

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE LODO CONTAMINADO POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS POR PROCESSOS DE BIORREMEDIAÇÃO E REAÇÃO FENTON

Ariel Ullmann Geanezini ¹
* Maria Cristina de Almeida Silva ²

EVALUATION OF TREATMENT OF SLUDGE CONTAMINATED BY POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS BY BIOREMEDIATION AND REACTION FENTON PROCESSES

Recibido el 24 de septiembre de 2019; Aceptado el 7 de mayo de 2020

Abstract

Several human activities, such as industries and service provision, result in the generation of effluents and solid wastes that require treatment or an appropriate final disposal. The sludge generated in the effluent treatment of a vehicle and parts trading company, as well as car wash services is considered solid waste. It is classified as class I waste (hazardous), according to NBR 10004, due to presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), coming from diesel oil, gasoline, lubricating oils and various greases. This work evaluates two distinct sludge treatment methods, bioremediation and Fenton reaction, as well as their respective efficiencies. For both treatments, three tests were performed with different retention times. For bioremediation, were obtained PAH degradation percentages from $76.03 \pm 8.83\%$ to $92.88 \pm 3.48\%$. The treatments by Fenton reaction obtained PAH degradation percentage above 99.9%. The high degradation values were obtained with Fenton reaction, in 3 days of test.

Keywords: bioremediation, bioaccumulation, Fenton reaction, PAH, sludge.

¹ Universidade do Vale do Taquari, Brasil.

² Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

*Autor correspondente: Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, Brasil; CEP 91501-970. Email: maria.almeida@ufrgs.br

Resumo

Diversas atividades humanas, como indústrias e prestação de serviços, resultam na geração de efluentes e resíduos sólidos que necessitam de determinado tratamento ou uma disposição final adequada. O lodo gerado no tratamento do efluente de uma empresa do ramo de comércio de veículos e peças, e serviços de oficina e lavagem de veículos é considerado um resíduo sólido. O mesmo é classificado, conforme NBR 10004, como resíduo classe I (perigoso), devido a presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), oriundos de óleo diesel, gasolina, óleos lubrificantes e graxas diversas. Este trabalho avalia dois métodos distintos de tratamento do lodo, biorremediação e fenton, bem como suas respectivas eficiências. Para ambos os tratamentos, realizou-se três ensaios com as mesmas concentrações degradantes, porém com tempos de retenção diferentes. Como resultados finais com tratamento por biorremediação, obteve-se percentuais de degradação de HPA dentre $76.03 \pm 8.83\%$ a $92.88 \pm 3.48\%$. Os tratamentos por fenton obtiveram percentual de degradação dos HPA acima de 99.90%. Foi avaliado então que o melhor processo de tratamento foi através do tipo fenton, visualizado no ensaio 03-F, com $99.99 \pm 0.001\%$ de degradação em um período de 3 dias.

Palavras chave: biorremediação, bioaugmentação, Fenton, HPA, lodo.

Introdução

Diversas atividades humanas, dentre elas atividades industriais e prestação de serviços, resultam em efluentes e resíduos com determinadas características de periculosidade, necessitando-se assim, de tratamento ou disposição final adequada (Flohr *et al.*, 2005). De acordo com NBR 10004 (ABNT, 2004) o lodo gerado no tratamento de efluentes é classificado com resíduo sólido, e deve ser tratado e disposto conforme exigência dos órgãos ambientais reguladores. Os resíduos são enquadrados em relação aos seus riscos potenciais de contaminação, seguindo as classificações:

- Resíduos classe I (perigosos): apresentam características de inflamabilidade, toxicidade, corrosividade, reatividade ou patogenicidade. Resíduos classe I apresentam risco à saúde pública e ao meio ambiente.
- Resíduos classe II (não perigosos): subdividem-se em duas classes, classe II A (não inertes) e classe II B (inertes).

A classificação de periculosidade dos resíduos é dada pela identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, seus constituintes e características em comparação com listagens de resíduos ao qual o impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido (ABNT, 2004).

Os HPA são compostos de anéis aromáticos fundidos em arranjos lineares, angulares ou agrupados. Em geral, a estabilidade eletroquímica, a persistência, a resistência à biodegradação e o índice carcinogênico dos HPAs aumentam com o aumento do número de anéis aromáticos, angulosidade estrutural e hidrofobicidade, enquanto a volatilidade tende a diminuir com o aumento do peso molecular. Sabe-se que os HPA podem causar efeitos carcinogênicos e mutagênicos (Ghosal *et al.*, 2016) além de serem potentes imunossuppressores (Abdel-Shafy, Mansour, 2016). Possuem potencial natural de bioacumulação em várias

cadeias alimentares, o que torna sua presença no ambiente bastante alarmante, e, por isso, são consideradas substâncias potencialmente perigosas para a saúde humana (Ghosal *et al.*, 2016).

Várias tecnologias de remediação diferentes estão sendo testadas no intuito de remover esses contaminantes ambientais. Entre eles, a biorremediação se destaca, pois é considerada uma opção segura e econômica (Abdel-Shafy, Mansour, 2016; Ghosal *et al.*, 2016). A biorremediação é uma tecnologia que utiliza as atividades biológicas por meio de organismos vivos, com capacidade de modificar ou decompor determinados poluentes, transformando contaminantes em substâncias inertes (Barbosa *et al.*, 2013). Esta técnica é considerada simples e econômica, pois ocorre em condições ambientais, além de não propiciar a formação de compostos intermediários (Velez *et al.*, 2017). Contudo, cabe destacar que o processo de biodegradação é influenciado por muitos fatores, como temperatura, pH, e presença de oxigênio (Cycon, Mrozik, Piotrowska-Seget, 2017).

A bioaugmentação é definida como a melhoria da capacidade de degradação de contaminantes através da introdução de microrganismos específicos. É baseada na inoculação de determinados ambientes com microrganismos com capacidades catalíticas desejadas. A bioaugmentação é recomendada principalmente para locais onde o número de microrganismos autóctones que permitem a degradação de contaminantes é insuficiente ou naqueles em que as populações nativas não possuem as vias catabólicas necessárias para metabolizar os poluentes presentes (Mrozik, Piotrowska-Seget, 2010; Cycon, Mrozik, Piotrowska-Seget, 2017).

Entre as tecnologias de tratamento, os processos oxidativos avançados (POA) apresentam grande potencial para o tratamento de uma ampla gama de contaminantes. Envolvem a geração de espécies altamente reativas, como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), fornecendo vias de mineralização completa a dióxido de carbono (CO_2), água e íons inorgânicos (Dalrymple, Yeh, Trotz, 2007; Kanakaraju, Glass, Oelgemöller, 2018).

A reação de Fenton é um dos processos de oxidação mais rápidos, econômicos e avançados para a degradação de poluentes orgânicos não biodegradáveis (Park *et al.*, 2018). Como uma das mais fortes reações de oxidação, a reação de Fenton pode produzir radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) com forte propriedade oxidante na reação entre peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}). Este processo (Equação 1) corresponde a uma reação redox, gerando radicais hidroxila (Lu *et al.*, 2018):



Equação (1)

Em meio ácido (pH 2.5–3.0), os íons ferrosos servem de catalisadores para decomposição do peróxido de hidrogênio, gerando radical hidroxila, extremamente reativo e capaz de oxidar efetivamente grande parte da matéria orgânica residual em poucos minutos (Brito, Silva, 2012). A reação Fenton apresenta muitas vantagens, como seu alto desempenho e simplicidade, pois é operado à temperatura ambiente e à pressão atmosférica para a oxidação de compostos orgânicos, aliado à sua não-toxicidade (Wang *et al.*, 2016).

Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi realizar dois testes de tratabilidade de lodo contaminado por HPA, e avaliar suas respectivas eficiências. Conforme NBR 10004 (ABNT, 2004), o lodo em questão é classificado como resíduo sólido perigoso (classe I), por possuir inflamabilidade e toxicidade, pela presença de HPA. Os processos de tratamentos do lodo propostos foram a biorremediação, através da bioaumentação utilizando consórcio microbiano Enzilimp®, e a reação Fenton.

Metodologia

Geração do lodo

O lodo utilizado no presente estudo foi proveniente de uma empresa do ramo de comércio de veículos e peças, bem como serviços de oficina e lavagem de veículos. Os contaminantes oriundos dos produtos utilizados (produtos automotivos, óleos lubrificantes, graxas, gasolina e diesel) são incorporados à água através de processos de higienização da empresa, bem como pelo setor de lavagem de veículos, gerando o efluente final.

Este efluente é encaminhado a uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), em que o líquido é submetido a processos físico-químicos, conforme mostrado na Figura 1, e detalhado em Geanezini (2015).

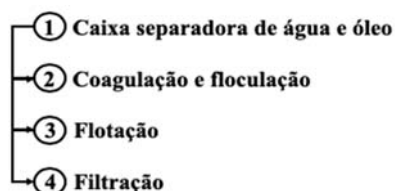


Figura 1. Processos de tratamento do efluente gerado na Concessionária.

Os lodos gerados nos processos de separação de água e óleo, bem como de flotação (etapas 1 e 3), são encaminhados a um leito de secagem, para posterior destinação final em aterro de resíduos perigosos. Para a realização do presente trabalho, utilizou-se uma mistura de ambos os lodos na proporção 1:1. Na etapa 4 é gerada pequena quantidade de lodo e, por isso não foi utilizado nos testes.

Com objetivo de avaliar o tratamento do resíduo pelos processos distintos propostos, os ensaios sofreram uma contaminação proposital com 24 mL de óleo diesel S10 a cada 1 kg de lodo. A contaminação proposital foi realizada para garantir a presença dos HPA, e também para configurar uma situação extrema da presença dos possíveis contaminantes presentes no lodo em estudo.

Experimentos de tratabilidade

O lodo contaminado oriundo da ETE da referida concessionária foi submetido a dois tratamentos distintos, realizados em uma via: Biorremediação, utilizando a bioaugmentação e bioventilação, e por processo oxidativo avançado, utilizando a técnica Fenton, de acordo com a Figura 2.

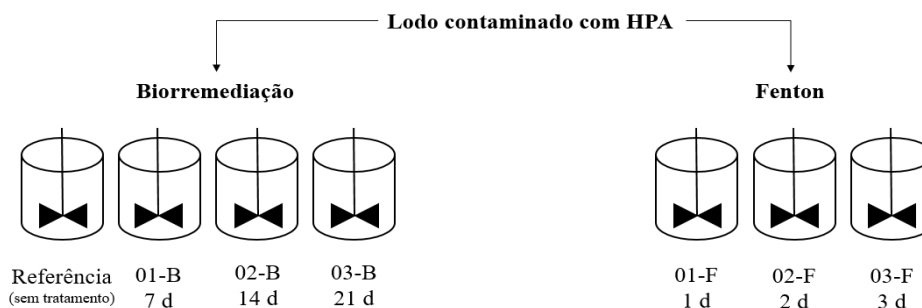


Figura 2. Experimentos de tratabilidade realizados, utilizando a técnica de biorremediação e Fenton.

Biorremediação

A biorremediação foi conduzida em equipamento *Jar Test* (Floc Control Policontrol), com a utilização de béckeres de vidro de 2 L. Para a bioventilação, a aeração e homogeneização do material foi realizada segundo trabalho de Meneghetti (2007), utilizando misturador mecânico com velocidade constante de 250 rpm durante período de 2 horas/dia. Os recipientes foram mantidos a temperatura ambiente (~25°C).

Para a bioaugmentação foi utilizado o consórcio microbiano Enzilimp®, que possui como ingredientes ativos *Bacillus subtilis* e *Bacillus licheniformis*, e outros ingredientes (IBAMA, 2019). De acordo com os fabricantes, o produto é natural, estável, sem qualquer aditivo químico, não tóxico, não corrosivo e livre de organismos patogênicos (ENZILIMP, 2019). O produto é preferencialmente recomendado para efluentes líquidos, contudo, o mesmo foi empregado para avaliação de sua eficácia na tratabilidade de resíduo semi-sólido, com elevado teor de sólidos.

A taxa de aplicação do produto Enzilimp® foi fixada em 0.05 g. (g lodo.d)⁻¹, conforme recomendação do fabricante. Foram avaliados 3 diferentes tempos de detenção (7, 14 e 21 dias),

cada qual em um diferente recipiente, conforme mostrado na Tabela 1. Também foi conduzido um teste referência, de 21 dias de duração, em que foram mantidas as mesmas condições de mistura e contaminação inicial, contudo não foi adicionado produto.

Tabela 1. Quantidades, concentração e períodos de tempo dos ensaios por tratamento biológico.

Ensaio	Duração (dias)	Lodo (g)	Taxa de aplicação [g .(g lodo.d) ⁻¹]
01-B	07	400	0.05
02-B	14	400	0.05
03-B	21	400	0.05
Referência	21	400	-

Quando necessário, conforme o monitoramento conduzido durante o experimento, as condições de pH e umidade das amostras foram ajustadas. Conforme instruções do fabricante do consórcio microbiano utilizado, o pH deve ser mantido entre 6 e 9. Desta forma, a determinação do pH dos ensaios foi realizada três vezes por semana. Quando detectados valores de pH ácidos, o mesmo foi ajustado para valores próximos da faixa da neutra, considerada ótima para atividade microbiana aeróbia (Meneghetti, 2007; Fang *et al.*, 2008; Reginatto, Colla, Thomé, 2012).

Já a umidade do resíduo foi mantida entre 60% e 70% (Martinez *et al.*, 2008), e o monitoramento também ocorreu três vezes por semana. Decorrido o tempo determinado para cada experimento, as amostras de lodo foram coletadas e encaminhadas a análise.

Fenton

O ensaio Fenton também foi realizado em equipamento *Jar Test* (Floc Control) com béckeres de vidro de 2 L, em temperatura ambiente (~25°C), utilizando o misturador mecânico com velocidade constante de 250 rpm para homogeneização. As concentrações dos produtos peróxido de hidrogênio a 30% (H₂O₂ 30% 1M) e sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O 0.02M) foram fixadas, de acordo com o trabalho de Villa e Nogueira (2005). Foram testados diferentes tempos de reação (1, 2 e 3 d), conforme mostrado na Tabela 2. Encerrado o período de teste proposto, amostras de lodo foram coletadas e encaminhadas para análise.

Tabela 2. Quantidades, concentrações e períodos de tempo dos ensaios por tratamento POA – Fenton.

Ensaio	Duração (d)	Lodo (g)	Fenton	
			H ₂ O ₂ (30%) mL	FeSO ₄ .7H ₂ O (0,02M) mL
01-F	1	400	173	130
02-F	2	400	173	130
03-F	3	400	173	130

Análises de monitoramento

As análises foram realizadas conforme metodologias descritas pelo *Standard methods for the examination of wastewater* (APHA, 2005), conforme Tabela 3. As análises de demanda química de oxigênio (DQO), fósforo total (P_{Total}), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), sólidos totais e totais fixos e voláteis foram realizados de forma preliminar, para caracterizar o lodo. Já as análises teor de umidade e pH, além da caracterização inicial, também foram parâmetros de monitoramento dos ensaios propostos.

Tabela 3. Metodologias dos parâmetros analisados no presente estudo.

Parâmetro	Método
DQO (mg.L^{-1})	Titulométrico (5520C)
P_{Total} (mg.L^{-1})	Colorimétrico (4500PE)
NTK (mg.L^{-1})	Macro Kjeldahl (4500B)
Sólidos Totais (mg.L^{-1})	Gravimétrico (2540B)
Sólidos Totais Fixos e Voláteis (mg.L^{-1})	Gravimétrico (2540E)
Teor de umidade (%)	Gravimétrico (2540B)
pH	Potenciométrico (4500H*)

Já a análise dos HPA foi realizada pelo método extração ultrassônica seguida de cromatografia gasosa (SHIMADZU 17 A) acoplado a um detector de fotoionização de chamas (DIC) (U.S. EPA método 8100), com coluna DB1 (100% Siloxano), 30m x 0.25mm x 0,25 μm (J&W Scientific), conforme condições descritas por Silva *et al.* (2006). Os HPA analisados foram naftaleno, acenafteno, benzo(a)antraceno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, acenaftileno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(g,h,i)perileno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno.

Resultados e discussão

A Tabela 4 apresenta a caracterização física e química preliminar do lodo em estudo. Os valores de pH são ótimos para o emprego nos ensaios de tratabilidade propostos. A partir da análise dos resultados, percebe-se elevado conteúdo de matéria orgânica, evidenciado pelos valores de DQO, bem como a proporção de sólidos voláteis em relação aos totais. Além disso, como era esperado, altos valores de óleos e graxas, compostos característicos em efluentes e lodos de empresa de serviços automotivos.

A Tabela 5 mostra os valores obtidos da primeira caracterização do lodo (Lodo bruto) e após a sua contaminação com 24 mL de óleo diesel S10 (Amostra inicial contaminada) em relação a presença dos HPA. Além de simular uma condição de vazamento de produtos, este procedimento

também foi adotado pois em uma primeira caracterização da amostra, não foi detectado alguns dos HPA de interesse (Tabela 3, nº 11 a 16). Mesmo com a contaminação, os compostos dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno (Tabela 5, nº 15 e 16) não foram detectados. Por isso, a apresentação dos resultados e discussão dos mesmos será realizada para os compostos nº1 a 14.

Tabela 4. Caracterização física e química do lodo utilizado nos ensaios.

Parâmetros	Lodo
DQO (mg.L ⁻¹)	92020 ± 320.00
P _{Total} (mg.L ⁻¹)	232.02 ± 21.00
NTK (mg.L ⁻¹)	657.62 ± 12.70
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	82340 ± 49.00
Sólidos Totais Fixos (mg.L ⁻¹)	1560 ± 2.09
Sólidos Totais Voláteis(mg.L ⁻¹)	80780 ± 32.50
Óleos e Graxas (mg.L ⁻¹)	78200 ± 23.20
pH	6.70 ± 0.10
Teor de umidade (%)	89.30 ± 1.30

Tabela 5. Caracterização do lodo bruto e contaminado, em relação à presença de HPA.

n°	HPA	Lodo bruto (µg/kg)	Amostra inicial contaminada (µg/kg)
01	Naftaleno	42.94	3381.21
02	Acenafteno	14.00	2475.32
03	Benzo(a)antraceno	7.55	418.36
04	Fluoreno	9.67	2466.57
05	Fenantreno	10.76	5535.54
06	Antraceno	4.02	900.74
07	Fluoranteno	6.01	1981.11
08	Pireno	10.73	7997.78
09	Acenaftileno	6.59	1911.50
10	Criseno	4.23	409.69
11	Benzo(b)fluoranteno	ND*	248.75
12	Benzo(k)fluoranteno	ND*	211.15
13	Benzo(a)pireno	ND*	502.19
14	Benzo(g,h,i)perileno	ND*	397.31
15	Dibenzo(a,h)antraceno	ND*	ND*
16	Indeno(1,2,3-d)pireno	ND*	ND*

* Não Detectado

Biorremediação

A Figura 3 mostra os resultados obtidos de umidade e pH durante o experimento. Percebe-se que em todo o período experimental proposto os valores do parâmetro umidade se mantiveram na faixa pré-determinada (Figura 3a), pela reinserção de água quando necessário. Já o pH (Figura 3b), nos primeiros dias de ensaio, apresentou decréscimo em todos os sistemas, atingindo valores na faixa do 5.50.

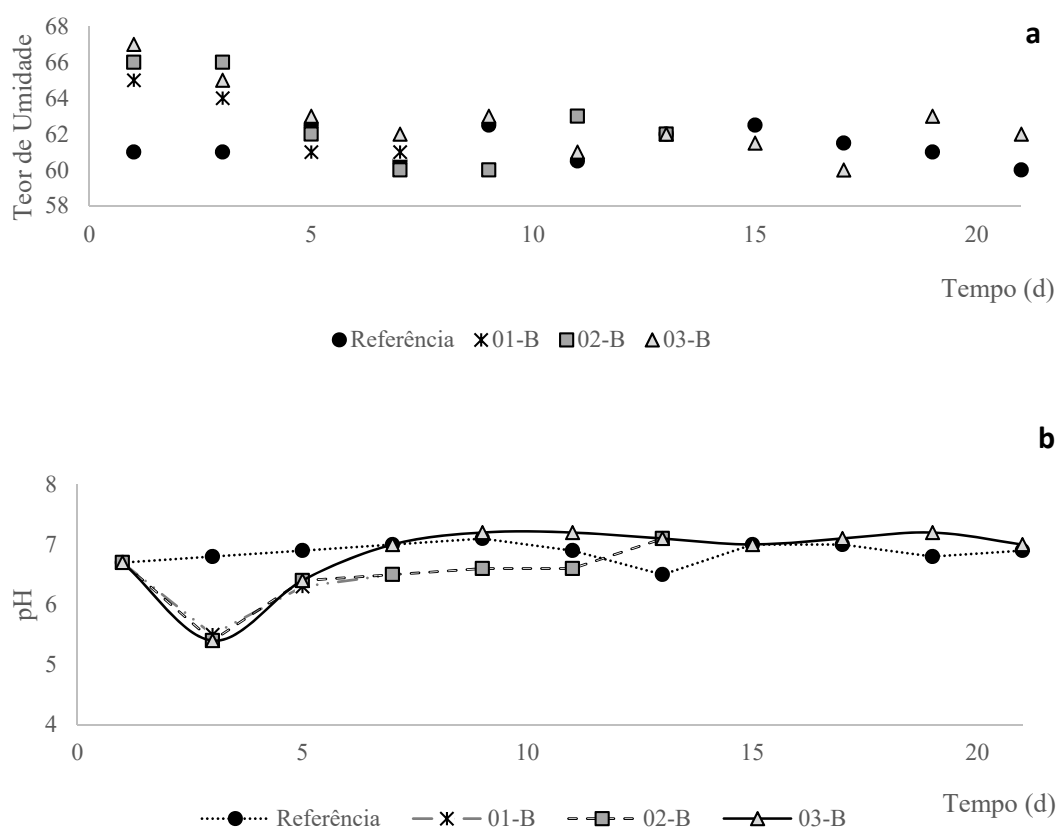


Figura 3. Teor de umidade (a) e pH (b) verificados durante o experimento de biorremediação.

A umidade foi mantida na faixa de 60-70%, em todo o período experimental. O teor de umidade do solo afeta a biodisponibilidade de contaminantes (Martinez *et al.*, 2008), a transferência de gases, o nível de toxicidade dos contaminantes, a movimentação e o crescimento dos microrganismos. A água também promove o transporte de nutrientes e de oxigênio pelas células microbianas. Desta forma, a ausência ou presença em excesso podem afetar o desempenho do processo, já que reações metabólicas são dependentes da presença de água (Reginatto, Colla,

Thomé, 2012). De acordo com Mashreghi e Prosser (2006), baixos valores de umidade diminuem a atividade das bactérias devido à limitação difusional do suprimento de substrato e efeitos fisiológicos adversos associados à desidratação celular. Contudo, se estiver em excesso, a passagem de oxigênio pode ser inibida, conforme Reginatto, Colla, Thomé (2012).

O pH também desempenha um papel significativo nos processos de biodegradação. Geralmente, os microrganismos são sensíveis ao pH e as condições quase neutras (6.50 a 7.50) são favorecidas pela maioria delas por sua atividade normal (Ghosal *et al.*, 2016). Acredita-se que a queda do pH no primeiro dia do experimento foi decorrente da agitação inadequada do material, bem como do maior valor de umidade (acima de 65%, conforme Figura 1a) que pode ter favorecido a criação de um ambiente anaeróbico (Reyes, Díaz, Horváth, 2015). Desta forma, foi adaptada uma pá a mais para cada ensaio sobre a camada superficial do lodo, a fim de permitir melhor aeração. Após o quinto dia, foi observado nos ensaios valores de pH entre a faixa de 6.00 – 6.50, bem como redução da umidade (60 - 63%). É importante destacar que, durante a biodegradação aeróbica dos HPA, o oxigênio é necessário para a ação das enzimas mono e dioxigenase na oxidação inicial dos anéis aromáticos (Ghosal *et al.*, 2016).

A Tabela 6 mostra os valores de concentração de HPA, e suas respectivas eficiências de remoção, após os experimentos de biorremediação propostos. A partir da análise das concentrações dos HPA na amostra inicial e após o tratamento por biorremediação, pôde-se verificar diferentes valores de eficiência, conforme cada composto analisado, e também tempo de experimento.

No ensaio referência, em que a amostra foi somente homogeneizada, foram observados valores médios de remoção na faixa de $15.30 \pm 14.03\%$. Este ensaio foi realizado a fim de verificar a degradação aeróbica de microrganismos indígenas presentes na amostra e também favorecer a inoculação dos microrganismos presentes no ar. Contudo, de acordo com os resultados obtidos, os mesmos não possuem elevado potencial de degradação dos HPA, no período do experimento e nas condições testadas.

O ensaio 01-B mostrou boa tratabilidade dos contaminantes em 07 dias de retenção. Mesmo com poucos dias de tratamento, foi verificada a degradação dos 14 HPA detectados, com eficiências superiores a 55.35%. No experimento 02-B, com 14 dias de teste, ocorreu aumento na degradação, atingindo o mínimo de 79.66% de eficiência.

No ensaio 03-B foi observada a maior degradação entre todos os testes de tratamento por biorremediação. A maior eficiência foi associada ao maior tempo de teste e à maior dosagem de produto. Nesta condição, obteve-se diminuição das concentrações dos 14 HPA detectados, alcançando eficiências superiores a 88.63%, e obtendo concentrações não detectáveis para os compostos nº 10 e 13.

Tabela 6. Valores de concentração ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) de HPA das amostras antes e após tratamento por biorremediação, bem como eficiências de remoção (%).

n°	HPA	Amostra inicial ($\mu\text{g/kg}$)	Referência		Biorremediação					
			Conc. ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Eficiência (%)	01-B		02-B		03-B	
					Conc. ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Eficiência (%)	Conc. ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Eficiência (%)	Conc. ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Eficiência (%)
1	Naftaleno	3381.21	2973.88	12.04	1002.03	70.36	480.92	85.77	371.41	89.01
2	Acenafteno	2475.32	1156.77	53.26	196.72	92.05	169.03	93.17	124.68	94.96
3	Benzo(a) antraceno	418.36	386.12	7.70	80.73	80.70	60.39	85.56	45.54	89.11
4	Fluoreno	2466.57	2252.85	8.66	326.2	86.77	187.82	92.38	156.65	93.64
5	Fenantreno	5535.54	5221.52	5.67	1909.32	65.50	730.06	86.81	325.38	94.12
6	Antraceno	900.74	796.73	11.54	243.61	72.95	171.19	80.99	102.41	88.63
7	Fluoranteno	1981.11	1774.12	10.44	500.83	74.72	284.7	85.63	183.24	90.75
8	Pireno	7997.78	7896.53	1.26	2605.85	67.41	1122.7	85.96	824.66	89.68
9	Acenaftileno	1911.5	1077.59	43.62	284.09	85.13	159.12	91.67	84.99	95.55
10	Criseno	409.69	367.15	10.38	68,14	83.36	20.63	94.96	ND*	>99.00
11	Benzo(b) fluoranteno	248.75	206.41	17.02	111.06	55.35	50.48	79.70	16.92	93.19
12	Benzo(k) fluoranteno	211.15	190.93	9.57	49.5	76.55	26.01	87.68	14.04	93.35
13	Benzo(a) pireno	502.19	489.8	2.46	87.56	82.56	31.82	93.66	ND*	>99.00
14	Benzo(g,h,i) perileno	397.31	385.8	2.89	115.75	70.86	80.8	79.66	38.56	90.29
Média eficiência (%)			15.30 \pm 14.03		76.03 \pm 8.83		87.40 \pm 5.14		92.88 \pm 3.48	

* Não Detectado

De acordo com Ghosal *et al.* (2016), a biodegradação de HPA no ambiente é frequentemente limitada, devido à sua baixa solubilidade aquosa e à sua forte tendência para sorver em superfícies minerais e em matéria orgânica, processos que reduzem a sua biodisponibilidade. Os autores supracitados ainda descrevem que, como os HPA estão geralmente presentes como misturas, o efeito da interação do substrato durante a biodegradação é crucial para determinar o destino dos HPA na natureza.

A solubilidade aquosa dos HPA diminui com o aumento do peso molecular, o que por sua vez reduz a sua biodisponibilidade. Foi visto que quanto mais tempo os HPA entram em contato com material sólido, mais irreversível é a sorção, e menor é a capacidade de sua extração química e biológica, conhecida como envelhecimento do contaminante. Sendo assim, tem sido relatado que a capacidade de extração e a biodisponibilidade dos PAH diminuem significativamente com o tempo em processos de envelhecimento, o que pode limitar significativamente a taxa de biorremediação (Luo *et al.*, 2012).

Saponaro *et al.* (2001) conduziram testes de escala de bancada para investigar a viabilidade da biorremediação de solo industrial altamente contaminado por HPA e óleos minerais. Os estudos foram realizados em reatores de leito de lama, a 22°C, com a inserção de macronutrientes bem como bioaugmentação. Verificaram que, após 34 dias de tratamento, foi obtida elevada eficiência de remoção (70 – 90%) para os HPA, exceto fluoranteno e pireno (65%). Sendo assim, sugerem que a adição de nutrientes desempenhou papel importante no processo de biodegradação destes compostos.

Os autores supracitados também perceberam o efeito do envelhecimento do contaminantes. A concentração de HPA no solo durante o teste diminuiu muito rapidamente nos primeiros 10 dias de tratamento, e depois disso, a velocidade de remoção dos contaminantes diminuiu. Por isso, destacam que então um tempo de detenção superior a 25 dias não trouxe abatimento adicional significativo dos contaminantes.

Desta forma, acredita-se que o aumento do tempo de experimento por si só não é decisivo para obtenção da melhor eficiência, já que fenômenos de sorção com os constituintes do lodo tendem a ser favorecidos com o tempo. O ajuste das condições experimentais, como aeração e fornecimento de nutrientes, além dos já existentes no lodo (como mostrado na Tabela 4) poderia aprimorar o desempenho do processo.

Fenton

No decorrer do experimento, o pH foi monitorado diariamente, conforme mostrado na Figura 4. Ao final do tratamento, foi realizado ajuste de pH para faixa neutra, e então as amostras foram encaminhadas para análises de determinação da concentração de HPA.

A Figura 4 acima mostra a queda de pH nos ensaios alcançando a faixa ideal de pH entre 2.5 e 3.0 considerada como situação ótima para a eficiência no processo de degradação (Brito, Silva, 2012, Park *et al.*, 2018). A eficiência da reação de Fenton é influenciada pelo pH do meio. Em pH elevado, a performance da reação é reduzida, devido à precipitação do ferro na forma de hidróxidos de ferro. Por isso, menos radicais são gerados devido à menor disponibilidade do Fe^{2+} .

Nesta situação também ocorre a redução do potencial de oxidação do H_2O_2 , bem como a diminuição do potencial de decomposição desse reagente (Babuponnusami, Muthukumar, 2014).

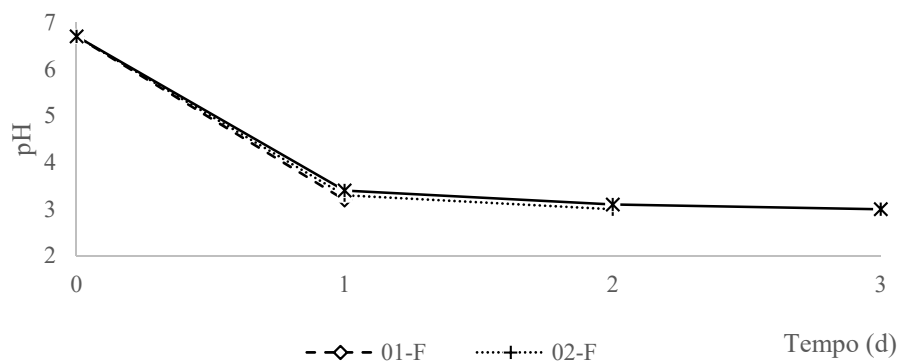


Figura 4. Valores de pH obtidos durante o experimento de degradação por fenton.

A Tabela 7 apresenta as concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos da amostra inicial e os encontrados pós-tratamento Fenton, em conjunto com os valores obtidos a partir da amostragem inicial. Analisando as concentrações dos 14 HPA da amostra inicial e comparando-a com os ensaios 01-F, 02-F e 03-F, pode-se afirmar que os mesmos obtiveram uma degradação eficiente, inclusive com alguns compostos atingindo concentrações abaixo do limite de detecção. Em todos os experimentos foram obtidos valores de eficiência de remoção de HPA acima de 99.9%. O ensaio 03-F teve a menor concentração final de HPA. Alguns contaminantes ainda foram detectados ao término do tratamento, podendo ser atribuído às maiores concentrações verificadas na amostra inicial (compostos n° 01, 04, 05, 07, 08). A presença dos contaminantes após o processo também pode ser relacionada a sua maior massa molecular (compostos n° 03, 06 e 10), o que diminui a sua solubilidade no meio e conseqüentemente, pode apresentar maior recalcitrância (Ghosal *et al.*, 2016).

Os experimentos de bancada de Ojinnaka, Osuji e Achugasim (2012) avaliaram a degradação de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX) e HPA por reação Fenton, em solos arenosos. Após uma semana de reação, obtiveram a remoção 96% para os HPA e 99% para os também aromáticos (BTEX). Lee *et al.* (1998) em remediações de solo contaminação pelo HPA antraceno, utilizaram método de fenton atingindo resultados de 97% de degradação. A degradação de HPA por Fenton em solo pode alcançar faixas acima de 85% de degradação em um período relativamente curto, conforme aplicações realizadas por Graciano *et al.* (2012) com tempo de 3 horas.

Tabela 7. Valores de concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) de HPA das amostras antes e após tratamento por fenton, bem como eficiências de remoção (%).

n°	HPA	Amostra inicial ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	01-F		Fenton 02-F		03-F	
			Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Eficiência (%)	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Eficiência (%)	Conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Eficiência (%)
1	Naftaleno	3381.21	1.59	99.95	0.22	99.99	0.22	99.99
2	Acenafteno	2475.32	ND*	>99.00	ND*	>99.00	ND*	>99.00
3	Benzo(a) antraceno	418.36	0.30	99.99	0.28	99.99	0.27	99.99
4	Fluoreno	2466.57	0.20	99.99	0,20	99.99	0.20	99.99
5	Fenantreno	5535.54	1.83	99.95	0,22	99.99	0.20	99.99
6	Antraceno	900.74	0.56	99.98	<0,15	>99.00	<0.15	>99.00
7	Fluoranteno	1981.11	0.50	99.99	0,18	99.99	0.18	99.99
8	Pireno	7997.78	1.11	99.97	0,18	99.99	0.17	99.99
9	Acenaftileno	1911.5	ND*	>99.00	ND*	>99.00	ND*	>99.00
10	Criseno	409.69	0.19	99.99	0,16	99.99	0.16	99.99
11	Benzo(b) fluoranteno	248.75	0.55	99.98	ND*	>99.00	ND*	>99.00
12	Benzo(k) fluoranteno	211.15	ND*	>99.00	ND*	>99.00	ND*	>99.00
13	Benzo(a) pireno	502.19	0.34	99.99	ND*	>99.00	ND*	>99.00
14	Benzo(g,h,i) perileno	397.31	ND*	>99.00	ND*	>99.00	ND*	>99.00
Média Eficiência (%)			99.98±0.017%		99.99±0.001%		99.99±0.001%	

* Não Detectado

O principal objetivo da reação fenton é a geração de radicais livres hidroxilas, que são eletrófilos e altamente reativos. Assim, estes radicais reagem de forma rápida e não seletiva por mecanismos de adição eletrofílica, abstração do átomo de hidrogênio e transferência eletrônica. (Brito, Silva, 2012). Conforme Costa, Santos e Peralta-Zamora (2017), e com os resultados obtidos no presente trabalho, é possível mencionar a elevada capacidade de degradação da reação Fenton frente a inúmeros substratos considerados resistentes, como os HPA.

Biorremediação versus Fenton

Diversas técnicas de remediação têm sido descritas para remoção de HPA, envolvendo uma ou a combinação de processos físicos, químicos, biológicos e térmicos. Neste contexto, os POA se destacam por apresentar resultados mais rápidos e eficientes (Yap, Gan, Ng, 2011).

Os resultados obtidos no presente trabalho foram satisfatórios para a degradação dos HPA para ambos os processos propostos. Evidencia-se que os melhores valores de eficiência de tratamento foram com a reação Fenton, alcançando valores acima de 99,90%. Mesmo sendo relatada a recalcitrância de HPA a degradação, principalmente biológica, devido a sua estrutura molecular complexa (Ranc *et al.*, 2016), obteve-se remoção acima de 88,63% no ensaio de biorremediação com bioaugmentação e bioventilação, decorridos 21 dias de teste.

Contudo, outros parâmetros de operação de ambos os processos também precisam ser avaliados, como custo, segurança e facilidade operacional. Na reação Fenton, três aspectos observados neste trabalho são importantes de serem destacados: (1) dosagem de produtos; (2) lodo resultante rico em ferro e (3) liberação de calor e gases.

De modo geral, a eficácia do processo Fenton depende principalmente da concentração dos reagentes ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e H_2O_2), parâmetros dos quais depende a efetividade global da reação (Costa, Santos, Peralta-Zamora, 2017). De acordo com Romero *et al.* (2011), os processos Fenton requerem maiores quantidades de peróxido de hidrogênio para garantir a mineralização dos poluentes, em razão de componentes presentes, como matéria orgânica, consumirem peróxido em reações paralelas ou participarem em reações de sequestro de espécies radiculares. Por isso, a melhor proporção dos reagentes, e conseqüentemente o custo do processo, pode variar conforme a característica do lodo, bem como a concentração dos contaminantes.

Foi observado no presente trabalho, corroborando Brito e Silva (2012) e Park *et al.* (2018), que embora o reagente de Fenton seja muito eficiente, uma quantidade considerável de lodo de óxido de ferro é gerada durante a neutralização do efluente, necessária para a sua descarga. Por isso, a sua utilização prevê etapas adicionais de retirada dos sais de ferro formados, devido a formação de flocos compostos por complexos oriundos da reação de hidrólise do ferro, bem como tratamento e disposição final adequada dos mesmos.

Durante o processo de mistura dos reagentes, percebeu-se uma reação violenta. Houve o aumento na temperatura interna dos reatores por intermédio das reações exotérmicas em cadeia, conforme descrito por Brito e Silva (2012), bem como a conseqüente liberação de gases, também relatado por Mater *et al.* (2007) e Liu *et al.* (2018). Desta forma, é necessário um cuidado especial durante a condução dos experimentos.

Já em relação ao experimento de biorremediação, observou-se como principal dificuldade a adaptação da agitação para promover a melhor homogeneização, bem como a aeração do meio. Além disso, ressalta-se também a necessidade de maior período de teste e dosagem de produto, bem como monitoramento das condições ótimas de ensaio, o que pode elevar o custo do processo de uma forma global.

Conclusões

Ambos os tratamentos propostos para o lodo contaminado apresentaram valores satisfatórios de remoção de HPA. Contudo, mesmo as análises pós-tratamentos demonstrando a considerável diminuição dos contaminantes no lodo, ele ainda será classificado como resíduo perigoso (Classe I), conforme NBR 10004 (ABNT, 2004), por apresentar substâncias com características de inflamabilidade e toxicidade. Desta forma, um tratamento adicional para a completa remoção destas substâncias é recomendado, para que seja classificado como resíduo Classe II e que tenha disposição segura.

O tratamento com as técnicas de bioaugmentação e bioventilação foram eficientes sob as condições propostas de pH e umidade, demonstrando o aumento na degradação conforme utilizados maiores tempos de tratamento e dosagem de produto. Para o processo biológico, o ensaio 03-B, com 21 dias de tratamento, obteve o melhor índice, com $92.88 \pm 3.48\%$ de degradação dos HPA analisados, comparado ao teste referência que apresentou $15.30 \pm 14.03\%$ de remoção, e que foi conduzido pelo mesmo período.

Já o fenton demonstrou ótima eficiência na degradação dos HPA. Os três ensaios fenton obtiveram resultados de degradação semelhantes, acima de 99.90%, demonstrando um pequeno aumento na eficiência quando submetidos a maiores períodos de tratamento. O ensaio 03-F, com um período de 3 dias de duração, foi o que obteve o melhor resultado, com $99.99 \pm 0.001\%$ de degradação HPA.

Além da eficiência, destaca-se que outros critérios também precisam ser avaliados para em ambos os tratamentos, como custo, segurança e facilidade operacional.

Bibliografia

- Abdel-Shafy, H. I., Mansour, M. S. M. (2016) A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, **25**(1), 107-123.
- APHA, American Public Health Association (2005) *Standard methods for the examination of wastewater*. 20th ed. New York, USA: APHA, 1220 pp.
- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004) *NBR 10004: Resíduos Sólidos: classificação*. Rio de Janeiro.
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K. (2014) A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**(1), 557-572.
- Barbosa, N. P. S., Nascimeno, I. O., Silva, P. B. R., Cavalcante D. L. (2013) Isolamento e seleção de fungos para biorremediação a partir de solo manejado com herbicidas. In: *Congresso Brasileiro de Agroecologia, 8, Porto Alegre, Resumos*, Porto Alegre.
- Brito, N. N., Silva, V. B. M. (2012) Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, **1**(3), 36-47.
- Costa, G. S., Santos, A., Peralta-Zamora, P. (2016) Remediação de solos contaminados por processos Fenton: uma revisão crítica. *Química Nova*, **40**, 327-333.

- Cycoń, M., Mroziak, A., Piotrowska-Seget, Z. (2017) Bioaugmentation as a strategy for the remediation of pesticide-polluted soil: a review. *Chemosphere*, **172**, 52-71.
- Dalrymple, O. K., Yeh, D. H., Trotz, M. A. (2007) Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, **82**(2), 121-134
- ENZILIMP (2019) Acesso em 24 de julho de 2019, disponível em <https://www.enzilimp.com.br/site/>
- Fang, H., Xiang, Y. Q., Hao, Y. J., Chu, X. Q., Pan, X. D., Yu, J. Q., Yu, Y. L. (2008) Fungal degradation of chlorpyrifos by *Verticillium sp.* DSP in pure cultures and its use in bioremediation of contaminated soil and pakchoi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **61**(4), 294-303.
- Flohr, L., Brentano, D. M., De Carvalho-Pinto, C. R. S., Machado, V. G., Matias, W. G. (2005) Classificação de resíduos sólidos industriais com base em testes ecotoxicológicos utilizando *Daphnia magna*: uma alternativa. *Biotemas*, **18**(2), 7-18.
- Geanezini, A. U. (2015) *Avaliação do tratamento de lodo contaminado por processos de Biorremediação e oxidativo avançado Fenton*. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Engenharia Ambiental, Universidade do Vale do Taquari, Lajeado-RS.
- Ghosal, D., Ghosh, S., Dutta, T. K., Ahn, Y. (2016) Current state of knowledge in microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Frontiers in microbiology*, **7**, 1369.
- Graciano, V. A., Pires, C. de S., Teixeira, S. C. G., Zioli, R. L., Pérez, D. V. (2012) Remediação de um solo contaminado com petróleo por oxidação química. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **36**(5), 1656-1660.
- IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (2019) Certificado de Registro nº 4189969/2019-CCONP/CGASQ/DIQUA. Disponível em <https://www.ibama.gov.br/phocadownload/remediadores/2019/2019/2019-01-18-enzilimp-in-certificado-rotulo.pdf>
- Kanarakaju, D., Glass, B. D., Oelgemöller, M. (2018) Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of environmental management*, **219**, 189-207.
- Lee, B. D., Hosomi, M., Murakami, A. (1998) Fenton oxidation with ethanol to degrade anthracene into biodegradable 9, 10-antraquinon: a pretreatment method for anthracene-contaminated soil. *Water Science and Technology*, **38**(7), 91-97.
- Liu, P., Li, C., Zhao, Z., Lu, G., Cui, H., Zhang, W. (2014) Induced effects of advanced oxidation processes. *Scientific reports*, **4**, 4018.
- Lu, J., Chen, R., Liang, H., Yan, Q. (2018) The influence of concentration of hydroxyl radical on the chemical mechanical polishing of SiC wafer based on the Fenton reaction. *Precision Engineering*, **52**, 221-226.
- Luo, L., Lin, S., Huang, H., Zhang, S. (2012) Relationships between aging of PAHs and soil properties. *Environmental Pollution*, **170**, 177-182.
- Mater, L., Rosa, E. V. C., Berto, J., Correa, A. X. R., Schwingel, P. R., Radetski, C. M. (2007) A simple methodology to evaluate influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum. *Journal of Hazardous Materials*, **149**(2), 379-386.
- Martinez, C. O., de Souza Silva, C. M. M., Fay, E. F., Abakerli, R. B., Maia, A. D. H. N., Durrant, L. R. (2008) The effects of moisture and temperature on the degradation of sulfentrazone. *Geoderma*, **147**(1-2), 56-62.
- Mashreghi, M., Prosser, J. I. (2006) Survival and activity of lux-marked phenanthrene-degrading *Pseudomonas stutzeri* P16 under different conditions. *Iranian Journal of Science and Technology (Sciences)*, **30**(1), 71-80.

- Meneghetti, L. R. R. (2007) *Biorremediação na descontaminação de um solo residual de basalto contaminado com óleo diesel e biodiesel*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia, Faculdade de Engenharia e Arquitetura. Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, Brasil, 112 pp.
- Mrozik, A., Piotrowska-Seget, Z. (2010) Bioaugmentation as a strategy for cleaning up of soils contaminated with aromatic compounds. *Microbiological research*, **165**(5), 363-375.
- Ojinnaka, C., Osuji, L., Achugasim, O. (2012) Remediation of hydrocarbons in crude oil-contaminated soils using Fenton's reagent. *Environmental monitoring and assessment*, **184**(11), 6527-6540.
- Park, J. H., Wang, J. J., Xiao, R., Tafti, N., DeLaune, R. D., Seo, D. C. (2018) Degradation of Orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst. *Bioresource technology*, **249**, 368-376.
- Ranc, B., Faure, P., Croze, V., Simonnot, M. O. (2016) Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, **312**, 280-297.
- Reginatto, C., Colla, L. M., Thomé, A (2012) Biorremediação de resíduos oleosos em solos. *Revista CIATEC-UPF*, **3**(2), 19-31.
- Reyes, I. P., Díaz, J. P., Horváth, I. S (2015) Anaerobic Biodegradation of Solid Substrates from Agroindustrial Activities—Slaughterhouse Wastes and Agrowastes. *Biodegradation and Bioremediation of Polluted Systems: New Advances and Technologies*, 31. Disponível em; <https://www.intechopen.com/books/biodegradation-and-bioremediation-of-polluted-systems-new-advances-and-technologies>
- Romero, A., Santos, A., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J., Rosas, J. M., Vicente, F. (2011) Soil remediation by Fenton-like process: phenol removal and soil organic matter modification. *Chemical Engineering Journal*, **170**(1), 36-43.
- Saponaro, S., Bonomo, L., Petruzzelli, G., Romele, L., Barbaferri, M. (2002) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) slurry phase bioremediation of a manufacturing gas plant (MGP) site aged soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, **135**(1-4), 219–236.
- Silva, A. A. R., Lobo, I., Guedes, C. L., Pinto, J. P. (2006) Análise de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em solos utilizando agitação ultra-sônica, tubo aquecedor/minicondensador e cromatografia gasosa. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, **27**(2), 105-111.
- U.S. Environmental Protection Agency (1986) *Método 8100 - Hidrocarbonetos polinucleados aromáticos*. Acesso em 13 de julho de 2019, disponível em <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8100.pdf>
- Velez, P. A., Talano, M. A., Paisio, C. E., Agostini, E., González, P. S. (2017) Synergistic effect of chickpea plants and Mesorhizobium as a natural system for chromium phytoremediation. *Environmental technology*, **38**(17), 2164-2172.
- Villa, R. D., Nogueira, R. F. P. (2005) Uso de reações de fenton na remediação de solo contaminado com p,p' DDT. *Eclética Química*, São Paulo, **30**(2), 69-75.
- Yap, C. L., Gan, S., Ng, H. K. (2011) Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere*, **83**(11), 1414-1430.
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P. (2016) A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**(1), 762-787.