

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO *IN SITU* DE BTEX POR POA FENTON EM FUNÇÃO DE VARIÁVEIS DO MEIO E OPERACIONAIS

Melissa Cunha MEDINA¹; William Bonino RAUEN²; Patrícia Raquel da Silva SOTTORIVA²

Resumo

Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX) são hidrocarbonetos aromáticos presentes na gasolina e possuem características tóxicas, não biodegradáveis, sendo os principais responsáveis pela gravidade da contaminação da gasolina no meio ambiente. O enfoque deste estudo foi a remediação *in situ* de águas subterrâneas contaminadas por BTEX por meio do Processo Oxidativo Avançado (POA) Fenton. O objetivo foi subsidiar um melhor planejamento desse tipo de intervenção utilizando os métodos de injeção *Direct Push*, Pressão em poço e Gravidade em poço. Para isso, foram caracterizados e interpretados os resultados da eficiência de remoção (ER) de BTEX obtidos em quatro áreas. Por meio de análises de regressão múltipla, foram geradas relações matemáticas para descrever o efeito das variáveis do meio e das condições de aplicação sobre a ER de Benzeno, as quais poderão ser utilizadas no planejamento de remediações futuras.

Abstract

Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (BTEX) are aromatic hydrocarbons present in gasoline. Toxic, recalcitrant and non-biodegradable, these compounds are responsible for the severity of the contamination by gasoline in the environment. This study involved *in situ* remediation of groundwater contaminated by BTEX, through the application of the Fenton Advanced Oxidation Process (AOP). The overall aim was to improve planning actions of this type of intervention using three injection methods, namely Direct Push, Well pressure and Well gravity. Monitoring datasets from four areas undergoing remediation were characterised and interpreted for their BTEX removal efficiency (RE). Multiple regression analyses gave mathematical expressions that described the effect of soil variables and method application conditions on the benzene RE, which can be used in planning future remediation interventions.

Palavras-chave: Remediação Ambiental. POA. Oxidação química *in situ*.

¹ TRIAL Ambiental, Rua Carolina Castelli, 529, Curitiba/PR, 81050-450, trial@trialambiental.com.br

² Programa de Pós-Graduação em Gestão Ambiental, Universidade Positivo, Curitiba/PR

1- INTRODUÇÃO

A gravidade da contaminação pela gasolina nas águas subterrâneas de postos de combustíveis se deve à presença de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX) e Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleados (HPA) em sua composição^[1]. Os BTEX, particularmente, possuem alto potencial de contaminação, pela sua alta solubilidade e mobilidade em água^[2,3]. Para remediar áreas contaminadas por BTEX, podem ser aplicados processos químicos e, entre eles, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm chamado à atenção pela capacidade de remover contaminantes^[4,5,6]. Um dos POA mais utilizados é o processo Fenton, que é caracterizado pela geração de radical hidroxila por meio da reação de íons de Ferro com peróxido de hidrogênio em meio ácido. Esse processo mostra-se como uma alternativa viável na remediação de águas subterrâneas contaminadas em postos de combustível. Sabe-se que a eficiência de remediação afetada pelas condições do meio e de aplicação do método, mas poucos estudos *in situ* envolvendo análise multivariada de resultados estão disponíveis para orientar ações de planejamento da remediação. Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi caracterizar a eficiência de remoção de BTEX por POA Fenton nas águas subterrâneas contaminadas de postos de combustíveis, conforme alcançada por três métodos de aplicação: *Direct Push*, Pressão em poço e Gravidade em poço.

2- MATERIAL E MÉTODOS

Os dados de monitoramento de variáveis do solo e analíticos dos compostos químicos, bem como as condições de aplicação dos métodos de remediação foram compilados a partir de relatórios técnicos de empresa que atua nesse ramo^[7]. As condições de campo e de aplicação do método foram organizadas entre as seguintes variáveis (Tabela 1): número de pontos (N_p), número de campanhas de oxidação (N_a), duração da remediação em meses (N_m), volume de solução (V_s), porosidade do solo (P), pH, e temperatura (T). Considerou-se uma profundidade unitária da pluma de contaminante. As variáveis P, pH e T representam as características da área em processo de remediação, sendo que pH e T foram representadas por valores médios monitorados nos poços após a injeção de oxidante. Os valores das variáveis N_p , N_a , N_m e V_s foram definidos em função das características do método de aplicação. Normalização foi aplicada para permitir contraste entre remediações conduzidas sob condições diferentes e contemplar parâmetros comumente utilizados no planejamento de intervenções de remediação. Assim, N_p e V_s foram normalizadas por A_i , ao passo que V_s foi normalizada por N_p . Foram calculados

resultados de eficiência de remoção de cada contaminante, tanto para a área contaminada (ER_A) como para a massa de contaminante (ER_M). Esses resultados foram interpretados à luz da literatura e das condições de aplicação do POA Fenton. Para o benzeno, utilizando-se o software estatístico Minitab v. 17, foram feitas análises de correlação linear e de regressão múltipla, entre ER e as variáveis de controle. Na análise de regressão, foram consideradas combinações das funções linear, quadrática, exponencial, logarítmica e radical para cada variável. Buscou-se atender a dois critérios de validação das funções geradas: i) grau de ajuste aos dados (avaliado com base em diferenças entre os valores medidos e estimados), e ii) significado físico da expressão, quanto aos efeitos individuais das variáveis de controle identificados na literatura.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta uma síntese das condições de aplicação dos métodos *Direct Push* (DP), Pressão em poço (PR) e Gravidade em poço (G1 e G2), nos quatro postos de combustível avaliados. São mostrados resultados de ER de benzeno nas campanhas analíticas intermediárias (Int) e finais (Pós), medidos e estimados com as equações 1 e 2, e respectivas diferenças. Essas equações de regressão foram as únicas obtidas que atenderam a ambos os critérios de validação definidos acima.

Tabela 1. Valores das variáveis do meio e operacionais, resultados medidos e estimados para as eficiências de remoção de benzeno, e respectivas diferenças (erro)

VARIÁVEL	MÉTODO DE APLICAÇÃO DO OXIDANTE-CAMPANHA ANALÍTICA							
	DP-Int1	DP-Int2	DP-Pós	PR-Pós	G1-Int1	G1-Pós	G2-Int1	G2-Pós
pH	2,8	2,8	3,3	0,6	2,0	4,4	1,5	6,0
T	32,1	32,1	31,7	25,5	25,2	26,1	28,7	26,2
N_p/A_i	0,0548	0,0548	0,0548	0,0054	0,0091	0,0091	0,0095	0,0095
V_s/A_i	14,0	41,3	46,8	16	0,6	1,2	0,6	2,6
V_s/N_p	255	755	855	2975	61	129	60	270
ER_M - medido	99,98%	99,7%	95%	55%	71%	99%	22%	42%
ER_M - estimado	96%	99,4%	101%	46%	55%	62%	58%	67%
ER_M - erro	-4%	0,3%	6%	-9%	-16%	-37%	36%	25%
ER_A - medido	99%	98%	68%	23%	20%	56%	2%	8%
ER_A - estimado	99%	102%	76%	17%	23%	23%	24%	23%
ER_A - erro	0%	4%	8%	-6%	3%	-33%	21%	15%

$$ER_A = 4,9244 \frac{N_p}{A_i} + 0,0009208 \frac{V_s}{A_i} + 1,5932P + e^{-15,32(pH-3)^2} + 0,002734T \quad (1)$$

$$ER_M = 6,4 \frac{N_p}{A_i} + 0,0012 \frac{V_s}{A_i} + 1,7P + 0,0264pH + 0,0125T \quad (2)$$

Foi observada uma tendência de aumento da ER com o aumento do pH até $\text{pH} \approx 3$, seguido da redução com o aumento do pH além desse patamar. Não foi detectada tendência clara de variação da ER com as outras variáveis. Isso foi interpretado como decorrente de um efeito dominante do pH no POA Fenton. As variáveis P e pH tiveram correlação não significativa fraca ou muito fraca com ER_A e com ER_M , provavelmente devido à natureza não linear do efeito de T e pH sobre a remoção de BTEX por POA Fenton^[8,9]. Nas equações (1) e (2), em conformidade com os indícios da análise de correlação e análise dos resultados de campo, as variáveis (à exceção do pH) estão proporcionalmente relacionadas à eficiência remoção. Entre o pH e ER_A houve associação exponencial-quadrática, com máximo em $\text{pH} = 3,0$, conforme a literatura^[10]. O pH foi relacionado linearmente a ER_M , pois não foi obtida outra equação de regressão para ER_M que atendesse aos critérios observados em literatura. Sugere-se que o uso da Equação (2) seja restrito à faixa ótima de pH para o POA Fenton^[8,9] ($2,5 < \text{pH} < 4,0$).

REFERÊNCIAS

- [1] SILVA, F. L. N.; JUNIOR, J. R. S.; NETO, J. M. N.; SILVA, R. L. G. N. P. , FLUMIGNANLL, D. L.; OLIVEIRA, J. E. Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí. **Quím. Nova**, 32(1), 56-60, 2009.
- [2] GODOI, A. F. L.; GODOI, R. H. M. Poluição e a densidade de vegetação: BTEX em algumas áreas públicas de Curitiba - PR, Brasil. **Quím. Nova**, 33(4), 827-833, 2010.
- [3] SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIRO, T. C. N.; BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, 18(6), 1599-1607, 2002.
- [4] SOTTORIVA, P. R. S. Degradação de corantes reativos utilizando-se Processos Oxidativos Avançados. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2002.
- [5] TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados – conceitos teóricos. Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- [6] VENNY; GAN, S.; NG, H. K. Current status and prospects of Fentonoxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soil. **Chemical engineering Journal**, 213, 295-317, 2012.
- [7] MEDINA, M. C. Remediação de áreas contaminadas por btex em postos revendedores de combustíveis utilizando processo oxidativo avançado do tipo fenton. Dissertação de Mestrado. Universidade Positivo, 2015.
- [8] NOGUEIRA R. F. P.; TROVÓ A. G.; SILVA M. R. A.; VILLA R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, 30(2), 400-408, 2007.
- [9] LANGE, L. S.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; JÚNIOR, W. R. M. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente Fenton. **Eng. Sanit. Ambient.**, 11(2), 175-183, 2006.
- [10] EVANGELISTA, Z. S. Estudo da remoção de compostos orgânicos, benzeno e tolueno, em solução aquosa por processo oxidativo avançado do tipo Fenton. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.