

RESUMO

A contaminação de solos por derivados de petróleo é freqüente no Estado de São Paulo. Nesta tese estudaram-se dois métodos de remediação de solo contaminado por derivados de petróleo: a oxidação química e a biorremediação, em condições *in-situ*. Usou-se o benzeno como hidrocarboneto modelo em ensaios em laboratório. Nos tratamentos oxidativos comparou-se a ação dos reagentes oxidantes permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$) e pseudo-reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{solução de nutrientes}$) sobre o benzeno, e quando em contaminação conjunta com etanol, chumbo e cádmio. Os resultados mostraram que os tratamentos oxidativos foram mais efetivos que o processo espontâneo e que a capacidade dos reagentes testados de degradar benzeno foi equivalente. O tempo total para a degradação de benzeno em solo normal foi de cinco dias e no solo contaminado com metais o tempo foi de seis dias. O etanol retardou a degradação de benzeno no primeiro dia de aplicação dos oxidantes em todos os casos, sem alterar o tempo total para a degradação do benzeno. Os tratamentos oxidativos alteraram a lixiviação dos metais adicionados ao solo: aumentaram a lixiviação do chumbo, sendo quatro vezes maior para reagente de Fenton e reduziram a lixiviação do cádmio em cerca de 50 % em todos os casos. Para a biorremediação, procurou-se avaliar o efeito da concentração do contaminante sobre o tempo de tratamento. Foram estudadas concentrações de benzeno entre 4500 e 25000 ppm. Atingiu-se a biorremediação em no máximo 19 dias para todos os ensaios com adição de nutrientes. A adição de nutrientes foi considerada etapa essencial para a biorremediação. A constante de velocidade de biodegradação do benzeno em solo variou em função da concentração de benzeno inicial, mantendo-se aparentemente constante para concentrações abaixo 15000 ppm e com menor valor para 25000 ppm.

ABSTRACT

Soil contamination by oil and its derivatives is found at many sites in São Paulo, Brazil. Two remediation methods soil contaminated by benzene were studied in this Thesis. Firstly, the chemical oxidation and secondly bioremediation, both simulating *in-situ* conditions. Tests were carried out under laboratory conditions. In the oxidation tests a comparison among the efficiency of potassium permanganate, hydrogen peroxide, Fenton's reagent ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$) and pseudo Fenton's reagent ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{nutrient solution}$) on the benzene oxidation was performed. Benzene oxidation was also studied varying the concentration of ethanol, lead and cadmium in the soil. Results indicated that reactants improved the oxidation rate of benzene in comparison to natural conditions. The oxidizing agents presented the same efficiency to oxidize benzene. The benzene was degraded under oxidizing conditions in five days, and when the soil was contaminated with metals this time was six days. In all tests, ethanol delayed the degradation of benzene in the first day, but the overall time to degrade benzene was not affected. Under the imposed oxidizing conditions lead in the lecheate increased in TLCP tests. Using the Fenton's reagent the increase of lead concentration in the lecheate was 4 times greater under natural conditions. On the other hand, cadmium presented the opposite behavior, *e.g.*, Cadmium concentration in the lecheate was decreased 50% for all oxidizing conditions. In the bioremediation tests the effect of benzene initial concentration over bioremediation process was investigated. Benzene concentration in the soil varied in the range of 4500 to 25000 ppm. In all tests using nutrient additions, benzene degradation was achieved in a period of 19 days at maximum. Consequently the feed of nutrients to the soil was considered an important step in the bioremediation process. The benzene degradation constant rate did not changed using initial benzene concentrations up to 15000 ppm. A decrease in the benzene degradation constant rate was observed when the initial benzene concentration raised to 25000 ppm.

Índice

1. Apresentação	1
2. Objetivos	4
3. Introdução	5
3.1. O Solo	5
3.2. Contaminação do solo.....	6
3.3. Etapas da escolha de um método de descontaminação	11
3.4. Classificação dos métodos de tratamento de solos contaminados	13
3.5. Principais métodos de descontaminação	14
3.5.1. Métodos de Contenção	15
3.5.1.1. Barreiras	15
3.5.2. Métodos de Imobilização.....	18
3.5.2.1. Cobertura ('Capping').....	18
3.5.2.2. Vitrificação in-situ:	18
3.5.2.3. Estabilização/ solidificação	19
3.5.3. Métodos de separação.....	21
3.5.3.1. Métodos de Tratamento de águas superficiais	

e subterrâneas	21
Bombeamento e tratamento	21
Air sparging	22
Separação por ar (Air Stripping)	22
Separação por vapor	23
3.5.3.2. Separação por fluidos super-críticos	24
3.5.3.3. Extração do vapor do solo	25
3.5.3.4. Dessorção térmica.....	26
3.5.3.5. Descontaminação por fluidos	26
3.5.3.6. Remediação Eletrocínética	28
3.5.4. Métodos de degradação	28
3.5.4.1. Co-processamento	29
3.5.4.2. Incineração	29
3.5.4.3. Fotodegradação	29
3.5.4.4. Oxidação química.....	29
Principais oxidantes.....	31
Ozônio	31
Cloro	32
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂).....	33
Outros oxidantes	37

3.5.4.5. Biorremediação.	38
Tipos gerais de aplicação da biorremediação	41
Os fatores que afetam a Biorremediação	42
3.6. O estado da pesquisa no Mundo e no Brasil.....	48
3.7. O desenvolvimento deste projeto	52
4. Materiais e métodos	56
4.1. Considerações gerais.....	56
4.2. Materiais.....	57
4.2.1. Solo.....	57
4.2.2. Reagentes.....	58
4.3. Ensaio de Oxidação	58
4.4. Ensaio de biorremediação	62
4.4.1. Nutrientes.....	62
4.4.2. Colunas de Biorremediação	63
4.4.3. Estufa.....	65
4.4.4. Linha de aeração	65
4.5. Montagem dos ensaios de biorremediação.....	66
4.5.1. Contaminação do solo	66
4.5.2. Enchimento e montagem das colunas para ensaio de biorremediação.	66

4.5.3. Primeira série: ensaios preliminares para ajuste das condições experimentais.	70
4.5.4. Segunda série	70
4.5.5. Terceira série.	72
4.6. Métodos de análise	73
4.6.1. Ensaios de caracterização do solo.....	73
4.6.1.1. Área superficial (por método de BET)	73
4.6.1.2. Composição química por abertura total da amostra. ...	74
4.6.1.3. Distribuição granulométrica.	74
4.6.1.4. Densidade aparente	74
4.6.2. Controle das condições experimentais	75
4.6.2.1. Teor de umidade	75
4.6.2.2. Liberação de gás carbônico.....	75
4.6.2.3. Determinação de pH do solo	78
4.6.3. Teor de bactérias heterotróficas totais	79
4.6.4. Teor de íons metálicos no lixiviado.	80
4.6.5. Teor de benzeno	80
4.6.5.1. Protocolo para determinação de benzeno de forma rápida por FT-IR	81
5. Resultados e Discussão	84

5.1.	Caracterização do solo.....	84
5.2.	Tratamentos Oxidativos	87
5.2.1.	Cinética do tratamento oxidativo	89
5.2.2.	Efeito do pH sobre os Agentes Oxidantes	92
5.2.2.1.	Ação do Permanganato de Potássio	93
5.2.2.2.	Ação do Peróxido de Hidrogênio	96
5.2.2.3.	Ação do reagente de Fenton	99
5.2.2.4.	Ação do pseudo - reagente de Fenton	101
5.2.3.	Comparação entre os reagentes oxidativos.....	105
5.2.4.	Efeito da Presença de Etanol.....	113
5.2.4.1.	Ação sobre o processo espontâneo	114
5.2.4.2.	Ação do permanganato de potássio	116
5.2.4.3.	Ação do peróxido de hidrogênio	118
5.2.4.4.	Ação do reagente de Fenton	120
5.2.4.5.	Ação do pseudo-reagente de Fenton	122
5.2.5.	Efeito da Presença de Metais.	125
5.2.5.1.	Ação sobre o processo espontâneo	126
5.2.5.2.	Ação do permanganato de potássio	128
5.2.5.3.	Ação do peróxido de hidrogênio	130
5.2.5.4.	Ação do reagente de Fenton	132

5.2.5.5.	Ação do pseudo-reagente de Fenton	135
5.2.6.	Efeito dos tratamentos oxidativos sobre a lixiviação de chumbo e cádmio presentes no solo.	138
5.3.	Biorremediação	141
5.3.1.	Degradação do benzeno.....	143
5.3.1.1.	Efeito da aeração	152
5.3.1.2.	Calculo das constantes de degradação do benzeno para o processo de biorremediação nas condições estudadas.	153
5.3.1.3.	Efeito da adição de nutrientes sobre a biorremediação do solo	154
5.3.1.4.	Efeito da presença de microorganismos no solo.	156
5.3.1.5.	Efeito das bactérias heterotróficas totais (BHT).	159
	Efeito da Aeração	159
	Varição da contagem de BHT com o tempo.....	164
	Efeito da adição de nutrientes sobre contagem de BHT	165
	Varição da contagem de BHT em relação ao solo estéril....	169
5.3.1.6.	Efeito da concentração inicial de benzeno	173
6.	conclusões	175
	Referências	178