

AÇÃO DOS MEIOS REATIVOS PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E CARVÃO ATIVADO NA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR BTEX

EDNEIA S. DE O. LOURENÇO¹, DÉCIO L. CARDOSO², FABIANO H. MATEUS³

RESUMO: Esta pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial das barreiras reativas permeáveis (BRP) na redução dos hidrocarbonetos aromáticos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) no solo, provenientes de vazamento de gasolina. O experimento foi conduzido em escala laboratorial, simulando dois tipos de BRP, denominadas de AS (H₂O₂ + solo) e de ACA (H₂O₂ + carvão ativado). Foram determinadas as concentrações dos BTEX na amostra da gasolina ao entrar na BRP e no percolado, em tempos de retenção preestabelecidos de 24; 36; 48; 60; 72 e 84 h, utilizando cromatografia gasosa. Os resultados obtidos mostraram que as duas barreiras reativas reduziram a concentração dos BTEX, próximo a níveis permissíveis de contaminação e de prevenção, e a barreira ACA apresentou os melhores resultados.

PALAVRAS-CHAVE: gasolina, contaminação, barreiras reativas.

ACTION OF THE REACTIVE MEANS HYDROGEN PEROXIDE AND ACTIVATED COAL IN REMEDIATION OF CONTAMINATED SOILS BY BTEX

ABSTRACT: This research had as objective to evaluate the potential of permeable reactive barriers in the reduction of aromatical hydrocarbons BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes) in the ground, coming from gasoline leak. The experiment was carried out in a laboratorial scale, simulating two types of PRB called: AS (H₂O₂ + soil) and ACA (H₂O₂ + activated coal). The BTEX concentrations in the gasoline sample were assessed when entering in PRB and in the percolate in pre-established retention times of 24; 36; 48; 60; 72 and 84h, using gas chromatography. The obtained results showed that the two reactive barriers reduced the BTEX concentration, close at permissible levels of contamination and prevention, and the ACA barrier presented better results.

KEYWORDS: gasoline, contamination, reactive barriers.

INTRODUÇÃO

A contaminação das águas subterrâneas tem-se revelado um grave problema, pois, além de ser detectada com frequência cada vez maior, está relacionada a problemas de saúde, danos ambientais e impactos sociais. As contaminações mais corriqueiras e mais danosas ocorrem por vazamentos em dutos e tanques de estocagem subterrânea de petróleo e seus derivados. Os maiores problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e as três formas de xileno (orto, meta e para), denominados BTEX, por serem os constituintes de maior mobilidade da gasolina, os quais, ao atingirem o lençol freático, representam sérios problemas à saúde pública. Em um processo que pode levar décadas ou séculos, esses compostos dissolvem-se gradualmente, proporcionando suprimento contínuo de contaminantes para as águas subterrâneas (BAIRD, 2002). Os compostos aromáticos (BTEX e outros alquilbenzenos) perfazem cerca de 10 a 59% da gasolina (massa/massa), enquanto os hidrocarbonetos alifáticos compreendem 41 a 62%. Os hidrocarbonetos aromáticos são, geralmente, mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água (TIRBUTIUS et al., 2004).

¹ Bacharel em Química, Mestre em Engenharia Agrícola, Prof. Adjunto, UNIAMÉRICA e UDC, Foz do Iguaçu - PR, Fone: (0XX45) 2105.9000, 3523.6900, edneiasol@yahoo.com.br

² Doutor em Engenharia Civil, Prof. Adjunto, CCET/UNIOESTE, Cascavel - PR, Fone: (0XX45) 3220 3197, deciolc@gmail.com

³ Farmacêutico Bioquímico, Instituto de Investigação Científica do Paraná, Cascavel - PR, Fone: (0XX45) 3520.8000, toxicologia@alvaro.com.br

Recebido pelo Conselho Editorial em: 10-2-2008

Aprovado pelo Conselho Editorial em: 23-10-2009

Os compostos aromáticos presentes no BTEX são suscetíveis a reações de substituição, não ocorrendo quebra das ligações, conservando o anel benzênico e mantendo o caráter aromático no produto formado. Somente em condições apropriadas podem ser alvo de reações de adição (CAMPOS, 1997). Esses compostos são bastante resistentes à oxidação, enquanto os seus derivados (tolueno, etilbenzeno e xilenos), por apresentarem cadeia lateral, sofrem oxidação via radical benzila (SOLOMONS & FRYLE, 2001). Com a preocupação da preservação do meio ambiente e da saúde humana, uma grande variedade de processos físico-químicos e biológicos têm sido utilizada em pesquisas para a remoção dos hidrocarbonetos de petróleo puro e dos dissolvidos na água, com a finalidade de restaurar a qualidade dessas águas em níveis de prevenção e de intervenção, utilizando métodos que sejam mais eficientes, econômicos e que causem menor impacto ambiental. Entre eles, podem-se destacar a adsorção em carvão ativado e barreiras reativas permeáveis, abordados nesta pesquisa.

Segundo NOBRE & NOBRE (2003), as barreiras reativas permeáveis (BRPs) consistem em sistemas de engenharia que favorecem a passagem das águas subterrâneas por meio de porções reativas, interceptando a pluma contaminante e transformando os contaminantes em uma forma ambientalmente aceitável.

Os meios reativos utilizados em BRPs devem ser compatíveis com o ambiente subterrâneo, não se caracterizando como fonte de contaminação por si só ou por causarem reações químicas adversas ou subprodutos, ao reagirem com os constituintes da pluma contaminante. Os meios reativos podem ser variados e atuar no contaminante por adsorção ou por reações de redox, onde há um aceptor e um doador de elétrons.

As tecnologias de oxidação química utilizam compostos químicos para transformar os contaminantes *in situ*, por meio de reações de oxirredução, convertendo-os em formas não tóxicas, na maioria dos casos (NOBRE & NOBRE, 2003). Agentes oxidantes possíveis incluem o permanganato de potássio, o peróxido de hidrogênio e o ozônio.

O trabalho buscou quantificar o potencial de BRPs em reduzir a concentração dos BTEX, utilizando como meios reativos o peróxido de hidrogênio e o carvão ativado.

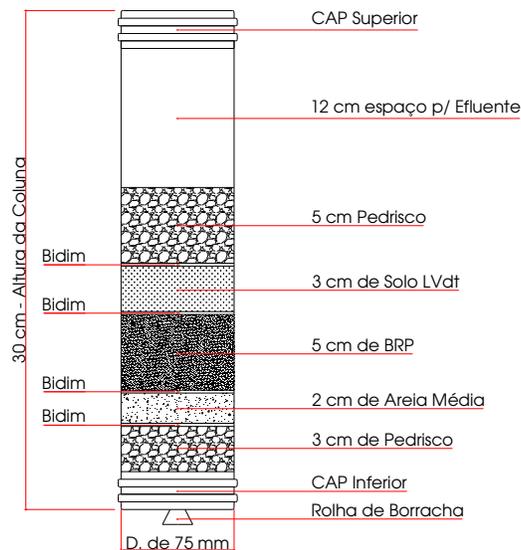
MATERIAL E MÉTODOS

O solo utilizado nas colunas é classificado como Latossolo Vermelho distroférico (EMBRAPA, 1999) e, segundo LUCHESE et al. (2001), apresenta alto teor de óxidos de ferro na forma hematita.

O experimento foi conduzido em escala laboratorial, com a simulação de dois tipos de BRP, com colunas de PVC de material rígido translúcido, com altura de 30 cm e diâmetro de 7,5 cm. As colunas foram nomeadas de AS (H_2O_2 + solo) e ACA (H_2O_2 + carvão ativado). O preenchimento de cada coluna é mostrado na Figura 1.

Após a montagem das colunas, foram adicionados 150 mL de água oxigenada e, após alguns minutos, foram aplicados 650 mL do contaminante (gasolina) por meio de um frasco de Mariotte, adaptado na parte superior de cada coluna, desenvolvido com garrafas PET, para permitir o fluxo contínuo do contaminante (gasolina). A comunicação do frasco de Mariotte com as colunas foi feita por mangueira de PVC, com diâmetro de 3 mm, adaptada no CAP de cada coluna. Na parte inferior de cada coluna, foi adaptada uma rolha de borracha que permitia a coleta do percolado por seringa de vidro, em tempos de retenção preestabelecidos de 24; 36; 48; 60; 72 e 84 h.

A quantidade do contaminante, em cada coluna, foi determinada pelo volume de poros dos materiais utilizados na coluna. Na Tabela 1, apresentam-se os resultados do volume de poros (LOURENÇO, 2006).

FIGURA 1. Preenchimento das colunas. **Columns filling.**TABELA 1. Volume de poros dos materiais constituintes da BRP. **Pores volume of the materials of PRB.**

Material	Volume de Poros
	(cm ³)
Pedrisco	212,20
Solo	162,01
Carvão ativado	167,55
Coluna AS	471,41
Coluna ACA	476,95

O volume total aplicado em cada coluna foi determinado considerando-se o volume de poros de cada coluna, acrescido de 30 cm³, correspondente ao volume de cada alíquota (5 cm³), multiplicado pelo número de alíquotas. A coleta do percolado em cada coluna foi feita por seringa de vidro com capacidade de 20 mL. A seringa de vidro foi escolhida para evitar que houvesse contaminação das amostras. Para a amostra-padrão (gasolina *in natura*), o tempo de retenção (T_R) foi de 0 h. Depois de coletadas, as amostras foram transferidas para frascos envolvidos em papel-alumínio e guardadas sob refrigeração, à temperatura de -5 °C e, em seguida, enviadas para análise por cromatografia gasosa.

O sistema de cromatografia gasosa (GC), empregado para a análise dos BTEX, no percolado e no solo, foi composto por um cromatógrafo a gás Varian® CP-3800, equipado com detector por ionização em chama (FID). A separação cromatográfica dos BTEX foi obtida em coluna capilar SupelcowaxTM10 (30 m x 0,25 mm), revestida com filme de 0,25 µm (Bellefonte, EUA). As injeções foram realizadas no modo *split* 1:50. A temperatura do vaporizador e do detector foi de 250 °C. A temperatura inicial da coluna foi de 60 °C com aquecimento na razão de 5 °C min⁻¹ até atingir a temperatura final de 200 °C. O gás de arraste empregado foi o nitrogênio, na vazão de 1,2 mL min⁻¹. As amostras foram colocadas em um frasco para *headspace*, onde se adicionaram 1,0 g de NaCl, 15 mL de água, 750 µL de clorofórmio (PI) e 15 µL do percolado. Em seguida, o frasco foi vedado, homogeneizado e mantido sob aquecimento a 80 °C, por 20 minutos. A análise cromatográfica ocorreu após a injeção de 500 µL da fase gasosa contida no frasco.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de concentração dos BTEX na gasolina (amostra-padrão) são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2. Concentração dos BTEX na amostra-padrão - 0 h. **Concentration of BTEX in the standard sample - 0 h.**

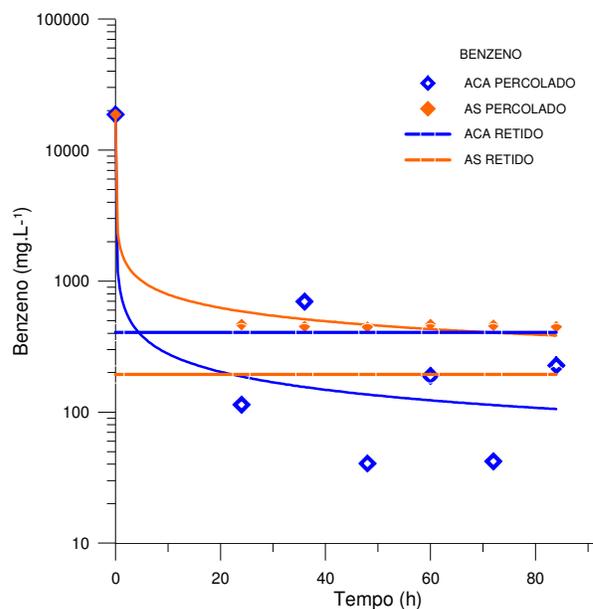
Amostra- -Padrão	Benzeno	Tolueno	Etil benzeno	p-Xileno (mg L ⁻¹)	m-Xileno	o-Xileno	Xilenos Totais
	18.649,730	33.326,100	4.599,880	8.702,380	1.033,920	6.214,170	25.250,470

Entre os BTEX, o tolueno e o benzeno foram os que apresentaram as maiores concentrações na amostra-padrão, pois, além dos aromáticos estarem presentes na composição do petróleo, as quantidades de benzeno e de tolueno são reforçadas pela reação de reforma catalítica, em que são subprodutos gerados nas reações que ocorrem nas frações mais densas do petróleo, com intuito de valorizá-las para posterior produção da gasolina (SIMÃO, 2004). Na Tabela 3, apresentam-se os valores dos BTEX, obtidos nos tempos de retenção preestabelecidos, nos percolados pelas colunas AS e ACA e após a cromatografia gasosa.

TABELA 3. Valores das concentrações (mg L⁻¹) dos BTEX nas colunas AS e ACA. **Values of the concentrations (mg L⁻¹) in the AS and ACA columns.**

Composto	Coluna	Tempo de Retenção (h)							
		Concentração (mg L ⁻¹)							
		0	24	36	48	60	72	84	Solo
Benzeno	AS	18649,730	465,273	450,885	445,723	466,828	459,510	448,112	212,111
	ACA	18649,730	113,624	696,928	40,498	188,624	42,043	227,118	420,624
Tolueno	AS	33326,100	390,993	388,943	399,285	439,610	400,680	418,412	538,302
	ACA	33326,100	102,560	426,910	42,948	270,706	39,443	103,738	817,157
Etilbenzeno	AS	4599,880	153,665	388,943	146,923	182,630	155,968	160,778	86,172
	ACA	4599,880	44,320	207,085	20,898	45,517	19,393	28,622	190,131
Xilenos	AS	25240,470	645,128	620,682	1062,766	724,488	682,245	1868,452	265,411
	ACA	25240,470	156,144	1155,730	17,702	185,220	15,065	105,290	680,525

As curvas das concentrações do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais, em função do tempo, nas colunas AS e ACA, são apresentadas nas Figuras 2; 3; 4 e 5, respectivamente.

FIGURA 2. Variação da concentração do benzeno nas colunas ACA e AS. **Variation of the benzene concentration in the ACA and AS columns.**

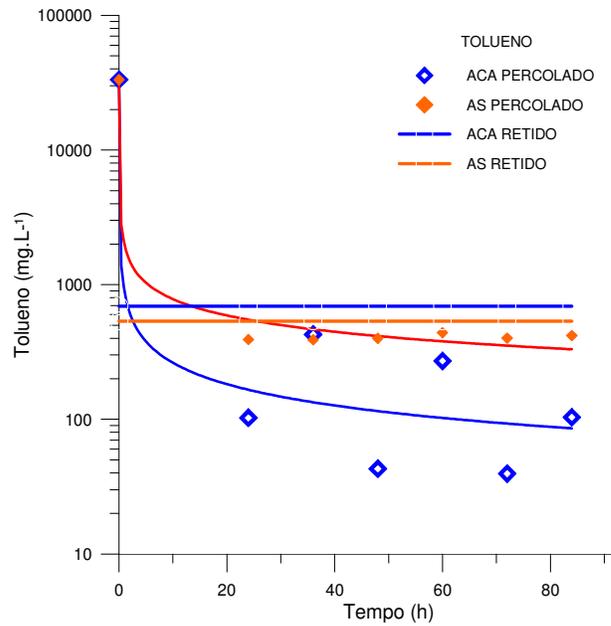


FIGURA 3. Variação da concentração do tolueno nas colunas ACA e AS. **Variation of toluene concentration in ACA and AS columns.**

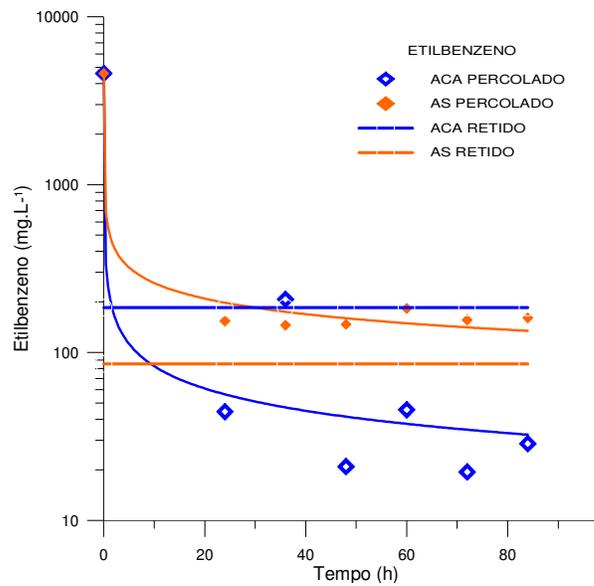


FIGURA 4. Variação da concentração do etilbenzeno nas colunas ACA e AS. **Variation of ethylbenzene concentration in ACA and AS columns.**

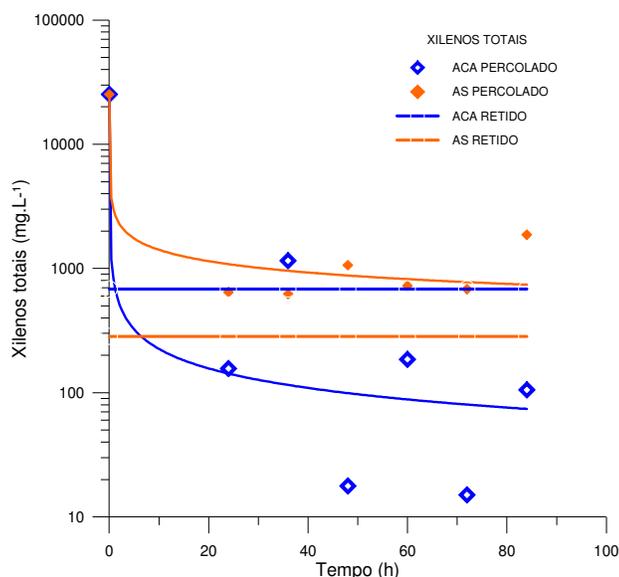


FIGURA 5. Variação da concentração dos xilenos totais nas colunas ACA e AS. **Variation of total xylenes concentration in ACA and AS columns.**

A efetividade relativa dos tratamentos pode ser observada comparando-se os resultados com os valores orientadores da CETESB (2006), mostrados na Tabela 4.

TABELA 4. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. **Guideline values for soils and underground waters in the State of São Paulo.**

Substância	Solos (mg kg ⁻¹) Peso Seco					Água Subterrânea (µg L ⁻¹)
	VRQ	VP	Intervenção Agrícola	Intervenção Industrial	Intervenção Residencial	Intervenção
Benzeno	na	0,03	0,06	0,15	0,08	5
Tolueno	na	0,14	30	75	30	700
Etilbenzeno	na	6,2	35	95	40	300
Xilenos totais	na	0,13	25	70	30	500

Nota: na - não se aplica para substâncias orgânicas; VRQ - valor de referência de qualidade; VP - valor de prevenção
Fonte: (CETESB, 2005).

A superioridade da coluna ACA na diminuição das concentrações dos BTEX está relacionada mais com a capacidade de adsorção do carvão ativado do que com a ação oxidante da água oxigenada. Dois fatores podem ter influenciado na adsorção dos BTEX: a semelhança na polaridade das moléculas (caráter hidrofóbico) e, em consequência, a força de atração de Van der Waals. O que manteve os BTEX adsorvidos foram as forças físicas e químicas que ocorreram quando os BTEX atingiram a superfície do carvão ativado, fato também relatado por MIERZWA & HESPANHOL (2000).

Entre os compostos BTEX, os que apresentaram diminuição significativa em suas concentrações foram os de cadeia lateral (Figuras 3 a 5), confirmando o relato de SOLOMONS & FRYLE (2001), de que os aromáticos de cadeia lateral são mais suscetíveis às reações de oxidação.

O etilbenzeno (Figura 4) e os xilenos totais (Figura 5) apresentaram a maior diminuição frente ao meio reativo da coluna ACA, demonstrando que a adsorção dos BTEX no meio reativo (CA + H₂O₂) foi proporcional à massa molar das substâncias, pois dentre os BTEX, aquele de menor massa molar apresentou a menor redução. O etilbenzeno, de mesma massa molar dos xilenos (106 g mol⁻¹), apresentou menor retenção; essa diferença na retenção do etilbenzeno e dos xilenos

totais pode ser explicada pela diferenças eletrônicas e estéricas das moléculas entre os isômeros, confirmando o relato de ARRIAGADA et al. (2001) e DIAS (1998). Outro fator que pode ter influenciado é a estrutura molecular dos xilenos, por apresentarem dois carbonos benzílicos disponíveis à oxidação, podendo originar três produtos dissubstituídos *orto*, *meta* e *para* xilenos, conforme relatado por MORRISON & BOYD (1996).

Observou-se que o tempo não teve influência na redução das concentrações, pois o processo teve grande eficiência nas primeiras 24 h, mostrando que, por adsorção do carvão ativado ou por oxidação da água oxigenada, a eficiência ocorre dentro das 24 h, influenciada pela decomposição da água oxigenada que ocorre na presença de alguns componentes do solo, diminuindo a sua ação oxidante e a eficiência do processo, fato também relatado na pesquisa de MESQUITA (2004) e TIBURTIUS et al. (2005).

A eficiência da adsorção do carvão ativado (Figuras 2 a 5) pode ser confirmada, analisando-se a quantidade dos BTEX retida na camada de solo acima da barreira e do percolado na coluna ACA, em que, em todos os BTEX, a quantidade de retido foi superior ao percolado, ao contrário da coluna AS, em que, em todos os BTEX, a quantidade retida no solo foi inferior à percolada, com exceção do tolueno, que, após as 36 h de reação, a quantidade de retido foi superior. Isso pode ter ocorrido em função da ação dos radicais hidroxila sobre o carbono benzílico, formando compostos intermediários (ácidos), que são mais resistentes à oxidação total a CO₂, conforme relatado por OCHOA & SANTOS (1998).

A ação oxidante da água oxigenada pôde ser comprovada na coluna AS, quando se comparou a concentração dos BTEX na amostra-padrão com a concentração ao final das 84 h. Mesmo apresentando concentração superior à da coluna ACA (Figuras 2 a 5), o meio mostrou ser efetivo e o solo pode ter atuado como catalisador, pois o solo utilizado nesta pesquisa é rico em óxido de ferro (LUCHESE et al., 2001).

CONCLUSÕES

O peróxido de hidrogênio mostrou ser um ótimo agente oxidante, mas a sua eficiência é melhorada na presença de substâncias que funcionam como catalisadores da reação, como o carvão ativado e os íons presentes no solo.

O processo também demonstrou que a eficiência da BRP ACA (H₂O₂+ carvão ativado) está mais relacionada com a capacidade de adsorção do carvão ativado do que com a oxidação dos aromáticos pelo radical hidroxila e que a ação do carvão ativado sobre contaminantes apresenta melhores resultados quando as moléculas do adsorbato são apolares, pois um aspecto de relevância na pesquisa foi a polaridade das moléculas que determinou a eficiência da BRP da coluna ACA.

REFERÊNCIAS

- ARRIAGADA, R.; CID. R.; GARCIA R. *Retención de organoclorados en carbones activados*. 1998. 87 f. Monografia. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile, 1998.
- BAIRD, C. *Química ambiental*. Porto Alegre: Bookman, 2002. 523 p.
- CAMPOS, M.M. *Fundamentos da química orgânica*. São Paulo: Edgar Blucher, 1997. 178 p.
- CETESB. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 2006. *Valores orientadores para solos e águas subterrâneas*. Disponível em: <www.cetesb.sp.org.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 5 jun. 2006
- DIAS, J.C. *Adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado: comparação das isotermas de Freundlich e Freundlich estendida*. 1998. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.
- EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1999. 412 p.

LOURENÇO, E.S.O. *Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX*. 2006. 106 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Meio Ambiente) - Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2006.

LUCHESE, E.B.; BORTOTTI, F; LENZI, E. *Fundamentos da química do solo*. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2001. 182 p.

MESQUITA, A.C. *Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos orgânicos recalcitrantes*. 2004. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências de Engenharia Civil)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MIERZWA, J.C; HESPANHOL, I. Procedimentos e técnicas de tratamento de efluentes para eliminar o potencial de riscos. 2000. Disponível em: <www.tratamentodeagua.com.br>. Acesso em: 8 ago. 2005.

MORRISON, R.; BOYD, D.R. *Química orgânica*. 6.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996. 1.510 p.

NOBRE, M.M.M.; NOBRE, R.C.M. Remediação de solos. 2003. Disponível em: <<http://maquina.com.br/revista/qd417/solo5.htm>>. Acesso em: 24 jul. 2005.

OCHOA, G.F.; SANTOS, A. *Oxidacion catalítica de compuestos fenólicos em águas residuales*. 1998. 244 f. Monografia. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de C. C. Químicas. Universidad Complutense, Madrid, 1998.

SIMÃO, L.M. *Otimização da programação da produção em refinarias de petróleo utilizando algoritmos genéticos e coevolução cooperativa*. 2004. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYLE, C.B. *Química orgânica*. 7.ed. v.1. Rio de Janeiro: LTC, 2001. p.564-603.

TIBURTIUS, E.R.L.; ZAMORA, P. P.; LEAL, E.A.; LEAL, E.S. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. *Química Nova*, São Paulo, v.28, n.1, p.61-64, 2005.

TIBURTIUS, E.R.L.; ZAMORA, P.P.; LEAL, E.S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, São Paulo, v.27, n.3, p.441-446, 2004.