

AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE O PERSULFATO E LATOSSOLO VERMELHO POR MEIO DE ENSAIO COM COLUNA

Fernanda Campos de Oliveira¹; Kelly Hsia Tung²; Juliana Gardenalli de Freitas³; Sheila Aparecida Correia Furquim³; Neil Thomson⁴; Cláudio Augusto Oller do Nascimento⁵

Resumo

Ainda não se tem consenso em relação a forma da interação do persulfato com a matriz sólida, a cinética da reação e os prejuízos no transporte do oxidante em contato com solos tropicais. Com o intuito de compreender o transporte deste oxidante, o qual é empregado em processos de remediação por oxidação química *in situ*, e sua interação com o Latossolo Vermelho (LV), ensaio com coluna indeformada com fluxo contínuo foi realizado durante 30 dias. A alteração na composição mineralógica da fração argila foi determinada a partir de análise de difração de raio-x. A constante da taxa da reação foi equivalente a 0,400 d⁻¹. Foi observada alteração na composição mineralógica das amostras devido à redução do pH e lixiviação de alumínio ao longo do processo de oxidação. Observou-se redução na condutividade hidráulica e nenhuma alteração significativa no coeficiente de dispersão.

Palavras-chave: Oxidação Química *in situ*, persulfato, solos tropicais, Latossolo.

Abstract

There is no consensus yet on the way persulfate interact with the solid matrix, the reaction kinetics and the losses in the oxidant transport when in contact with tropical soils. In order to understand the transport fate of this oxidant, which is employed in remediation processes by in situ chemical oxidation, and its interaction with the Oxisol (Ox), testing with undisturbed column with continuous flow was conducted for 30 days. The change in the mineralogical composition of the clay fraction was determined by of x-ray diffraction analysis. The constant rate reaction was equivalent to 0,400 d⁻¹. Change in the mineralogical composition due to reduction of pH was observed as well as aluminum leaching during the oxidation process. It was also observed a reduction in hydraulic conductivity and no significant change in dispersion coefficient.

Keywords: In Situ Chemical oxidation, persulfate, tropical soils, Oxisol.

INTRODUÇÃO

A oxidação química *in situ* é uma tecnologia que envolve a aplicação de oxidantes em subsuperfície com o intuito de tratar a contaminação *in situ* [1]. O persulfato é um dos oxidantes empregado para a oxidação química em virtude do seu elevado potencial de oxidação e estabilidade no ambiente [2,3].

A interação do oxidante com espécies naturais do solo é determinante para maximização da eficiência da remediação [3]. No entanto, ainda não se tem um claro entendimento a respeito desta interação [4]. De acordo com Johnson, Tratnyek e Johnson (2008), as principais espécies naturais do solo responsáveis pelo consumo dos oxidantes são a matéria orgânica e as espécies reduzidas de minerais, mas ainda não existe um consenso referente a quais seriam os principais constituintes do solo responsáveis pela demanda natural do persulfato [5]. Ao contrário dos solos observados em regiões de clima temperado, os solos de clima tropical úmido possuem elevado grau de desenvolvimento e mineralogia composta basicamente por minerais silicatados do tipo 1:1 e óxidos de ferro e alumínio [6].

Uma das maneiras de avaliar as interações dos oxidantes e os solos se faz por meio da realização de ensaios de bateladas [2]. Contudo, ensaios de batelada não permitem a compreensão do transporte da solução oxidante pelo meio. Ensaios com coluna são conduzidos de forma mais próxima das condições observadas *in situ*, especialmente devido a relação massa de oxidante e massa de solo [2]. Sendo assim, além de permitir estimar a demanda do oxidante durante o transporte é possível avaliar se pode haver alteração nas propriedades hidráulicas do solo.

Considerando a demanda natural de persulfato por solos tropicais a partir de ensaios de batelada [7], teve-se como objetivo avaliar a demanda de persulfato pelo LV durante o transporte. Esse trabalho também teve como objetivo avaliar possíveis alterações mineralógicas no solo após a oxidação.

METODOLOGIA

Para a realização do estudo foram realizados testes em colunas indeformadas de LV. Após saturação da coluna injetou-se solução de brometo 30g/L a uma vazão de $30 \pm 1,5$ mL/h para obtenção do coeficiente de dispersão hidrodinâmica por meio do modelo de Ogata & Banks (1998), e a velocidade média da água subterrânea.

A oxidação das colunas foi feita com a injeção contínua ($30 \pm 1,5$ mL/h) de solução de persulfato (9 ± 1 g/L) durante 30 dias. A relação entre massa de persulfato e massa de solo

foi equivalente a 70. As concentrações de persulfato foram monitoradas por espectrofotometria [8]. Posteriormente, foi feita a injeção de água por 12,5 dias.

Além da concentração de persulfato, monitorou-se também o pH, da solução por meio do eletrodo multi-parâmetro Thermo Scientific Orion Star A324. Determinou-se também a concentração de alumínio [9] e a condutividade hidráulica através do monitoramento do gradiente hidráulico e a utilização da Lei de Darcy.

Foram realizados ensaios de difração por raio-x para amostras de argila deformadas de LV não oxidadas e de amostras oxidadas por Oliveira et. al. (2013) a 14g/L durante aproximadamente 120 dias a fim de observar possíveis alterações na mineralogia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os componentes responsáveis pela demanda não foram finitos já que a concentração de persulfato na saída da coluna não atingiu a concentração de entrada. A cinética da reação seguiu modelo de primeira ordem, sendo que a constante da taxa de reação foi equivalente a $0,400d^{-1}$ e, portanto, 23 vezes maior do que a constante determinada a partir dos experimentos por batelada cuja concentração inicial fora 14g/L [7].

O coeficiente de dispersão obtido foi equivalente a $1,50E-02$ e $1,80E-02$ cm^2/min antes e após a oxidação do solo, respectivamente. Considerando o valor do coeficiente de difusão efetivo do brometo na água ($D^* = 2,02 \times 10^{-5} cm^2/s$) [10], verificou-se que a dispersividade do LV foi semelhante a 0,73 cm e, portanto, 12,6 vezes maior do que a dispersividade da areia do aquífero de Borden (0,06cm) [11]. Houve redução de 35 vezes na condutividade hidráulica após a oxidação. Não houve retardamento do oxidante pelo solo.

A elevação da concentração de alumínio ocorreu juntamente com a redução do pH, sendo que a máxima concentração (421mg/L) foi observada para valores de pH igual a 3. Após as 110h iniciais, apesar do pH ter se mantido constante, verificou-se redução na concentração de alumínio e posterior estabilização. O pH não retornou à condição inicial após aproximadamente 12,5 dias da interrupção da injeção da solução de persulfato e foram observadas alterações na mineralogia do solo.

CONCLUSÃO

Acredita-se que a dissolução de alguns minerais, devido à redução do pH da solução, favoreceu a lixiviação do alumínio e a formação de sulcos de dissolução ao longo da coluna e conseqüentemente o deslocamento de partículas de argila para poros menores onde permaneceram alojadas acarretando uma distribuição não uniforme do fluxo e reduzindo a condutividade hidráulica. A interação entre o solo e o persulfato não foi finita e foi 23 vezes

maior do que a constante determinada a partir dos experimentos por batelada cuja concentração inicial fora 14g/L [7] devido à maior relação entre a massa de oxidante e sólidos. Para fins de remediação em áreas com presença de solos tropicais argilosos com predomínio de minerais 1:1, óxidos e hidróxidos o controle do pH da solução pode ser vantajoso a fim de evitar lixiviação de metais e prejuízos no transporte do oxidante bem como a não formação de caminhos preferenciais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), por auxílio Jovem Pesquisador 2011/12158-2. Agradecemos também ao apoio de pesquisadores da ESALQ-USP na seleção e coleta de solos.

REFERÊNCIAS

- [1] MUMFORD, K. G.; THOMSON, N. R.; KING, R. M. A. Bench-scale investigation of permanganate natural oxidant demand kinetics. *New York: Environmental Science Technology*, v. 39, p. 2835 – 2840, 2005.
- [2] SRA, K. S.; THOMSON, N. R.; BARKER, J. F. **Persistence of Persulfate in Uncontaminated Aquifer Materials**. *Environmental Science & Technology*, v. 44, n. 8, 2010, p. 3098-3104.
- [3] SRA, K. S.; THOMSON, N. R.; BARKER, J. F. **Persistence of Persulfate in Uncontaminated Aquifer Materials**. *Environmental Science & Technology*, v. 44, n. 8, 2010, p. 3098-3104.
- [4] WATTS, R. J.; TEEL, A.L. **Treatment of Contaminated Soils and Groundwater Using ISCO**. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, v. 10, 2006, p. 2-9.
- [5] SRA, K. S.; WHITNEY, J. J.; THOMSON, N. R.; BARKER, J. F. **Persulfate Decomposition Kinetics in the Presence of Aquifer Materials**. *Conference on Soil, Sediments, Water and Energy*, v 12, 2007.
- [6] RESENDE, M. **Aplicações de conhecimentos pedológicos à conservação dos solos**. *Inf. Agropecuária*, v.11, 1995.
- [7] OLIVEIRA, F. C.; ROLLO, R. M.; FURQUIM, S. A.; NASCIMENTO, C. A. O.; FREITAS, J. G. **Consumo de persulfato para oxidação química em solos tropicais**. In: *Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, III, 2013, São Paulo*.
- [8] HUANG, K. C.; COUTTENYE, R. A.; HOAG, G. E. **Kinetics of Heat-assited Persulfate Oxidation of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE)**. *Chemosphere*, v. 49, 2002, p. 413-420.
- [9] RAIJ, B. V.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análises Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Instituto Agronômico de Campinas, 2001.
- [10] SHACKELFORD, C. D.; DANIEL, D. E. **Diffusion in saturated soil**. I: Background. *Journal of Geotechnical Engineering*, v.117, n.3, 1991.
- [11] WILLIAMS, E. C. **Effect of Ethanol on BTEX Biodegradation in Aerobic Aquifer System**. Thesis University of Waterloo. Waterloo, 2007.