velocidade aparente
<b>K<sub>oc</sub></b>	Coefficiente de sorção normalizado para carbono orgânico
<b>K<sub>ow</sub></b>	Coefficiente de partição octanol-água
<b>LNAPL</b>	<i>Light Non-aqueous Liquid Phase</i>
<b>LSD</b>	<i>Low Sulfur Diesel</i> (Diesel com teor baixo de enxofre)

<b>MEE</b>	Matriz de emissão-excitação
<b>MME</b>	Ministério de Minas e Energia
<b>NAPL</b>	<i>Non-aqueous Liquid Phase</i>
<b>S<sub>BET</sub></b>	Área específica calculada pelo método BET
<b>UHSD</b>	<i>Ultra High Sulfur Diesel</i> (Diesel com teor ultra alto de enxofre)
<b>ULSD</b>	<i>Ultra Low Sulfur Diesel</i> (Diesel com teor ultrabaixo de enxofre)
<b>USEPA</b>	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados)
<b>V<sub>TP</sub></b>	Volume total de poros



# 1 INTRODUÇÃO

A implementação de políticas para a incorporação do biocombustível na matriz energética brasileira iniciou-se em 2003 objetivando o desenvolvimento econômico e sustentável das regiões produtoras da matéria-prima do biodiesel a inclusão social dessas populações e, em escala nacional, a minimização da emissão de gases atmosféricos resultantes da queima dos combustíveis fósseis (RAMOS *et al.*, 2013).

A Lei 13.263 (BRASIL, 2016) tornou obrigatória a adição de um percentual de biodiesel (B100) ao diesel, admitindo o seu aumento gradual de 1% ao ano, alcançando ao após 3 anos de sua promulgação, a proporção de 10%. Para o ano de 2017 e até março de 2018 prevaleceu a mistura da fração contendo 8% (B8) de biodiesel. Após essa data, devido a uma decisão do governo federal em resposta a solicitação do setor do biodiesel, houve a antecipação da comercialização da mistura contentando 10% de biodiesel (B10).

Além da poluição atmosférica, os combustíveis também podem resultar na poluição do solo e das águas por meio de acidentes durante o seu transporte, armazenamento e utilização. No inventário de áreas contaminadas da Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM) do ano de 2017, foram relatadas 642 áreas contaminadas ou reabilitadas no estado, sendo que os principais grupos de contaminantes eram os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e os HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) (MINAS GERAIS, 2017), que são substâncias indicadoras de contaminação por combustíveis.

A poluição do solo é uma questão ambiental complexa, pois depende das características específicas do solo e do poluente, ou seja, diversos cenários podem ser criados, incluindo a contaminação da água subterrânea (RAMÍREZ *et al.*, 2015). Deste modo, devem ser elaborados estudos a partir do diagnóstico da área para se determinar a tecnologia a ser empregada e a eficiência necessária do processo em relação à descontaminação do local.

Diversas técnicas de descontaminação podem ser aplicadas para a remediação de águas subterrâneas e solos contaminados por combustíveis. Neste cenário, destaca-se a técnica de Oxidação Química *in situ* (ISCO, do acrônimo em inglês *In Situ Chemical Oxidation*), que visa a utilização de oxidantes capazes para promover a degradação dos contaminantes presentes no solo e na água subterrânea.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 *Objetivo geral*

Avaliar a eficiência da técnica de oxidação química *in situ* (ISCO) para a remediação de águas subterrâneas contaminadas pelas misturas de diesel/biodiesel utilizando como oxidante persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).

### 2.2 *Objetivos específicos*

- Avaliar a dissolução em água dos compostos orgânicos das misturas de diesel (S10 e S500) e biodiesel nas proporções de 10 (B10), 20 (B20) e 100% (B100) de biodiesel em água destilada e em água subterrânea;
- Avaliar a ação do tratamento com persulfato de sódio utilizando a técnica de oxidação química *in situ* utilizando diferentes dosagens do oxidante no tratamento de água destilada contaminada pela mistura B10 na presença de um latossolo ferrífero;
- Avaliar a remoção de BTEX em águas contaminadas pela mistura B10 após a oxidação química utilizando o persulfato de sódio;
- Avaliar a influência da matéria orgânica do latossolo ferrífero no consumo de persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) sob diferentes dosagens;
- Avaliar a ação do persulfato de sódio no tratamento de água subterrânea contaminada pela mistura B10 na presença dos óxidos de ferro do latossolo ferrífero e com a adição de Fe (II);

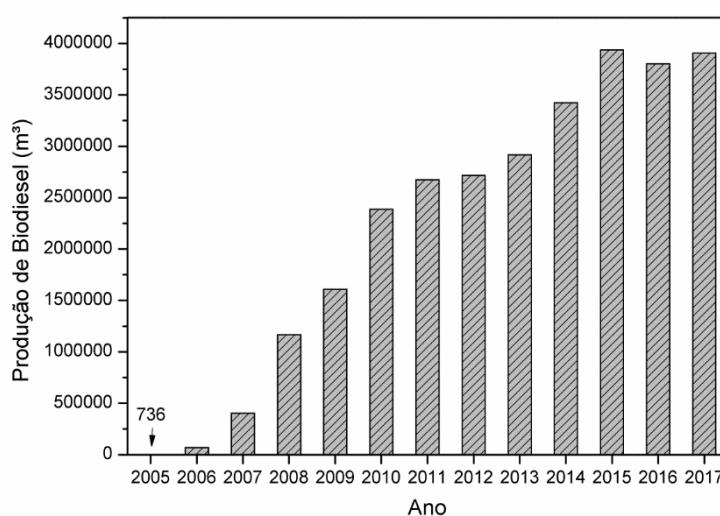
### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Diesel e Biodiesel na matriz energética brasileira

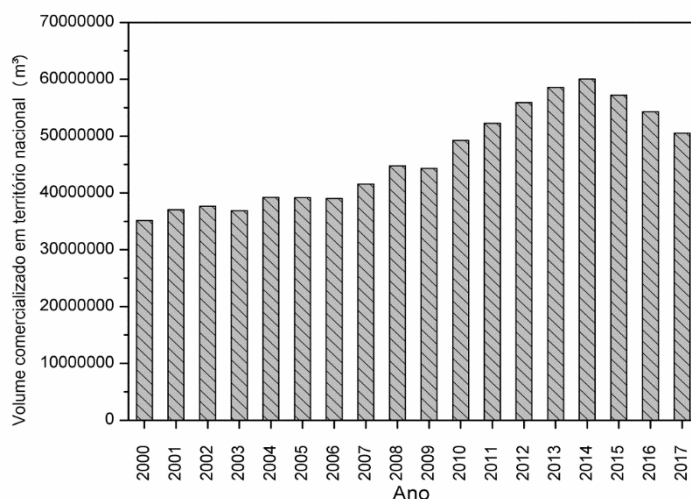
A matriz energética nacional divide-se em recursos não renováveis e renováveis, com a respectiva participação de 56,5% e 43,5% no ano de 2016. Entre as fontes não renováveis de energia encontram-se o gás natural, o carvão natural, o petróleo (36,5%), o urânio e os produtos derivados dessas fontes. Entre as fontes de energia renováveis destacam-se a hidrelétrica (12,6%), a de derivados de cana de açúcar (17,5%), a de carvão vegetal e lenha (8%) e uma parcela de 5,4% de outras fontes, como a eólica, o biodiesel e resíduos de biomassa (EPE, 2017).

O aumento da participação de fontes de energia renováveis na matriz energética brasileira evidencia que o país segue a tendência mundial, em relação, principalmente à busca pela substituição dos combustíveis fósseis. O crescimento e incentivo à produção e comercialização do biodiesel, além dos efeitos da crise econômica brasileira, podem ter impactado o consumo do diesel em território nacional, como mostrado as **Figuras 3.1 e 3.2**. Verifica-se a tendência do aumento da produção do biodiesel ao longo dos anos, seguida por uma estagnação de produção após 2015, quando ocorreu o declínio na comercialização do diesel no país.

**Figura 3.1** - Volume de Biodiesel produzido no Brasil no período de 2005 a 2017. (Fonte: ANP, 2018)



**Figura 3.2** - Volume de diesel comercializado em todo território nacional (ANP, 2018)



A tendência mundial pela substituição dos combustíveis convencionais surgiu em resposta aos programas de redução das emissões atmosféricas, o que incentivou a busca por fontes alternativas de combustíveis. No Brasil, o aumento da produção do biodiesel ocorreu em 2004, quando foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel que estimulou o cultivo de matérias primas para a produção do biocombustível no território nacional devido ao potencial agrícola nacional, e com isso visava promover e impulsionar desenvolvimento econômico de algumas regiões. Além disso, no ano de 2005, com a promulgação da Lei nº 11.097 (BRASIL, 2005), introduziu o biodiesel na cadeia energética brasileira, tornando obrigatório o acréscimo de 2% de biodiesel ao diesel.

### 3.1.1 Diesel

O diesel é um produto destilado de petróleo amplamente empregado em motores automotivos, geração de energia e alimentação de máquinas e equipamentos. É composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, que variam de 8 a 38 átomos de carbono em sua cadeia (C8 a C38), sendo que aproximadamente 40% são de n-alcenos, 39% de iso e cicloalcenos, 20% de hidrocarbonetos aromáticos (HPAs) e, em baixas concentrações, por compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio (LEE *et al.*, 1992; MITRE; LEÃO; ALVARENGA, 2012). Além disso, podem ser encontrados no diesel compostos orgânicos como, por exemplo, o tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno, que são considerados poluentes orgânicos (CHEN *et al.*, 2008; STANISLAUS; MARAFI; RANA, 2010).

Atualmente no mercado brasileiro estão disponíveis quatro diferentes tipos de diesel, o S10, o S50, o S500, e o S1800, de acordo com o teor de enxofre em sua composição. O diesel S10 possui 10 ppm de enxofre, designado como o diesel de baixíssimo teor de enxofre - ULSD (*Ultra Low Sulfur Diesel*). O S50 com 50 ppm de enxofre, é considerado com baixo teor de enxofre - LSD (*Low Sulfur Diesel*). O S500, com 500 ppm, diesel de alto teor de enxofre - o HSD (*High Sulfur Diesel*) e o S1800 com 1800 ppm, com teor de enxofre ultra elevado, o UHSD (*Ultra High Sulfur Diesel*) (OLIBONI *et al.*, 2017). Para diferenciá-los em relação à proporção de enxofre, eles recebem a adição obrigatória de corantes, sendo que o S500 recebe a coloração avermelhada, o S1800 possui uma coloração amarelada e o S10 possuiu uma cor esverdeada.

A ANP, estabeleceu em 2013, pela da Resolução 50 (ANP, 2013), que o diesel de teor mínimo e máximo de enxofre comercializados no país seriam respectivamente, o diesel S10 (10 mg/Kg) e S500 (500 mg/Kg). A substituição do S50 pelo S10 se deu não apenas pelas pressões ambientais, mas também porque a redução do teor de enxofre no combustível promoveu a mudança em algumas propriedades físicas do diesel e, por consequência, o aumento do índice de cetano do combustível, que nada mais é que um padrão de qualidade do diesel em relação à ignição. Cada tipo de diesel possui sua utilização definida, sendo que o diesel do tipo S10 é comercializado em regiões metropolitanas. Já o S500 pode ser usado para tráfego em rodovias, assim como o S10. O diesel S1800 possuiu seu uso restrito para atividades minerárias, ferroviárias e para a geração de energia (ANP, 2017).

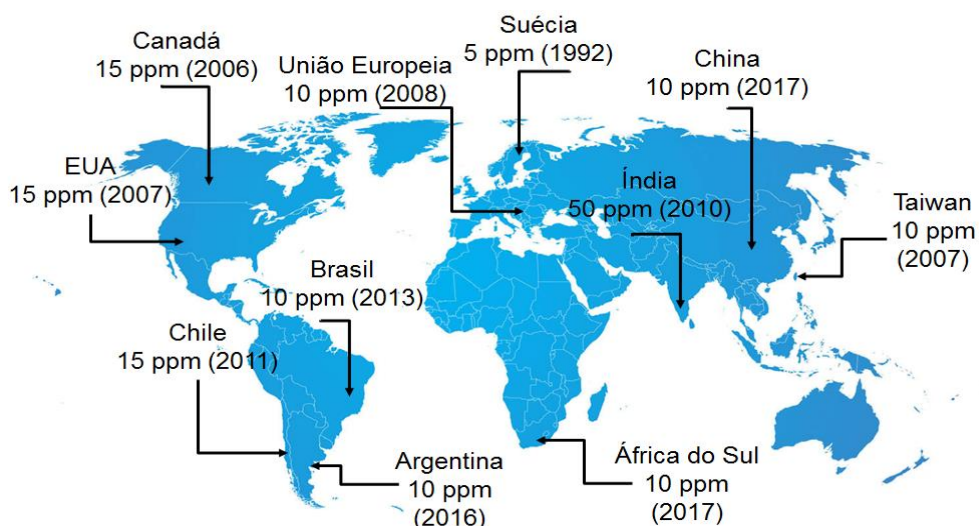
No ponto de vista ambiental, o teor de enxofre no diesel é um dos principais parâmetros para controle da qualidade atmosférica. O enxofre é um constituinte natural dos derivados de petróleo, sendo ele uma das principais causas da fuligem gerada durante a combustão do diesel, responsável pela deterioração da qualidade do ar. Dessa forma, para atender os padrões europeus de emissão atmosférica propostos a fração de enxofre dos combustíveis deveria ser reduzida (GRISHIN; ZININA, 2015).

As regulamentações ambientais que visam a utilização do ULSD (10-15 ppm) foram adotadas por diversos países ao redor do mundo no intuito de se melhorar a qualidade do ar (**Figura 3.3**). Em 1993, a União Europeia exigiu a redução do teor de enxofre no diesel e a implementação do ULSD (10 ppm). Em 2006, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) determinou a redução em 90% das emissões dos gases de escapamento dos

assim, o teor de enxofre do diesel rodoviário americano foi reduzido de 500 para aproximadamente 15 ppm (SHAH *et al.*, 2013).

No Brasil, a Resolução CONAMA 403/2008 (BRASIL, 2008) complementada pela Resolução nº 415, de 2009 (BRASIL, 2009), definiu a nova fase de exigência do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) para o nível P-7, também conhecido como Euro V, que é um conjunto de normas instituídas em prol da redução dos níveis de enxofre nas emissões pelos veículos movidos à diesel. No entanto, apenas no ano de 2012 as estações de serviço nacionais passaram a ofertar os tipos de diesel com baixo teor de enxofre.

**Figura 3.3** – Teor de enxofre do diesel reduzido de enxofre em alguns países.

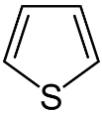
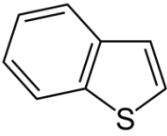
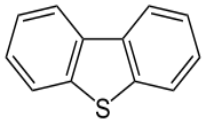


#### 3.1.1.1 Diesel de baixo teor de enxofre

Para reduzir o teor de enxofre, o diesel é submetido comumente nas refinarias ao processo de hidrodessulfurização (HDS), que é um processo catalítico realizado em altas pressões (1-20 MPa) e em altas temperaturas (290-450 °C) (BORDOLOI *et al.*, 2014). Durante esse processo, o óleo diesel bruto com elevado teor de enxofre (S) e nitrogênio (N) é introduzido em um reator contendo um leito de catalisador juntamente com hidrogênio sob alta pressão, e por meio de reações, o hidrogênio substitui os átomos de S e N presentes nos compostos do diesel bruto. Ao final deste processo, o produto é o diesel com menor teor de enxofre (ULSD), e rico em hidrogênio. A **Tabela 3.1** apresenta as estruturas químicas dos compostos sulfurosos presentes no diesel bruto.

O processo de hidrodessulfurização, por consequência, pode aumentar o caráter hidrofóbico do combustível devido a remoção de outros compostos mais polares, tais como os sulfurados, nitrogenados e oxigenados.

**Tabela 3.1** - Compostos sulfurados encontrados no Diesel

Compostos	Propriedades físico-químicas
 <p><b>Thiopheno</b> (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) CAS: 110-02-1</p>	<p><b>Densidade:</b> 1,051 g/cm<sup>3</sup> <b>Massa Molar:</b> 84,14 g/mol <b>Ponto de Fusão:</b> - 38 °C <b>Ponto de Ebulição:</b> 84 °C</p>
 <p><b>Benzothiopheno</b> (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>S) CAS: 95-15-8</p>	<p><b>Densidade:</b> 1,15 g/cm<sup>3</sup> <b>Massa Molar:</b> 134,20 g/mol <b>Ponto de Fusão:</b> 32 °C <b>Ponto de Ebulição:</b> 221 °C</p>
 <p><b>Dibenzothiopheno</b> (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S) CAS: 132-65-0</p>	<p><b>Densidade:</b> 1,252 g/cm<sup>3</sup> <b>Massa Molar:</b> 184,26 g/mol <b>Ponto de Fusão:</b> 97-100 °C <b>Ponto de Ebulição:</b> 332-333 °C</p>

No entanto, o tratamento de HDS pode causar efeitos negativos quanto a qualidade do diesel, uma vez que há a remoção de compostos polares que garantem a lubricidade e a condutividade elétrica natural ao combustível (PETROBRAS, 2014). Logo, o diesel com baixo teor de enxofre tem características físicas e químicas diferentes dos combustíveis S500 e S1800, pois o resultado deste processo é um produto mais refinado.

### 3.1.2 Biodiesel

Os biocombustíveis têm atraído a atenção do mercado mundial devido à sua fácil obtenção a partir dos óleos vegetais e gorduras recicladas. Além disso, o biodiesel é visto como um combustível alternativo e promissor para proporcionar mudanças na matriz energética mundial quanto à dependência dos combustíveis fósseis (SILVA *et al.*, 2012). O biodiesel é considerado um combustível limpo e com potencial para minimizar os impactos causados pelas emissões dos combustíveis convencionais (THOMÉ *et al.*, 2014).

Os biocombustíveis podem ser obtidos pela transesterificação de óleos constituídos por triacilgliceróis com álcoois que possuem apenas um radical hidroxila, resultando em ésteres monoalquílicos. Pela resolução da ANP N° 30 (ANP, 2016), o biodiesel é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos, de origem vegetal ou animal. Nos artigos científicos, os compostos do biodiesel, os ésteres metílicos de ácidos graxos, são denominados como FAMES do inglês “*fatty acid methyl esters*” (KNOTHE; RAZON, 2017). As estruturas químicas dos principais ácidos graxos que compõe o biodiesel são apresentadas nas **Figura 3.4** e na **Tabela 3.2**

Existem diversas vantagens ambientais acerca da utilização do biodiesel. Além de ser uma fonte de energia renovável e limpa devido ao baixo ou nenhum conteúdo de derivados de enxofre (RUSCHEL *et al.*, 2015; FONTANIVE *et al.*, 2016), o biodiesel possui maior biodegradabilidade por ser composto por ésteres monoalquílicos de cadeias menos complexas quando comparados aos compostos dos combustíveis de petróleo (LEME *et al.*, 2012; MEYER *et al.*, 2014; KNOTHE; RAZON, 2017). Mas, apesar de ser considerado um combustível limpo, o biodiesel pode conter vestígios de substâncias como o metanol, resquícios de catalisadores e de metais provenientes dos processos de obtenção. E, apesar de ser considerado biodegradável, pode conter antioxidantes e biocidas que garantem a sua estabilidade e evitam a sua oxidação natural (THOMAS *et al.*, 2016), e conseqüentemente impedem o crescimento de fungos e bactérias (MOHAMED *et al.*, 2017).

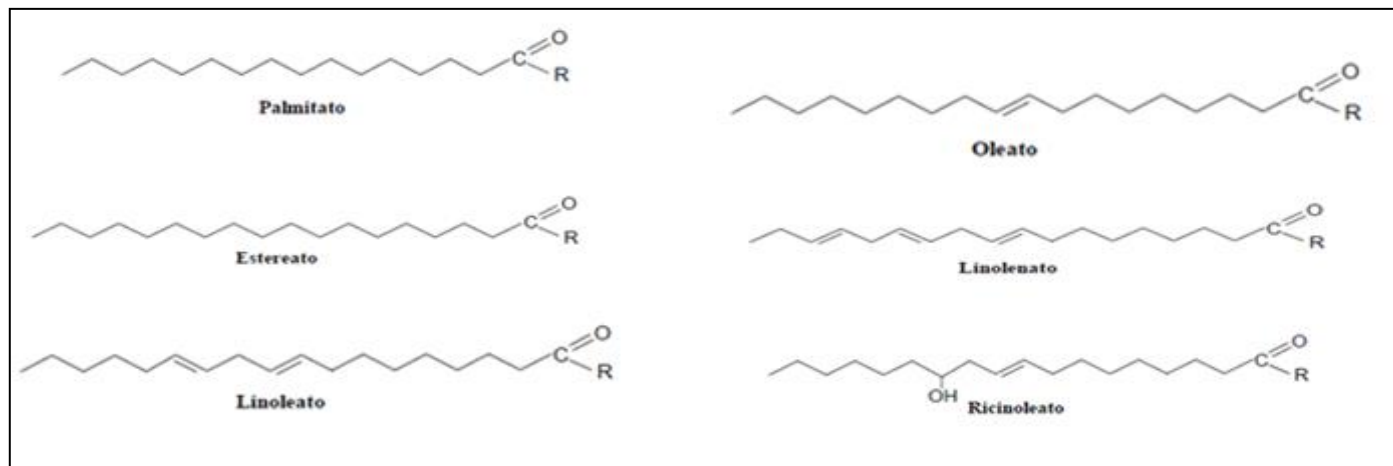
As misturas de biodiesel e óleo diesel são designadas pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel adicionada à mistura. Atualmente, pelo cronograma da Lei 13.263/2016 (BRASIL, 2016), as misturas para os anos de 2017 a 2019 devem ser B8, B9 e B10, ou seja, um acréscimo anual de 1% de biodiesel no diesel comercial. E pela resolução da



ANP Nº 30 (ANP, 2016), foi autorizada a comercialização e o uso voluntário de misturas com biodiesel em quantidades de até 30% de biodiesel para frotas cativas ou consumidores rodoviários atendidos por ponto de abastecimento, para o transporte ferroviário e para o uso agrícola e industrial.

É importante ressaltar que quando o diesel e o biodiesel são misturados, as propriedades físico-químicas de suas misturas diferem das características originais dos combustíveis puros. A solubilidade em água, a viscosidade e as diferentes propriedades do biodiesel em comparação ao diesel, juntamente com a susceptibilidade de auto oxidação do biodiesel, tornam difícil prever o comportamento e o impacto causado pelo derramamento dessas misturas em contato principalmente com ambientes aquáticos (YASSINE *et al.*, 2012). Além disso, mesmo que o biodiesel seja biodegradável (OWSIANIAK *et al.*, 2009) as misturas com o diesel ainda possuem contaminantes nocivos, como os BTEX e HPAs (MÜLLER *et al.*, 2017). Dessa forma os combustíveis resultantes dessas misturas merecem atenção pelo comportamento desconhecido em relação à sua dispersão e a sua permanência no meio ambiente. E assim, faz-se necessário a realização de estudos que compreendam a dinâmica da sinergia entre os contaminantes dessas misturas no ambiente e de técnicas que permitam a sua remediação.

**Figura 3.4** - Principais ácidos graxos do biodiesel onde R= CH<sub>3</sub> ou CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>



**Tabela 3.2** - Principais propriedades físico-químicas dos ésteres metílicos constituintes do biodiesel de soja.

Ácidos Graxos	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	PE (°C)	Densidade relativa	Solubilidade em água (25°C) (mg.L <sup>-1</sup> )	Pressão de Vapor (atm)	Constante da Lei de Henry (adimensional)	Log K <sub>ow</sub> (25°C)	Log K <sub>oc</sub>
Metil Palmitato	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270,46	415-418	0,852	Insolúvel	4,99×10 <sup>-8</sup>	1,37×10 <sup>-1</sup>	7,38	4,26
Metil Estereato	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298,51	442-443	0,850	Insolúvel	5,85×10 <sup>-9</sup>	2,34×10 <sup>-1</sup>	8,35	4,79
Metil Oleato	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296,49	218,5	0,874	Insolúvel	9,72×10 <sup>-9</sup>	3,23×10 <sup>-2</sup>	7,45	4,79
Metil Linoleato	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294,47 <sup>(1)</sup>	215,0	0,889	Insolúvel	1,15×10 <sup>-8</sup>	6,54×10 <sup>-3</sup>	6,82	–
Metil Linolenato	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292,46	182,0	0,895	Insolúvel	1,14×10 <sup>-8</sup>	1,39×10 <sup>-3</sup>	6,29	–

Adaptado de KAIPPER (2003).

### **3.2 Contaminação do solo e de água subterrânea**

O solo é uma matriz ambiental de grande importância ecológica, por ser um recurso necessário para sobrevivência humana, para produção agrícola e expansão territorial. O uso intensivo do solo, associado à utilização abusiva de pesticidas, fertilizantes, e das contribuições provocadas pelos despejos de lixiviados de aterros sanitários e derramamento de combustíveis, têm comprometido a qualidade deste recurso, importante nos ciclos biogeoquímicos (CHENG *et al.*, 2016), para a ciclagem dos nutrientes.

Uma das preocupações acerca da contaminação do solo é sua matriz porosa e permeável. Os contaminantes ali depositados podem, além de se acumularem no local, se mobilizarem por meio de mecanismos físicos, químicos ou biológicos alcançando o nível freático. A água subterrânea contaminada pode posteriormente chegar aos reservatórios de água destinados ao abastecimento humano, industrial ou para irrigação agrícola (CETESB, 2016).

Estima-se que existam mais de 5.000.000 de regiões potencialmente contaminadas em todo o mundo (NAIDU *et al.*, 2013). A identificação dessas áreas, bem como sua remediação têm se tornado de interessantes para o governo e para a população, uma vez que algumas substâncias quando presentes no ambiente podem comprometer além da saúde humana a expansão territorial e demográfica de uma região.

No Brasil, a Resolução Conama n.º 420 de dezembro de 2009 estabeleceu diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas e valores orientadores de substâncias químicas inseridas no meio ambiente em decorrência de atividades antrópicas. No entanto, no banco de dados criado para este fim, o Banco Nacional de Áreas Contaminadas (BDNAC) constam apenas os tipos de informações que são disponibilizadas pelos órgãos estaduais, sendo São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro os únicos Estados que estão listados (BRASIL, 2009).

No estado de Minas Gerais a DN COPAM n.º 116 (MINAS GERAIS, 2008) dispõe sobre a declaração de informações relativas à identificação de áreas suspeitas de contaminação e contaminadas por substâncias químicas. O Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas estabelecido pela DN COPAM n.º 2 (MINAS GERAIS, 2010) define as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas.

No ano de 2017, a Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM) listou 655 áreas contaminadas ou reabilitadas no estado, sendo que a maioria delas está vinculada a vazamentos de postos de combustíveis ou atividades dessa natureza. O documento também relata que esse tipo de contaminação, além de afetar o solo, atingiu o lençol subterrâneo (MINAS GERAIS, 2017) sendo que os principais contribuintes para contaminação do solo são os derramamentos e vazamentos de combustíveis, o qual é agravado pelas elevadas quantidades de contaminantes liberadas no meio ambiente.

Além disso, a contaminação por combustíveis merece atenção devido à ocorrência dos acidentes envolvendo este tipo de poluente e pela periculosidade e persistência das espécies orgânicas liberadas por eles. Dessa forma, existe uma demanda por tecnologias de remediação que sejam economicamente viáveis, e que removam simultaneamente ou sequencialmente os contaminantes dos diferentes tipos de combustível disponíveis, em diferentes condições geológicas (BACIOCCHI, 2013; NAIDU, 2013; LIM; LAU; POH, 2016; ZHANG *et al.*, 2017).

### **3.2.1 Indicadores de contaminação por combustíveis**

#### **3.2.2 Hidrocarbonetos Totais de Petróleo**

O termo hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) abrange a concentração de todos os hidrocarbonetos presentes em amostras ambientais, sejam eles de fontes do próprio petróleo ou de seus derivados. Dentre os hidrocarbonetos totais, destacam-se os BTEX e os HPAs. Uma técnica comumente usada para a identificação destes compostos no meio ambiente é a cromatografia gasosa (MARIANO *et al.*, 2008), entretanto novas técnicas têm sido desenvolvidas para serem aplicadas a este fim, como por exemplo a espectroscopia de fluorescência (JIJI; COOPER; BOOKSH, 1999; CARSTEADT *et al.*, 2010).

##### **3.2.2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**

Entre os HTP destacam-se os compostos aromáticos policíclicos são hidrocarbonetos que possuem um ou mais anéis aromáticos, podendo possuir, caso polares, heteroátomos como oxigênio, nitrogênio ou enxofre. Porém os HPA são constituídos por dois ou mais anéis aromáticos fundidos, compostos exclusivamente por carbono e hidrogênio. A preocupação em relação aos HPAs é advinda da sua toxicidade para os seres humanos, por possuir efeitos carcinogênicos, mutagênicos e efeitos adversos à reprodução (CACHADA *et al.*, 2012).

Os HPAs são gerados principalmente pela combustão incompleta ou pirólise de matéria orgânica fóssil (carvão, petróleo bruto e gás) portanto, a sua origem pode ser natural (incêndios florestais ou erupções vulcânicas) ou antropogênica, devido à atividades como o tráfego, indústria, lareiras e processos de incineração (RANC *et al.*, 2016; KUPPUSAMY; THAVAMANI; VENKATESWARLU, 2017). Quando há a emissão desses poluentes orgânicos na atmosfera, seja pelo transporte em forma gasosa e/ou particulada, eles podem se depositar e acumular nos solos.

#### 3.2.2.2 BTEX

Os BTEX são compostos monoaromáticos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais (o-xileno, m-xileno e p-xileno). Estes compostos são considerados compostos orgânicos voláteis (COVs). Podem ser liberados para a atmosfera a partir da combustão de combustíveis fósseis, por evaporação das bombas dos postos de gasolina, por vazamento dos tanques de armazenamento (subterrâneos ou acima do solo) de combustível e por derramamentos acidentais.

Assim como os HPAs os compostos BTEX ganharam destaque devido às contaminações provocadas por combustíveis, e que atingem o solo e água subterrânea. Embora a dissolução desses contaminantes seja lenta, as plumas de contaminação podem carrear contaminantes em concentrações nocivas à saúde humana (FU *et al.*, 2015), representando um risco para a população exposta (SEAGREN; BECKER, 2002; SILVA *et al.*, 2002; MANZETTI, 2013; BOLDEN; KWIATKOWSKI; COLBORN, 2015). A **Tabela 3.2** apresenta algumas características físico-química dos BTEX e dos HPAs.

**Tabela 3.3 - Propriedades físico-químicas dos compostos BTEX e HPA.**

Hidrocarbonetos	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	PE (°C)	Densidade relativa	Solubilidade em água (25°C) (mg.L <sup>-1</sup> )	Pressão de Vapor (atm)	Constante da Lei de Henry (adimensional)	Log K <sub>ow</sub> (25°C)	Log K <sub>oc</sub>
Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,1	80,1	0,877	1780,0	1,25×10 <sup>-1</sup>	2,25×10 <sup>-1</sup>	2,13	1,91
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,1	110,6	0,867	515,0	3,75×10 <sup>-2</sup>	2,74×10 <sup>-1</sup>	2,69	2,37
Etilbenzeno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,2	136,2	0,867	152,0	1,25×10 <sup>-2</sup>	3,58×10 <sup>-1</sup>	3,13	2,73
p-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,2	138,0	0,861	215,0	1,15×10 <sup>-2</sup>	2,33×10 <sup>-1</sup>	3,18	2,77
m-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,2	139,0	0,884	160,0	1,09×10 <sup>-2</sup>	2,95×10 <sup>-1</sup>	3,20	2,79
o-Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,2	144,0	0,880	220,0	1,15×10 <sup>-2</sup>	2,28×10 <sup>-1</sup>	3,15	2,75
Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,2	218,0	1,030	31,0	3,63×10 <sup>-4</sup>	1,74×10 <sup>-2</sup>	3,37	2,93
Acenafteno	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,2	277,5	1,190	3,8	1,50×10 <sup>-5</sup>	4,91×10 <sup>-3</sup>	3,92	3,38
Fluoreno	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,2	295,0	1,202	1,9	7,06×10 <sup>-6</sup>	3,19×10 <sup>-3</sup>	4,18	3,59
Fenantreno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	339,0	1,030	1,1	1,12×10 <sup>-6</sup>	1,31×10 <sup>-3</sup>	4,57	3,91
Antraceno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	340,0	1,283	4,5×10 <sup>-2</sup>	7,68×10 <sup>-7</sup>	1,60×10 <sup>-3</sup>	4,54	3,89
Fluoranteno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3		1,252	2,6×10 <sup>-1</sup>	8,61×10 <sup>-8</sup>	4,17×10 <sup>-4</sup>	5,22	4,44
Pireno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3		1,271	1,3×10 <sup>-1</sup>	1,17×10 <sup>-7</sup>	3,71×10 <sup>-4</sup>	5,18	4,41
Benzo(a)antraceno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3		1,254	1,1×10 <sup>-2</sup>	5,98×10 <sup>-9</sup>	2,34×10 <sup>-4</sup>	5,91	5,01
Criseno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3		1,274	1,5×10 <sup>-3</sup>	1,06×10 <sup>-9</sup>	1,80×10 <sup>-4</sup>	5,79	4,91
Benzo(a)pireno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3		-	3,8×10 <sup>-3</sup>	2,10×10 <sup>-10</sup>	1,86×10 <sup>-5</sup>	6,04	5,12

Adaptado de KAIPPER (2003).

### 3.2.3 Dispersão dos contaminantes de combustíveis no meio ambiente

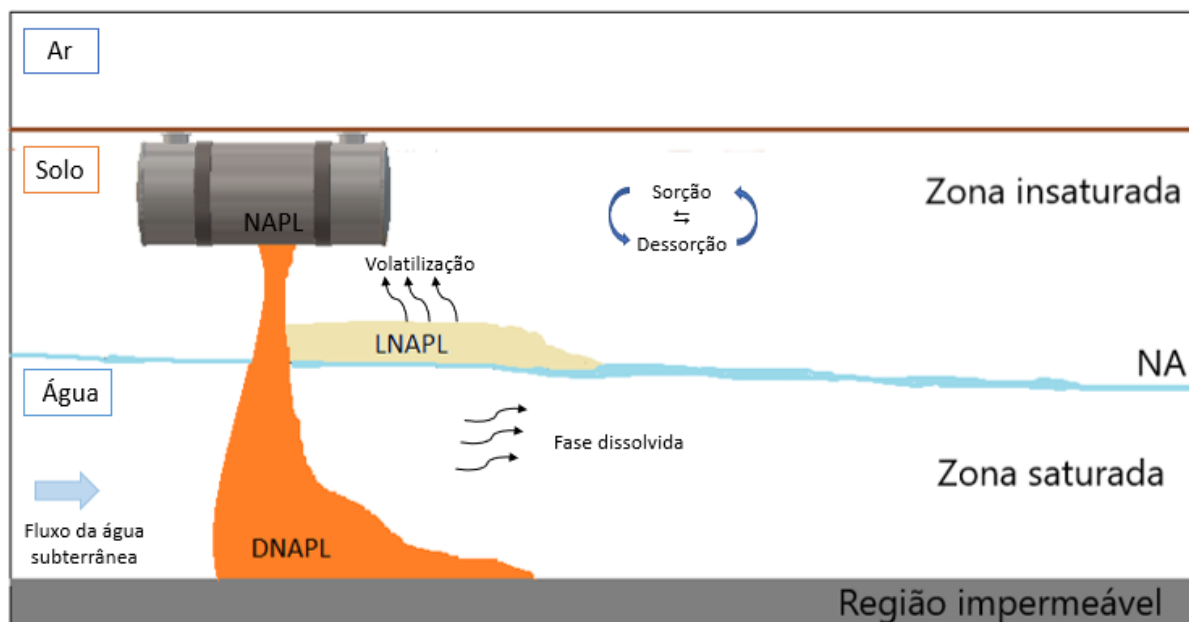
O contato de combustíveis com o solo pode ocorrer em diferentes cenários. No estado de Minas Gerais a maior ocorrência deste tipo acidente está relacionado ao rompimento dos tanques de armazenamento de tanques de combustíveis (MINAS GERAIS, 2017). Estes vazamentos podem atingir diferentes esferas ambientais. Uma vez que este tipo de mistura caracteriza-se por ser volátil, e além disso, contato dela com o solo pode desencadear, por sua vez, a contaminação de corpos d'água subterrâneos e superficiais.

A dispersão no solo e na água dos contaminantes presentes nos combustíveis é influenciada tanto por suas características físico-químicas e biológicas quanto pelas características e propriedades do meio, ou seja, todas as variáveis envolvidas no sistema devem ser consideradas assim como a interação entre elas, tornando este tipo de estudo complexo.

Entretanto, consideram-se que as propriedades físico-químicas dos compostos presentes nos combustíveis são os fatores que mais influenciam a sua dispersão (KAIPPER, 2003) nos diferentes compartimentos ambientais. Dentre eles destacam-se a massa molecular, a solubilidade em água, a pressão de vapor e os coeficientes de distribuição. A **Figura 3.5** apresenta o esquema de contaminação provocado por um tanque subterrâneo de armazenamento de combustível.

Em um cenário de contaminação a dissolução dos compostos orgânicos ocorre na interface entre a fase aquosa e a fase oleosa, dessa forma a propriedade atuante é a solubilidade. Nas lâminas superficiais de água, devido à atuação da pressão e da temperatura do meio, a evaporação torna-se o processo dominante em relação a dissolução, nessa situação, portanto, a dissolução e evaporação tornam-se processos competitivos ao longo do tempo. Sendo assim, é possível detectar variações em relação as concentrações de hidrocarbonetos dissolvidos em água na superfície aquosa, ou seja, é possível que devido a essa competição as essas concentrações das substâncias alvo (BTEX) reduzam conforme o tempo. Em ambientes subterrâneos a perda por evaporação é minimizada devido pelo confinamento da pluma no meio (SPAULDING, 2017).

**Figura 3.5** - Esquema de contaminação por vazamento de tanques de armazenamento de combustíveis.



A classificação usual para a contaminação orgânicos em solo e de água subterrânea está relacionada à densidade do contaminante e à sua miscibilidade.

A fase formada por compostos orgânicos líquidos que em função das propriedades físicas e químicas, se tornam imiscíveis em água, essas são denominadas de fase não aquosa líquida (*Non-Aqueous Phase Liquids*, NAPLs). A fase líquida leve não aquosa (*Light Non-Aqueous Phase Liquids*, LNAPLs), são aquelas formadas por uma fase líquida de densidade inferior a da água que então, permanecem sob superfície da água. Por fim, a fase líquida densa não aquosa (*Dense Non-Aqueous Phase Liquids*, DNAPLs) possuem densidades superiores à da água, portanto tendem a migrar para maiores profundidades.

Os compostos presentes nos combustíveis possuem baixa miscibilidade e por isso, são comumente classificados como elementos imiscíveis. Porém, estudos abordam que os compostos BTEX podem ser encontradas em concentrações, em água, na ordem de microgramas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) até gramas por litro ( $\text{g L}^{-1}$ ) (WATTS *et al.*, 2000). Entre os BTEX, o benzeno é reconhecido como o composto mais tóxico e foi classificado pela Agência Internacional de Pesquisa de Câncer (IARC), o órgão da Organização Mundial da Saúde, como uma substância cancerígena (IARC, 2006). Para essa substância, o valor máximo permitido (VMP) adotado como padrão de potabilidade pelo Ministério da Saúde pela Portaria nº 2914 dessa substância é de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  (BRASIL, 2011).



Alguns estudos realizados no Brasil identificaram a presença de compostos BTEX, após episódios de contaminação, em poços de abastecimento humano. Dentre as concentrações determinadas para essas substâncias, alguns desses estudos apresentaram valores acima dos limites recomendados pela legislação nacional, indicando que existe a necessidade de um tratamento para remediação desses contaminantes.

No estudo realizado no estado do Rio de Janeiro no município de Itaguaí, dois anos após a ocorrência do vazamento de gasolina em um posto no bairro Brisa Mar foram identificados resquícios de benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos em dois dos dez poços estudados, sendo que a concentração de benzeno na primeira coleta foi de  $400 \mu\text{g L}^{-1}$  (aproximadamente) (SILVA *et al.*, 2002), ou seja, uma concentração 80 vezes superior àquela recomendada pela portaria do ministério da saúde.

Em Natal, no Rio Grande do Norte, foram realizadas amostragens de água subterrânea sob a influência de um posto de combustível instalado em meados da década de 80 com suspeita de vazamentos de diesel e gasolina. Durante o estudo, foram encontrados LNAPL de diesel e de gasolina, e a concentração de benzeno na fase aquosa variou entre  $0,062$  a  $8,66 \text{ mg L}^{-1}$  na zona insaturada. Para zona saturada, a concentração de benzeno variou com a dispersão da pluma de contaminação de acordo com o fluxo subterrâneo, o maior valor encontrado nos poços de monitoramento para o benzeno foi de  $2791,75 \mu\text{g L}^{-1}$  (RAMALHO *et al.*, 2014).

Em Ouro Preto, em Minas Gerais, foram analisadas amostras de reservatórios subterrâneos da Universidade Federal de Ouro Preto e do Ribeirão Tripuí, embora não tenham encontrado vestígios de benzeno nas amostras, foram detectados a presença de tolueno e de xilenos (meta e para) em concentrações de  $329$  e  $283 \text{ ng L}^{-1}$  em um dos poços analisados, e  $0,234 \mu\text{g L}^{-1}$  de m-xileno e p-xileno na amostra do Ribeirão Tripuí (HELENO *et al.*, 2010), apresentando, portanto, concentrações abaixo do valor máximo permitido ( $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ) para as substâncias determinadas.

Na cidade de Campo Grande, no Mato Grosso, Gebara e colaboradores (2013) analisaram amostras de água referentes a 15 postos de combustível localizados na região central da cidade. O benzeno foi detectado acima do VMP nas amostras de 11 poços (3,0 – 8,4 metros) de 7 dos postos estudados. Dessas amostras, as concentrações dessa substância variaram entre  $409 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $50 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ , em relação a outros compostos BTEX. Também foram detectados

valores de concentrações acima do VPM para xilenos, 4 para tolueno e 3 para etilbenzeno em 7 poços.

Em relação aos estudos, nota-se que há variações em relação a grandeza das concentrações determinadas para os compostos BTEX, à isso pode ser atribuído o efeito da ação do tempo e da exposição desses contaminantes aos fatores físicos, químicos e biológicos. Além disso, vale ressaltar a persistência desses contaminantes, sendo algumas concentrações acima dos valores máximos permitidos antebuindo risco à saúde humana pela possível exposição a elas. Assim, faz-se necessário a fiscalização e o monitoramento preventivos contínuos das potenciais áreas de contaminação e desses poluentes no meio ambiente, além de investimentos em tecnologias que removam ou minimizem suas concentrações a valores seguros a população, após acidentes.

### 3.2.3.1 Identificação dos hidrocarbonetos de petróleo por espectroscopia de fluorescência

É comum a utilização de técnicas de cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama (GC-FID) e espectrometria de massa com espectrometria de massa (GC-MS) também foram usadas para detectar e quantificar hidrocarbonetos de petróleo (ZHOU; LIU; GUO, 2013), entretanto, essas técnicas exigem desenvolvimento de métodos específicos, consumo de reagentes e equipamentos onerosos. Desse modo, surgem técnicas e metodologias alternativas para viabilizar identificação desses contaminantes no meio ambiente.

A espectroscopia de fluorescência é considerada uma tecnologia promissora para análises ambientais pois entre os benefícios em relação a outras técnicas, está a adaptabilidade às medições de campo, a alta sensibilidade a uma ampla gama de analitos potenciais e, em geral, a redução dos gastos com consumíveis para o pré-tratamento das amostras (JIJI; COOPER; BOOKSH, 1999).

O resultado da utilização da técnica de espectroscopia de fluorescência para identificação de compostos orgânicos, são matrizes de emissão de excitação geradas por varrimento do espectro de fluorescência do composto em diferentes comprimentos de onda de excitação. As informações do espectro de excitação e do espectro de emissão são combinadas em uma matriz. Os dados em um EEM podem ser apresentados visualmente na forma de um gráfico de contorno de fluorescência que pode separar diferentes componentes de um sistema de componentes múltiplos em picos isolado (ALOSTAZ et al., 2008).

A matéria orgânica dissolvida e os hidrocarbonetos aromáticos são fluorescentes em soluções aquosas e possuem elevado rendimento quântico, ou seja, a relação entre o número de fótons emitidos e os fótons absorvidos e isso possibilita a detecção destes compostos, mesmo em baixas concentrações, através da técnica de espectroscopia de fluorescência (JIJI; COOPER; BOOKSH, 1999). Essa propriedade dos hidrocarbonetos aromáticos possibilita a aplicação dessa técnica na detecção de substâncias aromáticas em uma pluma de contaminação (MENDOZA; RIEMER; ZIKA, 2013).

Alostaz e colaboradores (2008) propuseram uma metodologia para caracterizar e quantificar os hidrocarbonetos aromáticos provenientes de uma contaminação por derivados de petróleo (gasolina, diesel, petróleo bruto) baseada nos resultados espectrais de fluorescência. O estudo apontou que cada um dos produtos petrolíferos analisados apresentava a MEE de fluorescência única com picos em regiões específicas que poderiam ser utilizadas como marcador (*fingerprint*) na caracterização da contaminação por esses derivados.

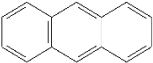

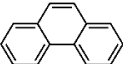
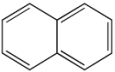
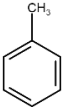
A poluição provocada por diesel, ocorre no mesmo espaço ótico na matriz que o triptofano (indicador de poluição antrópica) (SORENSEN *et al.*, 2015), ou seja, entre os comprimentos de onda de excitação ( $\lambda_{Ex}$ ) de 220 e/ou 280 e no de emissão ( $\lambda_{Em}$ ) de 350 nm, mas o  $\lambda_{Em}$  pode estar ligeiramente desviado para 340 nm (CARSTEAN *et al.*, 2010). Divya e Mishra (2008) verificaram que a emissão de fluorescência do diesel encontra-se entre 350 nm e 400 nm, porém concluíram que o comprimento de onda é dependente da concentração dos compostos do diesel em solução. Além disso, essas variações podem ser atribuídas também aos solventes nos quais essas substâncias se encontram dissolvidas (ZHOU *et al.*, 2013; ZHOU; GUO; OSBURN, 2015).

O diesel é composto por uma fração de hidrocarbonetos aromáticos que emitem o  $\lambda_{Em}$  proporcional ao número de anéis aromáticos do composto correspondente, ou seja, quanto maior o número de anéis aromáticos da molécula, maior o comprimento de onda de emissão (CARSTEAN *et al.*, 2010).

Deste modo, compostos monoaromáticos (benzeno, tolueno, xileno e fenóis) emitem fluorescência entre 250 e 290 nm, enquanto os que possuem dois anéis aromáticos como o naftaleno, apresentam um pico de fluorescência entre 310 e 330 nm, e os fenantrenos (três

anéis aromáticos) entre 345 e 355 nm (BRUM; CASSELLA; PEREIRA NETTO, 2008; CARSTEAN, 2012; ZHOU, Z.; GUO, L.; OSBURN, 2015).

**Tabela 3.4** - Comprimento de onda de emissão e excitação segundo Zhou e colaboradores (2015).

Compostos	Estrutura Química	$\lambda_{Ex}$	$\lambda_{Em}$
Antraceno		250	380, 420
Benzeno		250	275,325,330,550
Fenantreno		250	360
Naftaleno		275	495
Tolueno		260	415, 560

Dentre os compostos apresentados na **Tabela 3.4** o benzeno e o tolueno pertencem à classe de compostos monoaromáticos, os BTEX. O restante deles pertencem aos poliaromáticos, os HPAs. Desses compostos, sabe-se que o benzeno e o tolueno são aromáticos de baixo peso molecular, dessa forma, a solubilidade deles é maior quando comparados aos outros compostos apresentados na **Tabela 3.4**. Além disso, o benzeno e o tolueno apresentam a maior solubilidade entre os compostos aromáticos em temperatura ambiente, 1780 e 515 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente (valores reportados na **Tabela 3.3**). Em relação aos poliaromáticos, a solubilidade diminui em relação a massa molecular, dessa forma, o naftaleno é mais solúvel que o antraceno e o fenantreno, que são isômeros. Sendo que o fenantreno tem sido utilizado como marcador da contaminação por diesel, devido à sua facilidade de medição e sua menor volatilidade (HORTA *et al.*, 2015).

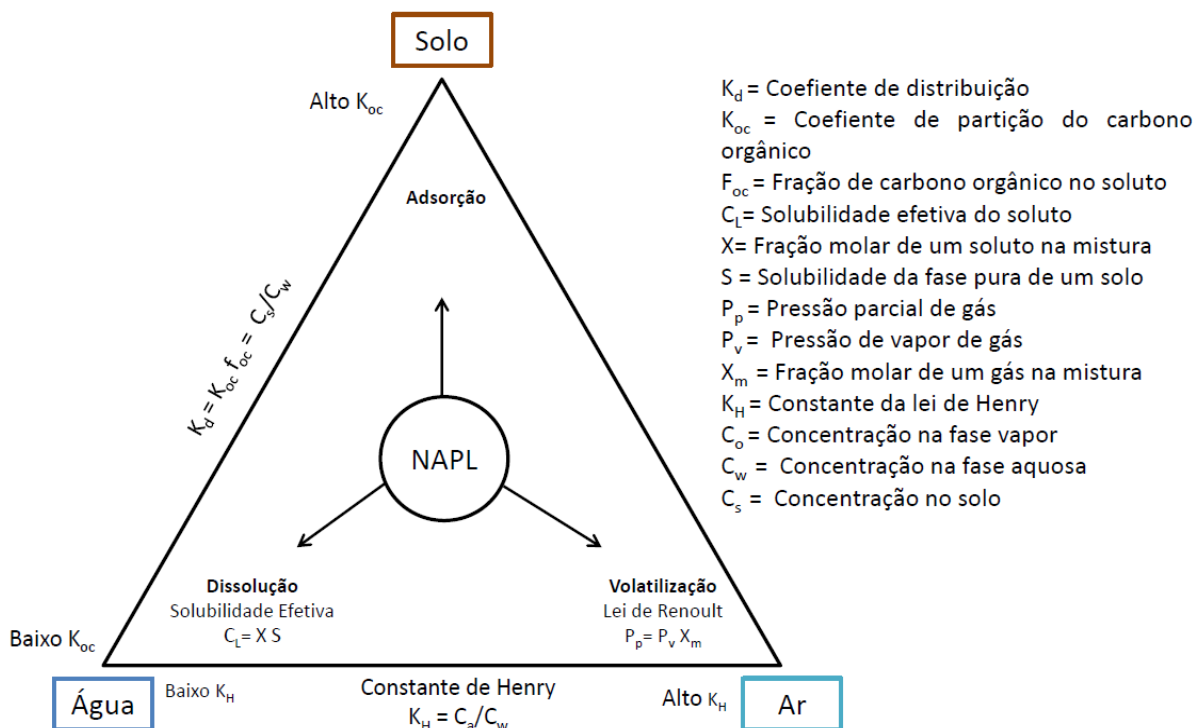
### 3.2.4 Parâmetros físico-químicos dos hidrocarbonetos de petróleo

Conhecer o tipo de contaminante, especialmente em relação a combustíveis, auxilia na determinação das concentrações, no destino e no transporte dos contaminantes no meio ambiente (NJOBUNWU; AMADI; UKPAKA, 2005). Além disso, é necessário conhecer o comportamento destes compostos, e suas características físico-químicas para se traçar ações e os objetivos para iniciar em relação ao processo a ser aplicado na descontaminação da área.

A mobilidade de um contaminante é determinada pela sinergia entre as suas propriedades físico-químicas e as do meio onde ele se encontra, podendo este, mobilizar-se para solo, a água e o ar. A **Figura 3.6** esquematiza a possível dispersão do contaminante de acordo com as propriedades e mecanismos envolvidos durante o processo.

Um contaminante volátil pode estar presente na zona não-saturada do aquífero na fase gasosa. No processo de evaporação as variáveis atuantes são a pressão parcial, pressão de vapor. A pressão parcial de um gás ( $P_p$ ) mede as atividades termodinâmicas das moléculas desse gás, ou seja, a capacidade de dissolução, reação e difusão dos gases está diretamente ligada a essa propriedade. Já a pressão de vapor ( $P_v$ ) é uma medida da tendência de evaporação de um líquido, assim, haverá maior tendência a volatilização aquelas substâncias que possuem maior pressão de vapor. A constante da lei de Henry ( $K_H$ ) é a razão de partição ar/água que caracteriza a abundância de um composto na fase gasosa em equilíbrio com a fase aquosa.

**Figura 3.6** - Propriedades e mecanismos envolvidos na dispersão de compostos orgânicos no meio ambiente (Adaptado de USEPA, 2004).



Apesar de serem considerados imiscíveis em água contaminantes, os hidrocarbonetos totais de petróleo, especialmente os BTEX são parcialmente solúveis, possuindo valores de solubilidade que podem propiciar sua dissolução em água a limites superiores ao limite de potabilidade. A solubilidade das substâncias orgânicas dos combustíveis é afetada, especialmente, pelo seu peso molecular e pela sua polaridade.

A solubilidade em água (S) de um composto corresponde à máxima concentração dissolvida desse composto em água pura. O limite de solubilidade é dado em função da natureza do composto, portanto, de suas propriedades físico-químicas, da temperatura do meio solvente, no caso, da água. A presença de outros hidrocarbonetos podem exercer algum tipo de influência em relação a mobilidade de uma substância específica, e isso torna o estudo de mobilidade das misturas como os combustíveis, tão complexa. A solubilidade pode ser estimada a partir da solubilidade do composto puro em água e da sua fração presente no combustível (CORSEUIL; AIRES; ALVAREZ, 1996), desse modo, a solubilidade efetiva ( $C_L$ ) é proporcional à sua fração molar (X) do composto em solução. Elevados valores de solubilidade indicam que os compostos podem se solubilizar e se mobilizarem em água, com

maior facilidade por meio do fluxo da água subterrânea, levando a contaminação para longe da fonte, formando uma pluma de contaminação (fase dissolvida), tornando este tipo de contaminação difusa.

Em águas subterrâneas é possível encontrar maiores concentrações de benzeno e de tolueno devido sua maior solubilidade quando comparado com etilbenzeno e os xilenos. Já os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) são pouco voláteis, possuem baixa solubilidade e são recalcitrantes, podendo persistir por muito tempo no ambiente (KILLIAN et al., 2007; MARIANO et al., 2008; FU *et al.*, 2015).

Outra propriedade que influencia a capacidade de dissolução de um composto é o coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) que tem por finalidade medir a afinidade lipídica de um composto. Através dele é possível prever o comportamento em relação à mobilidade dos compostos orgânicos que não interagem com a fração orgânica do solo. Os altos valores de  $K_{ow}$  e  $K_{oc}$  indicam que o composto possui baixa capacidade de dissolução em água e alta capacidade de adsorção às fases orgânicas presentes no ambiente subterrâneo, deste modo, sua mobilidade no meio será lenta (BEDIENT *et al.*, 1994).

Parte dos contaminantes dos combustíveis podem ficar adsorvidos na matéria orgânica presente no aquífero, formando a fase adsorvida, presente tanto na zona saturada quanto na zona não-saturada do aquífero. Neste processo, coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), auxilia na estimativa do potencial de sorção do contaminante dissolvido em contato com o solo. Quanto maior o  $K_d$ , maior a tendência do contaminante de ficar adsorvido ao solo ou sedimento. O coeficiente de distribuição está relacionado diretamente com o coeficiente de partição de carbono orgânico ( $K_{oc}$ ) ou coeficiente de partição solo/água ou coeficiente de adsorção. Essa constante expressa a tendência de um composto orgânico ser adsorvido no solo ou no sedimento quando em contato com a água. Ele pode ser obtido através da razão entre o  $K_d$  e a fração de carbono orgânico do solo ( $F_{oc}$ ). O  $K_{oc}$  é uma propriedade intrínseca do composto químico, ou seja, específico para cada tipo de substância, independe das propriedades do solo. Um baixo  $K_{oc}$  indica um maior potencial de lixiviação do contaminante do solo para água (BEDIENT *et al.*, 1994).

A Fração de carbono orgânico do solo ( $F_{oc}$ ) pode ser definida como a porção de carbono orgânico total presente na matéria orgânica do solo. Esse parâmetro permite prever a

capacidade do solo de adsorver ou se ligar quimicamente aos contaminantes, provocando o retardamento dos contaminantes orgânicos nas águas subterrâneas (BEDIENT *et al.*, 1994).

### **3.3 Remediação de áreas contaminadas**

Após o episódio de contaminação, a escolha do tratamento deve considerar as características e a natureza do contaminante, concentração, as características geológicas da área e a eficiência da técnica, no intuito que se alcance no mínimo a redução das concentrações dos contaminantes aos valores exigidos por legislação. Além disso, também é necessário considerar os custos operacionais e o tempo para degradação e recuperação da área (MEYER *et al.*, 2014).

Existem diversas tecnologias utilizadas na remediação de solos e de água subterrânea contaminada. Essas técnicas de remediação podem ser classificadas em físicas, químicas, físico-químicas, biológicas ou térmicas, podendo também ser combinadas entre si para melhorar a eficiência do sistema (LIM; LAU; POH, 2016; KUPPUSAMY *et al.*, 2017). Algumas das técnicas utilizadas na remediação de contaminação por combustíveis estão descritas na **Tabela 3.5**. Dentre essas, pode-se destacar a oxidação química *in situ* (ISCO) que têm obtido bons resultados na remediação de solos águas subterrâneas contaminados.



**Tabela 3.5** - Técnicas utilizadas para remediação de áreas contaminadas

<b>Técnica</b>	<b>Classificação</b>	<b>Descrição</b>	<b>Limitações</b>	<b>Trabalhos</b>
Lavagem de solo	<b>Físico-químico</b>	Utiliza líquidos, geralmente água e solvente, e processos mecânicos para extrair os contaminantes do solo. Os solventes são escolhidos baseados na sua capacidade de solubilizar os contaminantes e não possuir ou ter baixa toxicidade.	Elevado custo. Demanda alto consumo de solventes. Não é um procedimento ambientalmente amigável.	(VILLA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2010; ROSAS <i>et al.</i> , 2013; HUGUENOT <i>et al.</i> , 2015)
Extração de vapores		É uma tecnologia que promove a remoção de compostos orgânicos voláteis (COVs) da zona não saturada do solo por meio de aplicação de vácuo em poços próximos à fonte de contaminação.	Ineficaz para contaminantes de baixa volatilidade e para solos com baixa permeabilidade/porosidade devido às injeções de ar.	(SOARES <i>et al.</i> , 2010; THOMÉ <i>et al.</i> , 2014; VIDONISH <i>et al.</i> , 2016)
Dessorção Térmica e Incineração	<b>Térmico</b>	Envolve o aquecimento do solo a temperaturas que variam de 100 a 600 °C com o objetivo de promover a separação dos contaminantes orgânicos pela volatilização ou destruição.	Custos elevados. Pode existir a formação de gases de efeito estufa. O procedimento pode ser afetado pelo alto teor de umidade do local.	(BALLESTEROS; HERNÁNDEZ; LYONS, 2009; CHEN <i>et al.</i> , 2016)

Técnica	Classificação	Descrição	Limitações	Trabalhos
Oxidação química		Tratamento que utiliza oxidantes químicos como ozônio, peróxidos, permanganatos e persulfatos, para decompor, reduzir ou eliminar a toxicidade dos contaminantes em solos e águas subterrâneas.	Pode ser limitado pela baixa permeabilidade do solo, altamente dependente do pH, e pode impactar a microbiota dependendo do oxidante utilizado.	(HUANG <i>et al.</i> , 1999; XU; THOMSON, 2008; MAZLOOMI <i>et al.</i> , 2016; ANDRADE <i>et al.</i> , 2017; SONG <i>et al.</i> , 2017; WANG; WANG; XU, 2017)
Eletrocínética	<b>Químico</b>	É um método de remediação in situ que emprega o uso de baixos níveis de corrente elétrica direta entre os eletrodos posicionados ao longo da massa de solo a ser tratada. Forma-se um campo elétrico na área e o gradiente de tensão formado proporciona um fluxo preferencial do fluido contaminado e em direção ao cátodo para ser tratado.	É um procedimento demorado. Pode afetar a atividade microbiana devido à mobilização de nutrientes do solo e não sendo visto como um procedimento ambientalmente amigável.	(TONG <i>et al.</i> , 2014; MENA <i>et al.</i> , 2015; RAMÍREZ <i>et al.</i> , 2015)

Técnica	Classificação	Descrição	Limitações	Trabalhos
Atenuação natural monitorada (ANM)		Conhecida também como remediação intrínseca ou passiva, usa processos naturais que ocorrem na área contaminada com o objetivo de reduzir as concentrações dos contaminantes, toxicidade, massa e/ou volume até níveis adequados à proteção da saúde humana e ao meio ambiente.	Longas durações de tratamento devido ao tempo de inoculação e/ou crescimento da microbiota. E limitação quanto à baixa biodegradabilidade dos compostos	(ROGERS <i>et al.</i> , 2002; SEAGREN; BECKER, 2002; RAMOS <i>et al.</i> , 2016)
Biorremediação	<b>Biológico</b>	Por meio do metabolismo de microrganismos (bactérias e fungos), nativos ou exóticos à área contaminada, os contaminantes são degradados em compostos com menor ou sem toxicidade.		(CHAGAS-SPINELLI <i>et al.</i> , 2012; SILVA-CASTRO <i>et al.</i> , 2013; CASSIDY <i>et al.</i> , 2015)
Fitorremediação		Plantas são utilizadas para remediar áreas contaminadas por meio da degradação, extração, contenção ou imobilização dos contaminantes orgânicos e inorgânicos do solo e água subterrânea.	Longa duração, difícil de implementar devido à especificidade de absorção dos contaminantes da planta a ser utilizada. Dependente de muitos fatores ambientais, para baixas concentrações de toxinas.	(CUNNINGHAM <i>et al.</i> , 1996; FAVAS; PRATAS; VARUN, 2014; LANDMEYER; EFFINGER, 2016; SCHWITZGUÉBEL, 2017)

### 3.3.1 Oxidação Química *in situ*

Entre as técnicas de tratamento atualmente aplicadas na remediação de contaminantes orgânicos no solo ou em água subterrânea, destaca-se a oxidação química *in situ* (ISCO). A ISCO tornou-se uma tecnologia popular para a remediação de contaminantes orgânicos nos sistemas de água e efluentes (ZHANG *et al.*, 2015; DEVI; DAS; DALAI, 2016; WACŁAWEK *et al.*, 2017). Assim como os processos oxidativos avançados (POAs), a oxidação química visa a mineralização dos poluentes orgânicos ou a transformação deles em produtos menos tóxicos ou mais biodegradáveis (MIAO *et al.*, 2015; STOIN; MOJON; SASSON, 2015).

Uma das vantagens vistas na utilização da ISCO em relação às outras técnicas aplicáveis é sua elevada eficiência de remoção dos compostos em escalas menores de tempo, quando comparada à biorremediação e à atenuação natural monitorada. Muitos estudos têm sido realizados combinando as duas técnicas, favorecendo assim o processo de remoção dos compostos orgânicos, visto que a utilização dessa técnica química antecedendo o processo biológico promove a quebra das moléculas orgânicas, o que as torna mais facilmente disponíveis para a ação dos microrganismos (MEYER *et al.*, 2014; CHENG *et al.*, 2016; FEDRIZZI *et al.*, 2016). A **Tabela 3.4** aborda alguns estudos envolvendo diferentes técnicas de tratamento de misturas de combustíveis.

**Tabela 3.6** - Técnicas de remediação aplicadas ao tratamento de combustíveis e derivados do petróleo.

<b>Técnica</b>	<b>Contaminantes</b>	<b>Resultados</b>	<b>Referência</b>
ISCO (MgO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / Biorremediação	B100	Os resultados mostraram a maior dissolução e produção de compostos solúveis devido à oxidação que permitiram a estimulação do crescimento microbiano e produção mais rápida de ácidos orgânicos em comparação com a ANM.	(FEDRIZZI <i>et al.</i> , 2016)
Fotocatálise (TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	B100	Após 24 h de irradiação sob uma lâmpada de vapor de Hg houve a remoção de 22% dos óleos e graxas e 33,54% no total da concentração de FAMES na fase aquosa	(AMBROSIO <i>et al.</i> , 2017)
ISCO (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , e CaO <sub>2</sub> )	Gasolina/Etanol	O CaO <sub>2</sub> obteve os melhores resultados de remoção, no entanto, este composto tem baixa solubilidade e aumenta o pH. O Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> conseguiu bons resultados de remoção, em pH baixo e teve cinética lenta, tornando-o adequado para remediação de águas subterrâneas e a concentração de ferro no solo ferrífero promove a ativação oxidante adequada, atingindo uma remoção de 99% de BTEX, 45% da remoção de COT,.	(ANDRADE <i>et al.</i> , 2017)
ISCO (KMnO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,) /biorremediação	Diesel	Remoção de HTP de 40% e 55% pela biorremediação, e os melhores resultados para ISCO foram respectivamente para PS, Permanganato e Peróxido de Hidrogênio. Porém Peróxido e Permanganato foram menos prejudiciais ao desenvolvimento bacteriano devido ao baixo pH.	(CHEN; CHANG; CHIOU, 2016)
ISCO (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) / Biorremediação	Diesel	Nos experimentos de bancada com duração de 50 dias (solução de 20% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) houve a remoção de 63.5% de HTP sendo que 48% foi atribuído à biodegradação devido à inoculação das bactérias naturais do solo. Para os testes em campo com solução (solução de 17.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) houve remoção de 51.5% dos HTP, e após a injeção da cultura de microrganismos, foram removidos de 19.6% de HTP.	(KIM; LEE, 2012)
ISCO (KMnO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ClO <sub>2</sub> , 2Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , OxiClean®)	Hidrocarbonetos de petróleo (C12 - C40)	Reduções de 20 a 90% de HTP sendo que os melhores resultados foram do percarbonato de sódio e do peróxido de hidrogênio. Este trabalho mostrou que oxidação química pode transformar e mobilizar hidrocarbonetos pesados no solo e pode produzir mais orgânicos solúveis em água. O OxiClean® pode servir como coquetel (oxidante + surfactante) para tratamento de solos com hidrocarbonetos de petróleo devido à liberação de peróxido. O valor de TPH removido pela OxiClean® foi comparável ou melhor que a maioria dos oxidantes. No entanto, apenas o percarbonato de sódio teve a remoção de TPH superior que o Oxiclean®.	(APUL <i>et al.</i> , 2016)

### 3.3.2 Os oxidantes utilizados na ISCO

Análoga aos POAs, a oxidação química visa a utilização de radicais com elevado potencial de redução, altamente reativos e não seletivos na oxidação de diversos compostos podendo atingir a mineralização (formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) parcial ou completa dos poluentes. Diversos agentes oxidantes, como o permanganato de potássio, o ozônio, peróxidos e persulfatos podem ser utilizados na oxidação de contaminantes orgânicos (ANIPSITAKIS; DIONYSIOU, 2004; APUL *et al.*, 2016; CHENG *et al.*, 2016; ANDRADE *et al.*, 2017).

Oh e Shin (2014) compararam a ação de oxidação do Fenton e do persulfato de sódio em um solo contaminado por diesel, cuja concentração inicial HTP era de  $5000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Os experimentos foram conduzidos utilizando o ferro zero valente (ZVI) e Fe (II) como catalisadores da reação, e as dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  foram de  $250 \text{ mg/L}$ . As remoções no sistema solo-água, ocorreram após 24h, sendo de 59.3% para o peróxido de hidrogênio/ZVI e de 60.6% para o sistema PS/ZVI. Os autores concluíram que a utilização do ZVI como fonte de ferro para catalisar as reações foi melhor quando comparado às remoções obtidas com a utilização do  $\text{Fe}^{2+}$ , devido a liberação contínua de  $\text{Fe}^{2+}$  provocada pela oxidação em água do ZVI. Entretanto, o aumento do  $\text{Fe}^0$  não resultou na redução de remoção de HTP no sistema, possivelmente devido ao seu excesso e a disponibilidade de sequestrantes.

Xue e colaboradores (2016) investigaram a ação do peróxido de cálcio ( $\text{CaO}_2$ ) ativado por Fe (II) na remoção do benzeno ( $1 \text{ mM}$ ) em solução aquosa. Avaliaram diferentes dosagens de  $\text{CaO}_2/\text{Fe (II)}$ . Notaram que o aumento da dosagem de  $\text{CaO}_2$  comprometeu a remoção do benzeno, uma vez que o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  formado pela decomposição do  $\text{CaO}_2$ , é um sequestrante de radicais hidroxila ( $\text{OH}\bullet$ ). Além disso, a formação de  $\text{Ca(OH)}_2$  proporcionou o aumento do pH reduzindo a eficiência da reação, e o consumo acelerado de Fe (II) favoreceu a formação de Fe(III) resultando na precipitação de  $\text{Fe(OH)}_3$ , comprometendo a ciclagem do ferro, e retardando a destruição do benzeno. A melhor proporção molar de  $\text{CaO}_2/\text{Fe(II)}/\text{Benzeno}$  foi de 4/4/1, resultando na remoção de aproximadamente 90% do benzeno em solução.

Fedrizzi e colaboradores (2016) investigaram a ação da ISCO na remediação de uma pluma de contaminação por biodiesel (LNAPL) utilizando o peróxido de Manganês ( $\text{MnO}_2$ ) associado a partículas de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) recuperadas de uma drenagem ácida de mina (AMD).

Os resultados apontaram oxidação dos compostos do biocombustível a partir da produção de compostos solúveis, o que acarretou no aumento da atividade microbiana. Foi realizado também o monitoramento da biorremediação após a ISCO. O processo de tratamento possibilitou a remoção de aproximadamente 67% do COT em relação *background*.

Liang e colaboradores (2014) estudaram o tratamento de uma água subterrânea contaminada por tricloroeteno (TCE) a partir de um material que promovesse a liberação lenta do permanganato de potássio  $\text{KMnO}_4$  por meio de um sistema de barreiras permeáveis, formado por um sistema de seis colunas dispostas em série, nas quais apenas a 2ª e a 3ª continham o oxidante. Após a terceira coluna, houve a remoção de 98% de TCE, e nas colunas 4 e 5, seus subprodutos de degradação foram detectados. Na última coluna, após a redução das concentrações do oxidante, houve a remoção de um dos subprodutos formados por biorremediação, indicando que concentrações abaixo de  $30\text{mg L}^{-1}$  de permanganato não inibem a atividade dos microrganismos do solo após a ISCO.

Chen e colaboradores (2016) realizaram experimento em batelada utilizando um solo contaminado por diesel utilizando diferentes oxidantes ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e o  $\text{KMnO}_4$ ), para a avaliação dos seus efeitos na microbiota do solo. Avaliaram as eficiências de remoção de diesel por persulfato, permanganato e peróxido de hidrogênio (1, 3, 5 e 10%) em um tempo reacional de 120 dias. A remoção do HTP aumentou com o aumento da dosagem aplicada, alcançando a 67 e 93% para as dosagens de 10% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , respectivamente, e de 72% para a dosagem de 5% de  $\text{KMnO}_4$ , que devido aos limites de solubilidade não pode ser aplicado em dosagens superiores. Foram observados efeitos adversos na comunidade microbiológica; a adição de peróxido de hidrogênio e permanganato causou o aumento da diversidade microbiana, enquanto o persulfato devido à redução do pH (<3,5) provocou uma baixa na população.

O persulfato está sendo cada vez mais estudado para a sua aplicação na remediação de contaminantes orgânicos em águas subterrâneas pela oxidação química *in situ* (LIU *et al.*, 2014). Como os mecanismos de ação deste oxidante não estão completamente elucidados o estudo da sua aplicação torna-se importante no cenário atual (LIM; LAU; POH, 2016; ZHANG *et al.*, 2017).

O estudo de Zhang e colaboradores (2017) avaliou o total de 5486 publicações relacionadas à remediação de água subterrânea entre os anos de 1995 a 2015, para fornecer uma visão global

sobre a tendência da pesquisa atual e futuras direções relacionadas a este campo de trabalho. Foi verificado que houve o aumento de focos de água subterrânea contaminada, com aumento proporcional do número de publicações relativos aos tratamentos possíveis. Em relação às técnicas de remediação, ao final de 2015, as publicações relacionadas à utilização da oxidação química ultrapassam as de técnicas convencionais como bombeamento e a de biorremediação, destacando-se entre os os oxidantes utilizados, o peróxido de hidrogênio e os persulfatos, havendo uma tendência para a utilização de percarbonatos.

### **3.3.3 Processos oxidativos avançados com o radical sulfato (S-POAs)**

Devido a capacidade dos radicais sulfato ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) em degradar de contaminantes orgânicos recalcitrantes, o persulfato ou peroxidissulfato tem tido sua aplicação largamente estudada em diferentes campos, seja no tratamento de efluentes domésticos ou industriais (ANIPSITAKIS; DIONYSIOU, 2003; DEVI; DAS; DALAI, 2016; REHMAN *et al.*, 2018), na remediação de poluentes emergentes e poluentes de preocupação emergente (GHAUCH; TUQAN, 2012; CHEN *et al.*, 2016, 2017), e na remediação de solos e água subterrânea contaminada por orgânicos (SIEGAL *et al.*, 2009; SOHRABI *et al.*, 2013; PARDO *et al.*, 2015; PENG *et al.*, 2016; ANDRADE *et al.*, 2017).

Em relação a sua aplicação na remediação de solos e ambientes aquáticos subterrâneos, os persulfatos (PS) são muito estáveis no estado sólido e podem permanecer por um maior tempo em água, o que aumenta seu tempo de meia-vida, possibilitando que a interação entre o oxidante e os contaminantes do meio seja maior. Dessa forma, a utilização do persulfato têm se tornado vantajosa em relação a outros reagentes comumente utilizados para a realização da oxidação química nesses locais. Outra vantagem em relação ao uso dos peróxidos é que os persulfatos possuem menor risco durante o transporte e são estáveis à temperatura ambiente (GHANBARI; MORADI, 2017; WACŁAWEK *et al.*, 2017; WANG; WANG, 2018).

Existem algumas vantagens envolvidas nos processos oxidativos avançados com radical sulfato (S-POAs) (ZHOU; ZHANG; CHEN, 2015; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017) em relação ao Fenton e ao radical hidroxila. Pode-se destacar o fato de que dependendo do tipo de ativação aplicada, é possível se obter a formação de diferentes espécies reativas até efetivamente haver a formação dos radicais sulfato e do radical hidroxila, associado a isso, o tipo de ativação também interfere nos potenciais de redução e na seletividade dos radicais gerados no processo (TSITONAKI *et al.*, 2010; OH; DONG; LIM, 2016).



Similar aos radicais hidroxilas, os radicais sulfato podem oxidar diferentes compostos orgânicos, entretanto os mecanismos de reação que os envolvem podem ser significativamente diferentes. Os radicais sulfato reagem com moléculas orgânicas preferivelmente pela remoção de elétrons produzindo um cátion radical orgânico. O radical sulfato é um reagente eletrofílico portanto, grupos doadores de elétrons como amino, hidroxila ou alcoxi se estiverem em uma molécula aromática, aumentarão a taxa da reação com o radical, enquanto que os grupos que retiram elétrons, como nitro ou substitutos de carbonila, diminuirão a taxa da reação (TSITONAKI *et al.*, 2010). Além disso, o persulfato ao reagir com compostos orgânicos pode formar espécies orgânicas radicalares possibilitando a existência de reações secundárias no meio (MATZEK; CARTER, 2016; WACŁAWEK *et al.*, 2017).

### 3.3.4 Química do persulfato

Quando dissolvido em água, o persulfato de sódio se desassocia em cátions de sódio e ânions de persulfato (**Equação 4.1**). O íon persulfato é bastante estável em solução aquosa à temperatura ambiente e pH neutro. No entanto, a hidrólise do persulfato provoca a redução do pH do meio devido a formação do ânion bissulfato (**Equação 4.2**) como intermediário. Em condições ácidas, o persulfato se hidrolisa formando o peroximonossulfato ou ácido de Caro (**Equação 4.3**) (SIEGRIST; CRIMI; SIMPKIN, 2011). E a formação do ácido de Caro pode comprometer a remediação de alguns contaminantes orgânicos (SRA; THOMSON; BARKER, 2010).



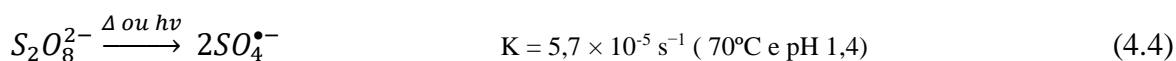
A utilização dos oxidantes precursores dos radicais sulfato no tratamento de contaminantes em ambientes subterrâneos tem sido promissora devido à estabilidade em persistência em meio aquoso. Além disso, o potencial de oxidação e a reatividade dos persulfatos podem ser aprimorados através da sua ativação e conseqüentemente, pela geração de radicais livres e espécies altamente reativas como por exemplo,  $\text{SO}_4^- \bullet$ ,  $\text{OH} \bullet$ ,  $\text{O}_2^- \bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2 \bullet$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_5$  (SRA; THOMSON; BARKER, 2014).

A ativação é definida como o processo de formação de radicais livres. Este processo pode ser dividido em três etapas: a iniciação, a propagação e terminação. O processo de iniciação consiste na aplicação do método de ativação a qual o persulfato será submetido. Entre os agentes de ativação, os comumente aplicados são: a utilização de sais metálicos e de óxidos do solo (DIONYSIOU, 2004; AHMAD; TEEL; WATTS, 2010; DO; KWON; KONG, 2010; LIU *et al.*, 2014; KAUR; CRIMI, 2015), aquecimento (térmico) (APUL *et al.*, 2016; CHEN; MURUGANANTHAN; ZHANG, 2016; PENG *et al.*, 2016), ativação alcalina (SIEGAL *et al.*, 2009; LIANG; GUO, 2012; LOMINCHAR *et al.*, 2018) e o peróxido de hidrogênio (WANG *et al.*, 2016). Na etapa de propagação ocorre a formação dos radicais e posteriormente a oxidação do contaminante alvo. Seguido pela etapa de terminação, onde a troca eletrônica de elétrons não está mais ativa (DEVI; DAS; DALAI, 2016).

#### 3.3.4.1 Métodos de ativação do Persulfato

- Ativação térmica

O processo de ativação térmica ocorre pela decomposição do persulfato na presença de calor (30-60°C). Esse processo promove a clivagem do persulfato em dois radicais sulfato como apresentado na **Equação 4.4** (SIEGRIST; CRIMI; SIMPKIN, 2011). O mesmo ocorre quando o persulfato é submetido a ação dos fótons.



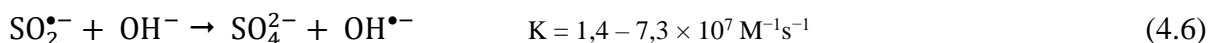
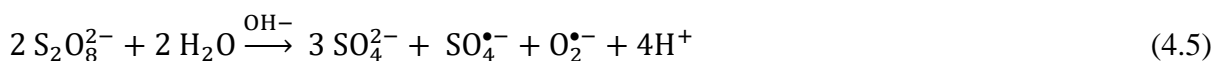
Embora elevadas temperaturas acelerem a taxa de ativação e promovam a redução do tempo de tratamento, sua aplicação pode resultar em condições oxidantes muito agressivas, e em larga escala, está técnica se torna onerosa. Além disso, o aumento da temperatura pode causar efeitos indesejáveis como a volatilização e dissolução de contaminantes (DEVI; DAS; DALAI, 2016; MATZEK; CARTER, 2016).

Peng e colaboradores (2016) analisaram a viabilidade do uso do persulfato (0, 5 e 50 g L<sup>-1</sup>) sob diferentes métodos de ativação na remediação um solo contaminado artificialmente com hexaclorociclohexanos (HCHs) (800mg/Kg). Foram aplicados três métodos de ativação: térmico (40° C), em pH básico, e pela adição de Fe (III) e EDTA (ácido etilenodiamino tetraacético). Os resultados mostraram que a ativação térmica foi a mais eficaz na remediação do solo contaminado, pois gerou uma quantidade de radicais livres superior às espécies competitivas de oxidação, como a matéria orgânica natural do solo e outras presentes no solo, além disso, o incremento de temperatura no solo favoreceu a dessorção do contaminante do

solo para a solução, e em 14 dias de tratamento a maior concentração de oxidante aplicada removeu todo o contaminante. O tratamento aplicando a ativação alcalina à temperatura 20°C provocou um rápido desaparecimento do contaminante alvo, e observou-se a formação de intermediários recalcitrantes para a concentração avaliada de 5 g L<sup>-1</sup>. O persulfato sem ativação e o sistema PS/Fe (III)/EDTA não se mostraram eficazes para este tipo de contaminante. O primeiro, devido à limitação de geração de radicais radicais, o segundo devido às interferências provocadas pela competição de materiais orgânicos no solo e pelo complexo.

- Ativação Alcalina

O processo de ativação em elevado pH envolve a adição de uma base concentrada, em muitos casos são adicionados o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), à solução de persulfato para promover o aumento do pH a uma faixa alcalina (pH > 10). Neste pH o persulfato é impulsionado a formar diferentes radicais como apresentado nas **Equações 4.5 e 4.6**, neste processo, há a predominância do radical hidroxila (LOMINCHAR et al., 2018).



A ativação alcalina, embora produza diferentes radicais e possuam maiores taxas de reações (GU *et al.*, 2017), necessita da adição de reagente continuamente para a manutenção do pH, uma vez que este deve permanecer superior a 10 durante o período de monitoramento da reação para que o mecanismo de degradação pelos radicais hidroxila prevaleça.

Além disso, níveis elevados de substâncias básicas fortes, podem provocar algumas alterações no solo, além de aumentar a formação de espécies sequestradoras, resultando na redução da eficiência de degradação do contaminante (TSITONAKI *et al.*, 2010). Outra questão importante sobre a aplicação deste tipo de ativação, é que neste método a hidrólise alcalina dos analitos deve ser considerada pois, nessas condições muitos compostos orgânicos reagem com as hidroxilas do meio e se decompõem ou são parcialmente degradados, e pode assim superestimar a eficiência do sistema em relação as reações de oxidação (SIEGRIST; CRIMI; SIMPKIN, 2011).

Mesmo que os estudos em relacionados aos parâmetros ideais de reação na descontaminação de orgânicos recalcitrantes sejam considerados limitados, este método tem sido empregado na remediação in situ de águas subterrâneas e solos, diferente do que ocorreu com outros tipos de ativadores (MATZEK; CARTER, 2016).

Siegal e colaboradores (2009) avaliaram a eficácia da ISCO usando o persulfato ativado por NaOH e a sua combinação com aspensão de ar (*air sparging*) em área contaminada por LNAPL e DNAPL de hidrocarbonetos e compostos clorados localizada na Base Aérea de Edward na Califórnia. O estudo foi avaliado em duas fases, sendo que a primeira delas compreendia a aplicação a injeção de uma solução de persulfato de sódio e hidróxido de sódio (NaOH) na água subterrânea em um poço existente onde foram detectados LNAPL residual e contaminantes na fase dissolvida. Nessa etapa houve aumento do potencial redox (ORP) e de sulfato, indicando a introdução do oxidante no local, e do pH, indicando a interação entre a água e a base inserida no local. Concluíram que o uso persulfato ativado por alcalino foi eficaz na promoção da dissolução e degradação do LNAPL, pois neste poço, houve o aumento das concentrações iniciais de HTP seguindo por sua redução, entretanto esses parâmetros permaneceram essencialmente inalterados nos outros poços de monitoramento, evidenciando que a distribuição do oxidante não havia sido efetiva por toda área. A segunda fase foi auxiliada pela utilização de *air sparging* que promoveu a distribuição do oxidante pela área aumentando a eficiência de descontaminação da tecnologia proposta.

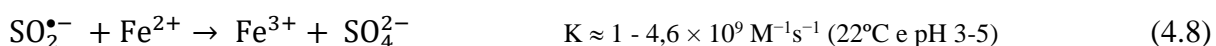
- Ativação por Metais

O uso de metais de transição é provavelmente o método de ativação mais aplicado e estudado, pois a ativação do persulfato pelos metais promove o aumento das taxas das reações químicas do persulfato à temperatura ambiente e sem adição de substâncias que modifiquem o pH natural do meio, entretanto, existe a possibilidade de se utilizar quelantes para favorecer a permanência dos metais em solução (SRA; THOMSON; BARKER, 2014).

Diversas pesquisas foram desenvolvidas utilizando diferentes íons metálicos em solução como agentes ativadores do persulfato. Anipstakis e Dionysious (2004) estudaram a influência de nove metais de transição ( $\text{Ag}^{+1}$ ,  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Ru}^{+3}$ , e  $\text{V}^{+3}$ ) para a ativação do persulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) na degradação do 2,4 – diclorofenol. Entre todos os metais analisados em um período reacional de 4h, a Ag (I) e o Fe (II) foram os metais mais eficientes na ativação do  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , uma vez houve a remoção do contaminante em solução foi de 85% e o 35% respectivamente. Enquanto para os outros metais avaliados, as remoções

foram inferiores a 20%. No entanto, os custos com a utilização da prata como ativador torna a sua aplicação inviável em um cenário de remediação real. Assim, a utilização de sais de ferro como ativador se destacou pelo fato do  $\text{Fe}^{2+}$  ser um metal relativamente não-tóxico, ecologicamente correto e mais econômico quando comparado a outros metais de transição usados para mesma prática (WANG; WANG, 2018).

A ativação do persulfato com os metais de transição, incluindo o Fe (II), ocorre por transferência de um elétron, na qual os metais participam como o doadores o elétrons (**Equação 4.7**). Essa reação acontece a uma taxa de reação próxima de  $2,0 \times 10^1$  a  $8,3 \times 10^1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  em temperatura ambiente (LIANG et al., 2008). Uma observação importante na utilização desse método de ativação é que o excesso de íons ferrosos em solução pode causar o sequestro dos radicais sulfato, como mostrado na **Equação 4.8** (MATZEK; CARTER, 2016).



Quando o  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  pode ocorrer a redução da velocidade de reação ou a interrupção do processo de ativação. Uma solução proposta para isso, é a adição de tiosulfato no sistema, para promover a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  (LIANG *et al.*, 2004). No entanto, já foi existem evidências a respeito da ativação do persulfato pelo Fe (III) no qual se obteve uma degradação maior de BTEX neste sistema do que no sistema controle, apenas com a presença do oxidante (SIEGRIST; CRIMI; SIMPKIN, 2011).

A ocorrência de espécies ferruginosas ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) no sistema, pode variar em função do pH meio e do equilíbrio de oxidação e redução da reação. O compostos gerados pelo ferro depois de oxidado precipitam acima de  $\text{pH} \approx 3,5$ , e geralmente são encontradas na forma de hidróxido de ferro (III) ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) ou o óxido férrico hidratado ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), que por sua vez, promovem o retardamento da atividade catalítica do meio (LIANG; LIANG; CHEN, 2009). Em situações no qual o pH deva ser aumentando, como na ativação alcalina, é comum o uso de quelantes como o EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) e de EDDS (ácido etilenodiamino tetra-acético) e ácido cítrico para a manutenção em solução complexos estáveis da espécie de maior interesse para a reação (RASTOGI; AL-ABED; DIONYSIOU, 2009; SRA; THOMSON; BARKER, 2014).

Uma das vantagens da ativação por metais é que a decomposição do persulfato provoca o decaimento natural do pH, proporcionando um ajuste da solução para a permanência das espécies de Fe (II), e neste mesmo pH, mesmo que em taxas menores, também pode haver a formação de radicais sulfato, como apresentado na **Equação 4.9** (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017). Entretanto, o após o tratamento faz-se necessário o ajuste da solução.



De acordo com o estado físico no qual o metal de transição que está inserido no meio reacional, o sistema pode ser classificado em homogêneo, quando o metal está dissolvido em solução, ou heterogêneo, quando o metal se encontra em estado sólido, geralmente em forma de óxido de metálico. Atualmente, existem estudos envolvendo a ativação do persulfato utilizando óxidos naturais presentes no solo para compreensão e para a aplicação na remediação de áreas contaminadas.

Liu e colaboradores (2014) estudaram a influência dos minerais naturais do solo na decomposição do persulfato durante a ISCO utilizando o benzeno como molécula modelo. A decomposição do PS foi avaliada sobre a interação com a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), pirolusita ( $\text{MgO}_2$ ), e ferrihidrita ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ), todos na concentração de  $100 \text{ g L}^{-1}$ . Dentre eles, após 32 dias de reação em pH 8, a ferrihidrita e a pirolusita foram os minerais mais reativos em relação a decomposição do persulfato, 65% e 45%, respectivamente. Nos sistemas compostos por benzeno nas concentrações de 0, 100 e  $1000 \mu\text{M}$ , na presença de  $50 \text{ g L}^{-1}$  de ferrihidrita, o consumo de PS aumentou com a maior disponibilidade do poluente orgânico em solução.

Sra e colaboradores (2014) investigaram a persistência de persulfato ( $1$  e  $20 \text{ g L}^{-1}$ ) ativado por Fe (II) e Fe (II)/ácido cítrico (CA) em diferentes materiais de aquíferos. No primeiro sistema, Fe (II)/CA, foi observado que a oxidação do Fe (II) ( $600 \text{ mg L}^{-1}$ ) causou uma rápida redução da concentração inicial ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ), uma vez que a concentração de persulfato disponível foi menor do que a requerida para a dosagem de Fe (II) aplicada. A utilização da dosagem superior de persulfato provocou sua persistência nos experimentos devido ao excesso das proporções estequiométricas do sistema para a maior proporção de Fe (II), entretanto seu consumo foi considerado rápido. Já para as concentrações baixas de ferro ( $150 \text{ mg/L}$ ) o consumo do persulfato ( $20 \text{ g L}^{-1}$ ) foi considerado moderado e para a concentração de  $1 \text{ g L}^{-1}$

foi observado um rápido consumo (ativação). Observaram também, que a adição de Fe (II)/CA nas proporções molares utilizadas não foi eficaz.

A utilização de elevadas concentrações de persulfato devem ser reconsideradas, uma vez que o principal subproduto da sua ativação é o ânion sulfato, que tem seu limite máximo estabelecido em legislação ( $250 \text{ mg L}^{-1}$ ), portanto, uma concentração excessiva de PS pode provocar a necessidade de utilização de um tratamento que auxilie na remoção deste ânion (OH; DONG; LIM, 2016). Entretanto, deve-se levar em consideração que a remediação em ambientes subterrâneos tenha interferências e sequestrantes naturais, como a matéria orgânica do solo e carbonatos.

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) com suporte do Departamento de Engenharia de Transporte e Geotecnia (DETG) e do Departamento de Química (ICEX) da Universidade Federal de Minas Gerais. As análises de cromatografia foram realizadas com o apoio do Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

### 5.1 MATERIAL

#### 5.1.1 Amostras de Diesel e Biodiesel

As amostras de diesel (B0) do tipo S10 e S500 e biodiesel (B100) foram fornecidas pelo Terminal Betim da Petrobras localizada às margens da Rodovia Fernão Dias.

#### 5.1.2 Amostras de Solo

O solo utilizado nessa pesquisa foi coletado na região de Nova Lima – MG, Brasil, (latitude: 20° 05' 22" S; longitude: 43° 58' 37" O). O solo da região foi classificado como um latossolo ferrífero devido ao elevado teor de óxidos de ferro em sua composição. Os parâmetros químicos deste solo foram caracterizados no estudo de Andrade (2016) e estão apresentados na **Tabela 5.1**.

**Tabela 5.1** - Parâmetros químicos do solo.

Atributos do solo		Concentração total de metais pesados (mg.kg <sup>-1</sup> )	
Soma de bases (cmolc .dm <sup>3</sup> )	1,15	As	2,7
CTC efetiva (cmolc .dm <sup>3</sup> )	1,15	Pb	11,74
CTC total (cmolc.dm <sup>3</sup> )	4,05	Cr	6,5
Saturação por Bases (%)	28,3	Cu	7,16
Saturação por Alumínio (%)	0	Mn	353,6
pH	6,1	Fe	202.650,00
K disponível (mg.dm <sup>3</sup> )	18	Cd	0,06
P disponível (mg.dm <sup>3</sup> )	1,13	Ni	2,61
Ca trocável (cmolc.dm <sup>3</sup> )	1	Composição Química (Ataque Sulfúrico)	
Mg trocável (cmolc.dm <sup>3</sup> )	0,1	SiO <sub>2</sub> (%)	1,05
Al trocável (cmolc.dm <sup>3</sup> )	0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4,98
Acidez Potencial (H+ +Al) (cmolc.dm <sup>3</sup> )	2,9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	71,52
Fosfato monocálcio (mg.dm <sup>3</sup> )	33,1	TiO <sub>2</sub> (%)	1,077
P-remanescente (mg.L <sup>-1</sup> )	1,25	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,014

Fonte: Adaptado de Andrade (2016)



### 5.1.3 Amostra de água subterrânea

A amostra de água subterrânea foi coletada em um poço tubular localizado próximo às dependências do Colégio Técnico da UFMG, com apoio do Departamento de Gestão Ambiental da UFMG. Para efeito deste estudo, a água subterrânea foi caracterizada no DESA, de acordo com os parâmetros apresentados na **Tabela 5.2**, assim como seus respectivos métodos.

**Tabela 5.2** - Parâmetros de caracterização da água subterrânea e seus respectivos métodos

<b>Parâmetros</b>	<b>Método e equipamentos</b>
Alcalinidade	APHA, 2012 (Método 2320B – Método Titulométrico e potenciométrico)
Bactérias Heterotróficas Totais	APHA, 2012 (Método 9215B – Método Eletrométrico)
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	Analizador de Carbono Orgânico Total (Shimadizu TOC-V CPN)
Condutividade Elétrica	APHA, 2012 (Método 2510B – Método Potenciométrico)
Cor	APHA, 2012 (Método 2120B - Método de Comparação Visual)
Dureza	APHA, 2012 (Método 2340C – Método Titulométrico)
Íons (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> )	Cromatografia iônica (850 Professional IC Metrohm)
Oxigênio Dissolvido (OD)	APHA, 2012 (Método 4500G – Método Eletrométrico)
pH	APHA, 2012 (Método 4500B – Método Potenciométrico)

## **5.2 MÉTODOS ANALÍTICOS**

### **5.2.1 Potencial Hidrogeniônico - pH**

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

### **5.2.2 Potencial de Oxidação-Redução (ORP)**

As leituras dos valores do potencial de oxidação-redução foram realizadas utilizando um eletrodo de Ag/AgCl, acoplado ao equipamento FP20 Basic da marca Mettler Toledo. Os valores obtidos foram corrigidos conforme indicado por Jardim (2014).

### **5.2.3 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).

### **5.2.4 Determinação do íon Persulfato**

A determinação do íon de persulfato foi realizada utilizando o método colorimétrico (adaptado) da reação da amostra com iodeto de potássio (Merck) e bicarbonato de sódio (Neon) lida no comprimento de onda de 400 nm, essa metodologia foi proposta por Liang *et al.* (2008).

### **5.2.5 Espectroscopia de Fluorescência**

A análise de espectroscopia foi realizada para a verificação dos compostos solúveis em água. As matrizes de emissão e excitação foram obtidas utilizando o equipamento da AQUALOG (Horiba) temporariamente lotado no DESA. As amostras foram previamente filtradas, e realizadas em EX/EM de 400/450 nm, utilizando um tempo de integração de 3 segundos.

### 5.2.6 Determinação dos BTEX por CG-MS

As análises de BTEX e a 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 uma coluna capilar HP-5. As análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). As condições operacionais do método utilizado estão descritas na **Tabela 5.3**.

**Tabela 5.3** - Condições operacionais do CG-MS para determinação dos BTEX.

Parâmetro	Condições Operacionais
Modo de injeção	Manual Split
Temperatura do injetor	320 °C
Temperatura inicial	30 °C
Temperatura da linha de transferência	300 °C
Gás de Arraste	Hélio
Coluna	HP-5MS (5% fenilmetilsiloxano)
Cumprimento da Coluna	30 m
Diâmetro da Coluna	250 µm
Espessura do filme	250 µm
Modo de aquisição de íons	Varredura de Massa /Sim (Massas: 78.00; 91.00)

### 5.2.7 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de Difração de raios-X foi realizada para a identificação das fases de ferro no solo bruto e em solo após a oxidação. Os difratogramas foram obtidos em um Difrátômetro 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  $89,9^\circ (2\theta)$ .

### 5.2.8 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada com o objetivo de se conhecer a composição química elementar das amostras do solo utilizado nessa pesquisa. Além disso, essa análise é utilizada como auxílio na identificação das fases cristalinas por DRX, e a partir disso pode-se inferir a possível presença de óxidos amorfos. A análise semiquantitativa de Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDS) foi realizada para a identificação geoquímica dos elementos químicos presentes no solo bruto e em solo após a oxidação. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Philips-PANALYTICAL modelo PW

2400, com tubo de anodo de ródio (Laboratório de Caracterização e Minérios e Materiais– Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG).

## 5.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 5.3.1 Etapa 1: Investigação da dissolução dos compostos orgânicos dos combustíveis em água

No intuito de se investigar o efeito da proporção de biodiesel na solubilidade em água das misturas obtidas para os diferentes tipos de óleos diesel (S10 e S500), foi realizando um ensaio simulando um cenário de contaminação que possui a relação entre a fase aquosa a fase livre (combustível) de 10% (v/v). A **Tabela 5.4** apresenta a composição em porcentagem do biodiesel das misturas referentes aos combustíveis B0, B10, B20 e B100. E a **Tabela 5.5** apresenta as proporções combustível e água adicionados aos ensaios para se obter a proporção de 1:10.

**Tabela 5.4** - Proporção de biodiesel nas misturas de diesel

Mistura	Combustível	
	Diesel (%)	Biodiesel (%)
B0	100	0
B10	90	10
B20	80	20
B100	0	100

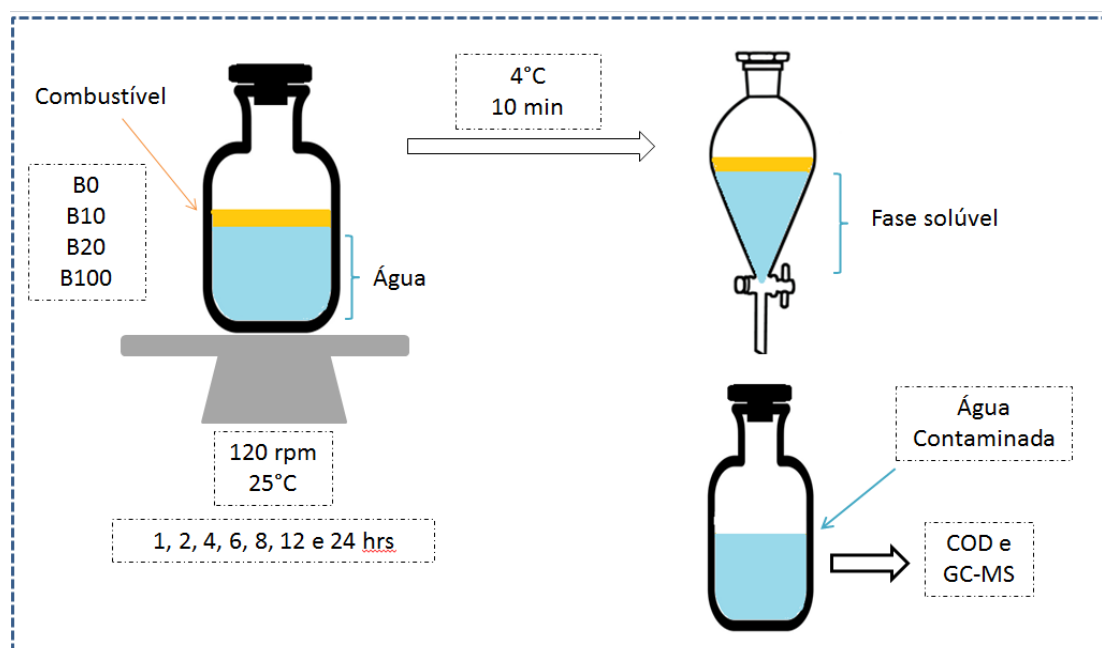
**Tabela 5.5** - Composição dos sistemas do ensaio de dissolução dos compostos das misturas B0, B10, B20 e B100 do diesel S10 e S500 em água destilada.

Tipo de Diesel	Combustível	Amostras		
		Volume combustível (mL)	Volume de água (mL)	Volume total (mL)
S10	B0			
	B10			
	B20			
S500	B0	9	90	99
	B10			
	B20			
-	B100			

Após o preparo, as amostras foram fechadas e submetidas à agitação de 120 rpm em uma mesa agitadora do tipo *shaker* por um período de 24h. Após a agitação, as amostras foram mantidas a 4°C por 10 min para minimizar a perda dos compostos voláteis por evaporação e em seguida as fases solúveis das amostras foram separadas utilizando um funil de separação,

conforme apresentado pelo esquema da **Figura 5.1**. A fase solúvel gerada após a contaminação foi denominada água contaminada. Os experimentos foram realizados em duplicatas, e o carbono orgânico dissolvido (COD) foi avaliado ao longo do tempo (1, 2, 4, 6, 8, 12 e 24 horas) para todas elas.

**Figura 5.1** - Esquema experimental da ETAPA 1



Em posse dos resultados de COD, referente as fases solúveis de todos os combustíveis, realizou-se outro ensaio utilizando o mesmo procedimento descrito na ETAPA 1 porém em água subterrânea, com o objetivo de se avaliar o comportamento da solubilidade dos compostos em um cenário de contaminação real.

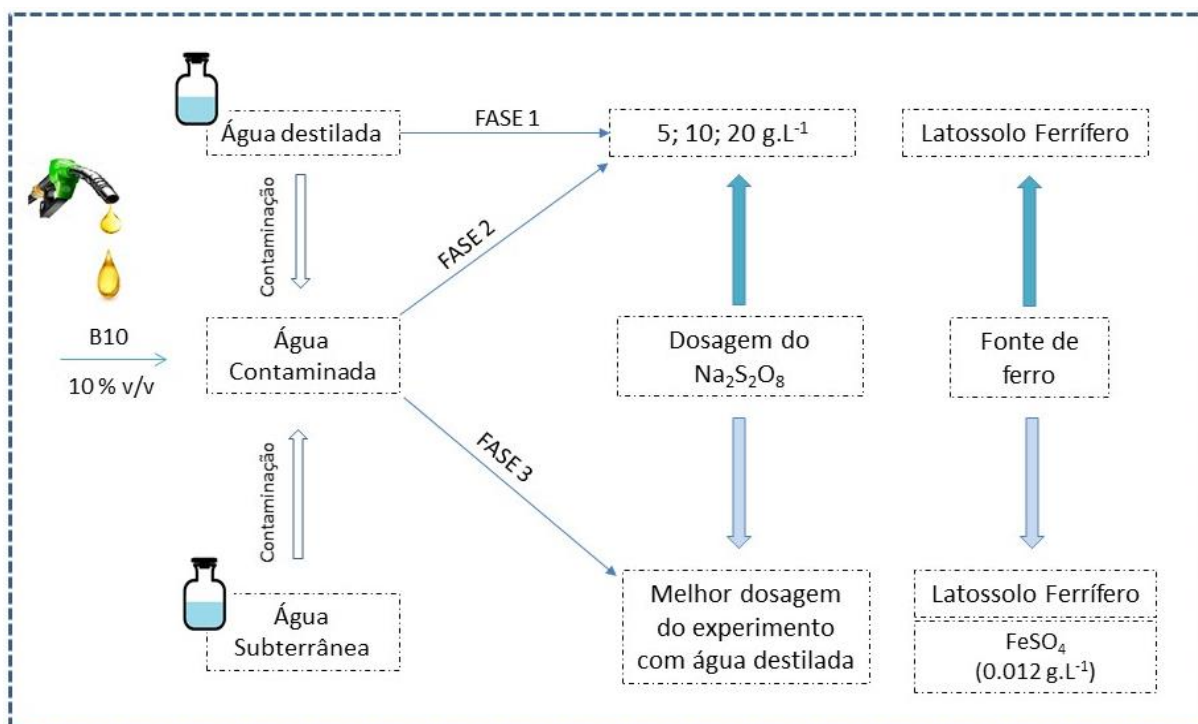
### 5.3.2 Preparo das amostras de água contaminada com B10

Após a investigação da solubilidade dos compostos orgânicos em água, utilizando diferentes teores de biodiesel, adotou-se a mistura de B10 na preparação da água contaminada a ser utilizada nos experimentos subsequentes. O processo de contaminação ocorreu pelo contato por contato de 24h entre o B10 e a água destilada (AD) e por 4h entre o B10 e a água subterrânea (AS). Foi utilizado um volume de 90% de (v/v) de água (AD ou AS) e 10% (v/v) da mistura (B10). Essa mistura bifásica foi submetida a uma agitação de 120 rpm em uma incubadora tipo *Shaker*, em temperatura ambiente em frascos fechados. Após esse período a amostra foi resfriada por 10 min, a 4° C, e a fase solúvel foi separada utilizando um funil de separação e reservada para os experimentos subsequentes.

### 5.3.3 Etapa 2: Utilização do persulfato de sódio no tratamento de água contaminada com B10 na presença de latossolo ferrífero

Os ensaios foram realizados a fim de simular o tratamento da fase solúvel de uma contaminação provocada pela mistura B10, em uma região com latossolo ferrífero. Os ensaios de bancada foram divididos em três fases, a primeira avaliando a influência da matéria orgânica na atividade do persulfato de sódio em água destilada (AD), a segunda avaliando a atividade do persulfato na degradação dos compostos solúveis em água destilada contaminada pela mistura do combustível (B10), e a terceira avaliando a atividade do persulfato na degradação dos compostos solúveis em uma água subterrânea contaminada com a mistura de combustível (AC). Os experimentos durante essa etapa foram conduzidos em duplicata. O solo utilizado foi seco em estufa (105°C) por 24 horas, tendo atingindo sua umidade higroscópica. Um esquema das fases experimentais e as variáveis envolvidas no experimento estão apresentadas na **Figura 5.2**.

**Figura 5.2** - Esquema experimental da ETAPA 2



### 5.3.3.1 Fase 1: Avaliação da influência da matéria orgânica do solo no consumo do persulfato de sódio

Um dos fatores que devem ser avaliados para aplicação da oxidação química nos solos é o consumo de oxidante pela oxidação da matéria orgânica (MO) de ocorrência natural do solo pois, a matéria orgânica pode ser degradada ao longo do processo de oxidação devido às características não seletivas dos oxidantes. Este consumo deve ser considerado para se determinar as dosagens para a remoção efetiva de contaminantes alvo. A quantidade de oxidante consumida pela matéria orgânica é comumente chamada de demanda oxidante do solo, a SOD (*Soil Oxidant Demand*) ou demanda total de oxidante do solo, TOD (*Total Oxidant Demand*). Segundo Teel e colaboradores (2016) a demanda de oxidante do solo pode ser avaliada pelo consumo do oxidante durante um período de cinco dias, dividido pela massa de solo utilizado, conforme apresentado na **Equação 5.1**:

$$TOD = \frac{PS_{dia0} (g) - PS_{dia5} (g)}{Massa\ solo\ (seco)(g)} \quad (5.1)$$

Embora para o cálculo de TOD seja considerado os 5 primeiros dias de reação, Teel e colaboradores (2016) não verificaram a redução significativa dos teores de matéria orgânica nos sistemas analisados em seu estudo, e recomendam que este monitoramento fosse realizado



para períodos mais longos. Diante disso, manteve-se o monitoramento por 22 dias para avaliar as possíveis variações em relação ao consumo de persulfato pela MO presente no solo.

Neste contexto, a fim de se avaliar o consumo de oxidante ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) pela MO do solo, foi realizado um ensaio utilizando água destilada (250 mL) em contato com o latossolo ferrífero (4 gramas) para diferentes dosagens de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (5, 10 e 20  $\text{g L}^{-1}$ ). Como controle, foram preparados frascos contendo o mesmo volume de água destilada e as dosagens de persulfato propostas, sem solo. Estes experimentos foram realizados em duplicatas. Os frascos foram submetidos à agitação de 120 rpm em uma incubadora tipo *Shaker*, em temperatura ambiente, durante um período de 22 dias. Nessa etapa, foram monitorados o consumo de persulfato de sódio e o pH. Durante essa fase também foram avaliadas a influência da concentração do persulfato e a presença dos óxidos do solo em relação ao consumo do persulfato, para isso foram realizados ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem (SRA; THOMSON; BARKER, 2014). Ressalta-se que o cálculo da demanda total de oxidante foi realizada descontando a possível contribuição da matéria orgânica proveniente da água destilada.

#### 5.3.3.2 Fase 2: Avaliação da atividade do persulfato de sódio e da influência do latossolo ferrífero no tratamento de água destilada contaminada por B10

Durante esta fase foram realizados diferentes experimentos para se compreender a influência do solo na ação do oxidante persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) e na ação deste oxidante na degradação das substâncias solúveis da mistura B10 na presença do latossolo. Para minimizar as interferências advindas de um cenário real, nessa fase experimental foram realizados experimentos em água destilada contaminada com mistura de diesel S-10 contendo 10% de biodiesel (10%), a qual se denominou B10.

A fim de se avaliar a oxidação dos compostos da fase solúvel do B10 pelo persulfato de sódio foram realizados experimentos em frascos vedados de borosilicato contendo um volume de 250 mL de água destilada contaminada pelo combustível denominada B10, e uma massa referente a 4 g do latossolo ferrífero. As dosagens de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  utilizadas foram 5, 10 e 20  $\text{g L}^{-1}$ . Nesta etapa, o solo também foi avaliado quanto à ativação do oxidante, sendo considerado um catalisador natural da reação, devido à sua composição rica em ferro. Os frascos foram mantidos em uma incubadora tipo *Shaker* a (120 rpm) e a temperatura controlada de 25°C.

Durante o experimento (45 dias), foram monitorados o COD, pH e persulfato residual. Os frascos controles continham apenas a água contaminada e as dosagens do oxidante.

#### 5.3.3.3 Fase 3: Avaliação do persulfato de sódio no tratamento de água subterrânea contaminada por B10 na presença do latossolo ferrífero e adição de Fe (II)

Durante esta fase foram realizados diferentes experimentos para se avaliar a ação do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  na degradação das substâncias solúveis da mistura B10 em água subterrânea na presença do latossolo e do Fe (II).

Os experimentos de bancadas de oxidação em água subterrânea contaminada por B10 (AC) foram realizados utilizando o persulfato de sódio (PS) na concentração de  $5 \text{ g L}^{-1}$ . Os testes foram realizados em frascos de borosilicato, preenchidos por 250 mL da água contaminada e 4 gramas do latossolo ferrífero, sob agitação constante (120 rpm) em um período de aproximadamente 57 dias. A fim de se avaliar o comportamento do sistema na presença de um catalizador solúvel, foi adicionado aos sistemas uma dosagem relativa a  $0,012 \text{ g/L}$  de  $\text{FeSO}_4$ . Ao longo do tempo foram monitorados o persulfato residual, o pH, o potencial de redução (ORP) e o COT para os tempos iniciais e finais de reação. Os frascos foram mantidos sob as mesmas condições de agitação e temperatura que as fases anteriores.

#### 5.3.4 **Interação do Persulfato de sódio com o latossolo ferrífero**

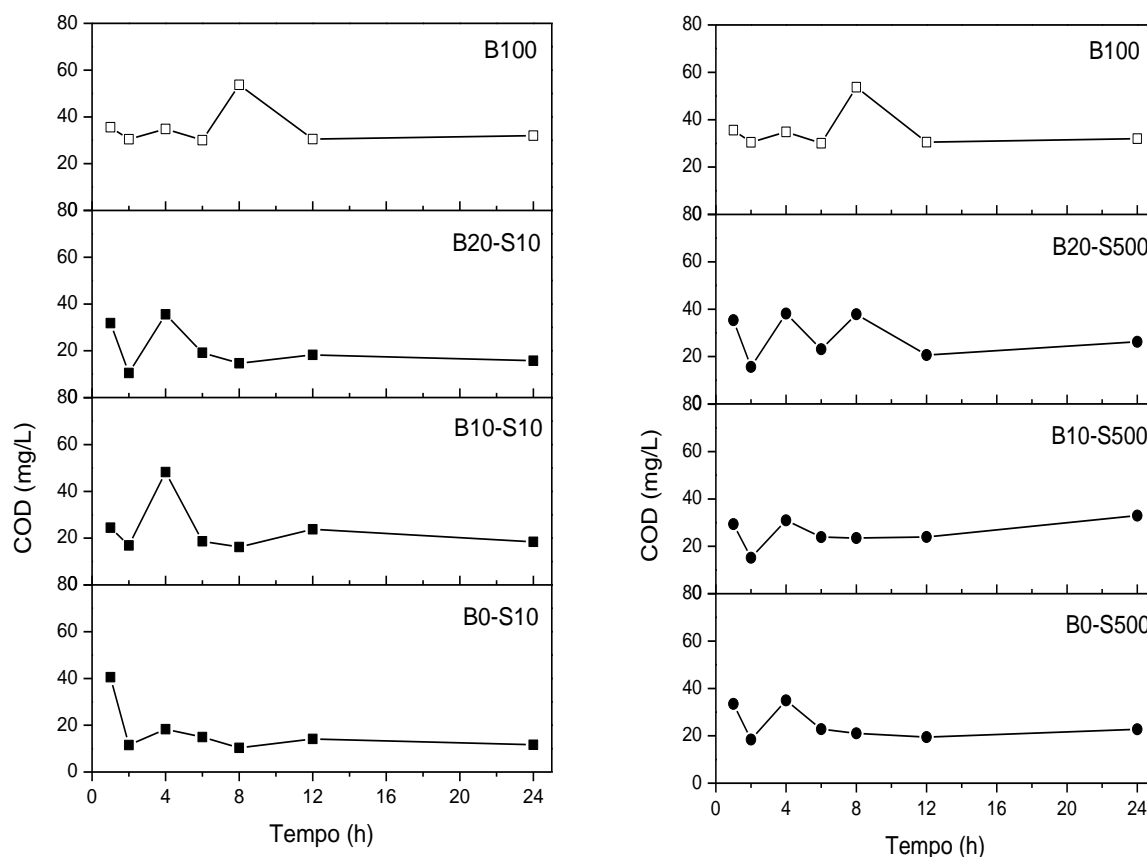
No intuito de se avaliar as possíveis alterações nas características mineralógicas do solo após o tratamento da água subterrânea contaminada utilizando o persulfato de sódio foram realizadas análises de FRX, DRX e BET das amostras de latossolo presentes nos ensaios.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Etapa 1: Investigação da dissolução dos compostos orgânicos dos combustíveis em água

A contaminação provocada pela dissolução das substâncias orgânicas presentes nas misturas B0, B10, B20 e B100 do biodiesel com os diferentes tipos de diesel S10 e S500 em água, foi avaliada por meio dos valores de carbono orgânico dissolvido (COD) obtidos das fases solúveis dessas misturas nos ensaios de dissolução. Os valores de COD foram determinados nos intervalos para os tempos de 1 a 24 horas de contato entre os combustíveis e a água, e estão apresentados na **Figura 6.1**.

**Figura 6.1** - Valores de COD das fases solúveis das misturas dos combustíveis S10 e S500.



Conforme pode ser observado pelos gráficos apresentados na **Figura 6.1** os valores obtidos de COD das fases solúveis das misturas diesel/biodiesel foram menores que  $60 \text{ mg L}^{-1}$ . Este

valor é baixo, quando comparado ao COD de uma contaminação na fase solúvel provocada por combustíveis que contenham álcool em sua composição, como é o caso da gasolina. Andrade (2016) verificou que há o aumento do valor de COD com o acréscimo de etanol em gasolina, obtendo o valor de  $1700 \text{ mg L}^{-1}$  de COD para uma mistura de gasolina contendo 10% (v/v) de etanol. O etanol, assim como o biodiesel, também é considerado um biocombustível, porém, devido à suas propriedades miscível em água o que favorece a dispersão das plumas de contaminação (CORSEUIL *et al.*, 2011).

Os valores de COD obtidos neste experimento ( $< 60 \text{ mg L}^{-1}$ ) confirmam a baixa miscibilidade e menor afinidade dos componentes desse tipo de combustível em água. Mitre (2012) e Schlosser (2017) avaliaram, para diferentes proporções de biodiesel, a dissolução dos componentes das misturas do diesel S500 em água, nas proporções de 8% e 10%, respectivamente. Os valores de COD das fases solúveis do período de 24 horas das misturas estudadas (B0, B10, B20 e B100) do diesel S500, estão dentro das faixas de valores encontrados nos trabalhos desses autores.

No ponto de vista econômico, a imiscibilidade de combustíveis como o diesel e biodiesel com a água torna-se uma vantagem, uma vez que após um episódio de contaminação este tipo de mistura tende a se acumular em bolsões (*pools*), o que favorece a aplicação de técnicas comuns como a de tratamento e bombeamento (*treat and pump*) que promovem a recuperação do combustível. Já do ponto de vista ambiental, a remoção da fase livre de contaminação não garante a remoção ou a não existência de uma fase residual ou uma fase dissolvida fazendo necessário que haja o monitoramento do fluxo de água para delimitar a extensão do problema. Entretanto, uma vantagem desse tipo de mistura, é que a incorporação do biodiesel no diesel pode promover o aumento da taxa de biodegradação deste tipo de combustível (PASQUALINO; MONTANÉ; SALVADÓ, 2006; COLLA *et al.*, 2014; RAMOS *et al.*, 2016).

A baixa solubilidade desse tipo de combustível em água pode ser atribuída a apolaridade das substâncias químicas que compõe o diesel e o biodiesel, e ao elevado coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ) dos compostos presentes nessas misturas, como por exemplo, dos ésteres metílicos de ácidos graxos e dos hidrocarbonetos alifáticos que possuem elevada massa molecular e baixa polaridade resultando em uma baixa capacidade de dissolução em água. Já os BTEX possuem um baixo valor de  $K_{ow}$ , o que implica na mobilidade dessas substâncias, mesmo que em baixas concentrações, para a o meio aquoso, dessa forma, possibilitando que

estes compostos atinjam fontes de abastecimento em um cenário de contaminação real. Os HPAs são menos solúveis em água e mais lipofílicos que os monoaromáticos (BTEX), devido ao seu elevado peso molecular e suas constantes.

Em uma situação real, devido à pressão e temperaturas atuantes sob as camadas superiores do solo, a evaporação tem maior participação que o processo de dissolução das substâncias presentes nos combustíveis em água. Dessa forma, a dissolução e evaporação tornam-se processos competitivos ao longo do tempo nas camadas superiores. Neste sentido, a pressão de vapor e a constante da lei de Henry ( $K_H$ ) são importantes para se estimar a liberação para a fase de vapor das substâncias voláteis. Os ésteres metílicos de ácidos graxos tendem a não volatilizar devido aos baixos valores de pressão de vapor e de  $K_H$ . Já os BTEX apresentam maior suscetibilidade à volatilização, uma vez que possuem menores massas moleculares e os maiores valores para as pressões de vapor e de  $K_H$ . Portanto, a variação dos valores de COD ao longo do tempo, pode ser justificada pela competição entre os processos de evaporação e dissolução das substâncias dessas misturas.

Em relação ao ensaio de dissolução dos componentes químicos presentes nas misturas do diesel/biodiesel é que o aumento da proporção do biodiesel nas misturas não resultou no aumento direto do COD, entretanto, nota-se um aumento do COD em relação ao diesel B0 (**Fig. 6.1**). YASSINE e colaboradores (2012) verificaram um aumento linear do COT na fase solúvel das misturas B0, B20, B40, B60, B80, e B100, na proporção de 1:10 (óleo: água), sob agitação máxima de 330 rpm, em um período de 24h, devido a formação de produtos de autoxidação gerados pela decomposição natural do biodiesel, no entanto, para o experimento realizado observa-se valores de COD das fases solúveis das misturas compostas 10% de biodiesel superiores aos das misturas contendo 20% de biodiesel para ambos os tipos de diesel analisados

O aumento do COD com o acréscimo de biodiesel também pode estar relacionado ao fenômeno da co-solvência que ocorre devido há a adição de compostos oxigenados em combustíveis imiscíveis resultando no aumento da solubilidade dos de compostos hidrofóbicos dos combustíveis em água. Assim como ocorre quando se aumenta a porcentagem de etanol na gasolina, que além de promover o aumento da extensão da pluma de contaminação, também pode favorecer a dissolução da fração de BTEX em água (CORSEUIL; FERNANDES, 1999).

Demello e colaboradores (2007) verificaram em experimentos laboratoriais utilizando água do mar que os ésteres do biodiesel podem reduzir a tensão superficial óleo-água favorecendo ainda mais a solubilidade dos compostos do diesel em água, o que poderia posteriormente facilitar o transporte e intensificar os impactos relacionados a contaminação deste combustível. Yassine e colaboradores (2012) também concluíram ao fim do seu estudo que o particionamento dos FAMES em água pode aumentar a estabilidade coloidal de misturas de diesel/biodiesel em água, possivelmente diminuindo a tensão superficial provocando o aumento da dissolução dos compostos hidrofóbicos. Verifica-se pela **Figura 6.1** que houve um aumento do COD nas misturas B10 e B20, para os dois tipos de diesel estudados, no tempo de 4h. Já para o biodiesel puro (B100) este aumento ocorreu após um período de contato de 8h entre o óleo e a água, portanto, este aumento do COD pode ser indício da interação molecular entre as estruturas moleculares dos ésteres do biodiesel e a água uma vez que estes compostos se comportam de maneira similar a compostos surfactantes, rompendo a tensão superficial da água e favorecendo a dissolução de alguns compostos.

Nota-se que após as 24 horas de contato, as misturas com o diesel do tipo S500 obtiveram valores ligeiramente superiores de COD do que as fases solúveis das misturas com o diesel S10. Isso pode ser atribuído ao processo de hidrodessulfurização (HDS) a qual o diesel é submetido para remoção dos compostos sulfurados. Este processo pode promover a eliminação de compostos polares como os sulfurados, nitrogenados e oxigenados aumentando o caráter hidrofóbico do combustível S10 (PETROBRAS, 2014).

Mesmo que o valor de COD das fases solúveis das diferentes misturas de diesel e biodiesel sejam inferiores às obtidas para contaminações provocadas por combustíveis que contenham etanol (ANDRADE, 2016) isso não garante que substâncias orgânicas como os BTEX e os HPAs não estejam presentes na fase aquosa, uma vez que em concentrações na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  essas substâncias já conferem riscos à saúde humana (CACHADA *et al.*, 2012; BOLDEN; KWIATKOWSKI; COLBORN, 2015).

Atualmente, a mistura B10 comercializada nas bombas dos postos de combustíveis é a B10 com o diesel S10 em regiões metropolitanas. Para efeito de aplicação optou-se por dar seguimento as etapas subsequentes deste estudo utilizando apenas a mistura B10-S10.

### **6.1.1 Análise por MEE de fluorescência dos compostos dissolvidos na água destilada contaminada pela mistura B10**

Como os hidrocarbonetos aromáticos são fluorescentes foi utilizado a técnica de espectroscopia de fluorescência nas fases solúveis de água destilada (1 h a 24 h) contaminadas com a mistura B10-S10 a fim de se avaliar a dispersão das substâncias orgânicas dissolvidas. A **Figura 6.2** apresenta as matrizes de excitação- emissão (MEE) obtidas para as amostras submetidas ao ensaio de dissolução.

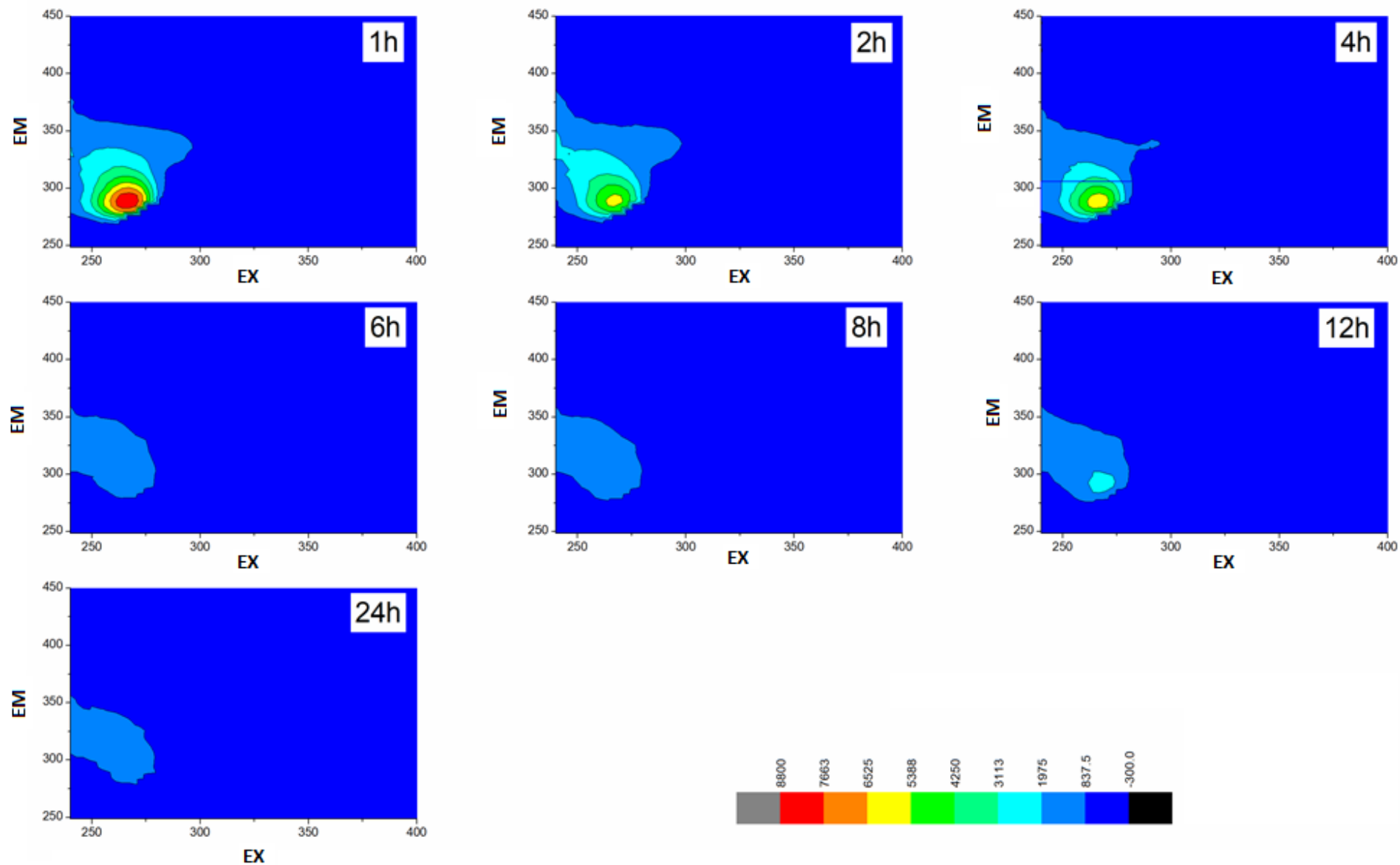
Como pode ser observado nas matrizes apresentadas na **Fig. 6.2** houve transferência das substâncias do combustível para a fase aquosa. Os perfis das matrizes apresentadas são comparáveis às matrizes analisadas por Carstea e colaboradores (2010) que monitoraram, por espectroscopia de fluorescência as contribuições de matéria orgânica provocada por uma contaminação de diesel em um ponto do rio Bourn Brook, localizado no Reino Unido.

As MEEs também mostram a mudança da intensidade dos sinais em relação ao tempo podendo ser associado à variação do COD (**Fig 6.1**) do combustível B10-S10. Deepa e colaboradores (2006) avaliaram utilizando MEEs de fluorescência a degradação natural ao longo de 31 dias de um óleo de transformador elétrico. A partir disso, foi verificado a redução na intensidade de fluorescência e variações nos comprimentos de onda dos contornos máximos das matrizes.

Pela **Fig 6.2**, na matriz referente ao tempo de 6h, nota-se um perfil similar as matrizes dos tempos posteriores, sugerindo que neste tempo ocorra o início do equilíbrio do sistema, o que pode ser também ser associado aos resultados de COD apresentados na **Figura 6.1** referente ao combustível B10-S10, no qual neste mesmo tempo inicia-se a estabilização dos valores

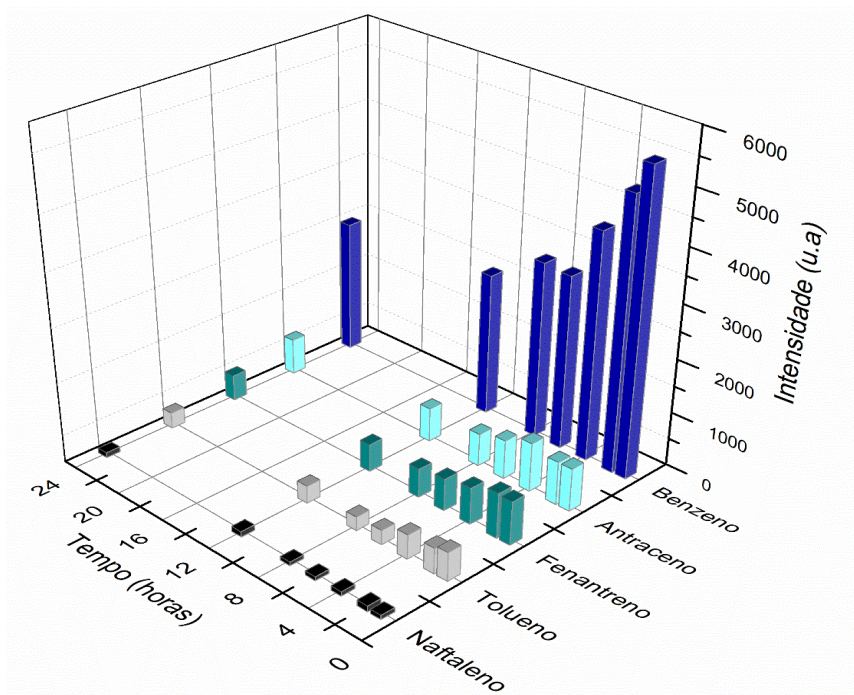
Em posse dos comprimentos de ondas de emissão e excitação característicos dos compostos aromáticos indicados pela literatura apresentados na (**Tabela 3.4**), foi possível inferir a presença de alguns compostos na fase solúvel resultante da mistura B10. A **Figura 6.3** apresenta a intensidade de fluorescência dos possíveis compostos identificados nas amostras após o ensaio de dissolução dos compostos da mistura B10 em água ao longo do tempo.

Figura 6.2 - Matriz de excitação-emissão das fases solúveis obtidas pela mistura B10-S10





**Figura 6.3** - Compostos aromáticos identificados por MEEs na fase solúvel da mistura B10 do diesel S10.

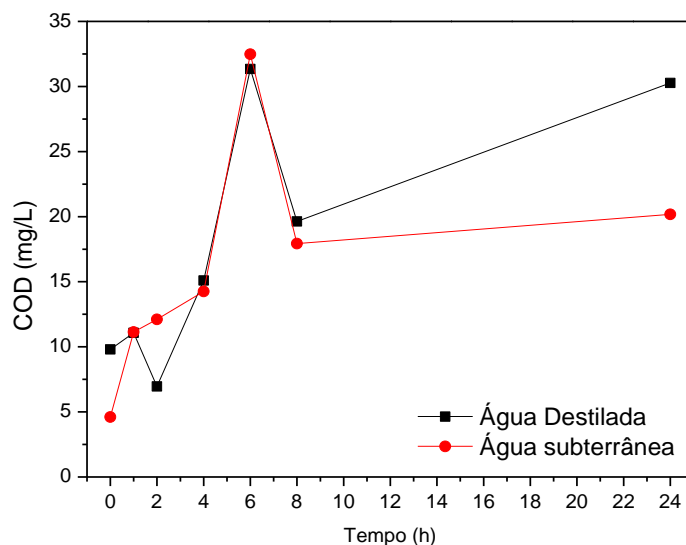


De acordo com a **Figura 6.3** verifica-se a variação da intensidade dos compostos em solução ao longo do tempo, o que também pode estar relacionado à variação de carbono dissolvido ao longo do tempo. Esse comportamento pode se estender aos outros compostos orgânicos dissolvidos devido às suas propriedades físico-químicas. Além disso, há uma maior intensidade do benzeno em relação aos outros compostos orgânicos, o que pode ser justificado pelo seu baixo peso molecular, o que favorece a sua solubilidade. Entretanto a intensidade de sinal do fenantreno e do antraceno, que possuem maior peso molecular em relação ao naftaleno, outro HPA, pode ser atribuída ao fato de serem isômeros de cadeia e isso pode ocasionar o acúmulo dos sinais das intensidades, uma vez que podem ter absorvido e emitido sinais no mesmo comprimento de onda de excitação e emissão.

### 6.1.2 Comparação entre a dissolução dos compostos da mistura B10 na fase aquosa da água subterrânea e da água destilada.

A fim de se avaliar a influência que compostos naturalmente existentes em uma água subterrânea real poderiam ocasionar na dissolução dos compostos orgânicos da mistura B10-S10, realizou-se um ensaio de contato similar a Etapa 1 para avaliar e comparar o COD obtido com o de uma fase solúvel deste mesmo combustível em água destilada. A **Figura 6.4** apresenta os valores obtidos, onde o tempo zero indica o valor de COD antes da contaminação.

**Figura 6.4** - Ensaio de dissolução da mistura B10 em água destilada e em água subterrânea.



Como pode ser observado através da **Figura 6.4** houve um acréscimo de carbono orgânico nas fases aquosas, tanto em água destilada, quanto na água subterrânea. Nota-se que para a água subterrânea as variações do COT ao longo do período analisado foram menores que em água destilada. Isso pode ser atribuído aos sais dissolvidos presentes na água subterrânea que favorecem a permanência dos compostos em solução devido às interações moleculares. Além disso, verificou-se o aumento no valor de COT no tempo de 6h (360 min) da fase aquosa das duas misturas, o que pode indicar a interação molecular dos ésteres do biodiesel com a água, e sua atuação como composto surfactante (DEMELLO *et al.*, 2007; YASSINE *et al.*, 2012).

#### 6.1.2.1 Determinação dos compostos BTEX presentes nas amostras

Após o ensaio de dissolução dos compostos (valores de COD apresentados na **Figura 6.4**), as fases solúveis dessas amostras de água destilada e de água subterrânea contaminadas pela mistura B10 e S10 foram submetidas à análise de cromatografia gasosa (CG-MS) para identificação dos compostos BTEX presentes na fase solúvel, na finalidade de observar as diferenças entre essas matrizes aquosas. A área dos picos obtidos nos cromatogramas estão apresentados nas **Figuras 6.5** e **6.6**, respectivamente. Junto com as amostras foi realizada a leitura de um padrão BTEX na concentração de 1 ppm ou 1 mg L<sup>-1</sup> para auxiliar na quantificação dos dados obtidos.

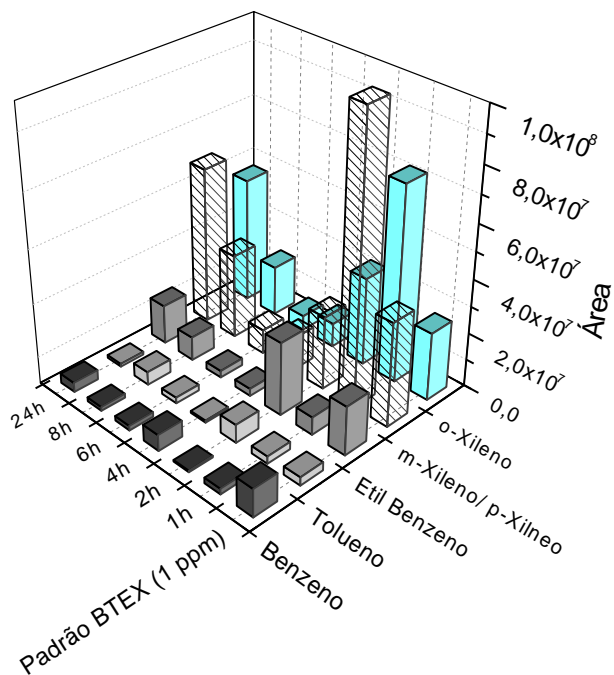
No Brasil, o Ministério da Saúde, por meio da Portaria 518/04, determina que os valores máximos permitidos (VMP) para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em água para

consumo humano são de 5, 170, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes mesmos valores são reportados na Portaria 2914/11 que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. De acordo com as concentrações de BTEX obtidas (**Figuras 6.5-B e 6.6-B**), apenas o etilbenzeno apresentou valores abaixo do permitido para a legislação para os tempos de 4 e 6 horas em água destilada, e 1 h em água subterrânea. Em água subterrânea foram observadas concentrações máximas de benzeno 185 vezes maiores do que permitido em legislação. Além disso, a concentração dos compostos em água subterrânea foi maior ou igual à encontrada na água destilada contaminada para a maioria dos compostos, isso pode ser explicado devido a força iônica da matriz real em relação a água destilada (HELENO *et al.*, 2010).

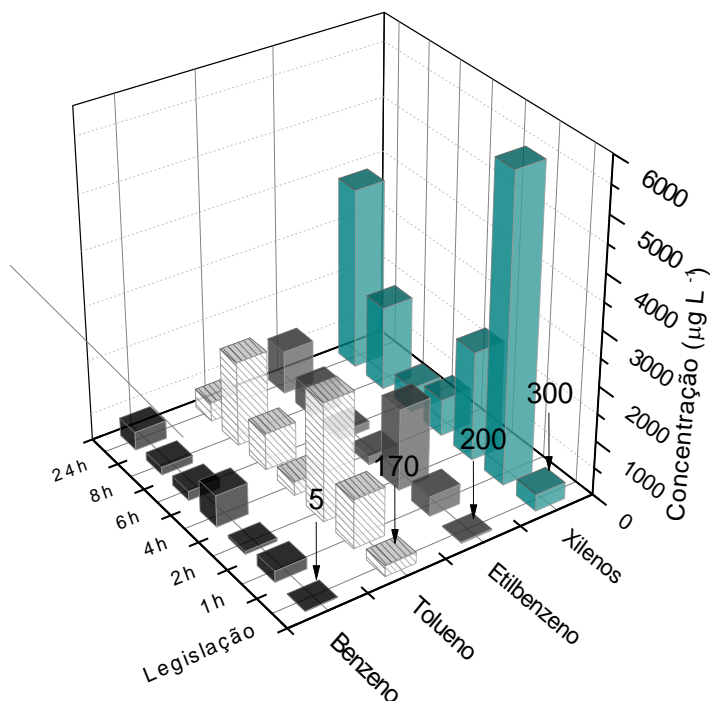
Os resultados referentes à amostra de água subterrânea contaminada (4h) não estão apresentados na **Figura 6.6** pois até o momento do desenvolvimento deste texto as áreas dos picos não haviam sido extraídas, no entanto, o cromatograma referente a esta amostra está apresentado na **Figura 6.7** e, como pode ser observado, possui picos próximos ao do padrão de 1 ppm.

**Figura 6.5** - Identificação dos BTEX das amostras de água destilada contaminada por B10.  
 A) Área dos picos BTEX B) Concentração dos BTEX ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

A)

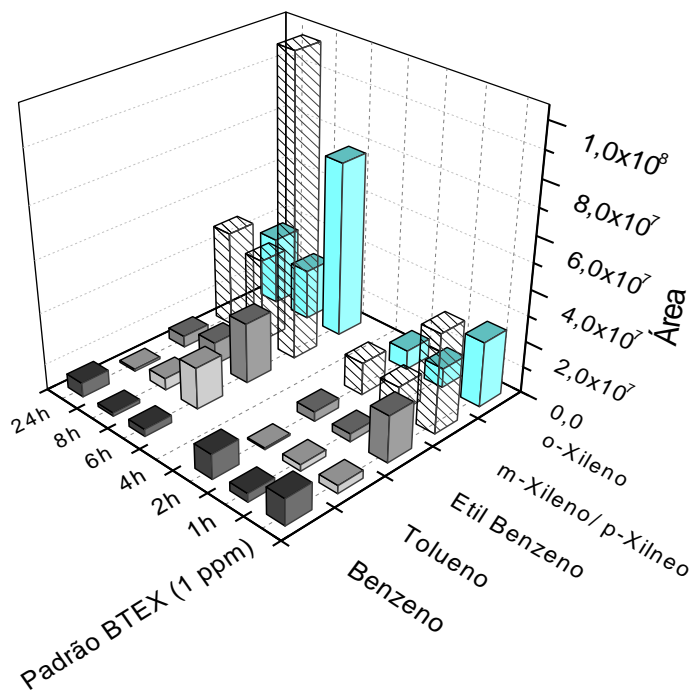


B)

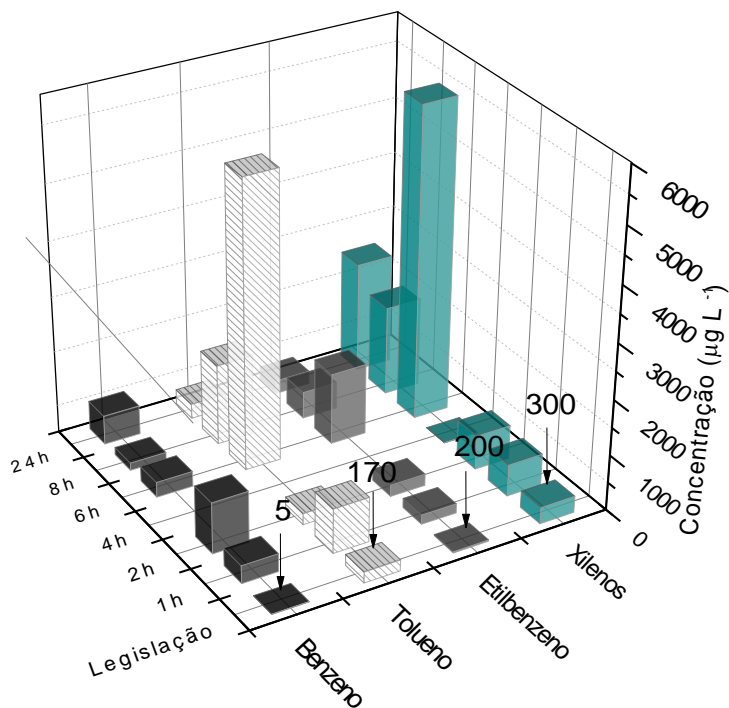


**Figura 6.6** - Identificação dos BTEX das amostras de água subterrânea contaminada por B10. A) Área dos picos BTEX B) Concentração dos BTEX ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

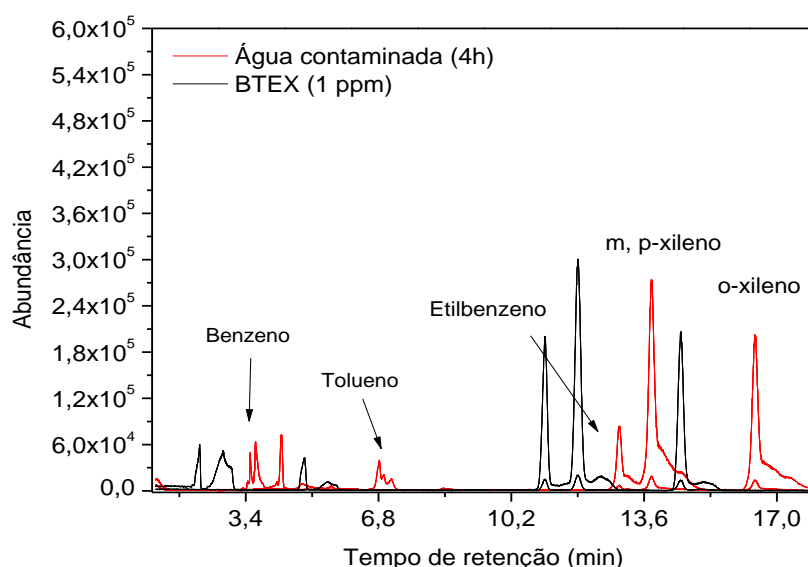
A)



B)



**Figura 6.7** - Cromatograma referente a amostra água subterrânea contaminada (4h)



Observa-se por meio das Figuras 6.5-A e 6.6-B que há variação da abundância dos BTEX em solução ao longo do tempo. O mesmo comportamento, em relação á variação da concentração de COD também pode ser observado na **Fig. 6.4**) nas matrizes de emissão-excitação apresentadas na **Fig. 6.2** referente ao primeiro ensaio realizado de contaminação da água destilada. Esta variação da concentração pode ser atribuída ao efeito competitivo entre a dissolução e a volatilização dos compostos da fase dissolvida de acordo com a afinidade que eles apresentam com a matriz aquosa (água destilada e água subterrânea), além, das características físico-químicas de cada um deles.

Njobuenwu e colaboradores (2005) estudaram um modelo matemático para prever e monitorar a dissolução de contaminantes em água e no solo. O método foi carregado com informações das características da área contaminada (volume de combustível despejado), além de algumas características físicas e químicas dos compostos aromáticos de interesse. Através do modelo, os autores concluíram que a taxa de dissolução do benzeno foi de 2,6 e 20,6 vezes maior que a do tolueno e do etilbenzeno, respectivamente. Com isso, em um cenário de contaminação de gasolina, o benzeno seria encontrado em concentrações mais abundantes que os outros compostos do tipo BTEX. Já os xilenos apresentaram taxas de dissolução variáveis ao longo do tempo, sendo que o o-xileno, por possuir maior densidade, resultou em menor dissolução.

Dentre os compostos analisados no presente trabalho, os xilenos totais foram identificados em todas as amostras, apresentando, em alguns casos, concentrações maiores que o benzeno corroborando com outros trabalhos que também identificaram estas substâncias em concentrações maiores isso por que os xilenos possuem isômeros, e em muitos métodos cromatográficos são identificados muito próximos ou co-eluídos (HELENO *et al.*, 2010; GEBARA *et al.*, 2013; RAMALHO *et al.*, 2014). Além disso, os xilenos (totais), dentre os BTEX, possuem maior fração molar e maior concentração no diesel (valores apresentados na **Tabela 6.1**) e essas variáveis influenciam na maior solubilidade desses compostos.

**Tabela 6.1** - Fração molar e concentrações de BTEX e HPA encontrados no diesel comercial brasileiro.

<b>Compostos</b>	<b>Concentração no diesel (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Fração molar no diesel</b>
Benzeno	2000	5,50E-03
Tolueno	18000	3,93E-02
Etilbenzeno	24000	4,54E-02
m, p-Xileno	22000	4,14E-02
o-Xileno	15000	2,80E-02
Naftaleno (totais)	13102,5	1,70E-02
Fenantreno	265,5	2,98E-04
Antraceno	6,9	7,74E-06

Adaptado de Kaipper (2003)

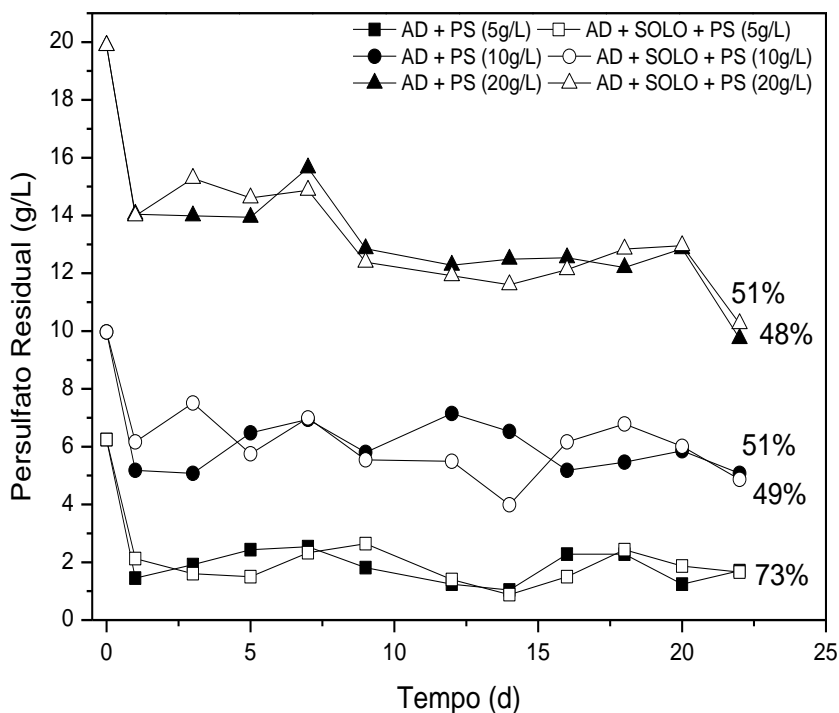
## **6.2 Etapa 2: Utilização de persulfato de sódio no tratamento de água contaminada com B10 na presença de latossolo ferrífero**

### **6.2.1 Fase 1: Avaliação da influência da matéria orgânica presente no solo no consumo do persulfato em água destilada**

A **Figura 6.8** apresenta o consumo do oxidante pela matéria orgânica (MO) do solo e a decomposição natural do oxidante em água (controle), em um período de 22 dias para as dosagens de oxidante referentes 5, 10 e 20 g L<sup>-1</sup>. Como pode observado, o consumo do persulfato de sódio pode ocorrer tanto pela oxidação da matéria orgânica natural do solo, quanto pela decomposição natural do oxidante na solução aquosa. Isso porque a demanda de oxidante do solo (TOD) é influenciada por fatores como pH, tempo de reação, concentração de oxidante, temperatura, além das propriedades do solo (LIANG; CHIEN; LIN, 2012), presença de MO e de minerais do solo podem contribuir para o consumo do persulfato de sódio (HASELOW *et al.*, 2003). Ou seja, a presença de óxidos de alguns metais de transição

como ferro e/ou manganês também podem afetar o consumo do oxidante, influenciando na determinação da TOD (Eq. 5.1) (XU; THOMSON, 2008).

**Figura 6.8** – Consumo do persulfato pela matéria orgânica natural do solo e a decomposição do oxidante em água destilada



Ao final do 5º dia de experimento houve um consumo de persulfato de 1,2; 1,1 e 1,3 g, nos sistemas contendo a matéria orgânica disponibilizada pelo solo, e nos controles o consumo do oxidante foi 0,95, 0,9 e 1,1 g para as respectivas concentrações de 5, 10 e 20 g L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Sendo assim, a demanda de oxidante calculada para os sistemas foi de 0,3, 0,6 e 1,2 gramas de oxidante por grama de solo seco.

Xu (2006) em seu estudo sobre a interação do peróxido de hidrogênio e do permanganato de potássio aplicando diferentes concentrações desses reagentes (5 a 20 g L<sup>-1</sup>) em diferentes solos, e concluiu que a taxa de consumo/decomposição do oxidante é proporcional à concentração disponibilizada no meio reacional ou ao aumento do teor de matéria orgânica da amostra de solo. Portanto, há o aumento da demanda de oxidante quando se aumento a concentração oferecida ao sistema.



Os valores obtidos para a TOD foram superiores aos valores observados por Teel e colaboradores (2016), que obtiveram um valor de 4 g/kg para o solo com maior teor de MO (1,4%) e 4780 mg Kg<sup>-1</sup> de ferro, utilizando a concentração inicial de 10 g L<sup>-1</sup> (0,042 mM) de persulfato de sódio, no entanto estes valores podem ser justificados pelo teor de matéria orgânica do solo avaliado (8%) , além da concentração da concentração de ferro, sendo neste solo 42 vezes superior à concentração do solo estudado pelos autores.

Embora a existência da matéria orgânica seja considerada uma forma de sequestrante do oxidante, deve se levar em consideração que o consumo do oxidante pela MO do solo pode promover a formação de radicais orgânicos auxiliando na ativação do persulfato e no ataque ao contaminante (FANG *et al.*, 2013; TEEL; ELLOY; WATTS, 2016). Em um estudo aplicando o persulfato em condições naturais em um solo natural da cidade de Palouse nos Estados Unidos, foi observado, em pH natural, que ocorreu a decomposição de 12% do oxidante, e em pH alcalino, 85%. Isso indica a ativação do oxidante pelo mecanismo de Elbs, devido a geração de espécies redutoras através das reações de persulfato com os compostos fenólicos provenientes da MO do solo (AHMAD; TEEL; WATTS, 2010).

Andrade e colaboradores (2017) analisaram um solo coletado na mesma região do material de estudo deste trabalho e a sua interação com diferentes oxidantes. Por meio da análise de espectroscopia de Mössbauer verificaram a abundância de hematita na amostra de solo bruto e para a amostra de solo após o tratamento com o Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, notaram a redução da hematita e a formação da magnetita pela redução do Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, indicando assim a capacidade de interação do PS com os óxidos naturais do latossolo ferrífero. Outro fator que pode ter impulsionado o consumo de persulfato nos frascos que continham solo, além da matéria orgânica natural do solo é a presença de metais de transição . Uma indicação disso é o decaimento do pH da solução em relação ao inicial, o mesmo já foi observado por outros autores (SRA; THOMSON; BARKER, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2016; TEEL; ELLOY; WATTS, 2016).

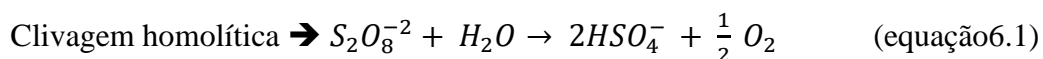
Pela **Fig. 6.8** nota-se que o comportamento em relação ao consumo do oxidante nos sistemas controles (ausência de solo), foi análogo ao comportamento nos frascos que possuíam solo. Este comportamento foi inesperado, uma vez que para os sistemas que continham solo (matéria orgânica disponível e metais naturais do solo) esperava-se que houvesse um maior consumo ou um decaimento acelerado da concentração de PS em relação ao seu experimento controle.

SRA e colaboradores (2007) avaliaram o decaimento natural do persulfato em uma solução de água ultrapura nas concentrações de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  e  $20 \text{ g.L}^{-1}$ . Foi observado que o persulfato de sódio decaiu após o 80º dia de experimento no frasco da menor concentração, enquanto para a concentração de  $20 \text{ g L}^{-1}$ , o decaimento ocorreu em torno do 300º dia. Visto isso, foi realizada uma análise do COT da água destilada utilizada para verificar possíveis contribuições de carbono orgânico. Foi obtido o valor de  $\approx 9,5 \text{ mg L}^{-1}$  referente ao teor de carbono orgânico total na amostra, o que pode ter contribuído no consumo do PS nos frascos controle, justificando assim o comportamento similar do decaimento para todos os sistemas.

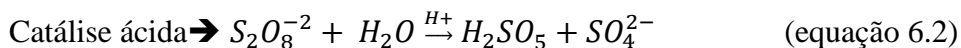
Sra e colaboradores (2010) observaram que a velocidade da reação ( $K_{\text{obs}}$ ) tende a diminuir com o aumento da concentração do reagente. A redução do  $K_{\text{obs}}$  ocorre devido ao aumento da força iônica da solução e este aumento tem efeito adverso sobre o coeficiente da taxa de reação catalisada por minerais ( $K_{\text{cat}}$ ) e na degradação dos contaminantes orgânicos alvos. Por isso, observa-se na **Figura 6.8** que ao final do 22º dia de monitoramento o maior percentual de consumo do oxidante foi para a menor concentração aplicada (73%). Logo, o aumento da concentração do persulfato de sódio provocou a redução da velocidade da reação aumentando assim o tempo de meia-vida do oxidante no meio indicando a maior estabilidade do persulfato no meio quando utilizado em maiores concentrações (SRA *et al.*, 2007). Neste caso, deve-se considerar que a persistência do oxidante no meio tende a favorecer a remoção dos contaminantes e a eficiência da ISCO, uma vez que se aumenta o tempo reacional, no entanto, altas dosagens de persulfato além de inviabilizarem financeiramente o tratamento, também podem comprometer a eficiência do processo já que seu excesso pode provocar o sequestro de espécies radiculares reduzindo a eficiência de degradação dos compostos alvo, por isso, os estudos de bancada se tornam importantes na busca por parâmetros a serem aplicados em escalas reais.

#### 6.2.1.1 Influência do pH na decomposição do persulfato de sódio

A **Figura 6.9** apresenta os valores de pH monitorados ao longo dos ensaios em água destilada. Nota-se que ao longo do tempo os valores do pH, para todas as concentrações avaliadas, convergiram para as faixas ácidas, sendo que para a concentração de  $20 \text{ g L}^{-1}$  este decaimento foi mais acelerado, uma vez que a degradação de uma maior concentração de persulfato gera uma maior concentração de  $\text{H}^+$ , devido a decomposição natural do persulfato (equação 6.1), seguida pela formação do ácido peroxo-mono-sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) através da catálise ácida (equação 6.2) que ocorre em  $\text{pH} \approx 3$ .



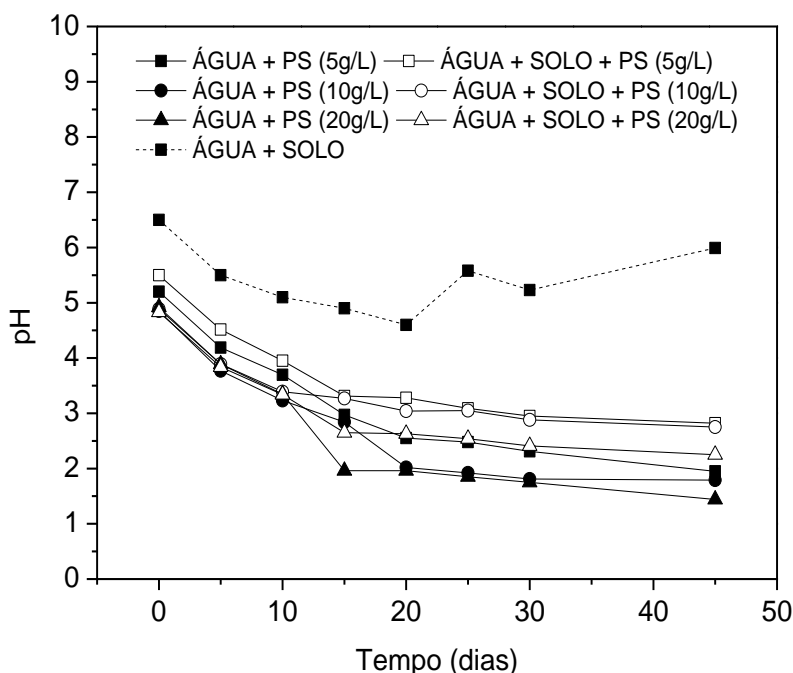
$$K_1 = 3,7 \times 10^{-4} \text{ d}^{-1} (20 \text{ }^\circ\text{C})$$



$$k_2 = 1,1 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ d}^{-1} (20 \text{ }^\circ\text{C})$$

Para os sistemas que continham solo, foram observados valores de pH ligeiramente superiores aos seus controles (sem solo), o que pode ser atribuído às propriedades tamponantes do solo como a capacidade de troca catiônica (CTC) e a soma de bases (valores apresentados na **Tabela 5.1**) que representam a quantidade total de cátions retidos à superfície dos minerais do solo em condições de permuta com o meio ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $H^+$ ,  $Al^{3+}$ ) conferindo assim, uma resistência ao rebaixamento do pH do meio.

**Figura 6.9** - Monitoramento do pH durante a etapa de investigação da influência da concentração do PS e do solo na taxa de reação.

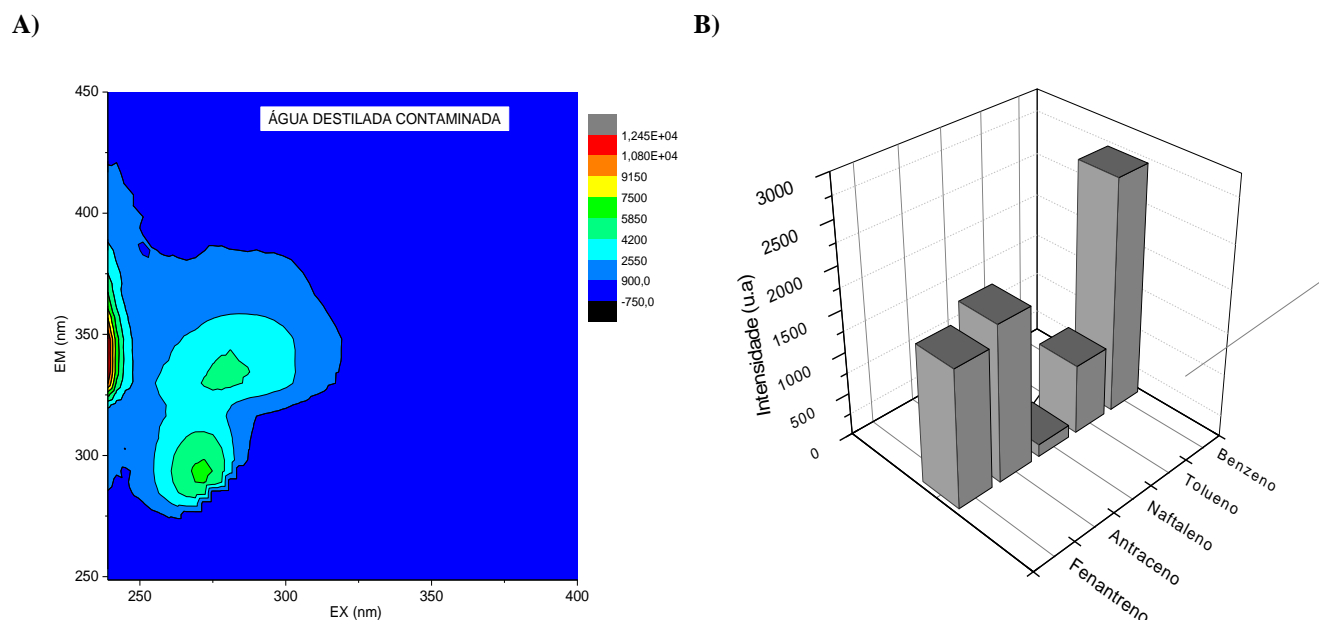


## 6.2.2 Fase 2: Avaliação da atividade do persulfato de sódio e da influência do latossolo ferrífero no tratamento de água destilada contaminada por B10

### 6.2.2.1 Caracterização da água destilada contaminada por MEEs

A contaminação da água destilada foi realizada conforme esquematizado na **Figura 5.2**. O contato entre a água e o combustível ocorreu durante um período de 24 horas (120 rpm). As **Figuras 6.10-A** e **6.10-B** mostram respectivamente a matriz de emissão-excitação da água destilada contaminada pelo combustível B10-S10 e a intensidade dos possíveis aromáticos presentes na fase solúvel desta matriz de acordo com Zhou e colaboradores (2015).

**Figura 6.10** - Água destilada contaminada por mistura de combustível B10. A) MEE da água contaminada e B) Intensidade dos compostos identificados



A **Figura 6.10-A** é a matriz de excitação-emissão resultante da fase solúvel da água destilada contaminada pelo combustível B10. Por ela é possível observar a maior intensidade de sinal é encontra na região ótica de  $Ex/Em=240-250/325-355$  (escala em vermelho/cinza).

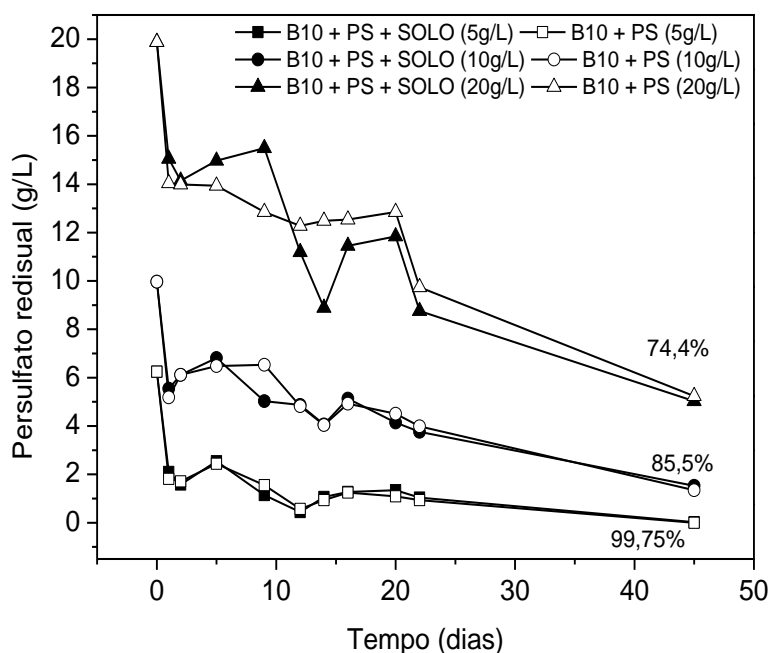
Um estudo realizado após um vazamento de óleo no Golfo do México utilizando matrizes de excitação por emissão de fluorescência associada a uma ferramenta estatística (PARAFAC) identificou três componentes de óleo na coluna de água na região ótica compreendida entre  $Ex/Em= 224-226 / 328-340$ ,  $232-244 / 346-366$  e  $264-225 / 311-324$  nm. Dentre as substâncias determinadas, estavam presentes o naftaleno e o fenantreno, sendo que o

fenantreno é considerado um marcador de poluição por diesel (ZHOU; GUO; OSBURN, 2015). Dessa forma utilizou-se como parâmetro valores de Ex/Em apresentados pela literatura (Tabela 3.4) possibilitando a identificação dessas substâncias em solução (Figura 6.10-B) o que corroborando com o que foi observado pelos autores.

#### 6.2.2.2 Avaliação da ação do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ no tratamento da água destilada contaminada por do B10

A Figura 6.11 apresenta os resultados de persulfato residual obtidos durante o experimento conduzido para avaliar a degradação dos compostos do B10 solubilizados em água destilada utilizando o persulfato de sódio em diferentes concentrações..

**Figura 6.11** - Concentração de persulfato residual ao longo do tempo na degradação de água destilada contaminada com B10



Nota-se que em relação a Fig. 6.8, o gráfico da Fig. 6.11 apresenta um aumento do consumo do oxidante. Este acréscimo é atribuído à degradação dos contaminantes do combustível B10 dissolvidos na água. Sendo que o maior consumo de persulfato observado ocorreu para a menor concentração de oxidante utilizada (99,75%), decaindo para 85,5% para concentração de 10 g L<sup>-1</sup> e para 74,4% para 20 g L<sup>-1</sup>. Dessa forma, observa-se que há o excesso do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  para as concentrações utilizadas acima de 5 g L<sup>-1</sup>. Outra observação em relação a esses resultados, é que o comportamento de consumo do PS foi análogo entre os sistemas que

continham solo e seus respectivos controles, inferindo que os metais presentes no solo não foram capazes de promover alteração no consumo do persulfato de sódio.

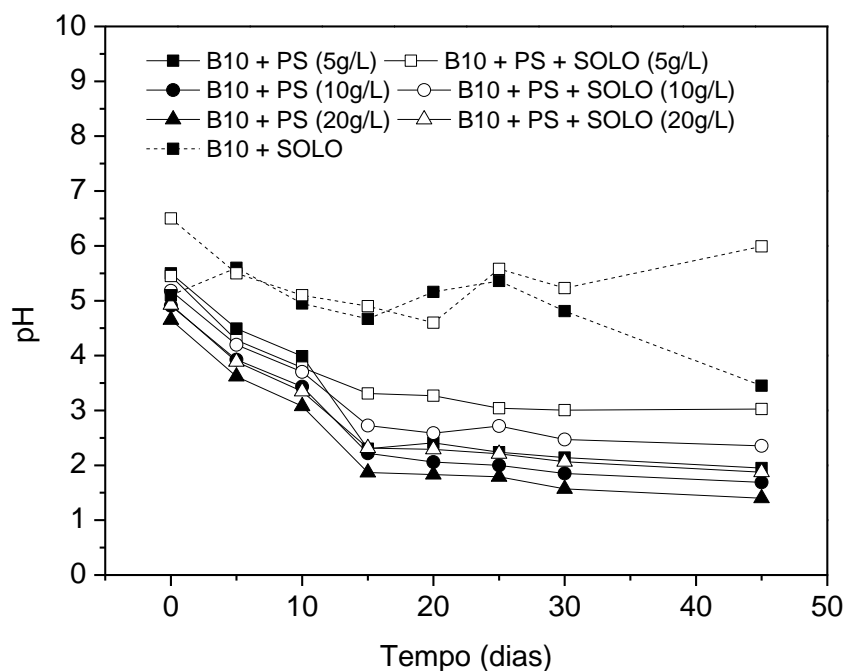
### 6.2.2.3 Avaliação do pH nas etapas de reação em água destilada contaminada

A **Figura 6.12** apresenta os valores de pH monitorados ao longo do tempo. Por ele, é possível observar que durante o processo de tratamento houve a redução do pH para todas as concentrações avaliadas. Sendo que para a concentração de 20 g L<sup>-1</sup> observou-se que a redução do pH foi mais acentuada. Essa variação do pH influencia na velocidade da reação, tornando-a lenta.

No entanto, a redução do pH era esperada para todos os sistemas, uma vez que a decomposição do persulfato de sódio (não ativado e ativado por metais de transição) tende a liberar de cátions H<sup>+</sup> em solução. Para os sistemas que continham solo, observou-se valores de pH ligeiramente superiores aos seus frascos controles (sem solo). Este efeito, pode indicar a ação do poder tamponante de alguns nutrientes do solos (Ca, K, Mg). Os controles compostos apenas por solo e água destilada (pura) e contaminada apresentam variações de pH na faixa entre 4 e 7. A variação, nestes frascos, pode indicar o desprendimento de matéria orgânica do solo e de outros compostos para a solução.

O solo avaliado neste trabalho possui elevado teor de ferro em sua composição (dados apresentados na **Tabela 5.1**), desse modo, a redução do pH (solução ácida) pode favorecer o processo de lixiviação de metais do solo. Portanto, tem-se que redução natural do pH devido a decomposição do PS, pode favorecer a lixiviação de metais de transição (Fe e Mn) para a solução aquosa, e assim, disponibilizando-os para o meio aquoso, e nesta condição, a ativação do persulfato pode ser favorecida.

**Figura 6.12** - Monitoramento do pH ao longo do tempo na degradação de água destilada contaminada B10: Influência da dose de oxidante



#### 6.2.2.4 Análise dos metais lixiviados para a solução

Após o tratamento com o persulfato, a água foi encaminhada para a absorção atômica para a determinação de Ferro e Manganês Total em solução. Como ao final do tratamento o pH estava ácido ( $\approx 2$ ), por decidiu-se não realizar o pré-tratamento da amostra por digestão ácida. Os resultados estão apresentados na **Tabela 6.2**.

**Tabela 6.2** - Análise de ferro e manganês na água contaminada após tratamento de oxidação no sistema persulfato e solo ferrífero

Sistemas	FeT (mg/L)	MnT (mg/L)
B10 + PS + SOLO (5g/L)	1,205	ND
B10 + PS + SOLO (10g/L)	9,744	ND
B10 + PS + SOLO (20g/L)	132,147	<0.004
SOLO + Água	<0.008	ND

ND: não determinado

Como pode ser observado na **Tabela 6.2**, foi possível a identificação de FeT ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) em solução para todas as amostras que sofreram o tratamento com o persulfato de sódio ( $\text{pH} \approx 2$ ). Os resultados do controle (solo e água) apresentaram teores abaixo do limite de

sensibilidade do equipamento tanto para o FeT quanto para o MnT, isso porque apresentou valores próximos a neutralidade. Desta forma, é possível concluir que a redução do pH favoreceu a lixiviação destes metais para solução indicando que a redução do pH provocada pela decomposição do PS influenciou a lixiviação do metais do solo (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

Elevadas concentrações de persulfato promovem a acidificação acelerada da solução, possibilitando a lixiviação de concentrações de íons de ferro mais rapidamente para a solução. Entretanto, o excesso de ferro no sistema, assim como o excesso de oxidante, podem comprometer o sucesso do tratamento, já que este excesso pode ocasionar o sequestro dos radicais formados ao longo da reação, reduzindo sua disponibilidade no meio reacional, e como consequência prejudicar a eficiência na degradação desses contaminantes.

#### 6.2.2.5 Remoção do COD após o tratamento da água destilada contaminada por B10.

Os valores de COD foram utilizados como parâmetro para avaliar a eficiência da ISCO na remoção dos compostos do B10 solubilizados em água destilada. A **Figura 6.13** apresenta a remoção de COD obtida para as diferentes concentrações de persulfato avaliadas nessa etapa ao final do 45º dia de experimento.

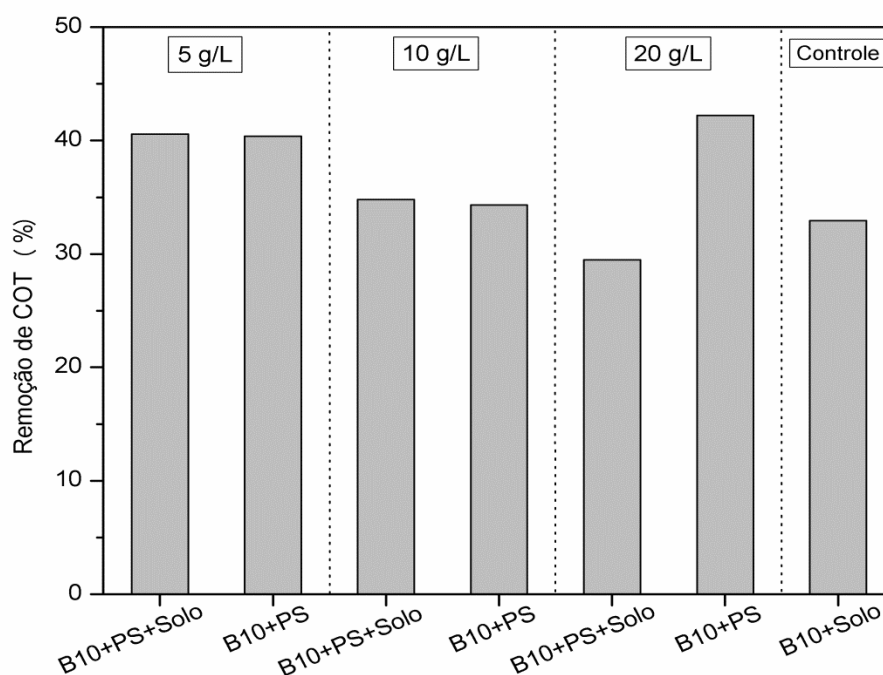
A remoção de COD nos sistemas com solo foi de 41%, 35% e 29% e nos controles (sem o solo), a remoção de COD foi de 40%, 34% e 42% para as concentrações aplicadas de PS de 5, 10 e 20 g L<sup>-1</sup>, respectivamente (**Fig. 6.13**). A diferença nos sistemas de 5 e 10 g L<sup>-1</sup> não foram significativas, portanto, assume-se que nestes sistemas, apesar da lixiviação de metais, o solo não foi um fator favorável na remoção do COT. Portanto, não se pode afirmar que para os sistemas estudados, houve predomínio do mecanismo de ativação por catalizadores heterogêneos (óxidos do solo). Já para o sistema de 20 g L<sup>-1</sup> a remoção de COT foi maior no sistema controle, sugerindo a presença do solo, foi prejudicial ao processo, possivelmente devido a elevada lixiviação de metais para a solução, além do excesso do oxidante neste sistema. Fatoresm esses que podem fonte sequestrante de radicais no processo, comprometendo a eficiência da reação.

Deve-se ressaltar dois fatos interessantes ao longo desta etapa: A remoção de COD nos sistemas com solo para as maiores concentrações de PS (10 e 20 g L<sup>-1</sup>), foram menores que no sistema de 5 g L<sup>-1</sup>. O que pode ser explicado pela redução da constante da velocidade da reação devido ao excesso da concentração do oxidante e de íons de ferro. E que no sistema



controle sem persulfato (B10 e solo), que foi realizado no intuito de simular uma degradação natural da fase solúvel da pluma, houve a remoção de 33% do COD inicial.

**Figura 6.13** - Remoção de COD para as diferentes dosagens de persulfato aplicadas na oxidação química dos compostos solúveis do B10 em água destilada



#### 6.2.2.6 Análise das matrizes de emissão e excitação por espectroscopia de fluorescência

As amostras, após o tratamento, foram submetidas à análise de espectroscopia de fluorescência e as MEE das diferentes concentrações (5, 10 e 20 g L<sup>-1</sup>) estão apresentadas na **Figura 6.14**. Os brancos, ou seja a água destilada (pura) eo oxidante (5, 10 e 20 g L<sup>-1</sup>) não apresentaram resposta de emissão de excitação por este motivo não serão apresentados.

Para efeito de comparação as matrizes foram configuradas nas mesma escala de intensidades e e na mesma região ótica, obtidas pela água destilada contaminada (B10) utilizada no início deste experimento , ou seja, tratamento. Assim como realizado por Apul e colaboradores (2016) para avaliar a oxidação química de diferentes oxidantes na remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos.

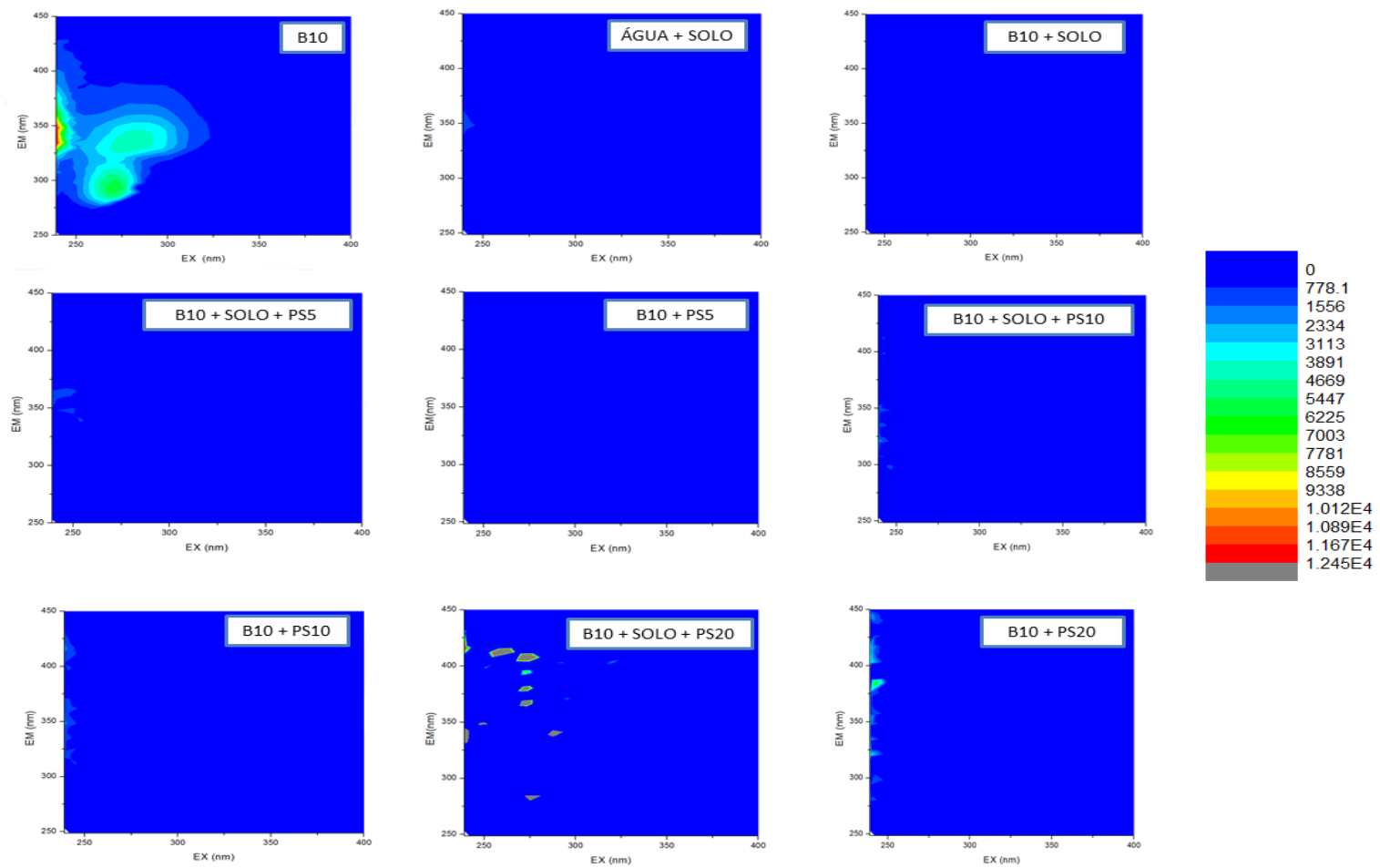
Como pode ser observado pela MEE apresentadas na Fig. 6.14, há a redução na intensidade do sinal da região ótica após o tratamento da água contaminada indicando que ocorreu a oxidação dos compostos daquela região identificados antes do tratamento.

Nota-se no entanto que para a maior concentração de persulfato (20 g L<sup>-1</sup>), resquícios nessa região e que sistema com solo para essa concentração a intensidade de sinal dos compostos

remanescentes foram da ordem de  $10^4$ , e já para o seu controle, ( sem solo) foi da ordem de  $10^3$ , indicando que a oxidação para aquela concentração não foi eficiente, e que o solo interferiu no processo de remoção das substâncias dissolvidas.

Em relação as menores concentrações (5 e  $10 \text{ g L}^{-1}$ ) pode-se afirmar que houveram remoções de sinais significativas. Apul e colabores (2016) obtiveram em seu estudo resultados similares quanto a redução das intensidades na região ótica usando a concentração de persulfato na proporção de 1:10 m/v aplicando a ativação térmica.

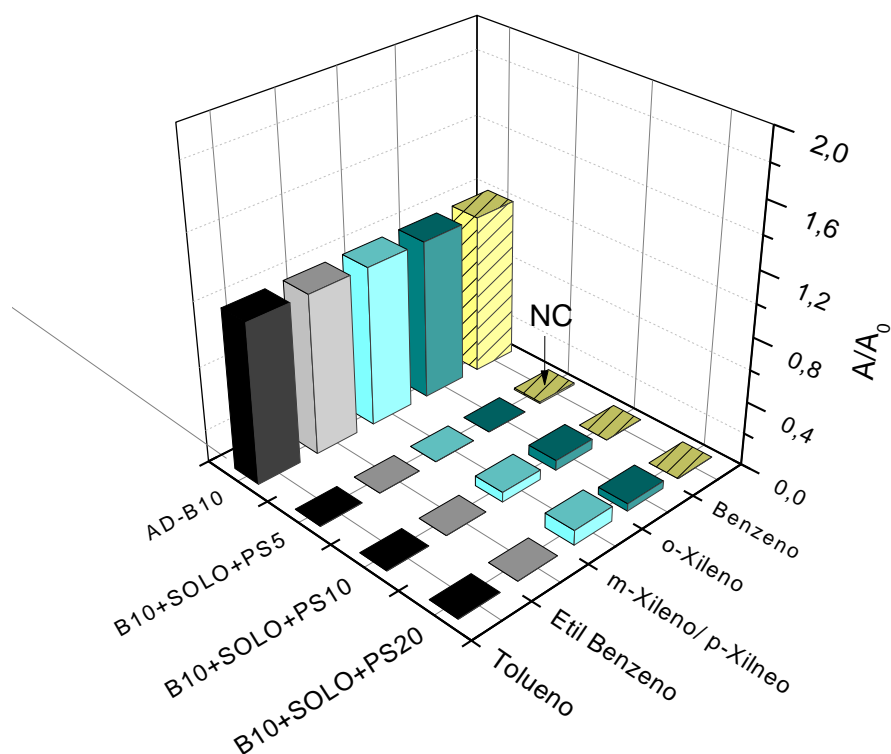
**Figura 6.14** - Matriz de emissão-excitação do ensaio de oxidação da fase solúvel da água destilada contaminada pela mistura B10.



### 6.2.2.7 Análise da remoção dos BTEX em solução após a oxidação química

Os sistemas de oxidação compostos por solo foram submetidos a análise de cromatografia gasosa para analisar a eficiência da ISCO para as concentrações estudadas, em relação a remoção dos compostos BTEX. A **Figura 6.15** apresenta a remoção dos BTEX após o tratamento com o PS nas concentrações de 5, 10 e 20 g L<sup>-1</sup>.

**Figura 6.15** - Remoção dos BTEX na água destilada contaminada por B10.



Como pode ser observado pela **Figura 6.15**, após o tratamento da água destilada contaminada (B10), as concentrações de persulfato aplicadas, permitiram a remoção da maioria dos compostos BTEX à concentrações abaixo do limites de detecção (LD) do método cromatográfico apresentados na **Tabela 6.5**. Ressalta-se que os LD são abaixo dos limites máximos permitidos pela Portaria 2414/2011. Nos sistemas contendo 10 e 20 g.L<sup>-1</sup> as concentrações residuais dos xilenos totais foram respectivamente, 212 e 227 µg L<sup>-1</sup>. No sistema da menor concentração de PS (5 g L<sup>-1</sup>) as concentrações de Benzeno não foram conclusivas (NC).

Deste modo, entende-se que a remoção das concentrações de BTEX por todas as concentrações de persulfato avaliadas foram satisfatórias uma vez que atenderam a legislação. No entantado, a utilização de altas dosagens de persulfato pode inviabilizar a

ISCO, tornando-a além de onerosa, impactante ao meio ambiente, devido aos resquícios de sulfato residual. Dessa forma, faz-se necessário estudos que otimizem o processo de tratamento utilizando concentrações mais baixas.

**Tabela 6.3** - Remoção dos BTEX após o tratamento da água destilada contaminada pela mistura B10 nos sistema de oxidação química utilizando o persulfato de sódio

	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos totais
	Concentração (µg/L)			
<b>Legislação</b>	5	170	200	300
<b>AD-B10</b>	336,7	350,3	801,3	3372,0
<b>B10SOLOPS5</b>	NC	<0,297	<0,0507	<0,0366
<b>B10SOLOPS10</b>	<0,0888	<0,297	<0,0507	212
<b>B10SOLOPS20</b>	<0,0888	<0,297	<0,0507	227

### 6.2.3 Fase 3: Avaliação do persulfato na contaminação em água subterrânea

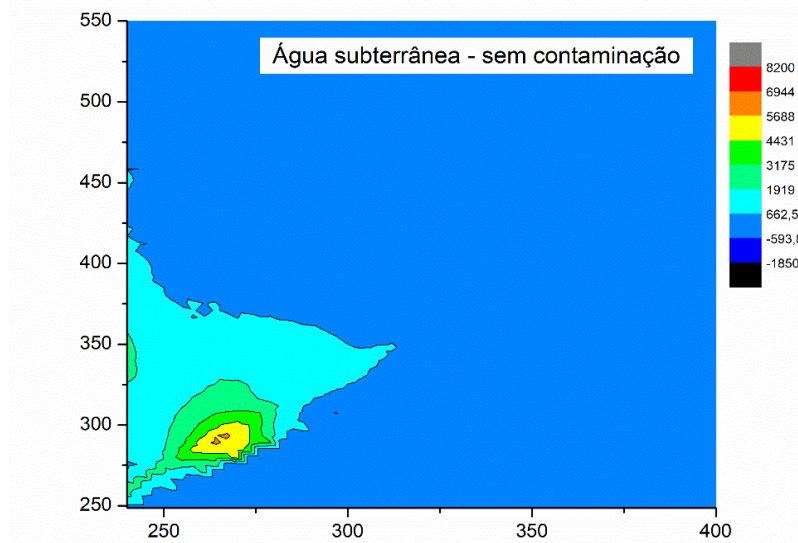
#### 6.2.3.1 Caracterização da água subterrânea

A **Tabela 6.6** apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos obtidos pela a caracterização da água subterrânea e a **Figura 6.16** apresenta sua matriz de emissão e excitação da água subterrânea sem contaminação.

**Tabela 6.4** - Caracterização da água subterrânea do POÇO COLTEC

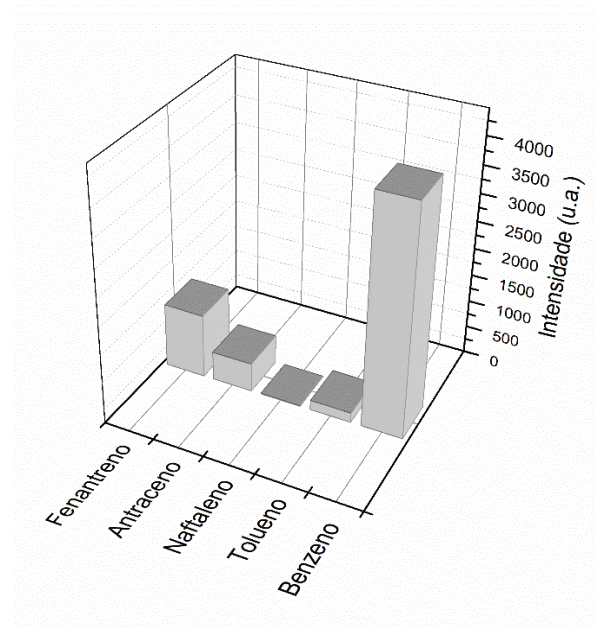
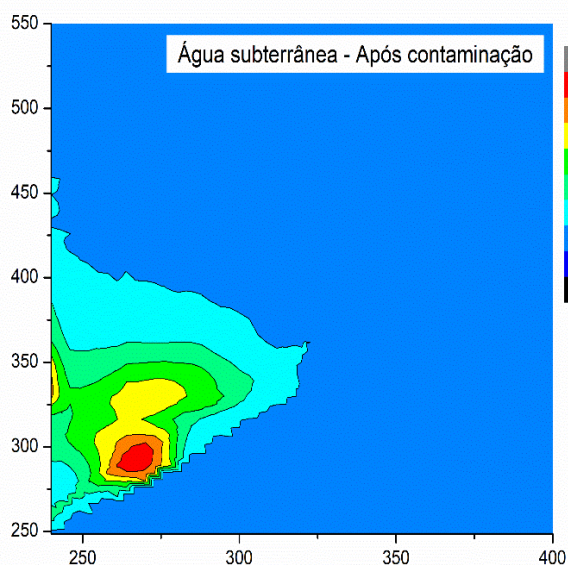
Parâmetros	Unidade	
Alcalinidade	mg/L CaCO <sub>3</sub>	83,3
Amônio	mg/L	12,8
Bactérias Heterotróficas Totais	UFC/mL	20
Cálcio	mg/L	14,5
COD	mg/L	5,1
Condutividade	mS	169,2
Cor Aparente	uH	43,2
Cor Real	uH	0,0
Dureza	mg Ca/L	16,1
Dureza	mg Mg/L	6,2
Ferro Total	mg/L	<0,008
Oxigênio Dissolvido	mg/L	6,8
pH		6,5
Potássio	mg/L	2,7
Potencial Redox	mV	187,0
Temperatura	°C	23,7

**Figura 6.16-** Matriz de Excitação-Emissão da água subterrânea sem contaminação.



A contaminação da água subterrânea foi realizada conforme esquematizado na metodologia (Fig. 5.2). O contato entre a água e o combustível ocorreu durante um período de 4 horas (120 rpm). As Figuras 6.17-A e 6.17-B mostram respectivamente a matriz de emissão-excitação da água destilada contaminada pelo combustível B10-S10 e a intensidade dos possíveis aromáticos presentes na fase solúvel desta matriz de acordo com Zhou e colaboradores (2015).

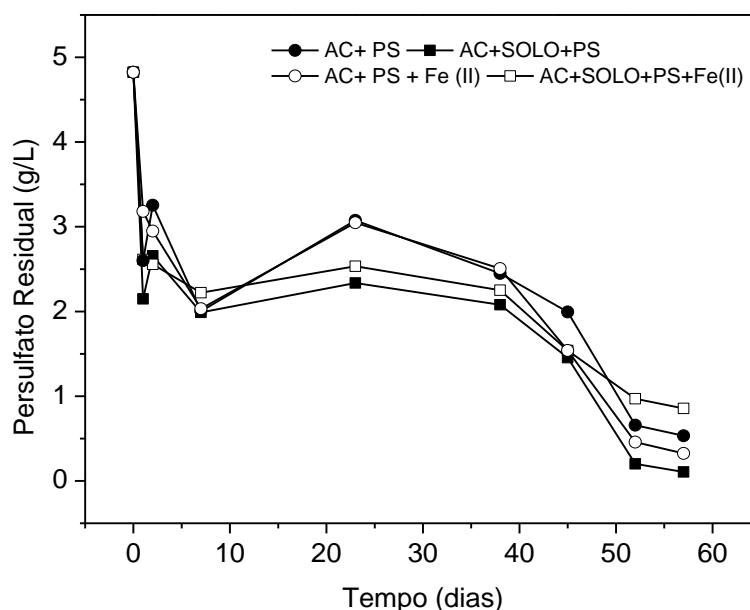
**Figura 6.17 –** Matriz de emissão e excitação da água subterrânea após a contaminação pela mistura B10



### 6.2.3.2 Avaliação da ação do persulfato de sódio no tratamento de água subterrânea contaminada por B10 na presença do latossolo ferrífero e adição de Fe (II)

A **Figura 6.18** apresenta os resultados do consumo de persulfato obtidos ao longo do ensaio de oxidação dos compostos solubilizados em água subterrânea contaminada pela a mistura B10 após o tratamento com a concentração de  $5 \text{ g L}^{-1}$ .

**Figura 6.18** - Consumo de Persulfato ao longo do ensaio de oxidação em água subterrânea contaminada tratada ( $5 \text{ g L}^{-1}$ )



Como pode ser observado na **Figura 6.18** o comportamento em relação ao consumo de PS foi similar em todos os sistemas. O sistema controle, com solo sem a adição de ferro obteve o maior consumo do persulfato (98%), seguido pelo sistema com ferro e sem solo (93%), sem solo e sem ferro (89%) e o sistema composto por solo e ferro obteve consumo inferior (82%).

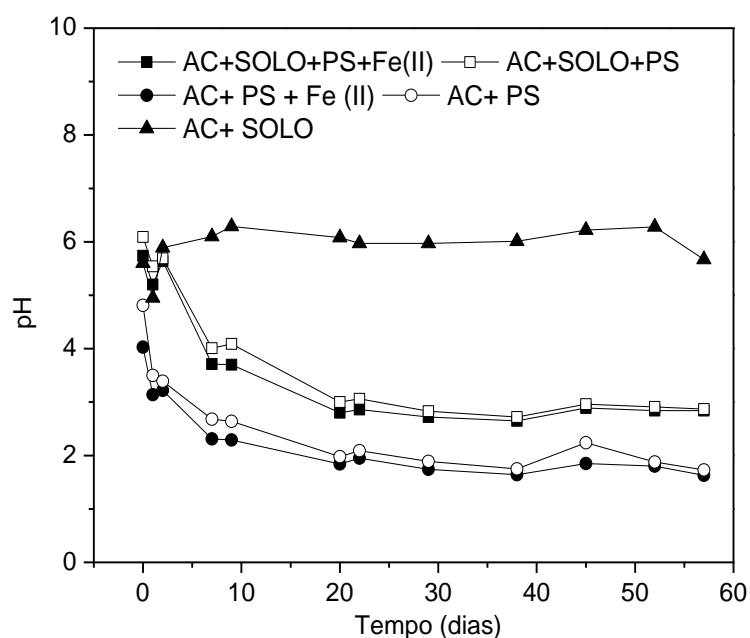
Observa-se, que no período de tempo avaliado, o maior consumo de oxidante ocorreu para o sistema que continha o persulfato na ausência do solo (AC+PS). O menor consumo do oxidante nos sistemas que receberam solopode ter ocorrido devido a ação dos ativadores naturais do solo (ferro) como sequestrantes de elétrons da solução, impedindo a ativação do PS. No entanto, não se pode avaliar apenas o consumo do persulfato como um parâmetro de sucesso na garantia da remoção dos contaminantes (PELUFFO *et al.*, 2016).

### 6.2.3.3 Monitoramento do pH e do Potencial de oxidação-redução durante o tratamento da subterrânea contaminada

Na Figura 6.19 é possível observar que após o processo de tratamento, houve a redução do pH para todos os sistemas avaliados devido as reações de decomposição do PS. No entanto, as faixas dos valores de pH obtidos durante o experimento em água subterrânea foram similares ao comportamento observado do pH durante os experimentos de oxidação em água destilada contaminada, para a mesma concentração (**Fig. 6.11**).

Os sistemas que continham solo, mostraram-se mais resistentes às variações de pH provocadas pela decomposição do PS devido sua capacidade tamponante. A alcalinidade da água subterrânea pode também ter contribuído neste processo de tamponamento nos primeiros dias de reação. Ressalta-se que a queda do pH nos sistemas é indesejada pois, além de retardar a velocidade da reação, deteriora a qualidade da água subterrânea, fazendo necessário o ajuste do pH ao final do tratamento.

**Figura 6.19** - Monitoramento do pH durante o ensaio de oxidação da água subterrânea contaminada por B10

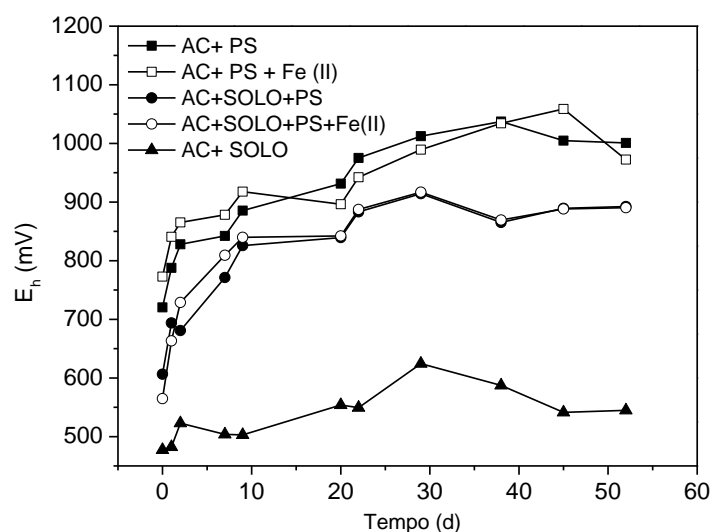


Um dos parâmetros avaliados no monitoramento da oxidação química é o potencial de oxidação e redução (ORP). Este parâmetro é usado como um indicador da presença do



oxidante nas águas subterrâneas para verificar o estado redutor ou oxidante do meio. Os valores de ORP aumentarão após a introdução do oxidante e a sua redução gradual indica o seu consumo (SIEGAL et al., 2009). A **Figura 6.20** apresenta os valores de potencial de oxidação-redução (ORP) obtidos durante o monitoramento do ensaio do tratamento da água subterrânea contaminada por B10 utilizando persulfato ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ) utilizando os agentes ativadores naturais do solo (minerais de ferro) e o sulfato ferroso.

**Figura 6.20** – Monitoramento do potencial de oxidação- redução do tratamento dos compostos solúveis do B10 em água subterrânea



Como pode ser verificado pela **Figura 6.20** após o dia 0, quando há a adição do persulfato nos sistemas verifica-se o aumento do ORP, indicando a presença do oxidante, o que torna o meio oxidante.

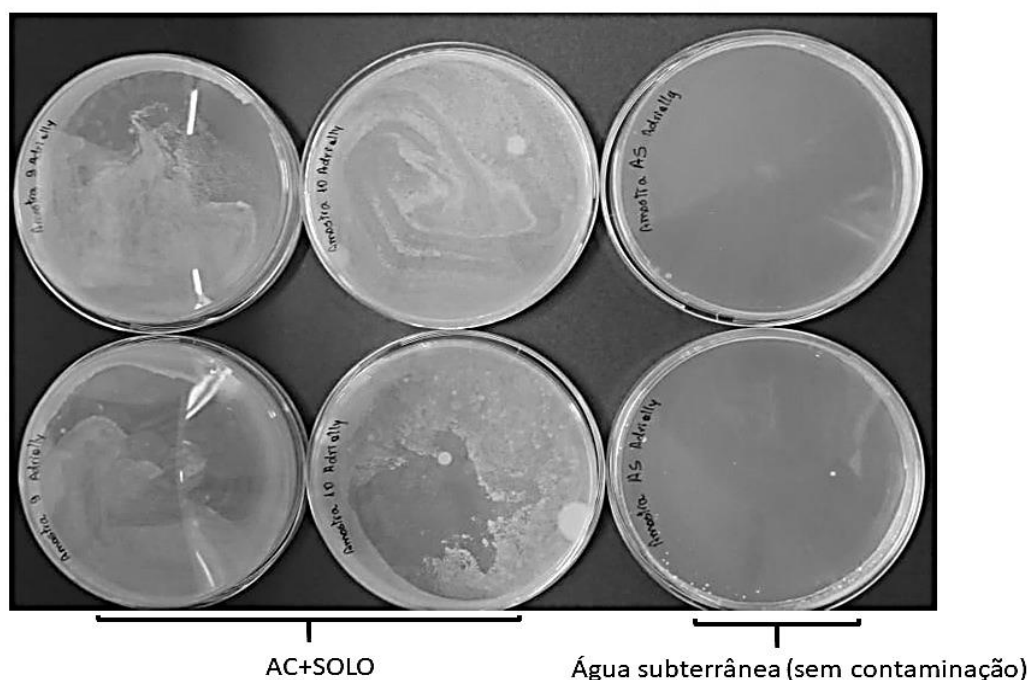
Verifica-se que o comportamento do potencial redox foi similar para os experimentos com solo e sem adição de ferro, e seus controles (sem solo), indicando que a adição de ferro nos sistemas não promoveu alterações em relação a atividade oxidativa do meio. A partir do 30º de experimento nota-se uma estabilização em relação ao ORP e simultâneo a isso, ocorre o maior consumo do persulfato de sódio nos sistemas, desencadeando um processo de redução no meio, podendo estar associado ao efeito sequestrante de elétrons pelo excesso de ferro em solução (**Equações 6.3 e 6.4**), e assim, possivelmente comprometendo a ativação do oxidante (**Eq. 6.5**).





No frasco controle (AC+SOLO) os valores de ORP podem estar vinculado a alguma atividade microbiológica, uma vez que neste frasco houve o crescimento de colônias de microrganismos. A presença de colônias foi confirmada através da análise da água após o último dia do experimento, por meio do ensaio de bactérias heterotróficas totais resultando em número superior a 5700 UFC/mL (**Fig. 6.21**). Para os frascos que continham o persulfato este teste acusou valores menores que 1 até 47 UFC/mL, evidenciando o predomínio da oxidação química.

**Figura 6.21** - Cultivos do ensaio de bactérias totais heterotróficas nos frascos controles (sem persulfato)

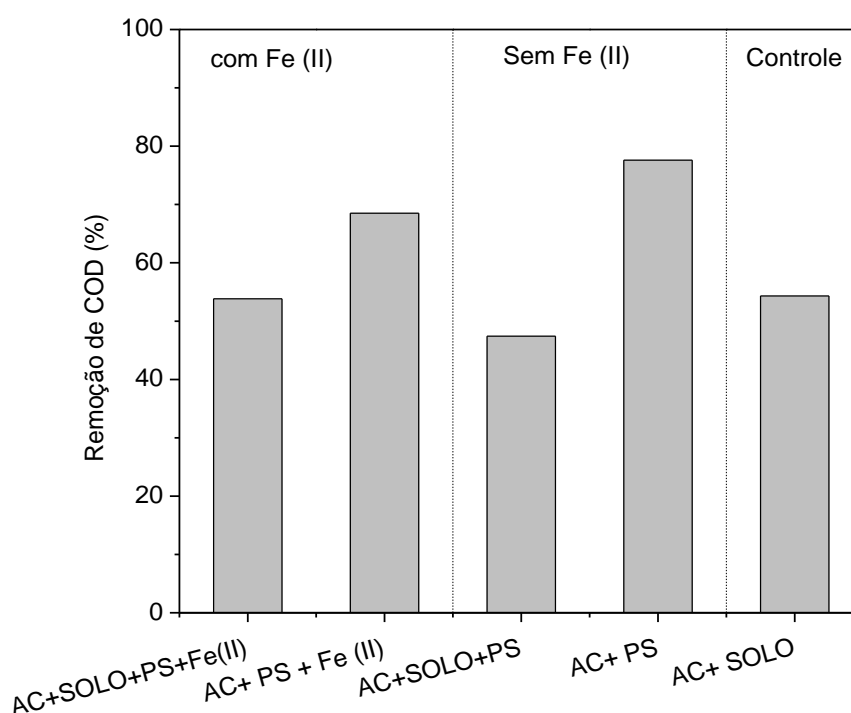


#### 6.2.3.4 Avaliação da eficiência pela remoção de COD na oxidação em água subterrânea contaminada

A **Figura 6.22** apresenta a remoção de COD obtida para os experimentos de oxidação realizados em água subterrânea contaminada pela mistura B10.

A remoção do COD nos sistemas de oxidação em água subterrânea contaminada (AC+PS e AC+SOLO+PS) foram superiores as remoções obtidas para a mesma concentração de 5 g L<sup>-1</sup> no ensaio de oxidação em água destilada contaminada, sendo que no sistema que avaliou apenas a ação do solo como catalisador (AC+PS+SOLO) obteve-se uma remoção de 48%, e o sistema AC+PS, a remoção foi 78%. Isso pode ter ocorrido pela formação de radicais provenientes dos sais dissolvidos naturais da água subterrânea (LI *et al.*, 2017).

**Figura 6.22** - Remoção de COD para as diferentes dosagens de persulfato aplicadas na oxidação química dos compostos solúveis do B10 em água subterrânea



As remoções de COD obtidas nos sistemas com adição de Fe (II) nos sistemas na presença do latossolo ferrífero e sem a presença do solo, foram de 54 e 68,5%, respectivamente. Esses valores confirmam que o excesso de ferro no sistema AC+PS+SOLO+Fe(II) tenha sido prejudicial a oxidação dos compostos alvos. No sistema controle (AC+SOLO) como já mencionado, ocorreu o crescimento de colônias. O crescimento desses microrganismos pode ter sido responsável pela remoção do COD de 54%.

Embora a remoção do COD nos sistemas não tenham atingido valores altos ou completos, deve-se considerar que existe uma certa limitação em relação a remoção do COD pela utilização do PS (SIEGRIST; CRIMI; SIMPKIN, 2011; ZHOU; ZHANG; CHEN, 2015). Isso

ocorre porque algum teor de carbono orgânico pode não ser reativo com o persulfato e radicais gerados ao longo do processo, devido a sua seletividade. Além disso, alguns componentes da matriz podem sequestrar os radicais gerados no processo, resultando na menor remoção do parâmetro.

### **6.3 Interação do oxidante com solo**

Ao final dos ensaios de oxidação da água subterrânea contaminada pela mistura B10, o latossolo usado durante os ensaios foi encaminhado para análises de caracterização no intuito de avaliar se houve modificações relacionadas à sua composição mineralógica após a exposição do solo ao oxidante.

#### **6.3.1 Caracterização mineralógica do solo**

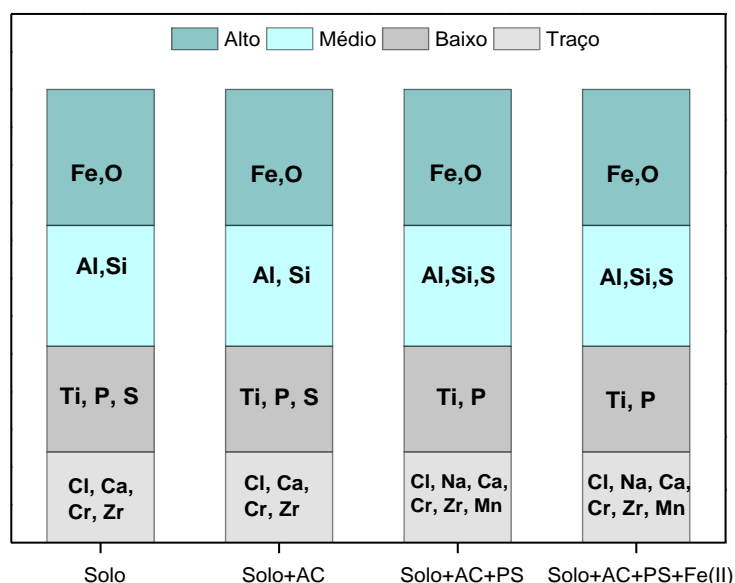
##### **6.3.1.1 Análise da composição química por Fluorescência de Raio-X (FRX)**

As amostras do solo antes e após a oxidação química foram analisadas e semiquantificadas de acordo com a sua presença. O diagrama de distribuição de acordo com a presença dos elementos encontrados nas amostras está apresentado na Figura 6.23.

De acordo com a Figura 6.23, observam-se níveis elevados de elementos como o ferro, alumínio e silício, sugerindo a presença de óxidos de ferro e de quartzo em todas as amostras analisadas. Isso é confirmado com os resultados apresentados na Tabela 5.1, por meio da caracterização do solo. O qual apresenta em sua composição, aproximadamente 71% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 1% de  $\text{SiO}_2$ .

Em relação a amostra de solo controle as amostras submetidas ao tratamento oxidativo não sofreram grandes variações relacionadas à sua composição química. As amostras que sofreram contato com o persulfato (PS) apresentam teores médios de sulfato e traços de sódio, indicado em relação às amostras controles, indicando a ação do oxidante. Embora o manganês não tenha sido identificado pela técnica nas amostras de solo que não foram submetidas à interação com o persulfato, este elemento não foi identificado por essa técnica, entretanto na **Tabela 5.1** verifica-se sua presença, e possivelmente este elemento esteja relacionado a um sólido amorfo. De maneira geral, observa-se que a ISCO não provocou grandes variações a composição química do solo.

**Figura 6.23** - Diagrama de análise química elementar semiquantitativa por FRX do solo antes e após o tratamento de oxidação química



### 6.3.1.2 Análise dos minerais do solo por Difractometria de Raio-X (DRX)

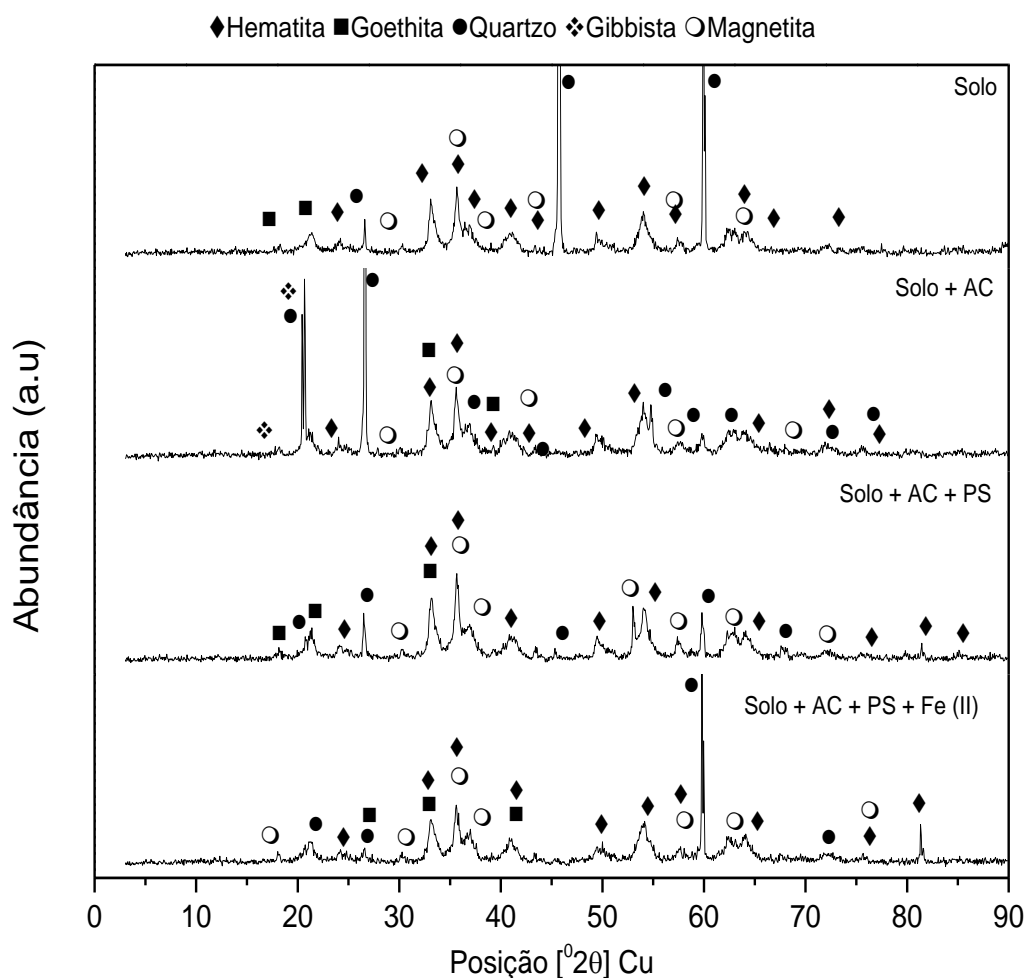
As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas para identificação dos óxidos presentes no solo na forma de estruturas cristalinas a efeito de comparação com o solo controle, ou seja, aquele que não foi submetido ao contato com a água contaminada e nem ao oxidante. Este tipo de análise permite que, por meio da comparação entre os difratogramas das amostras e padrões já conhecidos de estruturas catalogadas, se determinem as estruturas cristalinas presentes no solo. Foram submetidos à esta análise as amostras de solo antes e após o tratamento com o persulfato ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ) do sistema contendo água subterrânea contaminada e adição de Fe (II) conforme apresentado na **Figura 6.24**.

Conforme pode ser observado pelo difratograma de raios-X (**Fig. 6.24**) as amostras de solo são constituídas por fases cristalinas de óxidos de ferro, dentre eles, a goethita, hematita e magnetita. O predomínio desses óxidos na matriz confirma a riqueza do latossolo em relação à existência de ferro, principalmente na forma mineral da hematita.

Diversos estudos tem sido desenvolvidos para se compreender a ação dos minerais do solo em relação à interação com o oxidante (AHMAD; TEEL; WATTS, 2010; LIU *et al.*, 2014;

OLIVEIRA et al., 2016; ANDRADE et al., 2017). O persulfato interage na superfície dos óxidos que por reações de oxidação e redução atuam como agentes ativadores do oxidante.

**Figura 6.24** - Difratoograma de Raio-X das amostras de solo submetidas ao ensaio de oxidação e do solo sem tratamento



Oliveira e colaboradores (2016) avaliaram a interação do persulfato em três tipos de solos típicos de regiões tropicais em condições ácidas e observaram que a acidificação do meio proporcionou a dissolução de minerais de argila, o aumento do teor de alumínio e ferro, bem como a conversão de ferro associado a óxidos amorfos em óxidos cristalinos e também provocou a formação de óxidos cristalinos de ferro a partir dos óxidos amorfos, portanto, a interação entre o persulfato e os óxidos de ferro do solo é dependente do pH. Ahmad e colaboradas (2010) investigaram a ativação do persulfato por minerais de ferro, verificando que nas condições naturais da reação do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , ou seja, em condições ácidas (3 a 6), os óxidos mais reativos com o persulfato são a goethita e a hematita, sendo formados nas circunstâncias estudadas, o radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ). Ao longo do desenvolvimento deste

trabalho, também foi verificado que a redução do pH provocou a dissolução de metais do solo para a solução, entretanto a análise de DRX indica que não houve variações em relação à variedade dos óxidos do solo controle. Observa-se pelo difratograma que não foram encontrados estruturas cristalinas que contenham enxofre em sua composição, no entanto, as análises de FRX mostraram a presença deste elemento após o tratamento com o persulfato de sódio. Isso porquê o persulfato de sódio, após a sua decomposição, produz o sulfato residual que pode ter formado, a partir da interação com o solo, estruturas amorfas que contenham o enxofre.

Em relação à formação e presença de materiais amorfos, é importante frisar que o  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Fe}^{3+}$  podem estar presentes no solo como substâncias amorfas e estudos apontam que o ferro amorfo pode ser tão reativo com o persulfato de sódio, quanto os minerais de ferro em sua forma cristalina (Sra *et al.* 2010; Liu *et al.* 2014).

## 7 CONCLUSÕES

O objetivo geral desta pesquisa foi a avaliar a eficiência da técnica de oxidação química in situ (ISCO) para a remediação de águas subterrâneas contaminadas pelas misturas de diesel/biodiesel utilizando como oxidante o persulfato de sódio. Essa técnica de remediação consiste na utilização do persulfato de sódio como agente oxidante, que por meio de reações químicas de oxidação e redução atacam os compostos alvo promovendo sua degradação.

- O ensaio de solubilidade comprovou que acidentes envolvendo o vazamento de combustíveis como as misturas de diesel e biodiesel podem acarretar na contaminação de águas subterrâneas por compostos BTEX e HPA, em concentrações muito acima dos valores de referência, reforçando a necessidade do tratamento da fase dissolvida.
- O estudo para avaliar a influência da matéria orgânica do solo no consumo do oxidante indicou a estabilidade do persulfato de sódio e a demanda de oxidante no solo variou de acordo com a concentração, sendo de 0,3, 0,6 e 1,2 gramas de PS por grama de solo seco, para as concentrações de 5, 10 e 20 g L<sup>-1</sup>, respectivamente.
- Os estudos indicaram que o aumento da concentração de PS pode comprometer o sucesso da ISCO. E isso foi comprovado pela remoção do carbono orgânico no qual a concentração de 20 g L<sup>-1</sup> removeu apenas 29% do COD, e as concentrações de 5 e 10 g L<sup>-1</sup> removeram 41% e 35%, para o período analisado.
- Embora tenha apresentado maior remoção de COD para o monitorado, a concentração de PS de 5 g L<sup>-1</sup> não foi capaz de degradar os subprodutos formados, pois foi completamente consumido. Já as maiores concentrações, como não tiveram a reação interrompida, apresentaram maior eficiência na remoção de BTEX. Dessa forma, fazendo necessário a adição de uma dose extra para a concentração mais baixa de PS utilizada neste estudo. Embora o tratamento tenha provocado o rebaixamento do pH da água, teve efeito positivo sobre a dissolução dos metais que proporcionaram a ativação do PS.
- Nos ensaios em água subterrânea, a adição de Fe (II) reduziu a velocidade da reação devido ao excesso de ferro no sistema comprometendo a remoção de COD nos sistemas.



## 8 RECOMENDAÇÕES

Como recomendações bem como projeções de trabalho futuros a partir das conclusões deste trabalho sugere-se:

- Monitoramento contínuo de parâmetros como o oxigênio dissolvido, concentração residuais de  $\text{Na}^+$  e de  $\text{SO}_4^{2-}$ , e dos subprodutos formados após o tratamento dos BTEX em água;
- Avaliar os padrões de qualidade da água após tratamento, bem como a sua toxicidade;
- Estudos comparativos de bancada envolvendo o tratamento de águas contaminadas utilizando diferentes solos da região de Minas Gerais;
- Avaliação do método de ativação do persulfato em pH alcalino na remoção de compostos BTEX em água subterrânea contaminada pela mistura B10;
- Estudo da ISCO em colunas de solo com fluxo de água contaminada utilizando a dosagem de 5 g/L de persulfato de sódio sob diferentes condições de ativação, simulando o tratamento em escalas maiores, avaliando assim as influências entre o latossolo ferrífero, o oxidante e a solução a ser tratada;
- Avaliação dos microrganismos naturais do solo antes e após o tratamento, e o da dosagem do oxidante em relação a qualidade do solo.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE PESQUISA (IARC). Carcinogenicity evaluation of BTEX, 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (BRASIL). Resolução ANP nº 50, de 23 de dezembro de 2013. Regulamenta as especificações do óleo diesel de uso rodoviário, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Disponível em < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/dezembro&item=ranp-50--2013>>

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (BRASIL). Resolução ANP nº 30, de 23 de junho de 2016. Estabelece a especificação de óleo diesel BX a B30, em caráter autorizativo, nos termos dos incisos I, II e III do art. 1º da Resolução CNPE nº 03, de 21 de setembro de 2015. Disponível em < [www.anp.gov.br/?dw=81898](http://www.anp.gov.br/?dw=81898)>

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>

ANDRADE, Luiza Notini. Avaliação do uso da oxidação química in situ em solos ferríferos para remediação de água subterrânea contaminada pela mistura gasolina/etanol. [dissertação de mestrado]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2016.

AHMAD, M.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Persulfate activation by subsurface minerals. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 115, n. 1–4, p. 34–45, 2010.

ALOSTAZ, M.; BIGGAR, K.; DONAHUE, R.; HALL, G. Petroleum contamination characterization and quantification using fluorescence emission-excitation matrices (EEMs) and parallel factor analysis (PARAFAC). **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 7, n. 3, p. 183–197, 2008. Disponível em: <<http://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1139/S07-049>>.

AMBROSIO, E.; LUCCA, D. L.; GARCIA, M. H. B.; DE SOUZA, M. T. F.; DE S. FREITAS, T. K. F.; DE SOUZA, R. P.; VISENTAINER, J. V.; GARCIA, J. C. Optimization of photocatalytic degradation of biodiesel using  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  by experimental design. **Science of The Total Environment**, v. 581–582, p. 1–9, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969716326432>>.

ANDRADE, L. N.; ARAUJO, S. F.; MATOS, A. T.; HENRIQUES, A. B.; OLIVEIRA, L. C.; SOUZA, P. P.; CHAGAS, P.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Performance of different oxidants in the presence of oxisol: Remediation of groundwater contaminated by gasoline/ethanol blend. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 428–437, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.069>>.

ANIPSITAKIS, G. P.; DIONYSIOU, D. D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt4007. **Environ Sci.Technol.**, v. 37, n. 20, p. 4790–4797, 2003.

ANIPSITAKIS, G. P.; DIONYSIOU, D. D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 13, p. 3705–3712, 2004.

APUL, O. G.; DAHLEN, P.; DELGADO, A. G.; SHARIF, F.; WESTERHOFF, P. Treatment of Heavy, Long-Chain Petroleum-Hydrocarbon Impacted Soils Using Chemical Oxidation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 142, n. 12, p. 04016065, 2016. Disponível em: <<http://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.0001139>>.

BACIOCCHI, R. Principles, developments and design criteria of in situ chemical oxidation. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 224, n. 12, p. 1–11, 2013.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>>.

BOLDEN, A. L.; KWIATKOWSKI, C. F.; COLBORN, T. New look at BTEX: Are ambient levels a problem? **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 9, p. 5697–5703, 2015.

BORDOLOI, N. K.; RAI, S. K.; CHAUDHURI, M. K.; MUKHERJEE, A. K. Deep-

desulfurization of dibenzothiophene and its derivatives present in diesel oil by a newly isolated bacterium *Achromobacter* sp. to reduce the environmental pollution from fossil fuel combustion. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 236–244, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.10.014>>.

BRUM, D. M.; CASSELLA, R. J.; PEREIRA NETTO, A. D. Multivariate optimization of a liquid-liquid extraction of the EPA-PAHs from natural contaminated waters prior to determination by liquid chromatography with fluorescence detection. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1392–1399, 2008.

CACHADA, A.; PATO, P.; ROCHA-SANTOS, T.; DA SILVA, E. F.; DUARTE, A. C. Levels, sources and potential human health risks of organic pollutants in urban soils. **Science of the Total Environment**, v. 430, p. 184–192, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.075>>.

CARSTEA, E. Fluorescence Spectroscopy as a Potential Tool for in-situ Monitoring of Dissolved Organic Matter in Surface Water Systems. **Water Pollution**, p. 3–68, 2012.

CARSTEA, E. M.; BAKER, A.; BIEROZA, M.; REYNOLDS, D. Continuous fluorescence excitation-emission matrix monitoring of river organic matter. **Water Research**, v. 44, n. 18, p. 5356–5366, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.036>>.

CHEN, F.; LUO, Z.; LIU, G.; YANG, Y.; ZHANG, S.; MA, J. Remediation of electronic waste polluted soil using a combination of persulfate oxidation and chemical washing. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 170–178, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.050>>.

CHEN, H.; ZHANG, W. J.; CHEN, J. M.; CAI, Y. B.; LI, W. Desulfurization of various organic sulfur compounds and the mixture of DBT + 4,6-DMDBT by *Mycobacterium* sp. ZD-19. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3630–3634, 2008.

CHEN, J.; QIAN, Y.; LIU, H.; HUANG, T. Oxidative degradation of diclofenac by thermally activated persulfate: implication for ISCO. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 4, p. 3824–3833, 2016.

CHEN, K. F.; CHANG, Y. C.; CHIOU, W. T. Remediation of diesel-contaminated soil using

in situ chemical oxidation (ISCO) and the effects of common oxidants on the indigenous microbial community: A comparison study. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 6, p. 1877–1888, 2016.

CHEN, X.; MURUGANANTHAN, M.; ZHANG, Y. Degradation of p-Nitrophenol by thermally activated persulfate in soil system. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1357–1365, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.107>>.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>>.

COLLA, T. S.; ANDREAZZA, R.; BÜCKER, F.; DE SOUZA, M. M.; TRAMONTINI, L.; PRADO, G. R.; FRAZZON, A. P. G.; CAMARGO, F. A. de O.; BENTO, F. M. Bioremediation assessment of diesel-biodiesel-contaminated soil using an alternative bioaugmentation strategy. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 4, p. 2592–2602, 2014.

CORSEUIL, H. X.; AIRES, J. R.; ALVAREZ, P. J. J. Implications of the Presence of Ethanol on Intrinsic Bioremediation of BTX Plumes in Brazil. **Hazardous Waste and Hazardous Materials**, v. 13, n. 2, p. 213–221, 1996.

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.; 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 and Technology**, v. 45, n. 8, p. 3422–3429, 2011.

DEEPA, S.; SARATHI, R.; MISHRA, A. K. Synchronous fluorescence and excitation emission characteristics of transformer oil ageing. **Talanta**, v. 70, n. 4, p. 811–817, 2006.

DEMELLO, J. A.; CARMICHAEL, C. A.; PEACOCK, E. E.; NELSON, R. K.; SAMUEL

AREY, J.; REDDY, C. M. Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, n. 7, p. 894–904, 2007.

DEVI, P.; DAS, U.; DALAI, A. K. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 643–657, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.032>>.

DIONYSIOU, D. D. Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants. v. 38, n. 13, p. 3705–3712, 2004.

DIVYA, O.; MISHRA, A. K. Understanding the concept of concentration-dependent red-shift in synchronous fluorescence spectra: Prediction of  $\lambda_{SFSmax}$  and optimization of  $\Delta\lambda$  for synchronous fluorescence scan. **Analytica Chimica Acta**, v. 630, n. 1, p. 47–56, 2008.

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.

FANG, G.; GAO, J.; DIONYSIOU, D. D.; LIU, C.; ZHOU, D. Activation of persulfate by quinones: Free radical reactions and implication for the degradation of PCBs. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 9, p. 4605–4611, 2013.

FEDRIZZI, F.; RAMOS, D. T.; LAZZARIN, H. S. C.; FERNANDES, M.; LAROSE, C.; VOGEL, T. M.; CORSEUIL, H. X. A Modified Approach for in Situ Chemical Oxidation Coupled to Biodegradation Enhances Light Nonaqueous Phase Liquid Source-Zone Remediation. **Environmental Science & Technology**, p. acs.est.6b03604, 2016. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.6b03604>>.

FONTANIVE, F. C.; SOUZA-SILVA, É. A.; SILVA, J. M. da; CARAMÃO, E. B.; CLAUDIA, A. Z. Characterization of Sulfur and Nitrogen Compounds in Brazilian Petroleum Derivatives using Ionic Liquid Capillary Columns ... **Journal of Chromatography A**, v. 1461, n. July, p. 131–143, 2016.

FU, X.; GU, X.; LU, S.; MIAO, Z.; XU, M.; ZHANG, X.; QIU, Z.; SUI, Q. Benzene depletion by Fe<sup>2+</sup>-catalyzed sodium percarbonate in aqueous solution. **Chemical**

**Engineering Journal**, v. 267, p. 25–33, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.104>>.

GEBARA, S. S.; RÉ-POPPI, N.; DO NASCIMENTO, A. L. C. S.; RAPOSO, J. L. Métodos para análises de hpa e btex em águas subterrâneas de postos de revenda de combustíveis: Um estudo de caso em Campo Grande, MS, Brasil. **Química Nova**, v. 36, n. 7, p. 1030–1037, 2013.

GHANBARI, F.; MORADI, M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 41–62, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064>>.

GHAUCH, A.; TUQAN, A. M. Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/H<sub>2</sub>O systems: Kinetics and products. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 162–171, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.048>>.

GRISHIN, D. F.; ZININA, N. D. Environmentally Friendly Diesel Fuels with Low and Ultralow Sulfur Content and Additives to Them. v. 88, n. 7, p. 1106–1121, 2015.

GU, N.; WU, Y.; GAO, J.; MENG, X.; ZHAO, P.; QIN, H.; WANG, K. Microcystis aeruginosa removal by in situ chemical oxidation using persulfate activated by Fe<sup>2+</sup> ions. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 290–297, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925857416306711>>.

HASELOW, J. S.; SIEGRIST, R. L.; CRIMI, M.; JAROSCH, T. Estimating the total oxidant demand for in situ chemical oxidation design. **Remediation Journal**, v. 13, p. 5–16, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/rem.10080>>.

HELENO, F. F.; LIMA, A. C.; AFONSO, R. J. C. F.; COUTRIM, M. X. OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE BTEX EM ÁGUA UTILIZANDO EXTRAÇÃO POR HEADSPACE E MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA. v. 33, n. 2, p. 329–336, 2010.

HORTA, A.; MALONE, B.; STOCKMANN, U.; MINASNY, B.; BISHOP, T. F. A.; MCBRATNEY, A. B.; PALLASSER, R.; POZZA, L. Potential of integrated field

spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review. **Geoderma**, v. 241–242, p. 180–209, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.11.024>>.

JARDIM, W. F. MEDIÇÃO E INTERPRETAÇÃO DE VALORES DO POTENCIAL REDOX (EH ) EM MATRIZES AMBIENTAIS. v. 37, n. 4, p. 648–652, 2014.

JJI, R. D.; COOPER, G. A.; BOOKSH, K. S. Excitation-emission matrix fluorescence based determination of carbamate pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Analytica Chimica Acta**, v. 397, n. 1–3, p. 61–72, 1999.

KAUR, K.; CRIMI, M. Cadmium mobility with persulfate chemical oxidation: Effects of soil properties and activation methods. **J. Environ. Eng.**, v. 141, n. 5, p. 1–7, 2015. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84928028944&partnerID=tZOtx3y1>>.

KILLIAN, P. F.; BRUELL, C. J.; LIANG, C.; MARLEY, M. C. Iron (II) Activated Persulfate Oxidation of MGP Contaminated Soil. **Soil and Sediment Contamination**, v. 16, n. 6, p. 523–537, 2007. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15320380701623206>>.

KIM, I.; LEE, M. Pilot scale feasibility study for in-situ chemical oxidation using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution conjugated with biodegradation to remediate a diesel contaminated site. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241–242, p. 173–181, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.022>>.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.peccs.2016.08.001>>.

KUPPUSAMY, S.; THAVAMANI, P.; VENKATESWARLU, K. Chemosphere Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs ) contaminated soils : Technological constraints , emerging trends and future directions. **Chemosphere**, v. 168, p. 944–968, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.115>>.

KUPPUSAMY, S.; THAVAMANI, P.; VENKATESWARLU, K.; LEE, Y. B.; NAIDU, R.;



MEGHARAJ, M. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. **Chemosphere**, v. 168, p. 944–968, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.115>>.

LEE, L. S.; MATS, H.; DELFLNO, J. J.; SURESH, P.; RAOT, C. Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Diesel Fuel Into Water. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 11, p. 2104–2110, 1992.

LEME, D. M.; GRUMMT, T.; HEINZE, R.; SEHR, A.; RENZ, S.; REINEL, S.; DE OLIVEIRA, D. P.; FERRAZ, E. R. A.; DE MARCHI, M. R. R.; MACHADO, M. C.; ZOCCOLO, G. J.; MARIN-MORALES, M. A. An overview of biodiesel soil pollution: Data based on cytotoxicity and genotoxicity assessments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199–200, p. 343–349, 2012.

LI, W.; OROZCO, R.; CAMARGOS, N.; LIU, H. Mechanisms on the Impacts of Alkalinity, pH, and Chloride on Persulfate-Based Groundwater Remediation. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 7, p. 3948–3959, 2017.

LIANG, C.; BRUELL, C. J.; MARLEY, M. C.; SPERRY, K. L. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. **Chemosphere**, v. 55, n. 9, p. 1213–1223, 2004.

LIANG, C.; CHIEN, Y.-C.; LIN, Y.-L. Impacts of ISCO Persulfate, Peroxide and Permanganate Oxidants on Soils: Soil Oxidant Demand and Soil Properties. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 21, n. 6, p. 701–719, 2012. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15320383.2012.691129>>.

LIANG, C.; GUO, Y. Y. Remediation of diesel-contaminated soils using persulfate under alkaline condition. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 7, p. 4605–4614, 2012.

LIANG, C.; LEE, I. L.; HSU, I. Y.; LIANG, C. P.; LIN, Y. L. Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media. **Chemosphere**, v. 70, n. 3, p. 426–435, 2008.

LIANG, C.; LIANG, C.; CHEN, C. pH dependence of persulfate activation by EDTA / Fe (

III ) for degradation of trichloroethylene. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 106, n. 3–4, p. 173–182, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.02.008>>.

LIANG, S. H.; CHEN, K. F.; WU, C. S.; LIN, Y. H.; KAO, C. M. Development of KMnO<sub>4</sub>-releasing composites for in situ chemical oxidation of TCE-contaminated groundwater. **Water Research**, v. 54, p. 149–158, 2014.

LIM, M. W.; LAU, E. Von; POH, P. E. A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil - Present works and future directions. **Marine Pollution Bulletin**, v. 109, n. 1, p. 14–45, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.097>>.

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 and Technology**, v. 48, n. 17, p. 10330–10336, 2014.

LOMINCHAR, M. A.; SANTOS, A.; DE MIGUEL, E.; ROMERO, A. Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate. **Science of the Total Environment**, v. 622–623, p. 41–48, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.263>>.

MANZETTI, S. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment: Environmental Fate and Transformation. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 33, n. 4, p. 311–330, 2013. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10406638.2013.781042>>.

MARIANO, A. P.; BONOTTO, D. M.; DE ANGELIS, D. D. F.; PIRÔLLO, M. P. S.; CONTIERO, J. Biodegradability of commercial and weathered diesel oils. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 39, n. 1, p. 133–142, 2008.

MATZEK, L. W.; CARTER, K. E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. **Chemosphere**, v. 151, p. 178–188, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055>>.

MENDOZA, W. G.; RIEMER, D. D.; ZIKA, R. G. Application of fluorescence and PARAFAC to assess vertical distribution of subsurface hydrocarbons and dispersant during

the Deepwater Horizon oil spill. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 15, n. 5, p. 1017, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3em30816b>>.

MEYER, D. D.; BEKER, S. A.; BÜCKER, F.; PERALBA, M. do C. R.; GUEDES FRAZZON, A. P.; OSTI, J. F.; ANDREAZZA, R.; CAMARGO, F. A. de O.; BENTO, F. M. Bioremediation strategies for diesel and biodiesel in oxisol from southern Brazil. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 95, n. PB, p. 356–363, 2014.

MIAO, Z.; GU, X.; LU, S.; DIONYSIOU, D. D.; AL-ABED, S. R.; ZANG, X.; WU, X.; QIU, Z.; SUI, Q.; DANISH, M. Mechanism of PCE oxidation by percarbonate in a chelated Fe(II)-based catalyzed system. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 53–62, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.014>>.

MITRE, T.; LEÃO, M. M. D.; ALVARENGA, M. C. N. Tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel utilizando processo Fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 2, p. 129–136, 2012.

MOHAMED, A. I. A.; SULTAN, A. S.; HUSSEIN, I. A.; AL-MUNTASHERI, G. A. Influence of Surfactant Structure on the Stability of Water-in-Oil Emulsions under High-Temperature High-Salinity Conditions. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 1–11, 2017. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/jchem/2017/5471376/>>.

MÜLLER, J. B.; RAMOS, D. T.; LAROSE, C.; FERNANDES, M.; LAZZARIN, H. S. C.; VOGEL, T. M.; CORSEUIL, H. X. Combined iron and sulfate reduction biostimulation as a novel approach to enhance BTEX and PAH source-zone biodegradation in biodiesel blend-contaminated groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 326, p. 229–236, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.005>>.

NAIDU, R. Recent advances in contaminated site remediation. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 224, n. 12, p. 1–11, 2013.

NAIDU, R.; SMITH, E.; WONG, M. H.; MEGHARAJ, M.; BOLAN, N.; JUHASZ, A. L.; LOMBI, E. Remediation of Site Contamination. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, n. 12, p. 1723, 2013.

NJOBUNWU, D. O.; AMADI, S. A.; UKPAKA, P. C. Dissolution Rate of BTEX

Contaminants in Water. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 83, p. 985–989, 2005. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cjce.5450830608/abstract>>.

OH, W. Da; DONG, Z.; LIM, T. T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 194, p. 169–201, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>>.

OH, S.-Y.; SHIN, D.-S. Treatment of Diesel-Contaminated Soil by Fenton and Persulfate Oxidation with Zero-Valent Iron. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 23, n. 2, p. 180–193, 2014. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15320383.2014.808170>>.

OLIBONI, A.; AZAMBUJA, D.; BÜCKER, F.; DÖRR, P.; QUADROS, D.; ZHALNINA, K.; DIAS, R.; BRITO, B.; CORREA, C.; FLÔRES, M.; ANASTÁCIO, F.; CAMARGO, D. O.; TRIPLETT, E.; MENEZES, F. Microbial community composition in Brazilian stored diesel fuel of varying sulfur content, using high-throughput sequencing. **Fuel**, v. 189, p. 340–349, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.108>>.

OLIVEIRA, F. C.; FREITAS, J. G.; FURQUIM, S. A. C.; ROLLO, R. M.; THOMSON, N. R.; ALLEONI, L. R. F.; NASCIMENTO, C. A. O. Persulfate Interaction with Tropical Soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 9, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-016-3000-2>>.

OWSIANIAK, M.; CHRZANOWSKI, Ł.; SZULC, A.; STANIEWSKI, J.; OLSZANOWSKI, A.; OLEJNIK-SCHMIDT, A. K.; HEIPIEPER, H. J. Biodegradation of diesel/biodiesel blends by a consortium of hydrocarbon degraders: Effect of the type of blend and the addition of biosurfactants. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1497–1500, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.028>>.

PARDO, F.; ROSAS, J. M.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Remediation of a biodiesel blend-contaminated soil with activated persulfate by different sources of iron. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 2, 2015.

PASQUALINO, J. C.; MONTANÉ, D.; SALVADÓ, J. Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 10, p. 874–879, 2006.

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**, v. 563–564, p. 649–656, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.034>>.

PENG, L.; DENG, D.; GUAN, M.; FANG, X.; ZHU, Q. Remediation HCHs POPs-contaminated soil by activated persulfate technologies: Feasibility, impact of activation methods and mechanistic implications. **Separation and Purification Technology**, v. 158, p. 422, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.002>>.

RAMALHO, A.; SOBRINHO, H.; DOS ANJOS, R.; DANTAS, T.; DA SILVA, D. Study of contamination by benzene due diesel and gasoline leaks at a gas station in Natal / Brazil. **International Journal of Engineering & Technology IJET -IJENS**, v. 14, n. 02, p. 49–54, 2014. Disponível em: <[http://www.ijens.org/Vol\\_14\\_I\\_02/146202-7878-IJET-IJENS.pdf](http://www.ijens.org/Vol_14_I_02/146202-7878-IJET-IJENS.pdf)>.

RAMÍREZ, E. M.; CAMACHO, J. V.; RODRIGO, M. A.; CAÑIZARES, P.; CAÑIZARES, P. Combination of bioremediation and electrokinetics for the in-situ treatment of diesel polluted soil: A comparison of strategies. **Science of the Total Environment**, v. 533, p. 307–316, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.127>>.

RAMOS, D. T.; DA SILVA, M. L. B.; CHIARANDA, H. S.; ALVAREZ, P. J. J.; CORSEUIL, H. X. Biostimulation of anaerobic BTEX biodegradation under fermentative methanogenic conditions at source-zone groundwater contaminated with a biodiesel blend (B20). **Biodegradation**, v. 24, n. 3, p. 333–341, 2013.

RAMOS, D. T.; LAZZARIN, H. S. C.; ALVAREZ, P. J. J.; VOGEL, T. M.; FERNANDES, M.; DO ROSÁRIO, M.; CORSEUIL, H. X. Biodiesel presence in the source zone hinders aromatic hydrocarbons attenuation in a B20-contaminated groundwater. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 193, p. 48–53, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.09.002>>.

RANC, B.; FAURE, P.; CROZE, V.; SIMONNOT, M. O. Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 312, p. 280–297, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.068>>.

RASTOGI, A.; AL-ABED, S. R.; DIONYSIOU, D. D. Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 684–694, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.045>>.

REHMAN, F.; SAYED, M.; KHAN, J. A.; SHAH, N. S.; KHAN, H. M.; DIONYSIOU, D. D. Oxidative removal of brilliant green by UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O processes in aqueous media: A comparative study Authors: **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 919, p. 1–20, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.012>>.

RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C. Te; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F.; YAMAMOTO, C. I.; PLOCHARSKI, R. C. B. Environmentally Friendly Determination of Quality Parameters of Biodiesel/Diesel Blends Using Fourier Transform Infrared Spectra. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 92, n. 3, p. 309–315, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11746-015-2601-z>>.

SEAGREN, E. a.; BECKER, J. G. Review of natural attenuation of BTEX and MTBE in groundwater. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, v. 6, n. 3, p. 156–172, 2002.

SHAH, S. N.; IHA, O. K.; ALVES, F. C. S. C.; SHARMA, B. K.; ERHAN, S. Z.; SUAREZ, P. A. Z. Potential Application of Turnip Oil (*Raphanus sativus* L.) for Biodiesel Production: Physical-Chemical Properties of Neat Oil, Biofuels and their Blends with Ultra-Low Sulphur Diesel (ULSD). **Bioenergy Research**, v. 6, n. 2, p. 841–850, 2013.

SIEGAL, J.; REES, A. A.; EGGERS, K. W.; HOBBS, R. L. In situ chemical oxidation of residual LNAPL and dissolved-phase fuel hydrocarbons and chlorinated alkenes in groundwater using activated persulfate. **Remediation**, v. 19, n. 2, p. 19–35, 2009.

SIEGRIST, R. L.; CRIMI, M. L.; SIMPKIN, T. J. **In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation**. [s.l: s.n.]

SILVA, G. S.; MARQUES, E. L. S.; DIAS, J. C. T.; LOBO, I. P.; GROSS, E.; BRENDEL, M.; DA CRUZ, R. S.; REZENDE, R. P. Biodegradability of soy biodiesel in microcosm experiments using soil from the Atlantic Rain Forest. **Applied Soil Ecology**, v. 55, p. 27–35, 2012.

SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIRO, T. C. D. N.; BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 18, n. 6, p. 1599–1607, 2002.

SOHRABI, V.; ROSS, M. S.; MARTIN, J. W.; BARKER, J. F. Potential for in situ chemical oxidation of acid extractable organics in oil sands process affected groundwater. **Chemosphere**, v. 93, n. 11, p. 2698–2703, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.072>>.

SORENSEN, J. P. R.; LAPWORTH, D. J.; MARCHANT, B. P.; NKHUWA, D. C. W.; PEDLEY, S.; STUART, M. E.; BELL, R. A.; CHIRWA, M.; KABIKA, J.; LIEMISA, M.; CHIBESA, M. In-situ tryptophan-like fluorescence: A real-time indicator of faecal contamination in drinking water supplies. **Water Research**, v. 81, p. 38–46, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.035>>.

SPAULDING, M. L. State of the art review and future directions in oil spill modeling. **Marine Pollution Bulletin**, v. 115, n. 1–2, p. 7–19, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.001>>.

SRA, K. S.; THOMSON, N. R.; BARKER, J. F. Persistence of persulfate in uncontaminated aquifer materials. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 3098–3104, 2010.

SRA, K. S.; THOMSON, N. R.; BARKER, J. F. Stability of Activated Persulfate in the Presence of Aquifer Solids. **Soil and Sediment Contamination**, v. 23, n. 8, p. 820–837, 2014.

SRA, K. S.; WHITNEY, J. J.; THOMSON, N. R.; BARKER, J. F. Persulfate decomposition

kinetics in the presence of aquifer materials. **Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy**, v. 12, n. January, p. 1–10, 2007.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, v. 153, n. 1–2, p. 1–68, 2010.

STOIN, U.; MOJON, A.; SASSON, Y. Fast and complete in situ mineralization of contaminated soils using a novel method for superoxide generation. **RSC Adv.**, v. 5, n. 9, p. 6571–6577, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA08015G>>.

TEEL, A. L.; ELLOY, F. C.; WATTS, R. J. Persulfate activation during exertion of total oxidant demand. **Chemosphere**, v. 158, p. 111–192, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.055>>.

THOMAS, A. O.; LEAHY, M. C.; SMITH, J. W. N.; J. SPENCE, M. The Natural Attenuation of Fatty Acid Methyl Esters (FAME) in Soil and Groundwater. v. 50, n. 5/16, p. 60, 2016.

THOMÉ, A.; REGINATTO, C.; CECCHIN, I.; COLLA, L. M. Bioventing in a residual clayey soil contaminated with a blend of biodiesel and diesel oil. **Journal of Environmental Engineering**, v. 140, n. 11, p. 1–6, 2014.

TSITONAKI, A.; PETRI, B.; CRIMI, M.; MOSBÆK, H.; SIEGRIST, R. L.; BJERG, P. L. In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 1, p. 55–91, 2010. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643380802039303>>.

WACŁAWEK, S.; LUTZE, H. V.; GRÜBEL, K.; PADIL, V. V. T.; ČERNÍK, M.; DIONYSIOU, D. D. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, n. July, p. 44–62, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894717312718>>.

WANG, J.; WANG, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. November 2017, p. 1502–1517, 2018. Disponível em:



<<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>>.

WANG, Z.; WANG, Z.; YE, Y.; CHEN, N.; LI, H. Study on the removal of nitric oxide (NO) by dual oxidant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) system. **Chemical Engineering Science**, v. 145, p. 133–140, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2016.02.018>>.

WATTS, R. J.; HALLER, D. R.; JONES, A. P.; TEEL, A. L. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 76, n. 1, p. 73–89, 2000.

XU, X.; THOMSON, N. R. Estimation of the maximum consumption of permanganate by aquifer solids using a modified chemical oxygen demand test. **Journal of Environmental Engineering**, v. 134, n. 5, p. 353–361, 2008. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-42549091513&partnerID=40&md5=99ef6a59859fa0739ec54859a2231366>>.

XUE, Y.; GU, X.; LU, S.; MIAO, Z.; BRUSSEAU, M. L.; XU, M.; FU, X.; ZHANG, X.; QIU, Z.; SUI, Q. The destruction of benzene by calcium peroxide activated with Fe(II) in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 187–193, 2016.

YASSINE, M. H.; WU, S.; SUIDAN, M. T.; VENOSA, A. D. Partitioning Behavior of Petrodiesel / Biodiesel Blends in Water. p. 1–8, 2012.

ZHANG, B.-T. T.; ZHANG, Y.; TENG, Y.; FAN, M. Sulfate Radical and Its Application in Decontamination Technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 16, p. 1756–1800, 2015. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10643389.2014.970681>>.

ZHANG, S.; MAO, G.; CRITTENDEN, J.; LIU, X.; DU, H. Groundwater remediation from the past to the future: A bibliometric analysis. **Water Research**, v. 119, p. 114–125, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.029>>.

ZHOU, D.; ZHANG, H.; CHEN, L. Sulfur-replaced Fenton systems: Can sulfate radical substitute hydroxyl radical for advanced oxidation technologies? **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 90, n. 5, p. 775–779, 2015.

ZHOU, Z. .; GUO, L. .; OSBURN, C. L. Protocols for the Quantification of Dimethyl Sulfide (DMS) and Other Volatile Organic Compounds in Aquatic Environments. In: **Hydrocarbon and Lipid Microbiology Protocols - Springer Protocols Handbooks**. [s.l: s.n.]p. 1–29.

ZHOU, Z.; GUO, L.; SHILLER, A. M.; LOHRENZ, S. E.; ASPER, V. L.; OSBURN, C. L. Characterization of oil components from the Deepwater Horizon oil spill in the Gulf of Mexico using fluorescence EEM and PARAFAC techniques. **Marine Chemistry**, v. 148, p. 10–21, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2012.10.003>>.

ZHOU, Z.; LIU, Z.; GUO, L. Chemical evolution of Macondo crude oil during laboratory degradation as characterized by fluorescence EEMs and hydrocarbon composition. **Marine Pollution Bulletin**, v. 66, n. 1–2, p. 164–175, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.09.028>>.