

ELAINE REGINA LOPES TIBURTIUS

**REMEDIÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS CONTAMINADAS POR
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (BTX), UTILIZANDO
PROCESSOS FENTON E LAVAGENS COM BIOSURFACTANTES**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Química Analítica, Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora

CURITIBA

2008

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, que me mostraram o caminho a ser trilhado e me ensinaram que os problemas produzem perseverança; e a perseverança; experiência e a experiência; a esperança...

AGRADECIMENTOS

- Vou aproveitar esta parte que me é reservada para tentar agradecer todos aqueles que tornaram possível a concretização deste trabalho que um dia foi um sonho e que hoje torna-se realidade. Além de exprimir as razões pelas quais o faço de forma simples e com toda a sinceridade de sentimentos. Antes de começar, permito-me fazer referência a seguinte frase de Isaac Newton que foi memorável ao dizer “Se enxerguei mais longe foi por estar sentado aos ombros de gigantes”;

- Primeiramente, agradeço ao meu país representado por todo povo brasileiro que se abstém da contra cultura de sempre levar vantagem em tudo e que se fazendo cidadão contribuem honestamente com seus impostos tornando possível a Educação privilégio do qual me benefico e de que muitos são excluídos;

- Ao meu esposo, que poderia dedicar muito mais que algumas pequenas linhas. Muitos anos se passaram e, cada vez mais tenho o sentimento de que se não existe almas gêmeas estamos bem próximo disso. Obrigada, por entender minha ausência, por ouvir minhas lamentações e agüentar os dias de mau humor, por compreender a minha luta, pela paciência, pelo incentivo, pela espera, pelo carinho. Simplesmente, Raul, muito obrigada por me amar... Amo-te tanto!

- À minha família e, em especial a meu pai e a minha mãe, agradeço pelo amor incondicional, pela educação, pelo carinho, respeito, dedicação e por ter a certeza de que posso sempre contar com vocês para tudo;

- A minha irmã (Eliana) e ao meu irmão (Junior), meus cunhados (Gilberto e Jacione) e minhas lindas sobrinhas (Amanda, Giuliana e Elizabeth) pelo carinho e incentivo. Agradeço a Dona Otilia, minha querida sogra, pelo carinho durante todos esses anos. Também aos tios e tias, cunhados, primos e primas que conviveram comigo durante esta caminhada e sempre me incentivaram;

- Ao professor Patricio, que considero meu “pai científico” uma vez que tem me orientado desde os primeiros passos, agradeço também pela amizade, pelo carinho, respeito e especialmente por um dia ter me dado a oportunidade de entrar nesse mundo da ciência do qual tenho certeza que fará sempre parte da minha vida;

- A todos os colegas e amigos do Tecnotrater, alunos de doutorado, alunos de mestrado, alunos de iniciação científica, estagiários e agregados, já faz quase onze anos que estou neste grupo e, é bem verdade que bem antes do grupo ter um nome. Muitos já passaram, outros continuam e outros chegaram e, portanto, para não cometer o erro de

esquecer o nome de alguém, agradeço a todos, pelo carinho, amizade e apoio em todas as horas;

- A todos os professores, amigos e colegas do LABQAM que conviveram comigo durante todos esses anos e que de certa forma participaram desta caminhada;

- Ao Prof. Marco Tadeu Grassi, pelas inúmeras contribuições, avaliando meu projeto de doutorado, corrigindo meus relatórios, fazendo importantes observações no exame de qualificação e pelo aceite para participar da banca de defesa;

- À Profa. Nádia Krieger, pela disponibilização do biosurfactante, pelas pertinentes observações no meu exame de qualificação e pelo aceite para participar da banca de defesa;

- À Profa. Raquel Fernandes Pupo Nogueira, pelo aceite para participar da banca de defesa;

- Ao Prof. Vander de Freitas Melo, pelo aceite para participar da banca de defesa;

- Especialmente, ao Alexandre Emmel que considero meu maior colaborador, agradeço, sua ajuda foi fundamental para o desenvolvimento do meu trabalho. Novamente, muito obrigada!

- Ao Centro Integrado de Tecnologia e Educação Profissional (SENAI - Curitiba-PR) que viabilizou a realizações das amostras de *CG-headspace*;

- Ao Prof. Luiz Pereira Ramos, pela disponibilidade no uso de equipamentos (HPLC);

- A doutoranda Eryza Guimarães de Castro pela ajuda durante as análises de difração de raios-X;

- Ao Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR), pelas análises de fluorescência de raios-X;

- À doutora Lilian Cristina Cocco pelas análises de CG-EM, que representa o LACAUTets e, também pela amizade;

- Às engenheiras Claudia Maia e Silmara Gabriel pelas amostras de solos;

- Aos colegas e amigos do LABEAM e em particular à Profa. Maria Cristina Braga, Sérgio, Carol, Carolzinha e a Mônica, pelas trocas de experiências e o agradável convívio durante estes quase quatro anos;

- Aos funcionários e técnicos do Departamento de Química, especialmente o Ivono, Rogério Milani, Sônia, Alice, Selma, Nelza, Juny, Marcelino e a querida Mafalda, pelo carinho e disposição em sempre me atender;

- Aos meus eternos amigos, de além mar, Carla Sirtori e Elias Tauchert, pela ajuda em algumas etapas do trabalho, pelo carinho e incentivo;

- As minhas grandes e eternas amigas, Adriane e Kely Viviane, pelo carinho, compreensão, ombro amigo, obrigada por saber que esta amizade será para sempre;

- À minha querida estagiária, Belisa Marinho, que caiu do céu como anjo, obrigada por ter sido meu braço direito nesta etapa final;

- Finalmente, agradeço a Deus que me deu perseverança e força para chegar até aqui. E, talvez ao agradecer e, conseqüentemente, ao confessar a minha fé à existência de um Deus possa parecer um tanto contraditório a uma pessoa que olha o mundo natural de uma perspectiva da ciência, isto é, por meio da razão, no entanto, simplesmente estou me despidendo de parte da minha cultura que constitui minhas convicções e me fazem olhar o mundo natural por meio de vários horizontes. Ainda, pensando diferentemente de muitos que fazem da ciência parte de suas vidas acredito que a fé não é só importante para as religiões e sim também para a ciência apesar da ciência ter como base a razão e abrindo um parêntese me permito citar o meu orientador [“...é preciso trabalhar e também ter FÉ seus cabeça...”]. Fazendo um pequeno paralelo discutível entre a ciência e a religião, poderíamos dizer que as religiões não podem comprovar a existência de um Deus, mas as defendem a partir de suas manifestações e tomam como argumentação assim como a ciência se utiliza das características de átomos e moléculas para propor modelos, daquilo que não enxergamos e que se aproximam do verdadeiro à medida que são aperfeiçoados. Ao terminar este espaço de agradecimentos termino-o com a fala do grande professor Chassot do qual compartilho a seguinte utopia [“... à Ciência estaria reservado o papel de explicar e transformar o mundo e às religiões estaria destinado garantir que essas transformações sejam para melhor...”].

- A todos muito obrigada !

EPÍGRAFE

Esperança

Lá bem no alto do décimo segundo andar do Ano
Vive uma louca chamada Esperança
E ela pensa que quando todas as sirenas
Todas as buzinas
Todos os reco-recos tocarem
Atira-se
E
- ó delicioso vôo!
Ela será encontrada miraculosamente incólume na calçada,
Outra vez criança...
E em torno dela indagará o povo:
- Como é teu nome, meninazinha de olhos verdes?
E ela lhes dirá
(É preciso dizer-lhes tudo de novo!)
Ela lhes dirá bem devagarinho, para que não esqueçam:
-O meu nome é ES-PE-RAN-ÇA...

Mário Quintana

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
EPÍGRAFE	v
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xvii
LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xix
RESUMO	xxi
ABSTRACT	xxii
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	02
2.1. Contaminação por petróleo	02
2.2. Contaminação por derivados de petróleo	03
2.3. Toxicidade do Petróleo e seus Derivados	09
2.4. Tratamento de Sítios Contaminados por petróleo	11
2.4.1. Processos Físicos e Químicos	11
2.4.2. Bioremediação	15
2.4.3. Processos Oxidativos Avançados	23
2.4.3.1 Fotocatálise Heterogênea	24
2.4.3.2. Processos Oxidativos Avançados envolvendo H₂O₂	26
2.4.3.3. Processos Fenton para tratamento de solos	29
2.4.3.4. Processos Combinados	31
3.OBJETIVOS	33
4. EXPERIMENTAL	35
4.1. REAGENTES	35
4.2. AMOSTRAS DE SOLO	35
4.3. OBTENÇÃO DA FRAÇÃO SOLÚVEL DE HIDROCARBONETOS	35
4.4. REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR SISTEMAS DE <i>SOIL- FLHUSHING</i>	36
4.5. REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR SISTEMAS DE <i>SOIL- WASHING</i>	37
4.6. PRODUÇÃO DE BIOSURFACTANTE (RAMNOLIPÍDIO)	37
4.6.1. Preparo do pré-inóculo	38

4.6.2. Fermentação em fase submersa	38
4.7. TRATAMENTO FOTOQUÍMICO DE FASES LÍQUIDAS	39
4.8. TRATAMENTO DE SOLOS POR PROCESSOS <i>LIKE-FENTON</i>	41
4.9. CONTROLE ANALÍTICO	42
4.9.1. Determinação cromatográfica de hidrocarbonetos	42
4.9.1.1. Cromatografia gasosa com detector por ionização por chama (FID)	42
4.9.1.2. Cromatografia gasosa (<i>sistema headspace</i>)	43
4.9.1.3. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas	43
4.9.1.4. cromatografia de alta eficiência (CLAE)	44
4.9.2. Caracterização dos solos	45
4.9.2.1. Espectrometria de fluorescência de raios X	45
4.9.2.2. Difração de raios X	45
4.9.3. Outras análises	45
4.9.3.1. Espectrometria UV-visível	45
4.9.3.2. Espectroscopia de Fluorescência	45
4.9.3.3. Carbono Orgânico Total	46
4.9.3.4. Determinação de compostos fenólicos totais	46
4.9.3.5. Peróxido de hidrogênio residual	46
4.9.3.6. Demanda Química de Oxigênio (DQO)	47
4.9.3.7. Ferro (II) e Fe (III)	47
4.9.4. Outros procedimentos	47
4.9.4.1. Eliminação do peróxido de hidrogênio residual por Catalase	47
4.9.4.2. Avaliação de toxicidade crônica	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA GASOLINA	49
5.2. AVALIAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DOS HIDROCARBONETOS ENTRE ÁGUA E GASOLINA	51
5.3. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE FRAÇÕES AQUOSAS CONTAMINADAS	59
5.3.1. Processo Fenton, estudos preliminares	59
5.3.2. Degradação de benzeno	60
5.3.2.1. Aspectos mecanísticos da degradação de benzeno	62
5.3.3. Degradação de BTXs	65
5.3.4. Estudos de remediação de amostras de água contaminada com gasolina	70

5.3.4.1. Sistema foto-Fenton UV-A oxigenado	70
5.3.4.2. Sistema foto-Fenton UV-A não-oxigenado	73
5.3.4.3. Sistema foto-Fenton solar	76
5.3.4.4. Sistema foto-Fenton solar em modo batelada com recirculação	79
5.4. ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM GASOLINA	82
5.4.1. Caracterização do solo	82
5.4.2. Remediação de solos contaminados por lavagem	85
5.4.2.1. Processos de soil-flushing	85
5.4.2.2. Processos de soil-washing	89
5.4.2.3. Tratamento de frações aquosas provenientes de processos de soil-washing	90
5.4.3. Remediação de solos contaminados por processos <i>like</i> -Fenton	95
5.4.3.1. Estudos preliminares (degradação de benzeno)	95
5.4.3.2. Degradação de BTXs	99
5.4.3.3. Tratamento de solos contaminados	107
6. CONCLUSÕES	115
7. PERSPECTIVAS	118
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.** ESQUEMA REPRESENTATIVO DO DESTINO DOS CONTAMINANTES ORGÂNICOS NO MEIO AMBIENTE (FONTE: MESQUITA, 2004) **04**
- FIGURA 2.** ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS PRINCIPAIS FRAÇÕES CONTAMINANTES ENVOLVIDAS EM VAZAMENTOS DE DERIVADOS DE PETRÓLEO. **05**
- FIGURA 3.** COMPOSIÇÃO DA GASOLINA UTILIZADA NO BRASIL (% PESO DA GASOLINA) (FONTE: ADAPTADA DE PENNER, 2000) **06**
- FIGURA 4.** REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA POR SISTEMA *PUMP-AND-TREAT*. (1: Poço de retirada da água, 2: Colunas de Stripping, 3: Bioreator, 4: Filtro de cascalho, 5: Filtro de carvão ativado (úmido), 6: Condensador, 7: Separador, 8: Filtro de carvão ativado. **12**
- FIGURA 5.** ESQUEMA REPRESENTATIVO DO SISTEMA DE LODO ATIVADO (FONTE: ECO QUÍMICA - Portal de Química e Meio Ambiente. <http://ube-167.pop.com.br/repositorio/4488/meusite>). **17**
- FIGURA 6.** MECANISMOS PRINCIPAIS DA FITOREMEDIÇÃO (FONTE: Adaptada de Colin Baird, 2002) **21**
- FIGURA 7.** REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA **24**
- FIGURA 8.** FOTOGRAFIA DE UM SISTEMA PILOTO DE COLETORES PARABÓLICOS COMPOSTOS (CPC). (FONTE: Malato *et al.*, 2007). **28**
- FIGURA 9.** ESTRUTURA QUÍMICA DE UM BIOSURFACTANTE (RAMNOLIPÍDEO). (FONTE: Adaptada de Nguyen *et al.*, 2008) **32**
- FIGURA 10.** FLUXOGRAMA DAS ETAPAS REALIZADAS NO TRABALHO DE PESQUISA. **34**
- FIGURA 11.** COLUNAS DE PVC PARA ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR PROCESSOS DE *SOIL-FLUSHING* **36**
- FIGURA 12.** APARELHAGEM UTILIZADA EM ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR PROCESSOS DE *SOIL-WASHING*. **37**
- FIGURA 13.** PROCESSO DE FERMENTAÇÃO SUBMERSA PARA A PRODUÇÃO DE BIOSURFACTANTE (RAMNOLIPÍDEOS) **38**
- FIGURA 14.** REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO OPERADO COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL. **39**
- FIGURA 15.** FOTOGRAFIA DOS REATORES FOTOQUÍMICOS OPERADOS COM RADIAÇÃO SOLAR. **40**
- FIGURA 16.** VISTA GERAL (A) E DETALHE (B) DO REATOR SOLAR DO TIPO **41**

COLETOR PARABÓLICO COMPOSTO OPERADO EM SISTEMA DE RECIRCULAÇÃO.

- FIGURA 17.** ESPECTRO DE EXCITAÇÃO *VERSUS* COMPRIMENTO DE ONDA DE EMISSÃO E INTENSIDADE RELATIVA DE FLUORESCÊNCIA PARA AMOSTRA DE GASOLINA COMUM. 52
- FIGURA 18.** CURVA ANALÍTICA UTILIZADA PARA A DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE GASOLINA POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA (R = 0,997; N = 6) 52
- FIGURA 19.** ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DA AMOSTRAS DE ÁGUA DURANTE SIMULAÇÃO DO DERRAMAMENTO DE GASOLINA EM SISTEMA ABERTO E NA PRESENÇA DE LUZ. 54
- FIGURA 20.** ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DA AMOSTRAS DE ÁGUA DURANTE A SIMULAÇÃO DO DERRAMAMENTO DE GASOLINA EM SISTEMA FECHADO E NA AUSÊNCIA DE LUZ. 54
- FIGURA 21.** CROMATOGRAMA CARACTERÍSTICO DE GASOLINA E DE FRAÇÕES AQUOSAS OBTIDAS DURANTE A SIMULAÇÃO DE DERRAMAMENTO DE GASOLINA (TEMPO 48 h) EM SISTEMA FECHADO E NA AUSÊNCIA DE LUZ (SUBSTÂNCIAS IDENTIFICADAS CG-EM). 56
- FIGURA 22.** CROMATOGRAMAS CG-FID DE ETANOL NAS FASES AQUOSAS CONTAMINADAS POR GASOLINA (LINHA AZUL: 1 h; LINHA VERMELHA: 24 h; LINHA VERDE: 7 DIAS). 57
- FIGURA 23.** CROMATOGRAMAS CG-FID DO FILME DE GASOLINA EM DIVERSOS TEMPOS DE CONTATO COM FASE AQUOSA (LINHA AZUL: GASOLINA; LINHA VERMELHA: FASE AQUOSA APÓS 1 h DE CONTATO; LINHA VERDE: APÓS 24 h DE CONTATO; LINHA AMARELA: APÓS 7 DIAS DE CONTATO). 58
- FIGURA 24.** VARIAÇÃO DO TEOR DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BENZENO POR PROCESSOS FENTON (benzeno: 20 mg L⁻¹; volume tratado: 250mL; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹; pH: 3; O₂: 45 mL min⁻¹). 62
- FIGURA 25.** PRINCIPAIS INTERMEDIÁRIOS IDENTIFICADOS NA DEGRADAÇÃO DE BENZENO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (Kunai *et al.*, 1986). 62

- FIGURA 26.** PRINCIPAIS REAÇÕES ENVOLVIDAS NA DEGRADAÇÃO DE 64
SUBSTRATOS AROMÁTICOS POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS (Fonte: Gernjak, 2006).
- FIGURA 27.** MECANISMO PROPOSTO PARA A DEGRADAÇÃO DE BENZENO 64
PELO PROCESSO FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO UV-
A.
- FIGURA 28.** VARIAÇÃO DO TEOR DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A 65
DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BTXS POR
PROCESSOS FENTON (BTXs: 20 mg L⁻¹ de cada espécie; volume tratado:
250mL; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹; pH: 3; O₂: 45 mL min⁻¹).
- FIGURA 29.** VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO 67
TOTAL (COT) DURANTE A DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÕES
AQUOSAS DE BTX POR PROCESSO FOTO-FENTON UV-A. (BTXs: 20
mg L⁻¹ de cada espécie; volume tratado: 250mL; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100
mg L⁻¹; pH: 3; O₂: 45 mL min⁻¹).
- FIGURA 30.** VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO 68
TOTAL (COT) DURANTE O TRATAMENTO DE SOLUÇÕES
AQUOSAS DE BTX POR PROCESSOS DE FOTÓLISE,
VOLATILIZAÇÃO E FOTO-FENTON UV-A. (BTXs: 20 mg L⁻¹ de cada
espécie; volume tratado: 250mL; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹; pH: 3;
O₂: 45 mL min⁻¹).
- Figura 31.** CONCENTRAÇÃO DE BTX DURANTE O TRATAMENTO DE ÁGUAS 71
CONTAMINADAS POR GASOLINA UTILIZANDO-SE SISTEMA
FOTO-FENTON ASSISTIDO POR RADIAÇÃO UV-A (Volume: 250 mL;
pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹; O₂: 45 mL min⁻¹).
- FIGURA 32.** ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR DAS AMOSTRAS 71
DE ÁGUAS CONTAMINADA TRATADAS POR PROCESSOS FOTO-
FENTON UV-A (Volume: 250 mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹;
O₂: 45 mL min⁻¹).
- FIGURA 33.** VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO 72
TOTAL (COT) DURANTE O TRATAMENTO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS POR GASOLINA UTILIZANDO-SE SISTEMA
FOTO-FENTON UV-A (Volume: 250 mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂:
100 mg L⁻¹; O₂: 45 mL min⁻¹).

- FIGURA 34.** CONCENTRAÇÃO DE BTX DURANTE O TRATAMENTO DE ÁGUAS 73
CONTAMINADAS POR GASOLINA UTILIZANDO-SE SISTEMA
FOTO-FENTON UV-A EM SISTEMAS NÃO-OXIGENADOS. (Volume:
250 mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹).
- FIGURA 35.** ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR DAS AMOSTRAS 74
DE ÁGUAS CONTAMINADA TRATADAS POR PROCESSOS FOTO-
FENTON UV-A EM SISTEMAS NÃO-OXIGENADOS (Volume: 250 mL;
pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹).
- FIGURA 36.** VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO 75
TOTAL DURANTE O TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS
POR GASOLINA UTILIZANDO-SE SISTEMA FOTO-FENTON UV-A
NÃO-OXIGENADO. (Volume: 250 mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100
mg L⁻¹).
- FIGURA 37.** CONCENTRAÇÃO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO DURANTE O 75
TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR GASOLINA
UTILIZANDO-SE SISTEMA FOTO-FENTON UV-A NÃO-
OXIGENADO. (Volume: 250 mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹).
- FIGURA 38.** CONCENTRAÇÃO DE BTEX DURANTE O TRATAMENTO DE 77
ÁGUAS CONTAMINADAS POR GASOLINA UTILIZANDO-SE
SISTEMA FOTO-FENTON SOLAR NÃO-OXIGENADO. (Volume: 250
mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹, mês: março; horário: 10:30h
a 12:30 h; Fluxo médio de radiação UV-A: 3 mW cm⁻²).
- FIGURA 39.** ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR DURANTE O 77
TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR GASOLINA
UTILIZANDO-SE SISTEMA FOTO-FENTON SOLAR NÃO-
OXIGENADO. (Volume: 250 mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹
, mês: março; horário: 10:30h a 12:30 h; Fluxo médio de radiação UV-A: 3
mW cm⁻²).
- FIGURA 40.** VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO 79
DURANTE O TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR
GASOLINA UTILIZANDO-SE SISTEMA FOTO-FENTON SOLAR
NÃO-OXIGENADO. (Volume: 250 mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100
mg L⁻¹, mês: março; horário: 10:30h a 12:30 h; Fluxo médio de radiação

UV-A: 3 mW cm⁻²).

- FIGURA 41.** PERFIL DE REFLEXÃO DO COLETOR PARABÓLICO COMPOSTO 80
(CPC) (Fonte: Nogueira *et al.*, 2007)
- FIGURA 42.** VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO 80
TOTAL DURANTE O TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS
POR GASOLINA UTILIZANDO-SE SISTEMA FOTO-FENTON SOLAR
SEM OXIGENAÇÃO. (Volume: 2L; pH: 3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg
L⁻¹ (três adições t₁=0min e t₂=60min e t₃=90min); mês: abril: 10:30h a 12:30
h, reator em batelada com recirculação).
- FIGURA 43.** LOGARITMO NEPERIANO RELATIVO À CONCENTRAÇÃO DE 81
CARBONO ORGÂNICO *VERSUS* TEMPO.
- FIGURA 44.** ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X OBTIDOS NO MODO 83
QUALITATIVO PARA A AMOSTRA DE SOLO ANALISADA.
- FIGURA 45.** DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X TÍPICO DA AMOSTRA DE SOLO 84
ANALISADA.
- FIGURA 46.** CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS FRAÇÕES LÍQUIDAS 86
RESULTANTES DA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS
POR GASOLINA UTILIZANDO-SE SISTEMA DE *SOIL-FLUSHING (IN-
SITU)*.
- FIGURA 47.** TEOR DE BTEX NAS AMOSTRAS DE SOLO CONTAMINADO POR 87
GASOLINA SUBMETIDAS A TRATAMENTO PELO SISTEMA DE
SOIL-FLUSHING (IN-SITU).
- FIGURA 48.** CROMATOGRAMA (CG-EM) DAS FRAÇÕES DE LAVAGEM DE 88
SOLOS CONTAMINADOS POR GASOLINA (*SOIL-FLUSHING*).
- FIGURA 49.** TEOR DE BTXS NAS FRAÇÕES LÍQUIDAS RESULTANTES DA 89
REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR GASOLINA
UTILIZANDO-SE SISTEMA DE *SOIL-WASHING (EX-SITU)*.
- FIGURE 50.** TEOR DE BTEXS NAS AMOSTRAS DE SOLO CONTAMINADO POR 90
GASOLINA SUBMETIDAS A TRATAMENTO PELO SISTEMA DE
SOIL-WASHING (EX SITU).
- FIGURA 51.** CARGA ORGÂNICA (DQO) DAS FRAÇÃO LÍQUIDAS OBTIDAS NA 91
LAVAGEM DE SOLO CONTAMINADO (*SOIL WASHING*).
- FIGURA 52.** ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR NO MODO 92
SINCRONIZADO OBTIDOS DURANTE A CINÉTICA DE

DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE UTILIZANDO O PROCESSO FOTO-FENTON UV-A (Volume de efluente: 250 mL, DQO: 2560mg L⁻¹ de O₂; pH: 3; Fe²⁺: 560mg L⁻¹; H₂O₂: 2040mg L⁻¹).

- FIGURA 53.** VARIAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO E CARBONO 93
ORGÂNICO TOTAL (COT) DURANTE O TRATAMENTO DA FASE
DE LAVAGEM POR PROCESSO FOTO-FENTON UV-A. (Volume de
efluente: 250 mL, DQO: 2560mg L⁻¹ de O₂; pH: 3; Fe²⁺: 560mg L⁻¹; H₂O₂:
2040mg L⁻¹).
- FIGURA 54.** CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS E PERÓXIDO RESIDUAL 94
DETERMINADOS DURANTE O TRATAMENTO DA FASE DE
LEVAGEM POR PROCESSO FOTO-FENTON UV-A. (Volume de
efluente: 250 mL, DQO: 2560mg L⁻¹ de O₂; pH: 3; Fe²⁺: 560mg L⁻¹; H₂O₂:
2040mg L⁻¹).
- FIGURA 55.** RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE AGUDA DOS 95
RESÍDUOS UTILIZANDO-SE SEMENTES DE *LACTUCA SATIVA*.
(Volume de efluente: 250 mL, DQO: 2560mg L⁻¹ de O₂; pH: 3; Fe²⁺: 560mg
L⁻¹; H₂O₂: 2040mg L⁻¹).
- FIGURA 56.** INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 97
2³ UTILIZADO PARA OTIMIZAR A DEGRADAÇÃO DE BENZENO
EM AMOSTRAS DE SOLOS CONTAMINADO.
- FIGURA 57.** ESQUEMA REPRESENTATIVO DO MECANISMO PROPOSTO PARA 98
A DEGRADAÇÃO DE 2-CLOROFENOL, UTILIZANDO-SE
PROCESSOS FENTON E GOETITA COMO FONTE DE FERRO (Lu *et*
al., 2002)
- FIGURA 58.** TEOR DE BTX NAS AMOSTRAS DE SOLO CONTAMINADO 99
SUBMETIDAS A PROCESSO *LIKE*-FENTON. (relação solo/água: 1:5;
pH:3; H₂O₂: 1%).
- FIGURA 59.** RESULTADOS DA GERMINAÇÃO E CRESCIMENTO DAS RAÍZES DE 101
SEMENTE DE ALFACE EM AMOSTRAS DE SOLO CONTAMINADO
E TRATADO POR PROCESSO *LIKE*-FENTON (relação solo/água: 1:5;
pH:3; H₂O₂: 1%).
- FIGURA 60.** TEOR DE BTX NAS FRAÇÕES AQUOSAS DE SOLO CONTAMINADO 101
SUBMETIDO A PROCESSO *LIKE*-FENTON (relação solo/água: 1:5;
pH:3; H₂O₂: 1%).

- FIGURA 61.** ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR DAS FRAÇÕES **102** AQUOSAS DO SOLO CONTAMINADO SUBMETIDO AO PROCESSO LIKE-FENTON (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%).
- FIGURA 62.** EVOLUÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL NAS **103** FRAÇÕES AQUOSAS OBTIDAS NO TRATAMENTO DE SOLO CONTAMINADO POR PROCESSO *LIKE-FENTON* (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%).
- FIGURA 63.** TEOR DE BTX NAS AMOSTRAS DE SOLO CONTAMINADO **104** SUBMETIDAS A PROCESSO *LIKE-FENTON*, NA PRESENÇA DE FERRO (II) SOLÚVEL (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹).
- FIGURA 64.** TEOR DE BTX NAS FRAÇÕES AQUOSAS DE SOLO CONTAMINADO **105** SUBMETIDO A PROCESSO *LIKE-FENTON* (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹).
- FIGURA 65.** ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR DAS FRAÇÕES **105** AQUOSAS DO SOLO CONTAMINADO SUBMETIDO AO PROCESSO LIKE-FENTON (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹).
- FIGURA 66.** CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS NAS FRAÇÕES AQUOSAS DO **106** SOLO CONTAMINADO SUBMETIDO AO PROCESSO *LIKE-FENTON* (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹).
- FIGURA 67.** CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL NAS FRAÇÕES **106** AQUOSAS DO SOLO CONTAMINADO SUBMETIDO AO PROCESSO *LIKE-FENTON* (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹).
- FIGURA 68.** TEOR DE BTX NAS AMOSTRAS DE SOLO CONTAMINADO **108** SUBMETIDAS A PROCESSO *LIKE-FENTON* (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%).
- FIGURA 69.** TEOR DE BTX NAS FRAÇÕES AQUOSAS DE SOLO CONTAMINADO **109** SUBMETIDO A PROCESSO *LIKE-FENTON* (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%).
- FIGURA 70.** ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR DAS FRAÇÕES **110** AQUOSAS DO SOLO CONTAMINADO SUBMETIDO AO PROCESSO LIKE-FENTON (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%).

- FIGURA 71.** CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS NAS FRAÇÕES AQUOSAS DO SOLO CONTAMINADO SUBMETIDO AO PROCESSO *LIKE-FENTON* (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%). 111
- FIGURA 72.** CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL NAS FRAÇÕES AQUOSAS DO SOLO CONTAMINADO SUBMETIDO AO PROCESSO *LIKE-FENTON* (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%). 111
- FIGURA 73.** TEOR DE BTX NAS AMOSTRAS DE SOLO CONTAMINADO SUBMETIDAS A PROCESSO *LIKE-FENTON* (relação solo/água: 1:5; pH:3; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹; H₂O₂: 1%). 112
- FIGURA 74.** TEOR DE BTEX NAS FRAÇÕES AQUOSAS DE SOLO CONTAMINADO SUBMETIDO A PROCESSO *LIKE-FENTON* (relação solo/água: 1:5; pH:3; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹; H₂O₂: 1%). 113
- FIGURA 75.** ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR DAS FRAÇÕES AQUOSAS DO SOLO CONTAMINADO SUBMETIDO AO PROCESSO *LIKE-FENTON* (relação solo/água: 1:5; pH:3; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹; H₂O₂: 1%). 113
- FIGURA 76.** CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS NAS FRAÇÕES AQUOSAS DO SOLO CONTAMINADO SUBMETIDO AO PROCESSO *LIKE-FENTON* (relação solo/água: 1:5; pH:3; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹; H₂O₂: 1%). 114
- FIGURA 77.** CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL NAS FRAÇÕES AQUOSAS DO SOLO CONTAMINADO SUBMETIDO AO PROCESSO *LIKE-FENTON* (relação solo/água: 1:5; pH:3; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹; H₂O₂: 1%). 115
- FIGURA 78.** CROMATOGRAMAS DA FRAÇÃO AQUOSA OBTIDA DURANTE O TRATAMENTO DE SOLO ARTIFICIALMENTE CONTAMINADO POR BTX (A) E DE SOLO CONTAMINADO POR GASOLINA (AMOSTRA REAL). 116

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1.** PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE IMPORTÂNCIA PARA A MOBILIDADE DE HIDROCARBONETOS (FONTE: ADAPTADA WATTS *ET AL.*, 2000) **07**
- TABELA 2.** TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS, TÉRMICOS E DE DISPOSIÇÃO. **12**
- TABELA 3.** PRINCIPAIS ESPECIFICAÇÕES DA GASOLINA TIPO C, SEGUNDO A PORTARIA ANP Nº 309. **50**
- TABELA 4.** COMPOSIÇÃO DA GASOLINA UTILIZADA NESTE TRABALHO DETERMINADA PELA ANÁLISE DE DHA. **50**
- TABELA 5.** TEOR DE BENZENO, TOLUENO E XILENOS (BTX) TRANSFERIDOS PARA A FASE AQUOSA EM ENSAIOS DE SIMULAÇÃO DE DERRAMAMENTO DE GASOLINA EM SISTEMA FECHADO E NA AUSÊNCIA DE LUZ (DETERMINAÇÃO DOS BTX POR CG-FID-*HEADSPACE*). **56**
- TABELA 6.** COMPOSTOS IDENTIFICADOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROSCOPIA DE MASSA (CG-EM) NA FRAÇÃO AQUOSA OBTIDA DURANTE A SIMULAÇÃO DE DERRAMAMENTO DE GASOLINA EM SISTEMA FECHADO E NA AUSÊNCIA DE LUZ. **57**
- TABELA 7.** PLANEJAMENTO FATORIAL 2² (COM PONTO CENTRAL EM TRIPLICATA) UTILIZADO PARA VERIFICAR O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO (II) E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA DEGRADAÇÃO DE BENZENO POR PROCESSOS FENTON (Benzeno: 20 mg L⁻¹, Volume: 250 mL; Tempo reação: 2 min, pH:3). **60**
- TABELA 8.** INTERMEDIÁRIOS IDENTIFICADOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA DURANTE A DEGRADAÇÃO DE BENZENO PELO PROCESSO FOTO-FENTON ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO UV-A. **63**
- TABELA 9.** CONSTANTE CINÉTICA DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E TEMPO DE MEIA-VIDA NA MINERALIZAÇÃO DE BTXS POR PROCESSOS FOTO-FENTON ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO UV-A. **70**
- TABELA 10.** PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS UTILIZADOS NO ESTUDO (DADOS FORNECIDOS PELA EMBRAPA-COLOMBO) **82**

TABELA 11. RESULTADO QUANTITATIVO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PARA A AMOSTRA DE SOLO ANALISADA.	83
TABELA 12. ÁREAS CALCULADAS PARA AS FRAÇÕES C ₆ -C ₈ E C ₈ -C ₁₂	89
TABELA 13. CONCENTRAÇÃO DE BTEXS NA AMOSTRA DE SOLO CONTAMINADO E TRATADO POR SISTEMA DE <i>SOIL-WASHING</i> .	91
TABELA 14. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ (COM PONTO CENTRAL), PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FENTON APLICADO AO TRATAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS (benzeno 15 mmol L ⁻¹ ; massa de solo: 25 g; tempo de reação 60 minutos, pH:3)	96

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- AEAC – Álcool etílico anidro combustível
- APHA – American Public Health Association
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- BC – Banda de Condução
- BV – Banda de Valência
- BTX – Benzeno, tolueno e xilenos
- BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
- CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CG-EM – Cromatografia gasosa e espectrometria de massa
- CG-DIC – Cromatografia gasosa e detector por ionização em chama
- cm - centímetro
- CONTRU – Departamento de Controle e Uso de Imóveis
- COT – Carbono Orgânico Total
- COVs – Composto Orgânicos Voláteis
- CPC – Coletor Parabólico Composto
- D – Significa métodos aplicáveis da ASTM
- DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DHA – Detailed Hydrocarbon Analysis
- DIC – Detector por Ionização em Chama
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- EM – Espectrometria de Massas
- e⁻ – Elétron
- EPA – Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental Norte Americana)
- h – hora
- h⁺ - buraco ou lacuna
- HO[•] – Radical hidroxila
- HPAs – hidrocarbonetos poliaromáticos
- IARC – Agência Internacional de Pesquisa de Câncer
- kg – quilograma

K_{ow} – coeficiente de partição octanol - água
L – litro
LACAUTets – Laboratório de análises de combustíveis
LAMIR – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas
min – minuto
mL – mililitro
MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MB – Métodos Brasileiros
MTBE – metil-terc-butil éter
mW – miliwatts
NAPL – Non-aqueous phase liquid
NBR – Normas Brasileiras
NIOSH – The National Institute for Occupational Safety and Health (Agência Norte Americana de Saúde)
 O_2^- – Ânion superóxido
 $O_2^{\cdot-}$ – Íon radical superóxido
PCBs – Bifenilas policloradas
POAs – Processos Oxidativos Avançados
 ROO^{\cdot} – radicais peroxilas
SENAI – Centro Integrado de Tecnologia e Educação Profissional
SSST – Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho
UV-A – Comprimento de onda na faixa de 315 – 400nm
UV-B – Comprimento de onda na faixa de 280 – 315nm
UV- vis – Ultravioleta visível
 λ - Comprimento de onda

RESUMO

O presente trabalho de pesquisa objetivou a avaliação da eficiência dos processos Fenton, em relação à degradação de hidrocarbonetos de petróleo em matrizes de solos e águas contaminadas com gasolina.

Nos estudos envolvendo águas contaminadas foi desenvolvida uma etapa preliminar orientada a verificar o efeito de variáveis operacionais de relevância e a investigar mecanismos de degradação, utilizando-se benzeno como substrato padrão. Posteriormente, os processos de melhor desempenho foram aplicados no tratamento de águas artificialmente contaminadas com benzeno, tolueno e xilenos (BTXs) e de frações aquosas contaminadas por simulações de derramamento.

Nestes estudos, foi observada a degradação praticamente completa das espécies aromáticas em tempos de tratamento da ordem de 10 min, utilizando-se processos Fenton assistidos por radiação. Eficiente mineralização foi adicionalmente observada (superior a 90% em 90 min de tratamento), utilizando-se sistemas de múltiplas adições de peróxido de hidrogênio. Dentro deste contexto, deve ser dado destaque aos sistemas assistidos por radiação solar, os quais, aplicados na forma de um sistema em batelada com recirculação, permitiram mineralizações de 60%, em tratamentos de 120 min.

Nos estudos envolvendo a remediação de solos contaminados, foram utilizados processos de lavagem *in-situ* (*soil-flushing*) e *ex-situ* (*soil-washing*), utilizando-se soluções aquosas de biosurfactante do tipo rammolípídico. Na forma de lavagem *ex-situ*, o processo permitiu uma eficiente remoção de hidrocarbonetos, os quais puderam ser eficientemente degradados por processos foto-Fenton assistidos por radiação UV-A (remoção de 90% da demanda química de oxigênio em tratamentos de 120 min).

Adicionalmente, amostras de solo contaminado foram tratadas por processos *like-Fenton*, de maneira a se aproveitar a presença de óxidos de ferro. Os resultados indicaram uma baixa eficiência dos sistemas fundamentados no uso de ferro mineral (principalmente hematita), sendo necessária a adição de formas solúveis de ferro (II). Netas condições, foi observada eficiente degradação de hidrocarbonetos aromáticos, tanto na fase sólida (solo) como na fase aquosa resultante.

Embora todos os estudos tenham sido realizados em escala de bancada, os resultados sugerem uma boa potencialidade dos processos Fenton na remediação de águas e solos contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo.

ABSTRACT

In this work the efficiency of Fenton processes was evaluated toward the remediation of waters and soils contaminated with gasoline, aiming the degradation of petroleum hydrocarbons.

In the study of contaminated waters, a preliminary step oriented to verify the effect of experimental conditions and to investigate the degradation mechanism was developed, using benzene as a model substrate. Subsequently, the processes of better performance were applied in the treatment of water artificially contaminated with benzene, toluene and xylenes (BTXs) and aqueous samples obtained in simulated spills.

In these studies the almost total degradation of aromatic compounds was observed in reaction times of about 10 min, using radiation-assisted Fenton processes. Efficient mineralization was also observed (higher than 90% in reaction times of 90 min), using multiple additions of hydrogen peroxide. Special remarks must be done to Fenton processes assisted by solar radiation, which permitted mineralization of 60% in reaction times of 120 min when applied as a batch-recirculation system.

For remediation of contaminated soils *in-situ* (soil-flushing) and *ex-situ* (soil-washing) procedures were employed, involving the use of bacterial biosurfactant. Soil-washing procedures efficient removal of aromatic hydrocarbons, which were efficiently degraded by subsequent Fenton processes assisted by UV-A radiation (chemical oxygen demand removal of 90% in treatments of 120 min).

Furthermore, samples of contaminated soils were treated by like-Fenton processes, aiming to make use of the natural presence of ferric oxides. The results indicated relatively low degradation efficiency of systems based in the use of natural hematite, a fact that implied the necessity of iron (II) complementation. In these conditions, efficient degradation of aromatic hydrocarbons was observed in both solid and liquid phase.

Even when acquired in laboratory-scale experiments, the results suggest promissory potentiality of the Fenton processes for remediation of water and soil contaminated by petroleum hydrocarbons.

1. Introdução

1. INTRODUÇÃO

Grandes quantidades de substâncias orgânicas e inorgânicas são continuamente liberadas no meio ambiente, principalmente como resultado das inúmeras atividades humanas (Sabaté *et al.*, 2004). Frequentemente, o solo, o ar e as águas naturais são sistematicamente contaminados por misturas de poluentes orgânicos (Fang *et al.*, 2003), causando problemas ambientais de caráter grave. Dentre os inúmeros poluentes produzidos, destaque pode ser dado aos hidrocarbonetos de petróleo, espécies que, além de serem bastante resistentes à degradação natural e possuírem alto grau de migração no meio aquático e no solo (Grzechelska *et al.*, 2000), são extremamente prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente.

No Brasil, contaminações deste tipo se tornaram frequentes a partir da década de 40, época em que se registrou um significativo aumento na construção de refinarias e terminais marítimos (Peso-Aguiar *et al.*, 2000). Em geral, estima-se que a principal fonte de contaminação por hidrocarbonetos esteja representada por eventos acidentais envolvendo exploração e refino de petróleo, assim como transporte e estocagem de derivados, como óleo diesel e gasolina (Halmemies *et al.*, 2003).

Embora a legislação imposta por órgãos ambientais nacionais e internacionais venha se tornando cada vez mais restritiva, episódios de contaminação envolvendo petróleo e derivados continuam bastante frequentes, o que coloca em risco a qualidade de solos, águas superficiais e subterrâneas e, conseqüentemente, a saúde da população.

Em função desta situação, a busca de novas tecnologias para tratamento de matrizes contaminadas por poluentes orgânicos deste tipo é bastante relevante. Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como tecnologia emergente, permitindo em muitos casos a completa degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos recalcitrantes.

Neste trabalho, a potencialidade dos POAs é avaliada, em relação à remediação de matrizes contaminadas, dando-se especial ênfase à remoção de benzeno, tolueno e xilenos, coletivamente conhecidos como BTXs. Dentre os principais objetivos destaca-se a remediação de solos e águas contaminadas utilizando-se processos do tipo Fenton.

2.Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CONTAMINAÇÃO POR PETRÓLEO

Os hidrocarbonetos do petróleo correspondem a uma complexa mistura de componentes, na qual podem ser diferenciadas quatro frações principais: hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas (N, S, O) e asfaltenos. A fração saturada inclui alcanos de cadeias retas (alcanos normais), alcanos ramificados (isoalcanos) e cicloalcanos (naftalenos). A fração aromática contém hidrocarbonetos monoaromáticos, como benzeno, tolueno e xilenos (BTX), hidrocarbonetos poliaromáticos, naftalenos aromáticos e compostos aromáticos sulfonados, tais como os tiofenos e dibenzotiofenos. Sabe-se que a fração dos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) contém as espécies de maior potencial tóxico, dentre os que destaca o benzopireno, agente fortemente carcinogênico. As resinas (N, S, O) e as frações de asfaltenos consistem em moléculas polares contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio. Resinas são sólidos amorfos, enquanto que asfaltenos são moléculas coloidais dispersas no óleo. As proporções relativas destas frações são dependentes de muitos fatores, destacando-se a fonte, o histórico geológico, a idade, a migração e a alteração dos óleos crus (Balba *et al.*, 1998).

Em função da sua complexa constituição e grande variedade de características físicas e químicas, o petróleo é reconhecido como um dos principais agentes causadores de poluição ambiental. Na maioria das vezes, a contaminação resulta em enormes e imediatos danos na fauna marinha (mamíferos, aves, peixes e mariscos), assim como em conseqüências a longo prazo, provocadas por alteração de sistemas ecológicos e ambientes vitais, principalmente em zonas costeiras.

As atividades relacionadas com a produção, transporte e estocagem de petróleo e derivados são inevitáveis, envolvendo sérios riscos de contaminação, principalmente em função de derramamentos acidentais. Assim, vazamentos marítimos são freqüentes, aparecendo como principal fonte de contaminação de águas marítimas. Em março de 1989, por exemplo, o petroleiro Exxon Valdez derramou aproximadamente 45 milhões de litros de óleo cru na região costeira do sul do Alaska, causando severa contaminação. Em 1991, durante a guerra do Golfo, a destruição de tanques de estocagem no Kuwait liberou milhões de galões de óleo no mar, com efeitos imprevisíveis. No período de 1991 a 2001, mais de 300 acidentes foram relatados (Teas *et al.*, 2001), destacando-se o derramamento de petróleo no mar do Japão e no estreito de Malaca, causando séria poluição no mar e na região costeira, bem como desastrosos efeitos na fauna marinha.

No Brasil, situações de derramamento têm aumentado significativamente nas últimas décadas. Em Novembro de 2001, por exemplo, a ruptura de um oleoduto provocou o vazamento de 100.000 litros de óleo cru dentro da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro. Apesar dos esforços para contenção da contaminação, a mancha de óleo se estendeu até Niterói. Outro evento desta magnitude ocorreu em 16 de Fevereiro de 2001, quando a ruptura de um oleoduto provocou o lançamento de 50.000 L de óleo diesel no Atlântico, perto da cidade de Curitiba. Apesar do trabalho de mais de 200 pessoas na contenção, a mancha avançou dez quilômetros, contaminando reservas naturais de mata atlântica e cinco rios da região. O pior derramamento de óleo ocorrido no Brasil nos últimos vinte e cinco anos foi registrado em 16 de Junho de 2000, quando outro oleoduto rompeu na Refinaria Getúlio Vargas, no Estado do Paraná. Neste evento, 4 milhões de litros de óleo cru vazaram, contaminando os rios Barigüi e Iguaçu (Araruma *et al.*, 2004).

2.2. CONTAMINAÇÃO POR DERIVADOS DE PETRÓLEO

O transporte e a distribuição de combustíveis derivados de petróleo (óleo diesel, gasolina e outros) representam atividades de elevado risco ambiental, principalmente em função da possibilidade de acidentes durante o transporte e de vazamentos devidos à estocagem inadequada (Halmemeis *et al.*, 2003). Em eventos como estes, compostos orgânicos de baixa solubilidade em água vão se dissolvendo gradualmente formando plumas de águas poluídas na direção do fluxo da água, contaminando todo o volume do aquífero (Baird, 2002).

A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA) estima que exista mais de 2,1 milhões de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina nos Estados Unidos. De acordo com a EPA até março de 2008 foram registrados mais de 478.000 casos de vazamentos provocando a contaminação de grandes áreas. Destes 372.000 estão em processo de recuperação e cerca de 107.000 sítios contaminados ainda precisam ser recuperados. Muitos dos sítios contaminados devido a vazamentos de tanques de estocagem têm provocado à contaminação de águas usadas para abastecimento público envolvendo anos de remediação e a custos de milhões de dólares.

No Brasil não existem estatísticas sobre a magnitude deste problema de âmbito nacional. No entanto, a Companhia de Tecnologia e Saneamento do Estado de São Paulo (CETESB) divulgou em 2002 a sua primeira lista de áreas contaminadas por produtos químicos registrando 255 áreas contaminadas no Estado de São Paulo. Do período de 2002 até 2007 foram feitas sete atualizações e o número de áreas contaminadas, em novembro de

2007, totalizou 2272. Dentre os principais vilões destacam-se os postos de combustíveis que contribuíram com 77% da contaminação sendo que os principais contaminantes encontrados nas áreas contaminadas foram: solventes aromáticos, combustíveis líquidos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e outros.

Os solos são extremamente complexos, com características também bastante diversas. Sendo assim, o destino dos poluentes no solo é uma função de inúmeras variáveis, dentre as que destacam-se a composição e a estrutura do solo, porosidade, compactação, condutividade hidráulica, o pH do solo e a natureza química do contaminante e principalmente a sua afinidade pela fase sólida ou aquosa (Higarashi, 1999). Os principais destinos dos poluentes no meio ambiente são: transporte por volatilização, interação com o solo, percolação, transformação biótica (biodegradação) e abiótica (degradação fisico-química), dentre outros (Figura 1). As interações entre o solo e o contaminante orgânico acontecem, em geral, através de várias forças interativas, tais como dipolo-dipolo, dipolo/dipolo induzido e ligações de hidrogênio (Luchese *et al.*, 2001).

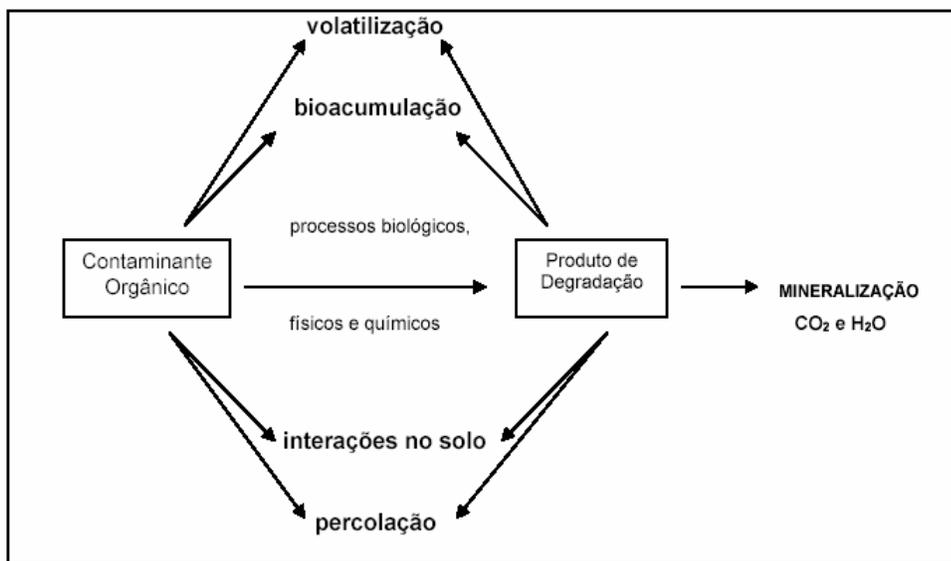


FIGURA 1. Esquema representativo do destino dos contaminantes orgânicos no meio ambiente (Fonte: Mesquita, 2004)

A gasolina apresenta uma composição variada e complexa, contendo substâncias com diferentes características de adsorção no solo, pressão de vapor e solubilidade, o que faz com que, ao entrar em contato com o solo, possam-se formar três, quatro ou até cinco

fases diferenciadas. Ao migrar pela zona não saturada o produto é parcialmente retido, ou seja, adsorvido pelas partículas do solo, formando assim a fase adsorvida. Esta fase adsorvida pode ser subdividida em uma fase em que as moléculas do produto estão aderidas às partículas sólidas do aquífero, e em outras onde pequenas quantidades do produto estão isoladas e sem mobilidade nos vazios do solo. Ao entrar em contato com o lençol freático ou com uma camada de condutividade hidráulica muito baixa, a gasolina passa a fluir através do mesmo, gerando a fase livre, isto é, a porção de hidrocarbonetos não miscíveis em água. A extensão e a espessura da fase livre vão depender de vários fatores tais como do volume derramado, da permeabilidade e a dinâmica do sistema freático. Uma parcela do produto que atinge o lençol se dissolve em contato com a água subterrânea, formando uma pluma de contaminação que constitui a fase dissolvida. De outra maneira, a fase dissolvida constitui em contaminações por dissolução de aditivos polares e por uma fração emulsificada de hidrocarbonetos que possui maior mobilidade e dissipa-se abaixo do nível de água subterrânea, sendo importante para fluidos menos viscosos com a gasolina. Vale a pena também ressaltar que uma parcela do produto pode ser encontrada como componente do vapor do solo ocupando os poros do solo, constituída dos componentes voláteis do combustível. Adicionalmente, pode haver trocas entre as fases, sendo que hidrocarbonetos que se encontram na fase vapor podem condensar e serem adsorvidos em sólidos do solo ou dissolvidos em água do solo (Penner, 2000). Um esquema que representa as principais frações contaminantes é apresentado na Figura 2.

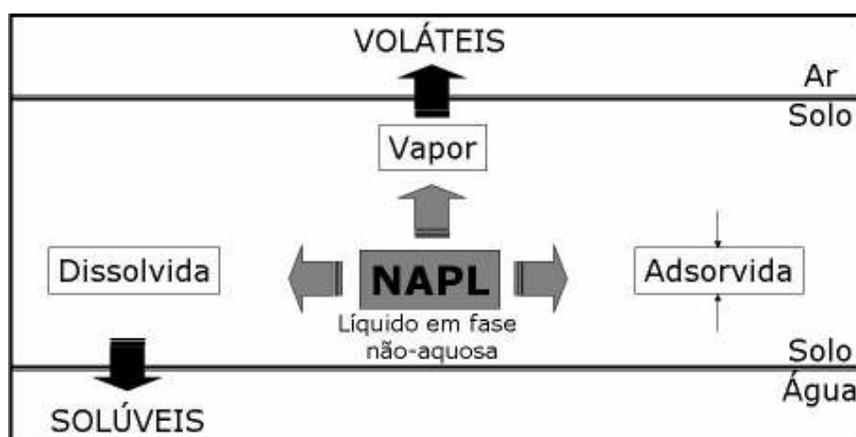


FIGURA 2. Esquema representativo das principais frações contaminantes envolvidas em vazamentos de derivados de petróleo.

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e produtos oxigenados, como etanol, metanol e metil-terc-butil éter (Figura 3). Outros compostos, contendo enxofre, nitrogênio e espécies metálicas, se apresentam em baixas concentrações. O maior problema da contaminação com gasolina está relacionado a dois grupos predominante de hidrocarbonetos: os hidrocarbonetos aromáticos (por exemplo: benzeno, tolueno e xilenos – BTXs) e hidrocarbonetos alifáticos (C_5 - C_{12}). Os compostos aromáticos (BTX e outros alquilbenzenos) perfazem cerca de 20 % da gasolina (m/m), enquanto que os hidrocarbonetos alifáticos correspondem a 41-62% (m/m) (Watts *et al.*, 2000).

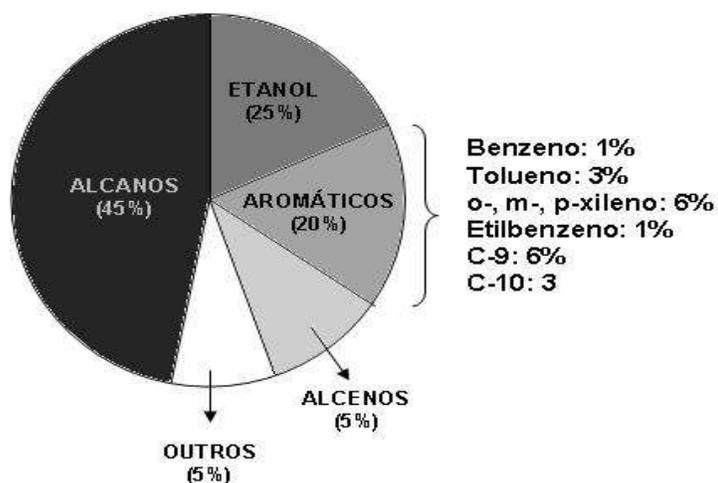


FIGURA 3. Composição da gasolina utilizada no Brasil (% peso da gasolina)

(Fonte: adaptada de Penner, 2000)

Dentre os BTX, o benzeno é o hidrocarboneto aromático de maior importância do ponto de vista ambiental tendo em vista que têm maior influência em análises de risco. O benzeno é encontrado no petróleo e como intermediário da síntese de produtos químicos tais como estireno, detergentes, pesticidas e outros. O benzeno possui pressão de vapor de 95,2 mmHg e constante de Henry de $5,5 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-\text{m}^3}/\text{M}$ 20°C , densidade de $0,88 \text{ g L}^{-1}$ e massa molar de $78,11 \text{ g mol}^{-1}$ (Abdanur, 2005).

Para se avaliar a lixiviabilidade do benzeno, um dos compostos mais tóxicos constituintes da gasolina, utiliza-se o K_{oc} (coeficiente de partição no carbono orgânico) que para este composto é $60\text{-}90 \text{ mg L}^{-1}$ o que caracteriza alta mobilidade no solo. Além disso, outro parâmetro importante para prever a mobilidade dos contaminantes entre o solo e a fração aquosa e a sua capacidade de incorporação em diferentes níveis tróficos é o parâmetro físico-químico que representa a partição do poluente entre uma fase orgânica

(octanol) e outra aquosa (água), conhecido como K_{ow} . O K_{ow} tem se tornado uma importante ferramenta para avaliar o destino de contaminantes no meio ambiente, assim como para estimar fatores de bioconcentração em organismos aquáticos, coeficiente de adsorção no solo (K_{oc}), toxicidade e solubilidade. (Silva, 2003; Huang *et al.*, 2005).

Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos do que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água, sendo que, em geral, a sua solubilidade é da ordem de 3 a 5 vezes maior (Tabela 1). Portanto, pode-se deduzir que os compostos aromáticos têm também maior mobilidade em sistemas solo-água que hidrocarbonetos alifáticos, o que pode ser avaliado pelo coeficiente de partição (octanol: água), que é de duas a quatro vezes menor do que para hidrocarbonetos alifáticos (Tabela 1). O menor coeficiente de partição implica baixa adsorção no solo e maior mobilidade em água, o que pode ser traduzido como maior facilidade de migração em sítios contaminados.

TABELA 1. Parâmetros físico-químicos de importância para a mobilidade de hidrocarbonetos (Fonte: adaptada Watts *et al.*, 2000)

Composto	Solubilidade em água (mg/L)	Log K_{ow}
Benzeno	1760	2,12
Tolueno	532	2,73
Xileno	163-185	2,95-3,26
Nonano	0,122	4,67
Decano	0,021	6,69
Dodecano	0,005	7,24

No Brasil, existem mais de 34.000 postos de gasolina (ANP, 2007), os quais podem provocar um impacto sobre recursos aquáticos, principalmente envolvendo águas subterrâneas. Ainda não existem estatísticas sobre a magnitude do problema da contaminação por gasolina. Entretanto, preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de águas subterrâneas vêm crescendo em diversas cidades do país, como Curitiba (PR), que já possui legislação sobre o tema desde 1995, lei 8.681/95 que estabelece as condições das edificações e da proteção ambiental dos postos de abastecimento e serviços (Instituto Posto Ecológico, 2008). Em 1997, a prefeitura de Joinville (SC) examinou a situação dos 65 postos de combustíveis registrados, encontrando irregularidades em 64 deles. Em 2002, os 2008 postos de São Paulo (SP) foram monitorados pelo CONTRU (Departamento de Controle e Uso de Imóveis), detectando-se irregularidades em 56% e riscos de explosão por causa de vazamentos em 20 a 25%.

Manzochi (2001) acompanhou atividades operacionais de abastecimento e descarga de combustíveis, troca de óleo e lavagem de veículos em um posto de abastecimento de combustíveis de Florianópolis (SC). Ele alerta que, carregado pela chuva, o material derramado pode contaminar o solo e a água, atingindo rios, lençóis freáticos e galerias de águas pluviais. Embora a extensão da contaminação seja dependente da magnitude do vazamento e das condições do local contaminado, estima-se que o vazamento de 10 mililitros de gasolina por dia, durante um ano, poderá comprometer a qualidade de 3 milhões de litros de água. Neste trabalho, salienta-se que a contaminação do solo e da água pode trazer graves conseqüências, inclusive risco para a saúde da população, principalmente em áreas urbanas. Exemplos citados são os das cidades de Cascavel e Campo Largo (PR), que tiveram o abastecimento interrompido em 2001 devido à contaminação dos respectivos mananciais fornecedores, por postos de combustível da região.

Segundo Petrick (2001) a preocupação com acidentes nos postos está aumentando no Brasil. As principais causas de vazamentos apontadas por ele são: falha humana durante a descarga do combustível e defeitos na estrutura dos tanques. Este também ressalta que o número de postos que apresentam problemas varia de 20% a 30%, sendo que na maioria dos casos, só se perceberam os vazamentos depois da descoberta dos seus efeitos.

No Brasil, etanol tem sido utilizado como aditivo da gasolina desde a criação do Programa Nacional de Álcool (PROÁLCOOL), em 1975, com proporções variando de 15% a 26% (Portaria MAPA nº 554 de 27/05/2003). As mudanças introduzidas por este aditivo incluem o aumento da octanagem e, conseqüentemente, do rendimento do motor (Kaipper, 2003), assim como de parâmetros físicos como densidade e pressão de vapor (Delgado *et al.*, 2007). Entretanto, um conjunto de características desfavoráveis pode ser adicionalmente salientado, dentre os quais destacam-se o retardamento da biodegradação de BTXs e o aumento da sua mobilidade em sítios contaminados, por efeito de co-solvência (Kaipper, 2003). Chen *et al.* (2008), por exemplo, destaca que os BTXs tem sido bastante persistentes em águas subterrâneas, em função da biodegradação preferencial do álcool consumir grande parte do oxigênio disponível.

2.3. TOXICIDADE DO PETRÓLEO E DERIVADOS

Os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA) constituem uma importante fração dos hidrocarbonetos de petróleo, sendo considerados os maiores contaminantes de solos e águas, em razão de serem reconhecidamente citotóxicos, mutagênicos e potencialmente carcinogênicos (Calvo *et al.*, 2004; Straube *et al.*, 1999).

O benzeno costuma ser associado ao surgimento de leucemia e câncer de pulmão, principalmente em casos exposição crônica (Powley e Carlson, 1999). Portanto, à disposição inadequada de resíduos e derramamento acidentais constituem uma séria ameaça à saúde humana e ecossistemas naturais (Munoz *et al.*, 2007). O efeito carcinogênico do benzeno está relacionado ao fato dele ser um agente leucemogênico para o ser humano, principalmente quando associado à exposição industrial (Römmelt *et al.*, 1999). Bono *et al.* (2001) investigando a poluição de aromáticos no ar, destacam que os hidrocarbonetos aromáticos provocam danos à saúde, principalmente devido à toxicidade e ou mutagenicidade ou carcinogenicidade dos BTX. Mais recentemente, estudos epidemiológicos e investigações ocupacionais em diferentes indústrias mostram que o benzeno desempenha um indubitável papel de risco aos humanos (Weltmore *et al.*, 2008).

A Agência Internacional de Pesquisa de Câncer (IARC), da Organização Mundial da Saúde, e a Agência Norte Americana de Saúde e Segurança Ocupacional (NIOSH), incluem o benzeno em suas listas de produtos cancerígenos. Dentre os tipos de câncer, as leucemias são as mais freqüentes e dentre elas, as mais comuns são as agudas. Também no Brasil, a ação cancerígena do benzeno foi reconhecida oficialmente a partir de 1994, pela portaria da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho (SSST nº3), de 10 de março de 1994. A capacidade de provocar danos cromossômicos à medula óssea já foram amplamente demonstrados em humanos e animais. Foram observadas alterações cromossômicas numéricas e estruturais em linfócitos e células da medula óssea de trabalhadores expostos ao benzeno (Militão e Rafaeli, 1999).

O petróleo tem sido identificado em todo o mundo como um dos mais sérios contaminantes dos oceanos. Vários de seus componentes interagem com a biota, criando possíveis efeitos adversos em diferentes níveis de organismos biológicos. Em áreas costeiras, certos organismos constituem importantes linhas de transporte de contaminantes, incluindo peixes e moluscos (Peso-Aguiar *et al.*, 2000). Peixes e gorduras de peixes contêm Omega-3 (ácidos graxos poliinsaturados), que têm grande importância para a saúde humana. Entretanto, quando ocorre liberação de compostos orgânicos em águas, estas espécies podem se acumular em tecidos (bioacumulação) e, inclusive, aumentar a sua

concentração ao longo da cadeia trófica (biomagnificação), provocando sérios riscos à saúde humana (Sidhu, 2003).

Damas *et al.* (2000), em seu trabalho sobre os efeitos tóxicos das marés negras na fauna marinha, faz menção sobre os efeitos danosos do benzeno, tolueno e xilenos no organismo humano e de outros seres vivos. As doses tóxicas são de 10 a 90 mg L⁻¹ para o benzeno e 4 a 5 mg L⁻¹ para o naftaleno. Estes poluentes influenciam sistemas endócrinos e enzimáticos, além do que, hidrocarbonetos ingeridos por organismos marinhos, passam através da parede intestinal e tornam-se parte da reserva lipídica. Quando dissolvidos no tecido adiposo, os hidrocarbonetos são preservados porque estão protegidos do ataque microbiano e podem ser transferidos da presa para o predador e, eventualmente, ao homem. Exposição prolongada de poluentes em concentrações baixíssimas pode tornar o organismo mais susceptível às doenças. Aparecimento de tumores, alterações genéticas e leucemias são algumas conseqüências clínicas da intoxicação por hidrocarbonetos.

Quando os hidrocarbonetos aromáticos são incorporados pela flora e fauna, ligam-se às moléculas protéicas e ao tecido gorduroso dos organismos, ficando protegidos da ação bacteriológica, podendo ser concentrados e transferidos através da cadeia alimentar sem alterações da estrutura. Muitos seres expõem-se à contaminação por hidrocarbonetos derivados do petróleo por ingestão de cadáveres, ou ingestão de outros animais ou plantas que tenham acumulado hidrocarbonetos no seu organismo em quantidades insuficientes para causar lesão. Isto traz sérias implicações para a pesca e a saúde pública (Damas *et al.*, 2000).

Em função do exposto, a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva. A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana, por exemplo, estabelece o limite máximo para a concentração do benzeno em 5 µg L⁻¹ em água potável (EPA). No Brasil, a portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde determina que os limites máximos permitidos para benzeno, tolueno e xilenos são de 5 µg L⁻¹, 170 µg L⁻¹ e 300 µg L⁻¹, respectivamente, para que a água seja considerada potável. Mais recentemente, em 03 de abril deste ano, o Ministério do Meio Ambiente publica a resolução CONAMA nº396 que dispõe sobre a classificação e diretrizes das águas subterrâneas. De acordo com a resolução, os valores máximos permitidos de benzeno, tolueno e o total de xilenos (o + m + p) são respectivamente, 5 µg L⁻¹, 170 µg L⁻¹ e 300 µg L⁻¹.

Os BTX são os hidrocarbonetos mais solúveis em água, ocorrendo com frequência em águas subterrâneas em concentrações variam de 1 a 50 mg L⁻¹ (Baird, 2002). Ao

mesmo tempo, a concentração do benzeno dissolvido em água contaminada por gasolina pode chegar até 30 mg L⁻¹ (Silva *et al.*, 2002).

2.4. TRATAMENTO DE SÍTIOS CONTAMINADOS

Águas e solos contaminados são encontrados com maior frequência nas redondezas de locais de descarte de lixo, plantas químicas, oleodutos e postos de gasolina. Em geral, a remediação de águas e solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo é complexa, demorada e largamente dependente das interações do contaminante com o meio ambiente (Higarashi, 1999). Dependendo das avaliações de risco, geralmente baseadas na saúde humana e no critério de uso e ocupação do solo, pode-se optar por técnicas de remediação no local “*in situ*” ou fora do local da contaminação “*ex situ*”. Portanto, a escolha do melhor processo é condicionada a algumas variáveis de relevância, destacando-se as características do sítio contaminado, as imposições da legislação vigente e os custos e restrições com o tempo requerido para a remediação, dentre outras (Khan *et al.*, 2004).

2.4.1. Processos Físicos e Químicos

Processos físico-químicos têm sido largamente empregados na remediação de águas e solos contaminados, mostrando normalmente compatibilidade com os critérios ambientais estabelecidos pelas legislações vigentes. Dentre os mais importantes, destacam os apresentados na Tabela 2, na qual as suas principais características são também apresentadas.

No caso de águas contaminadas, a tecnologia de tratamento mais utilizada corresponde ao sistema “*pump-and-treat*” (Figura 4), que consiste na remoção da água contaminada por bombeamento, seguida de tratamento “*ex situ*” por processos convencionais, geralmente adsorção em carvão ativado (Boulding, 1995; Shianetz, 1999; Mackay *et al.*, 2000). Apesar de estes processos serem eficientes, eles apresentam sérias limitações, principalmente relacionadas com o seu caráter não destrutivo. Ou seja, esta técnica simplesmente leva à geração de fases sólidas saturadas com poluentes não destruídos. Adicionalmente, a necessidade de associar diversas tecnologias de tratamento faz com que os processos se tornem demorados e dispendiosos, principalmente pela complexidade das instalações.

TABELA 2. Tecnologias de tratamento de compostos orgânicos por processos físico-químicos, térmicos e de disposição.

Tecnologias	Aplicação	Categoria	Processo
<i>pump-and-treat</i>	<i>ex situ</i>	tratamento	físico-químico
<i>air stripping</i>	<i>in situ</i>	tratamento	físico
lavagem do solo	<i>in situ</i> <i>ex situ</i>	tratamento	físico
extração de vapor	<i>in situ</i>	tratamento	físico
incineração	<i>ex situ</i>	tratamento	térmico
estabilização solidificação	<i>in situ</i> <i>ex situ</i>	tratamento	físico-químico
aterro de cobertura	<i>ex situ</i>	contenção	disposição
oxidação catalítica	<i>ex situ</i>	tratamento	térmico
barreiras reativas	<i>in situ</i>	tratamento	físico-químico

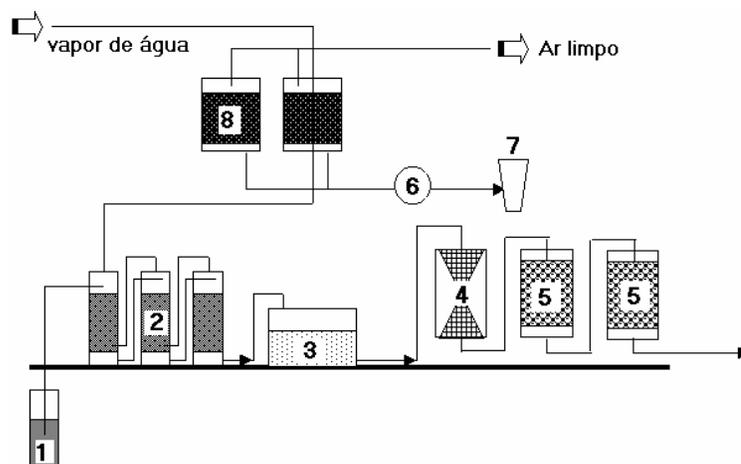


FIGURA 4. Representação do processo de recuperação de água subterrânea por sistema *pump-and-treat*. (1: Poço de retirada da água, 2: Colunas de Stripping, 3: Bioreator, 4: Filtro de cascalho, 5: Filtro de carvão ativado (úmido), 6: Condensador, 7: Separador, 8: Filtro de carvão ativado)

Os processos conhecidos como aeração no local ou “*air stripping*” são muito utilizados em instalações petroquímicas, não apenas para eliminar contaminantes, mas também para promover a sua biodegradação aeróbia. Esta metodologia envolve a injeção de ar para dentro do aquífero contaminado, permitindo a transferência dos contaminantes voláteis para a fase gasosa e a sua captura por um sistema de extração de vapor. Esta

técnica apresenta baixa eficiência para remoção de compostos de caráter fenólico, usualmente de maior solubilidade em água. Por outro lado, quando a remoção de compostos voláteis por “*air stripping*” é realizada de maneira isolada, isto é, sem estar associado a sistema de captura de vapores, os gases poluentes são liberados para a atmosfera (Baird, 2002).

A lavagem do solo *in situ* é efetuada por injeção de fluidos através de cavidades situadas no subsolo, sendo estes coletados em outros poços. O fluido pode ser simplesmente água, que removerá os constituintes hidrossolúveis, ou ainda solução aquosa ácida ou básica e ainda solvente. Normalmente, o solvente é selecionado de maneira a solubilizar o contaminante e garantir o mínimo de riscos ao meio ambiente (Baird, 2002; Khan et al., 2004). Esta tecnologia permite a remoção de diversos contaminantes. Contudo, vários aspectos devem ser considerados para a sua utilização, uma vez que, no caso de solos que contém ácidos húmicos, o pré-tratamento é necessário tendo em vista a maior adsorção de compostos orgânicos a fase do solo. Adicionalmente, compostos orgânicos adsorvidos em partículas de argilas são difíceis de remover pela baixa permeabilidade de solos argilosos e a água de lavagem necessita de um destino final, ou seja, deve ser tratada (Khan et al., 2004).

Foi relatado que o uso de surfactantes pode acelerar o procedimento de remediação de solos (Mulligan et al., 2001), permitindo a redução da tensão superficial entre o contaminante e a água. Uma nova alternativa é o uso de biosurfactantes para limpeza de solos contaminados com óleo. Estes biosurfatantes são produzidos por um grande número de microrganismos, como por exemplo, bactérias, que podem remover seletivamente certos compostos (Wei et al., 2004). A grande vantagem no uso dos biosurfactantes é que eles são potencialmente menos tóxicos e ao mesmo tempo biodegradáveis (facilmente degradáveis em água e solos) com relação aos tensoativos químicos (Mesquita, 2004).

Extração de vapores do solo remove contaminantes orgânicos do meio insaturado (relativamente permeável e homogêneo) através da aplicação de pressão à vácuo em poços próximos à contaminação. Esta técnica é aplicada principalmente para compostos voláteis, contudo, quando se deseja a remediação compostos orgânicos de maior massa molar, este sistema torna-se impraticável devido ao alto custo energético requerido (Khan et al., 2004).

A incineração é a oxidação de materiais através da combustão controlada até produtos mais simples, como dióxido de carbono e água (Baird, 2002). Entretanto, quando a incineração não for efetiva, pode causar poluição secundária pela liberação de dibenzofuranos clorados e dioxinas, subprodutos indesejáveis (Kong et al., 1998). Além

disso, apesar das operações de queima serem simples e de fácil adaptação, esta técnica é muitas vezes indesejável por causar danos à saúde e provocar poluição de ar atmosférico. Infelizmente, devido combustão incompleta, hidrocarbonetos podem gradualmente percolar através de aquíferos, causando grandes problemas ambientais (Gogoi *et al.*, 2003).

A técnica da solidificação “*in situ*” corresponde ao isolamento ou retenção do poluente no próprio local da contaminação para reduzir a mobilidade de substâncias tóxicas e contaminantes no ambiente através de processos físicos e químicos. A estabilização “*ex situ*” geralmente refere-se ao processo que reduz o risco do resíduo, por exemplo, convertendo-o em um composto de menor solubilidade, imóvel ou numa forma menos tóxica. Além disso, envolve outras etapas que incluem a remoção em um local especificamente adequado e armazenamento (Khan *et al.*, 2004).

Os aterros de cobertura consistem apenas na disposição dos resíduos, em locais pré-determinados e preparados para serem degradados pela decomposição de microorganismos, presentes no meio (Ghiselli, 2001).

Outro processo também utilizado para descontaminação de compostos orgânicos voláteis (COVs) é a oxidação catalítica. Neste processo, o ar é aquecido à 300°-500°C por um curto tempo sobre platina, ou dependendo do composto orgânico volátil, sobre algum metal precioso depositado em um suporte de alumina (óxido de alumínio). Trata-se de um método bastante dispendioso pelo alto custo de energia para o aquecimento de grandes volumes de vapor de água. É importante também salientar que os catalisadores comerciais usados na oxidação de COVs são na sua maioria metais nobres e a energia gasta durante o processo é muito alta, o que faz com que os custos sejam elevados (Kim, 2002).

Uma das tecnologias mais promissoras é o tratamento de poluentes através de barreiras reativas *in situ*, especialmente no caso de aquíferos contendo solventes clorados. Esta técnica consiste na construção de barreira com materiais reativos ao longo do caminho da pluma de contaminação. Neste caso, quando a água contaminada percola a barreira, os contaminantes são degradados, segundo um processo reativo na presença de ferro metálico. Estudos preliminares realizados por Gusmão *et al.* (2004) revelaram que alguns contaminantes podem ser eficientemente desclorado por ferro metálico. Entretanto, salienta-se que, em alguns casos, dependendo do poluente, pode ocorrer formação de subprodutos mais tóxicos do que o substrato original. Guerin *et al.* (2002), estudaram a aplicação de barreiras reativas no tratamento de águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo. Os resultados experimentais mostraram uma eficiência de remoção para as frações C₆-C₉, C₁₀-C₁₄ e C₁₅-C₂₈ de 69%, 78% e 79%, respectivamente.

Entretanto, estudos preliminares no laboratório evidenciaram que com o passar do tempo esta eficiência diminui. Assim sendo, os autores levantaram a necessidade da determinação do mecanismo pelo quais os hidrocarbonetos de petróleo são removidos e também a determinação da qualidade da água, para assegurar que não surjam efeitos danosos.

2.4.2. Biorremediação

A biorremediação muitas vezes aparece como uma ferramenta viável na restauração ambiental de uma superfície contaminada, principalmente quando a área contaminada possui grande extensão e volume, o que inviabiliza a escavação e outras tecnologias, permitindo a remediação no próprio local (Fang *et al.*, 2003). Este processo fundamenta-se na oxidação biológica por microorganismos, que decompõem a matéria orgânica em substâncias mais simples como CO_2 e H_2O (ou CH_4 e CO_2), com custos relativamente baixos. Em essência, o tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de seres vivos (fungos e bactérias). Dependendo da natureza do receptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios. Nos aeróbios, que levam à formação de CO_2 e H_2O , o receptor de elétrons é oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que degradam a CO_2 e CH_4 , o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como receptores de elétrons (NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2) (Freire *et al.*, 2000).

A capacidade de certos microrganismos de degradar substâncias orgânicas tóxicas é um fato bem documentado (Farhadian *et al.*, 2008). A resposta da comunidade bacteriana a derrames depende das características do ambiente poluído, tipo de óleo e da sua concentração, quantidade e tipo da matéria orgânica disponível nos sedimentos do local, do tempo decorrido desde o derrame e o número de exposições do local do óleo, interações ambientais entre os componentes e a populações bacterianas (Roche, 2004). Além disso, a biodegradação de hidrocarbonetos complexos implica na utilização de uma grande variedade de espécies para levar a total mineralização (Ghazali *et al.*, 2004).

Pesquisas desenvolvidas em regiões frias ou temperadas mostraram que diversos grupos de bactérias e fungos têm habilidade para degradar componentes do petróleo (Mills *et al.*, 2003; Meysami *et al.*, 2003). A complexidade dos processos metabólicos necessários a essa degradação leva à formação de consórcios, com bactérias de diferentes gêneros e espécies, cada qual especializada em degradar uma ou várias frações do óleo derramado (Crapez *et al.*, 2002). A grande motivação de todos os pesquisadores envolvidos em

estudos de biodegradação é, sem dúvida, a busca de microrganismos versáteis capazes de degradar de maneira eficiente uma grande variedade de poluentes a um baixo custo operacional (Kunz

et al., 2002). Por exemplo, uma estratégia para a busca destes microrganismos tem sido a introdução de métodos de biologia molecular, fazendo com que o alimento predileto da bactéria seja alterado. Logo, torna-se possível a seleção de estirpes de microrganismos adaptados à degradação de determinado composto (Quental, 2002).

O maior projeto de bioremediação aconteceu dentro do contexto histórico do petróleo derramado pelo navio-tanque Exxon Valdez no Alasca em 1989 (Pritchard, 1991; Bonhan, 2002). A bioremediação consistiu na adição de fertilizantes ao longo de 100 quilômetros de litoral contaminado, estimulando dessa maneira o crescimento de microrganismos nativos, incluindo os que podiam degradar hidrocarbonetos. Nessa operação, foi degradado tanto o petróleo da superfície quanto o das camadas adjacentes à superfície (Baird, 2002).

Outra alternativa biológica utilizada no tratamento de sítios contaminados está representada pelos processos de *landfarming*. Neste processo, em finas camadas de solo contaminado, usualmente de 0,5 a 1 m de espessura, a proliferação de microrganismos degradadores aeróbios é favorecida pela aeração, adição de nutrientes, minerais e mistura de água (Paudyn *et al.*, 2008). Em função das evidentes perdas por volatilização esta técnica é mais apropriada para regiões frias.

Para tratamento biológico de resíduos líquidos (águas contaminadas), processos aeróbios são bastante explorados. As suas formas mais comuns de aplicação industrial estão representadas pelas lagoas aeradas e pelos sistemas de lodos ativados. Nas lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcios de organismos, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias. Neste tipo de tratamento, a toxicidade aguda [efeitos adversos que ocorrem em um curto período de tempo, geralmente até 14 dias, após a exposição de um organismo a única dose da substância (poluente) ou depois de múltiplas doses em até 24 horas] é removida com relativa facilidade. No entanto, outros parâmetros importantes, como cor e toxicidade crônica [efeitos adversos que ocorrem em um organismo durante a maior parte do seu ciclo de vida], não são eficientemente reduzidos. Além disto, alguns problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração), são também bastantes críticos (Freire *et al.*, 2000).

O tratamento por lodos ativados talvez seja o sistema de bioremediação mais utilizado, provavelmente pela versatilidade e eficiência. Este sistema opera com pouco substrato auxiliar e é capaz de remover a toxicidade crônica e aguda, em um menor tempo de aeração. No lodo existe um grande número de espécies bacterianas, além de fungos, protozoários e outros microrganismos, que podem favorecer a redução de um grande número de compostos. Este tipo de processo, desenvolvido na Inglaterra no início do século XX, vem sendo utilizado nos mais diversos tipos de efluentes, inclusive no tratamento de esgotos sanitários (Freire *et al.*, 2000).

A Figura 5 mostra um esquema simplificado de uma estação de tratamento por lodo ativado, que consiste basicamente de um tanque de aeração, em que ocorre a oxidação da matéria orgânica, um tanque de decantação e um sistema de recirculação.

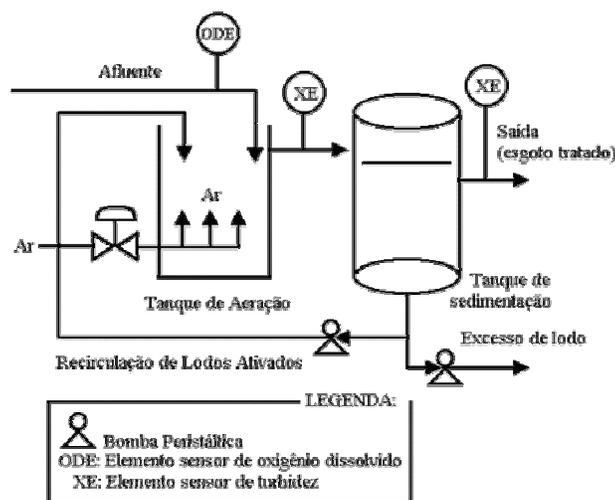


FIGURA 5. Esquema representativo do sistema de lodo ativado (FONTE: ECO QUÍMICA - Portal de Química e Meio Ambiente. <http://ube-167.pop.com.br/repositorio/4488/meusite>)

Os flocos de lodo ativado são constituídos principalmente de bactérias. Estima-se que existam mais de 300 espécies de bactérias no lodo, sendo elas as grandes responsáveis pela oxidação da matéria orgânica. Com a diminuição do nível de oxigênio no floco, que ocorre na fase de decantação, a atividade das bactérias decresce. Como a região interna do floco é relativamente grande, a difusão do oxigênio é pequena, o que favorece o desenvolvimento de bactérias anaeróbias (metanogênicas). Assim, o processo por lodo ativado pode desenvolver um tratamento mais apurado, combinando reações aeróbias e anaeróbias. Uma importante característica do processo por lodo ativado é a recirculação de uma grande proporção de biomassa. Isto faz com que um grande número de

microorganismos permaneça por um longo tempo de residência no meio, o que facilita o processo de oxidação dos compostos orgânicos, diminuindo o tempo de retenção do efluente (Freire *et al.*, 2000).

Os principais inconvenientes associados ao tratamento biológico com lodo ativado são os altos custos de implantação e a formação de grandes quantidades de lodo (biomassa). Jou *et al.* (2003) relata que uma grande dificuldade encontrada nos sistemas de lodos ativados está representada pelo envelhecimento do lodo. Nestas condições, favorece-se o surgimento de bactérias filamentosas (ex. *Actinomycete norcardia*), as quais, além de aumentar a produção de lodo, diminuem a eficiência do processo. Ao mesmo tempo, existe uma forte tendência pela reutilização desta biomassa como adubo. No entanto, a grande capacidade deste material para adsorção de compostos orgânicos diversos e outras substâncias potencialmente tóxicas, pode inviabilizar a sua utilização (Freire *et al.*, 2000).

Os processos anaeróbios são aqueles em que utilizam microorganismos que proliferam na ausência de oxigênio. A biodegradação sob estas condições tem despertado muito interesse nos últimos anos, em função da capacidade de certas bactérias de transformarem grande número de compostos recalcitrantes em espécies menos tóxicas e mais susceptíveis a uma posterior degradação por microorganismos aeróbios. Uma alternativa importante do emprego dos processos anaeróbios está representada pela utilização de bactérias metanogênicas. Estas bactérias possuem um sistema enzimático que permite, além da degradação de substratos de interesse, produção de metano. Outras vantagens dos sistemas anaeróbios correspondem à baixa produção de lodos, alta eficiência na remoção de toxicidade aguda e crônica e formação de H₂S por bactérias redutoras de sulfato. Esta última característica é bastante interessante, uma vez que permite a remoção de muitos metais pesados por precipitação (Freire *et al.*, 2000).

Salanitro (2001) afirma que bactérias e fungos isolados de solos e sedimentos podem facilmente metabolizar hidrocarbonetos representativos do petróleo, tais como cadeias longas C₃₀-C₄₄. Entretanto, alcanos altamente ramificados, cicloalcanos, aromáticos com anéis condensados, tiofenos e dibenzotiofenos são parcialmente metabolizados ou são completamente recalcitrantes. O grau da degradação microbiológica do petróleo, resíduos de refinarias e combustíveis no solo depende das estruturas dos hidrocarbonetos, mas também da concentração, grau de evaporação e outros.

O benzeno é um dos hidrocarbonetos aromáticos mais resistentes sob condições anóxicas, ou seja, na ausência do oxigênio. A deslocalização da nuvem de elétrons estabiliza as ligações carbono-carbono, tornando o benzeno altamente resistente ao ataque.

Embora um grande número de artigos relate a degradação anaeróbia de outros hidrocarbonetos aromáticos, dentre eles tolueno e xilenos (Sabaté *et al.*, 2004; Ghazali *et al.*, 2004), muitas investigações têm descrito o benzeno como recalcitrante (Johnson *et al.*, 2003; Lewandowski *et al.*, 2003; Phelps *et al.*, 1996).

Estudos sobre a biodegradação de poluentes voláteis como benzeno, tolueno e xilenos em reatores seqüenciais anóxicas/microaeróbia tem mostrado que o tolueno e os p-xilenos são tratáveis sob condições anóxicas (desnitrificação), enquanto benzeno, orto e para-xilenos somente são biodegradáveis sob condições microaeróbias (Ma G e Love NG, 2001).

A biodegradação de BTX utilizando sistemas aeróbios e anaeróbios foi investigado por Corseuil *et al.* (1998), para verificar o efeito da presença de etanol na gasolina. Neste trabalho, demonstrou-se que, em condições aeróbias, o etanol retarda a biodegradação de BTX, devido a utilização preferencial de etanol pelos microorganismos, e também agrava a demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Especificamente com relação ao benzeno, os resultados mostraram que em condições de nitrificação, sulfonogênica e metanogênicas num período de 99 dias de incubação, o benzeno se mostrou recalcitrante. Este fato é particularmente importante, uma vez que o benzeno é o mais tóxico dos BTX, e é reconhecidamente carcinogênico.

Keller *et al.* (1998), alertam que a contaminação de aquíferos causados por tanques subterrâneos de estocagem de gasolina tem sido uma preocupação mundial. Para aumentar as dificuldades, diferentes compostos oxigenados são adicionados à gasolina, com objetivo de diminuir a emissão de monóxido de carbono. A presença de espécies como etanol e metil-terc-butil éter (MTBE) costuma dificultar de maneira significativa a biorremediação dos resíduos, em função da sua baixa biodegradabilidade.

A atenuação natural ou bioremediação intrínseca tem sido uma opção para a recuperação de solos e águas subterrâneas, principalmente pelos baixos custos (Menendez-Vega *et al.*, 2007). A principal característica desta técnica resulta da utilização de microrganismos endógenos para degradação de hidrocarbonetos, o que conseqüentemente conduz a um tratamento “*in situ*” (Lee *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2002). Basicamente, a estrutura da atenuação natural inclui biodegradação, dispersão, diluição, sorção, estabilização química ou biológica, transformação e destruição de contaminantes (Clemente *et al.*, 2006). Sendo assim, devido à natureza complexa do petróleo e seus derivados, a taxa da degradação pode ser limitada por vários fatores tais como oxigênio, nutrientes e disponibilidade de microrganismos (Mearns, 1997). Em muitos casos de

remediação de solos contaminados, a adição de nutrientes tem sido bastante usada para favorecer a oxidação de hidrocarbonetos. Entretanto, tem havido considerável debate sobre a eficácia da bioestimulação na remediação destes compostos (Cunningham *et al.*, 2004).

A atenuação natural como forma de tratamento “*in situ*” para degradar substâncias danosas em aquíferos, tem tido grande progresso nos Estados Unidos e Europa. Embora estas práticas de remediação tenham sofrido grandes avanços, vale destacar que a adequação deste método no Brasil precisa ser avaliada com muito cuidado, em virtude da formulação da gasolina brasileira. Na Fazenda Experimental da Ressecada em Florianópolis-SC, estudos foram desenvolvidos para avaliar a atenuação natural em derramamentos de gasolina contendo etanol, diesel puro e diesel com etanol. Os resultados obtidos em laboratório e em experimentos de campo demonstraram que a atenuação natural reduz o potencial de risco de contaminação dos locais onde ocorre derramamento de gasolina, principalmente por limitar o deslocamento da pluma de contaminação e controlar a extensão da contaminação no meio ambiente (Remas, 2002). Por outro lado, foi demonstrado que, na atenuação natural, o etanol consome rapidamente todos os receptores de elétrons disponíveis no meio. Desta forma, a biodegradação dos BTX é drasticamente afetada, e com isso há uma maior probabilidade de ocasionarem risco ao atingirem pontos de exposição crítica (Kulkamp *et al.*, 2003).

Venkatraman *et al.* (1999) realizaram estudos sobre bioremediação “*in situ*”, promovendo o processo de degradação pela adição de fosfato, nitrato e sais de amônio. Os resultados experimentais indicaram uma redução da ordem de 85% no teor de BTX, após um período de 50 semanas.

Estudos em laboratório e em escala piloto para bioremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo foram realizados por Gogoi *et al.* (2003). Os testes realizados revelaram que a degradação permitiu resultados significativos (>75%) após um período de um ano. Experiências realizadas por Boopathy (2004) para observar a aplicabilidade na degradação de outro substrato, óleo diesel, demonstraram que a degradação só é alcançada na ausência do oxigênio e com a adição de outros receptores de elétrons, tais como sulfato e nitrato e, mesmo assim, após um longo período (310 dias).

No contexto da biorremediação, uma alternativa bastante explorada para a descontaminação de solos contaminados com petróleo e derivados é o uso da fitoremediação. De maneira geral, o processo permite a remediação de água, solo e subsolo, e a melhora estética da paisagem, com custos realmente baixos. Este método de remediação consiste basicamente num conjunto de tecnologias de limpeza ambiental que utiliza plantas

para dissipação ou estabilização dos poluentes. As estratégias da fitoremediação são (Figura 6): a absorção e armazenamento nas raízes, ou em outros tecidos, absorção e conversão do contaminante para uma forma volátil, a qual é libertada para atmosfera, e degradação dos contaminantes nas raízes associadas à ação de microorganismos (Baird, 2002; Moreno e Corseuil, 2001).

Entretanto, como acontece em geral com diversos tratamentos desta natureza, o tempo para se obter resultado satisfatório pode ser longo, a concentração do poluente e a presença de compostos tóxicos devem estar dentro do limite de tolerância da planta para não comprometer o tratamento. Outro fator a ser considerado, quando do emprego desta tecnologia, é a possibilidade de vegetais entrarem na cadeia alimentar, que de certa forma caracteriza um risco em potencial, uma vez que a taxa de acumulação varia para diferentes organismos, podendo levar à biomagnificação dependendo da posição do organismo na cadeia alimentar (Dinardi *et al.*, 2003).

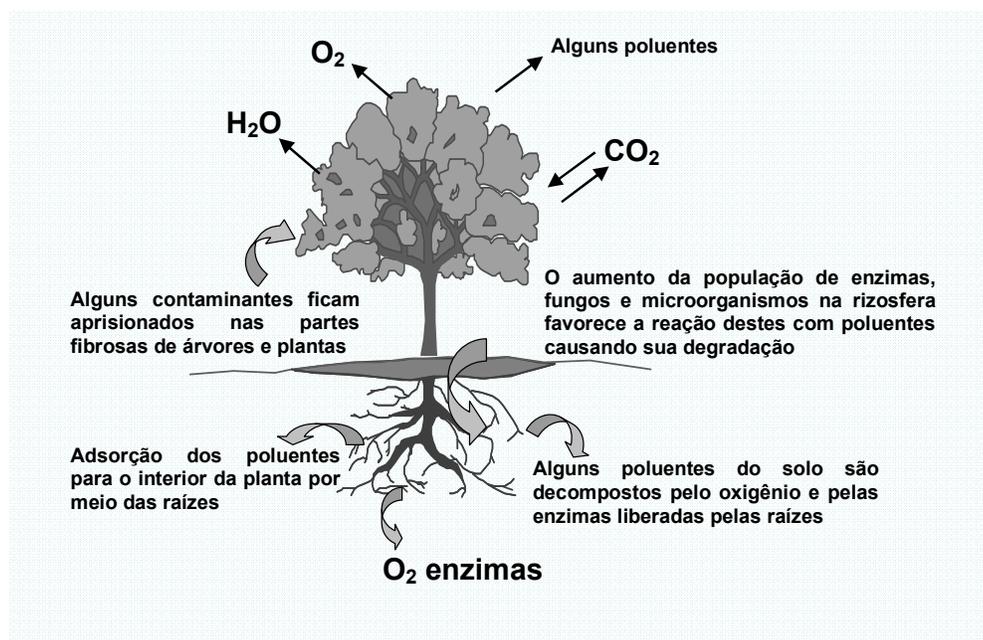


FIGURA 6. Mecanismos principais da fitoremediação

(FONTE: Adaptada de Baird, 2002)

Uma outra prática de remediação freqüentemente usada consiste no emprego de sistemas naturais (*wetlands*) para o tratamento de uma variedade de efluentes, especialmente devido ao baixo custo de energia e de manutenção (Tang *et al.*, 2008; Cottin e Merlin, 2008). Nas últimas décadas, o emprego de banhados naturais e sistemas de terras

inundáveis interligadas a sistemas terrestres e aquáticos, onde o nível do lençol freático está na superfície, naturais ou construídas (*wetlands*), tem sido largamente utilizado. As definições de “*wetlands*” são muito variáveis, mas estes normalmente são definidas como zonas transientes entre ecossistemas aquáticos e terrestres. Ao mesmo tempo, o nível do lençol freático geralmente está na superfície, próximo ou coberto por águas rasas, podendo receber uma grande variedade de substâncias dissolvidas através de inundações de águas bem como através de rios (Fraser *et al.*, 2004). Este sistema de tratamento pode ser usado efetivamente para pós-tratamento nos processos de remediação e ao mesmo tempo promover a valorização estética da paisagem. Os processos de remoção do petróleo por esta tecnologia são: evaporação, foto-oxidação, dissolução e degradação biológica (Mill *et al.*, 2003).

Huddleston *et al.* (2000) estudaram a eficiência do sistema de “*wetlands*” para remediação de um efluente final de uma refinaria de petróleo. A finalidade da pesquisa foi avaliar a capacidade do método em reduzir níveis de DBO e amônia, parâmetros normalmente usados para avaliar a degradação de alguns constituintes dos resíduos de refinarias. De acordo com os resultados, os níveis alcançados na redução DBO e amônia no efluente final foram maiores que 50%. Mills *et al.* (2003) avaliou a bioremediação inerente dos sistemas de “*wetlands*” de uma área contaminada por um derramamento de petróleo no sudoeste do Texas (Estados Unidos). Os resultados mostraram uma significativa remediação (95%) do petróleo num período de um ano o que foi atribuído à elevada eficiência devido a favoráveis condições de bioremediação.

Recentemente, vários estudos têm avaliado a capacidade dos sistemas de “*wetlands*” na remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em escala de laboratório (Cottin e Merlin, 2008; Tang *et al.*, 2008), no tratamento de águas de escoamento superficial (Terzakis *et al.*, 2008) e em solos (Nyman *et al.*, 2007). A fitoremediação vem sofrendo avanços significativos e, como todo método de remediação tem suas vantagens e desvantagens. Dentre as principais vantagens, podemos destacar a aplicabilidade do sistema em grande escala e os custos de operação e investimentos baixos. No entanto, os aspectos negativos são conseqüentemente devido ao tempo gasto (muito longo) e ao fato de serem extremamente dependentes da estação do ano, clima e solo. Além disso, concentrações altas de poluentes podem ser tóxicas para as plantas.

2.4.3. Processos Oxidativos Avançados

Normalmente, as técnicas de remediação citadas anteriormente não conseguem se adequar aos novos parâmetros exigidos pela legislação. Seja pelo caráter não destrutivo dos processos físicos, pela resistência de alguns poluentes aos processos biológicos convencionais, pela extrema morosidade dos processos de bioatenuação natural ou ainda pelo elevado custo dos processos térmicos, é possível observar que inexistem alternativas eficientes e economicamente viáveis para a remediação de sítios contaminados pelos poluentes aqui salientados. Diante desta realidade, nos últimos anos vem crescendo o interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias, dentre as quais é possível destacar os Processos Oxidativos Avançados (POAs) (Klavariati *et al.*, 2008; Andreottola *et al.*, 2008; Makhotina *et al.*, 2008; Zelmanov e Semiat, 2008).

A utilização de oxidantes fortes para o tratamento e desinfecção de água é bastante antiga começou em 1886. No entanto, somente em 1973, durante o primeiro Simpósio Internacional de Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes que foi usado pela primeira vez a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”. Neste trabalho era utilizada a combinação de ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. Além disso, em 1972, Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (Teixeira, 2004).

Os POAs tem como principal característica a geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$) muito reativos. Quando gerados, estes reagem rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas, resultando em radicais orgânicos que reagem com o oxigênio para iniciar uma série de reações de degradação terminando nos produtos de mineralização (equações 1 e 2), como CO_2 e H_2O (Nogueira *et al.*, 2007). Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores e reagente de Fenton (He *et al.*, 2008; Deneshvar *et al.*, 2008; Behnajady *et al.*, 2008; Lipczynska-Kochary e Kochany, 2008).



2.4.3.1. Fotocatálise Heterogênea

Dentro os POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido utilizada com sucesso na destruição de inúmeras classes de compostos sendo objeto de estudo para vários grupos de pesquisas. Além disto, a literatura recente relacionada com a aplicação destes processos é bastante abundante (Chiou *et al.*, 2008; Wei *et al.*, 2008; Satuf *et al.*, 2008; Gaya e Abdullah, 2008), o que faz com que a eficiência de qualquer nova proposta possa ser facilmente avaliada, tomando-se como referência os resultados já reportados.

Desde 1972, quando Fujishima e Honda descreveram a decomposição da água sobre um eletrodo de TiO_2 , a fotocatalise heterogênea tem sido usada com grande sucesso na remediação de uma grande variedade de contaminantes, incluindo alcanos, álcoois, ácidos carboxílicos, alquenos, fenóis, corantes, PCBs, hidrocarbonetos aromáticos, dentre outros (Bessa *et al.*, 2001).

A fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamadas de “*band gap*” (Figura 7). Absorção de fótons com energia igual ou superior à energia do “*band gap*” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a 3,5 eV, o que permite a geração de radicais hidroxila (HO^\bullet) a partir da reação com moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equações 2 e 3), os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico (Nogueira e Jardim, 1998, Ziolli *et al.*, 1999).

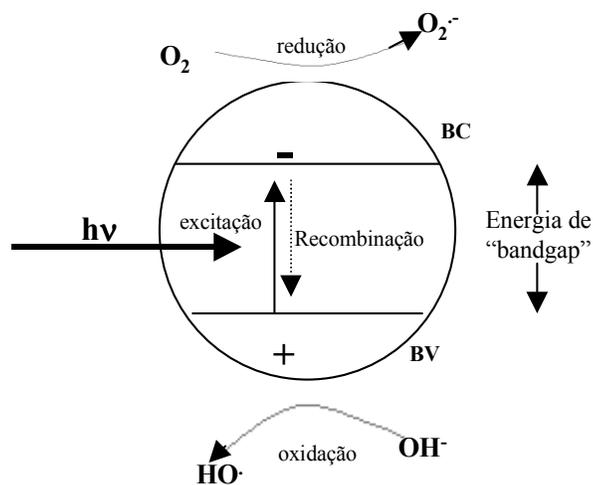
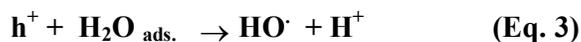


FIGURA 7. Representação esquemática dos princípios da fotocatalise heterogênea



Vários titanatos preparados por calcinação foram usados por Grzechulska *et al.* (2000) na reação de decomposição de óleo em água. Os resultados obtidos por estes pesquisadores demonstram que, após duas horas de iluminação, a mineralização completa foi alcançada, usando $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de fotocatalisador.

A decomposição fotocatalítica de poluentes orgânicos em água tem recebido considerável atenção. Estas reações são de particular interesse devido à possibilidade da utilização de energia solar. Tem sido mostrado que muitos semicondutores do tipo-n, tais como dióxido de titânio, sob iluminação com energia maior do que o *band gap* podem promover a decomposição e, muitas vezes, a mineralização completa de compostos orgânicos, especialmente em soluções diluídas (Grzechulska *et al.*, 2000).

O processo fotocatalítico heterogêneo solar consiste na utilização de parte da luz UV do espectro solar (comprimento de onda menor que 380 nm), de um semicondutor e oxigênio. Nestas circunstâncias, espécies oxidantes, radical hidroxila ($HO\cdot$) ou lacunas livres, oxidam contaminantes produzindo uma quebra progressiva das moléculas, originando CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos (Malato *et al.*, 2002)

A mineralização fotocatalítica solar de poluentes em água que empregam a interação entre a radiação ultravioleta e catalisador tem sido amplamente demonstrada (Robert *et al.*, 2003; Augugliaro *et al.*, 2002). Por exemplo, estudos realizados por Sarria *et al.* (2004) usando sistemas luz/ TiO_2/O_2 , luz/ TiO_2/H_2O_2 , luz/ Fe^{3+}/O_2 e luz/ Fe^{3+}/H_2O_2 revelaram a destruição eficiente de 5-amino-6metil 2-benzimidazolone, importante corante da indústria têxtil.

A degradação fotocatalítica de cânfora em solução aquosa foi investigada por Sirtori *et al.* (2006), utilizando como fotocatalisador TiO_2 e ZnO . Na presença de radiação artificial, a cânfora foi quase que totalmente degradada em tempo menores que 60 minutos de tratamento. No entanto, a mineralização só foi expressiva utilizando TiO_2 (>80% em tempos de reação de 60 min). Ainda, em sistemas utilizando TiO_2 e radiação solar, a mineralização foi de 90% em tempos de 120 min de reação.

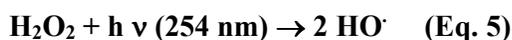
A literatura sobre métodos heterogêneos orientados à remediação de efluentes industriais, ou pelo menos a substratos de interesse ambiental é abundante (Behnajady *et al.* 2008; Hajjoui *et al.*, 2008; Rizo *et al.*, 2008; Kim, 2002; Langford *et al.*, 2002). Entretanto, a aplicação destes procedimentos em grande escala é bastante discutida,

principalmente em função de desvantagens que derivam do seu caráter heterogêneo. Neste sentido, as dificuldades na penetração da radiação num meio que contém uma fina suspensão de partículas opacas e a dificuldade na remoção dos fotocatalisadores, uma vez terminado o processo, constituem-se como principais desvantagens destes processos. Sob este aspecto, a utilização de processos que operam em fase homogênea mostra-se mais conveniente, uma vez que viabiliza o desenvolvimento de processos fotoquímicos contínuos, aplicáveis em maior escala. Entretanto, recentemente, o maior desafio no âmbito do desenvolvimento de fotocatalisadores suportados, é a imobilização de fotocatalisadores em diferentes matrizes que sejam eficientes e estáveis, o que provavelmente possibilitaria a utilização deste processo em escalas maiores (Kim, 2002; Langford *et al.*, 2002).

Levando em conta as principais desvantagens deste processo, a utilização de sistemas que operam em fase homogênea mostra-se mais conveniente, uma vez que viabilizam o desenvolvimento de processos fotoquímicos contínuos, aplicáveis em maior escala, ou seja, eliminando etapas de separação de semicondutores.

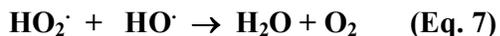
2.4.3.2. Processos Oxidativos Avançados envolvendo H_2O_2

O radical hidroxila, principal agente oxidante utilizado nos processos denominados “oxidativos avançados”, pode ser gerado com bastante eficiência a partir de sistemas que envolvem radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio (Equação 5).



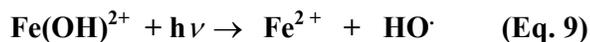
A elevada eficiência de degradação dos sistemas fotoquímicos assistidos por H_2O_2 tem sido bastante documentada (Daneshvar *et al.*, 2008; Georgiou *et al.*, 2002; Benitez *et al.*, 2001;). Dentre outros importantes resultados, destacam-se a completa e rápida degradação de fenol (Martyanov *et al.*, 1997), pentaclorofenol (Te-Fu e Bolton, 1998) e 2-clorobifenila (Wang e Hong, 2000). Em alguns casos, a utilização dos sistemas UV/TiO₂/H₂O₂ tem-se mostrado muito mais eficiente, permitindo, por exemplo, a rápida degradação de vários pesticidas organoclorados (Doong *et al.*, 1997).

É importante salientar que, quando em altas concentrações, o peróxido de hidrogênio apresenta uma elevada capacidade para “capturar” radicais hidroxila (Equações 6 e 7). Desta maneira, existe um importante compromisso entre eficiência de degradação e a concentração de H_2O_2 , tal como demonstrado por Ince (1999) em estudo de degradação de azo-corantes.



A degradação eficiente de espécies orgânicas presentes em águas residuais de refinarias e em outros efluentes de indústria petroquímica foi reportada (Juang *et al.*, 1997; Stepnowsk *et al.*, 2002). Em geral, admite-se que o sistema UV/H₂O₂ apresenta uma excelente potencialidade como tratamento terciário, promovendo a fragmentação de espécies recalcitrantes.

O radical hidroxila também pode ser gerado através da reação de Fenton (Equação 8), processo que tem permitido a degradação eficiente de muitos poluentes (Perez *et al.*, 2002; Neyens *et al.*, 2003). Recentemente, importantes melhoras na eficiência do processo têm sido reportadas, recorrendo-se à utilização de sistemas assistidos por radiação ultravioleta (Equação 9) (Oliveira *et al.*, 2007; Pouloupoulos *et al.*, 2008). Nestas condições, a formação de radical hidroxila é favorecida, o que propicia a rápida degradação de espécies químicas resistentes. Dentre outros importantes estudos, destaca-se a degradação de pesticidas (Sun e Pignatello, 1995; Fallmann *et al.*, 1999; Huston e Pignatello, 1999).



A grande potencialidade oferecida pelos POAs está representada, sem dúvida, pela utilização da radiação solar. O uso de luz solar, ao invés de luz artificial, para a reação de foto-Fenton diminui drasticamente o custo do processo e, portanto, dá maior possibilidade para aplicações industriais. O processo de degradação fotocatalítica homogênea solar (foto-Fenton) é baseado na produção de radicais hidroxila pelo reagente de Fenton (sais de Ferro + H₂O₂). A taxa de degradação de poluentes orgânicos com reagentes Fenton é fortemente acelerada pela irradiação com luz ultravioleta e visível. Nestas condições, íons férricos existem como aquo-complexos, como por exemplo [Fe(H₂O)₆]⁶⁺ em pH 0, quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH, ocorre a hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH. Quando complexos de Fe(III) são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um metal centrado no ligante para um elétron centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (“*ligant to metal charge transfer*”, LCMT), que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante

formando radical hidroxila (Eq.9). A espécie de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ apresenta máximo de absorvância em comprimento de onda de 300nm, estendendo-se até aproximadamente 400nm, o que torna vantajoso o uso da luz solar seja utilizada em processos foto-Fenton. Neste contexto, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado (Nogueira *et al.*, 2007).

Os processos fotoquímicos precisam da coleta de fótons de comprimento de onda curto (alta energia), contrariamente aos processos térmicos solares nos quais há necessidade da coleta de fótons de uma grande faixa de comprimentos de onda. Muitos processos fotoquímicos usam luz solar (UV-A de 300 - 400 nm), mas em alguns casos usam-se comprimentos de ondas de até 580 nm (Malato *et al.*, 2002).

Tradicionalmente, os coletores solares são classificados pelo nível de concentração solar que eles podem alcançar. De acordo com esta classificação, os coletores são de baixa, média e alta concentração. Entretanto, esta classificação somente considera a eficiência térmica dos coletores solares. Um fato importante a ser destacado é que, diferentemente dos coletores convencionais térmicos, o fator térmico é um fator secundário, enquanto a quantidade da radiação coletada é muito mais importante (Cardona, 2001). Sendo assim, os coletores mais adequados e viáveis às aplicações comerciais são os Coletores Parabólicos Compostos (CPC)(Figura 8), sistemas que, de maneira simples e econômica, permitem o uso da radiação direta e difusa. Estes coletores são considerados o que fornecem as melhores condições de trabalho, propiciando uma eficiência máxima com um controle adequado da inclinação (Cardona, 2001).



FIGURA 8. Fotografia de um sistema piloto de Coletores Parabólicos Compostos (CPC).

(FONTE: Malato *et al.*, 2007).

Atualmente, unidades deste tipo são comercializadas, com o objetivo de ver problemas específicos de tratamento de resíduos. O projeto SOLARDETOX (consórcio industrial europeu para tratamento de poluentes que utiliza luz solar), por exemplo, foi desenvolvido visando à comercialização de uma tecnologia orientada à degradação de poluentes recalcitrantes oriundos de atividades industriais agrícolas, fundamentada em processos Fenton e fotocatalise heterogênea (Funken *et al.*, 2001).

Processos fundamentados na mistura ferrioxalato/peróxido de hidrogênio foram investigados para tratamento de águas contaminadas e efluentes industriais por Safarzadeh-Amiri (1997). Água contendo poluentes orgânicos (clorobenzeno, mistura de benzeno, xileno e tolueno (BTX), metanol, formaldeído e ácido fórmico) foi tratada com sucesso pelo sistema, indicando um bom potencial de aplicação no tratamento de águas com alto grau de contaminação.

Safarzeh-Amiri *et al.* (2001), utilizando um dos processos de geração de radicais hidroxilas usando O_3 e O_3/H_2O_2 , demonstraram a capacidade deste procedimento de remover metil-terc-butil éter (MTBE) da água, indicando o uso do O_3 como uma tecnologia de remediação viável para águas subterrâneas contaminadas.

2.4.3.3. *Processos Fenton para tratamento de solos*

A remediação de solos é ainda é uma atividade que está sob investigação, com inúmeros processos em vários estágios de desenvolvimento. Dentre estes, os Fenton ou tipo-Fenton tem surgido como uma alternativa para a remediação de solos contaminados. O poder oxidante dos radicais hidroxila e outras espécies radicalares geradas nestes processos têm sido usado com sucesso na degradação de contaminantes orgânicos. Watts e colaboradores foram pioneiros no emprego do reagente de Fenton com esta finalidade. Em experimentos iniciais, pentaclorofenol presente em uma mistura de sílica-areia foi completamente mineralizada. Este estudo teve papel importante na utilização do processo, pois estabeleceu que o pH ótimo para o tratamento de solo é entre 2 e 3 (Nogueira *et al.*, 2007). Posteriormente, Tyre *et al.* 1991 observaram que minerais presentes no solo podem atuar como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio, dispensando a aplicação de ferro solúvel ao tratamento.

Este sistema denominado reagente de Fenton modificado ou “*like-Fenton*” tem sido utilizado em inúmeras aplicações ambientais, incluindo pré-tratamento de efluentes industriais, o tratamento de água contendo xenobióticos em concentrações diluídas, e a remediação de solos e águas subterrâneas. Embora o processo padrão de Fenton tenha tido

bastante sucesso, várias modificações têm sido desenvolvidas para aplicações ambientais específicas, incluindo catálise por quelatos de ferro para promover reações em pH neutro, catálise por oxihidróxidos em solos e alta concentração de H_2O_2 para promover a dessorção do contaminante do solo (Watts *et al.*, 2000).

O tratamento de solo contaminado com óleo diesel foi investigado usando ferro mineral e peróxido de hidrogênio. Nas condições experimentais do estudo, verificou-se que a oxidação de óleo diesel foi maior que 70%. Porém, os autores destacam que a eficiência do processo é dependente da espécie de ferro utilizada (Watts *et al.*, 1996).

A utilização de ferro mineral como a goethita e magnetita, minerais que ocorrem naturalmente, para catálise de peróxido de hidrogênio e, assim iniciar a reação de *like-Fenton* foi estudada por Kong *et al.* (1998), usando areia contaminada por diesel e querosene em sistema de batelada. De acordo com os resultados obtidos, o sistema utilizando ferro mineral e peróxido de hidrogênio pode ser bastante promissor na remediação de solos contaminados contendo de 0,5-5% em peso de ferro mineral.

Watts *et al.* (2000) avaliaram a oxidação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos na gasolina utilizando reagente de Fenton modificado e H_2O_2 , com objetivo de fundamentar estudos para o tratamento de solos e águas subterrâneas contaminadas por petróleo. Os resultados indicaram que benzeno, xileno e tolueno (BTX) foram efetivamente oxidados em baixas concentrações, sugerindo este processo como um tratamento economicamente viável.

Nam *et al.* (2001) avaliaram a degradação de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares utilizando processos combinados (biodegradação e sistemas Fenton). Os estudos revelaram que cerca de 89% dos hidrocarbonetos avaliados foram degradados num solo com pH próximo de 6-6,5. Estudos utilizando areia contaminada de um derramamento de óleo na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, revelaram que o processo Fenton é bastante eficiente, tendo em vista que os resultados obtidos por cromatografia indicaram redução tanto do óleo saturado como de frações aromáticas (Millioli *et al.*, 2003).

Wang *et al.* (2008), avaliaram a degradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos utilizando ferro mineral, fatores cinéticos e formação de intermediários. Os resultados demonstraram que a velocidade de fotodegradação do pireno segue a seguinte ordem $\alpha\text{-FeOOH} > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-FeOOH}$ nas mesmas condições de reação. Baixas dosagens de $\alpha\text{-FeOOH}$ e alta intensidade de luz aumentam a velocidade de fotodegradação do pireno.

Silva *et al.* (2009) investigaram a influência de parâmetros experimentais (pH, tempo de reação, radiação UV, concentração de H₂O₂ e Fe²⁺) na eficiência de degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos altamente contaminados (700mg kg⁻¹ de fenantreno). O estudo demonstrou que o fator mais importante na eficiência da degradação foi o tempo de reação seguida da distância da radiação UV.

2.4.3.4. Processos Combinados

Os processos oxidativos avançados têm se mostrado altamente eficientes na degradação de diversos compostos orgânicos, possibilitando a remediação tanto de solos como de águas contaminadas. No entanto, em muitos casos é necessária a aplicação de uma seqüência de processos para alcançar melhores resultados, principalmente com relação a matrizes complexas tais como solos. Assim, aumentar a biodegradabilidade de poluentes recalcitrantes por meio de um processo oxidativo avançado (Morais e Zamora, 2005) e a extração de poluentes de solos usando tensoativos (Fabbri *et al.*, 2008), são exemplos de processos que, associados outras técnicas, podem aumentar a eficiência de degradação de contaminantes, quando comparados à utilização de um único processo convencional (Derudi *et al.*, 2007; Alcantara *et al.*, 2008; Sirguy *et al.*, 2008).

Para o tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo, por exemplo, uma alternativa interessante surge da associação de processos físico-químicos de lavagem com processos oxidativos avançados. Processos de lavagem fundamentados no uso de tensoativos e técnicas de “*soil flushing*” e “*soil washing*” promovem a remoção dos contaminantes para uma fase aquosa, a qual pode ser adequadamente tratada por processos avançados de caráter homogêneo (Khan *et al.*, 2004).

A possibilidade técnica de acoplar sistemas de “*flushing*” com sistemas oxidativos orientados à degradação dos poluentes em fase aquosa tem sido recentemente investigada (Di Palma *et al.*, 2003; Yardin e Chiron, 2006; Haapea e Tuhkanen, 2006). De maneira geral, a associação de técnicas se apresenta muito conveniente para o tratamento de solos contaminados (Kulik *et al.*, 2006).

Recentemente, grande ênfase tem sido dada a sistemas de lavagem envolvendo biosurfactantes que são subprodutos metabólicos produzidos a partir de bactérias, leveduras e fungos. Estas substâncias, usualmente glicolípídeos, fosfolípídeos ou polisacarídeos complexos (Figura 9), permitem a remoção seletiva de substratos hidrofóbicos (Wei *et al.*, 2004; Mulligan, 2005), apresentando uma elevada capacidade de remediação de solos

contaminados por hidrocarbonetos de petróleo (Urum *et al.*, 2005; Ochoa-Loza *et al.*, 2007; Nguyen *et al.*, 2008).

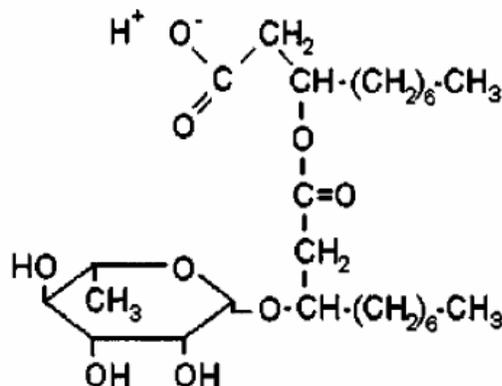


FIGURA 9. Estrutura química de um biosurfactante (ramnolipídeo)

(FONTE: Adaptada de Nguyen *et al.*, 2008)

Biosurfactantes são produzidos biologicamente a partir de fungos e bactérias de vários substratos incluindo açúcares, óleos, alcanos e resíduos. Por exemplo, *Pseudomonas euroginosa* podem produzir ramnolipídios incluindo substratos de alcanos com C₁₁ e C₁₂, succinato, piruvato, citrato, frutose, glicerol, óleo de oliva, glicose e manitol. Estes são sintetizados como sub-produtos metabólicos. A composição e o rendimento dependem do tipo de fermentação, pH, composição de nutrientes, substrato e temperatura. Ainda, são agrupados como glicolipídeos, fosfolipídeos, ácidos graxos e lipídeos neutros. A grande maioria dos biosurfactantes tem caráter iônico ou neutro e alguns poucos catiônicos. A parte hidrofóbica é baseada em cadeias longas de ácidos graxos tais como hidroxi ácidos graxos ou α -alquil- β -hidroxi ácidos graxos e a porção hidrofília pode ser carboidrato, amino ácido, fosfato, ácido carboxílico ou álcool. A concentração micelar crítica geralmente é de 1 a 200 mg L⁻¹ e seu peso molecular varia entre 500 a 1500 amu (Mulligan *et al.*, 2001).

Uma das principais vantagens do uso dos biosurfactantes é que eles podem ser produzidos a partir de fontes renováveis, destacando resíduos agro-industriais com elevado teor lipídico enquanto os surfactantes são produzidos a partir do petróleo. Além disso, outra característica importante destas substâncias está representada pela sua elevada

biodegradabilidade e atoxicidade, característica que os diferencia notavelmente de outros tensoativos químicos (Pornsunthorntawee *et al.*, 2008; Whang *et al.*, 2008).

Urum *et al.* (2005) estudaram a remoção de petróleo de um sítio contaminado usando sistema de lavagem do solo associado à flotação, similar aos processos usados em áreas de mineração. Neste trabalho, dois tipos de surfactantes (rhanmolipídio e dodecil sulfato de sódio) foram estudados, assim como os modos de lavagem, agitação e “*air sparging*”. Os resultados demonstraram que o melhor resultado foi obtido com o surfactante dodecil sulfato de sódio, atingindo índices de remoção do óleo superiores a 80%. Contudo, apesar do excelente resultado obtido, os autores salientam que ainda há necessidade de estudos posteriores em escala piloto e de campo, para assegurar a eficiência do processo de remoção.

Kuyukina *et al.* (2005) estudaram o efeito de biosurfactantes na dessorção de óleo cru em solos contaminados. Em geral, os resultados obtidos atestam a capacidade do biosurfactante na separação dos contaminantes presentes no solo, o que confirma a sua potencialidade na aplicação em sistemas de remediação de solos contaminados por compostos hidrofóbicos com baixa solubilidade em água.

A eficácia da remoção de pireno por biosurfactantes em solo contaminado artificialmente foi investigado em escala de laboratório por Bordas *et al.* (2005). Tal estudo mostrou que o seu desempenho para mobilização do composto orgânico depende de sua capacidade para formar micelas, do seu comportamento no solo e da partição do contaminante entre o solo e a solução do biosurfactante.

Infelizmente, o emprego de biosurfactantes tem sido limitado pelos altos custos de produção. Por outro lado, o desenvolvimento de novas tecnologias de produção poderá tornar seu uso bastante comum, devido a sua versatilidade, biodegradabilidade e reduzida toxicidade (Nitschke e Pastore, 2002).

Segundo Mulligan (2005), a aplicação ambiental de biosurfactantes é bastante promissora. Efetivamente, a sua aplicação aumenta o processo de biodegradação, uma vez que a solubilização de compostos de baixa solubilidade aumenta a biodisponibilidade destes compostos para microrganismos. Além disso, quando associados com tecnologias como a lavagem do solo, viabilizam o processo pelo baixo custo. Mann (1999) já havia sugerido que melhores resultados podem ser conseguidos pela associação de processos de separação física com tratamentos químicos orientados à degradação dos poluentes.

De maneira geral, a revisão da literatura recente permitiu a constatação de fatos de relevância. Em primeiro lugar, constatou-se que a contaminação de solos e águas por

hidrocarbonetos de petróleo são relativamente freqüentes, principalmente em função de acidentes envolvendo derramamentos de petróleo e combustíveis. Tais eventos representam severas agressões ao meio ambiente, normalmente envolvendo uma extensa variedade de substâncias potencialmente tóxicas.

Foi possível constatar também que grande parte das tecnologias disponíveis para o tratamento de sítios contaminados apresenta inconvenientes que atentam contra a sua aplicabilidade, deficiências estas usualmente associadas ao caráter não destrutivo, tempo de remediação elevado e baixa eficiência de degradação dos hidrocarbonetos de maior potencial tóxico.

Esta realidade faz com que exista uma grande necessidade de estudos aprofundados, orientados à proposta de métodos complementares ou novas alternativas de tratamento para matrizes contaminadas.

3. Objetivos

3. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho está representado pela avaliação da eficiência dos processos Fenton e de lavagem com biosurfactantes, em relação à degradação de hidrocarbonetos de petróleo em amostras de solos e águas contaminadas.

Em função destes objetivos, surgem as etapas descritas a seguir:

1. Caracterização de amostras de gasolina e avaliação da transferência de substratos entre gasolina e água, em sistema de derramamento simulado.
2. Estudos de degradação de hidrocarbonetos em solução aquosa, utilizando-se processos Fenton e foto-Fenton em escala de bancada. Avaliação do efeito de parâmetros experimentais na degradação de substrato padrão (benzeno), estudos de degradação de soluções aquosas contendo benzeno, tolueno e xilenos (BTXs) e degradação de BTXs em águas contaminadas por gasolina.
3. Caracterização de amostras de solo e avaliação do processo de contaminação por hidrocarbonetos em situações simuladas.
4. Remediação de solos contaminados utilizando-se sistemas de *soil flushing* e *soil washing*, envolvendo o uso de bisurfactantes.
5. Realização de estudos orientados a avaliar a potencialidade dos processos foto-Fenton na remediação dos resíduos líquidos oriundos da remediação por lavagem.
6. Realização de estudos de remediação de solos contaminados por BTXs, utilizando-se sistemas *like*-Fenton.

Um fluxograma que representa as principais etapas envolvidas no trabalho é apresentado na Figura 10.

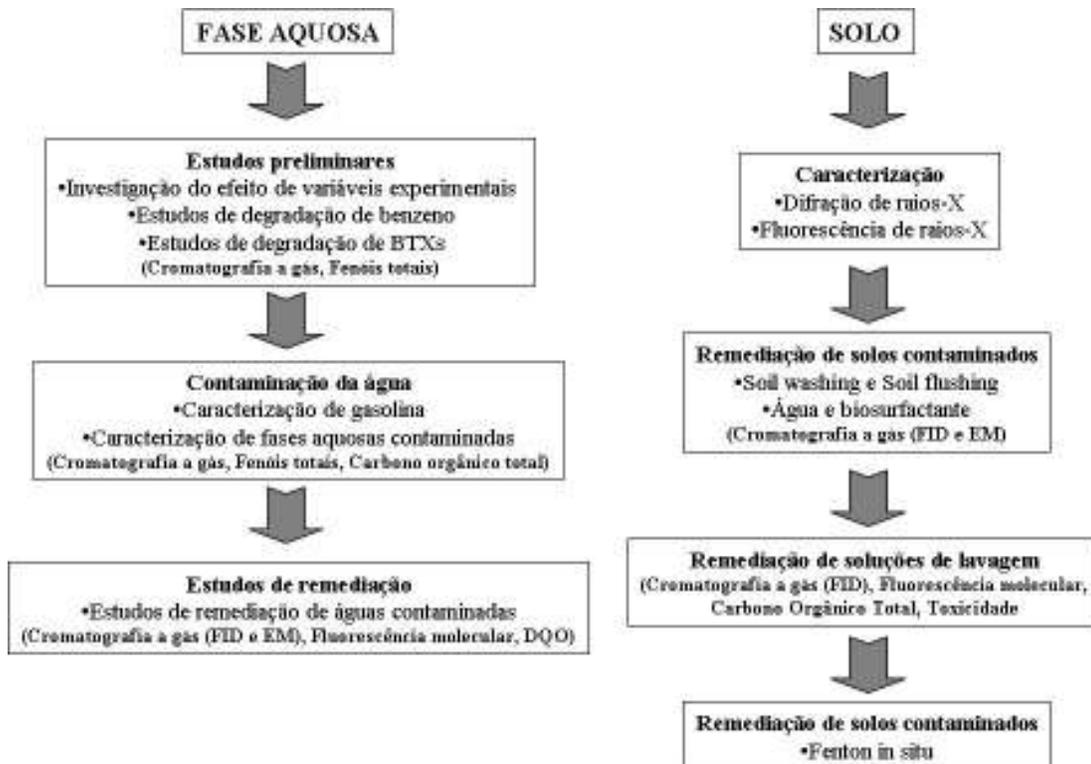


FIGURA 10. Fluxograma das etapas realizadas no trabalho de pesquisa.

4. Experimental

4. EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES

Gasolina comercial foi gentilmente fornecida pelo laboratório de análises de combustíveis (LACAUTets, UFPR) e utilizada sem nenhum tratamento prévio. Soluções aquosas contaminadas por hidrocarbonetos foram obtidas a partir de simulação de derramamento, seguindo procedimentos descritos no item 4.3.

Solventes: benzeno (Merck, 99% de pureza), tolueno (Biotec, 99,5% de pureza), etilbenzeno (Merck, 99% de pureza), xilenos (Carlo Erba, 98,5 % de pureza) e diclorometano (Isofar, 95% de pureza) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

Soluções aquosas de BTX em concentração de 20mg L^{-1} de cada aromático.

Peróxido de hidrogênio (Nuclear, 30 % m/m), foi utilizado como recebido. Quando necessário, a sua concentração foi determinada por titulação permanganométrica.

O oxigênio foi proveniente da empresa White Martins, sendo de grau comercial.

Outros reagentes (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico P. A.

4.2. AMOSTRAS DE SOLO

Amostras de solo não contaminado foram gentilmente cedidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA-Colombo), correspondendo a um solo argiloso da região de Curitiba. Nos estudos de remediação de solos contaminados por processos de *soil-flushing* e *soil-washing*, estas amostras de solo foram artificialmente contaminadas com gasolina, de acordo com os procedimentos descritos no item pertinente (4.4 e 4.5, respectivamente).

Amostras de solo contaminado foram gentilmente cedidas pela engenheira Silmara Gabriel, correspondendo a um solo contaminado durante a retirada de um tanque subterrâneo de estocagem de gasolina, em um posto de combustível da região de Curitiba. Estas amostras foram coletadas em frasco estéril e preservadas em geladeira a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3. OBTENÇÃO DA FRAÇÃO SOLÚVEL DE HIDROCARBONETOS

Para avaliar a transferência de substratos entre a fase aquosa e a gasolina foi simulada uma situação de derramamento, utilizando-se as condições experimentais reportadas por Ziolli e Jardim (2002). Resumidamente, 200 mL de gasolina e 4 L de água destilada foram deixados em contato em um recipiente de PVC de 8 L de capacidade, a temperatura ambiente ($25 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Para simular vazamentos em águas superficiais, os ensaios foram feitos em sistema aberto. Para simular a contaminação de águas

subterrâneas, os ensaios foram feitos em sistema fechado e protegido da luz. Em todos os casos, alíquotas de fase aquosa foram coletadas periodicamente, sendo submetidas a controle cromatográfico.

4.4. REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR SISTEMAS DE *SOIL-FLUSHING*

O sistema de *soil-flushing* foi implementado em colunas de PVC de 476 cm³ de capacidade (42 cm de comprimento e 3,6 cm de diâmetro interno), conforme mostrado na Figura 11. Amostras de 400 g de solo foram colocadas dentro da coluna, acomodadas manualmente e contaminadas com 50 mL de gasolina. A gasolina foi adicionada por gotejamento no topo da coluna de solo, utilizando-se uma bureta, em sistema aberto e não termostatizado (25 ± 3 °C). Após um período de 24 h, o solo contaminado foi lavado com 2 L de extrato bruto de biosurfactante, reservando-se o líquido percolado para quantificação de hidrocarbonetos por cromatografia a gás.

Para controle, duas colunas adicionais foram montadas. Uma com solo contaminado não submetido a nenhum tipo de tratamento, e outra com solo contaminado e lavado com 2 L de água destilada.



FIGURA 11. Colunas de PVC para estudos de remediação de solos contaminados por processos de *soil-flushing*.

4.5. REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR SISTEMAS DE *SOIL-WASHING*

Os estudos de remediação de solos contaminados por processos de *soil-washing* foram realizados no modo batelada, a temperatura ambiente (25 ± 3 °C) e em sistema aberto. Para tal, amostras de 25 g de solo foram colocadas em erlenmeyers de 250 mL de capacidade (Figura 12), sendo contaminadas com uma solução de gasolina em n-pentano, de maneira a se obter uma concentração final da ordem de 1 g kg^{-1} (gasolina/solo). Posteriormente, adicionaram-se 125 mL de solução de biosurfactante, deixando-se em contato por 24 h sob agitação orbital (200 rpm). Após este período, a suspensão de solo foi centrifugada, o sobrenadante recuperado, filtrado em membrana de acetato de celulose ($0,45\ \mu\text{m}$) e submetido a controle analítico (análises cromatográficas e determinações de demanda química de oxigênio).

Para controle, o mesmo procedimento foi realizado utilizando água no lugar do biosurfactante.



FIGURA 12. Aparelhagem utilizada em estudos de remediação de solos contaminados por processos de *soil-washing*.

4.6. PRODUÇÃO DE BIOSURFACTANTE (RAMNOLIPÍDIO)

O biosurfactante ($3,9\ \text{g L}^{-1}$) foi produzido pelos alunos do Laboratório de Tecnologia Enzimática, sob a orientação da Prof^ª. Dra. Nádia Krieger (DQ-UFPR). O procedimento envolve etapas de fermentação submersa, utilizando-se inóculo de *Pseudomonas aeruginosa*, e extração aquosa do biosurfactante produzido (itens 4.6.1, 4.6.2).

4.6.1. Preparo do pré-inóculo

O pré-inóculo foi realizado em frascos erlenmeyers de 250 mL de capacidade, contendo 50 mL de meio Luria-Bertani (composição por L: 10 g NaCl, 10 g Triptona, 5 g extrato de levedura). 1 mL da suspensão de células bacterianas foi inoculado neste meio e incubados a 30 °C por 12 h, sob agitação de 200 rpm. O crescimento bacteriano durante o preparo do pré-inóculo foi acompanhado por determinações de absorbância em 600 nm (Meira, 2007).

4.6.2. Fermentação em fase submersa

Os ensaios de fermentação submersa foram realizados em frascos erlenmeyers de 250 mL de capacidade (Figura 13), contendo 50 mL de meio de sais ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , e K_2HPO_4) e glicerol. Os meios foram esterilizados por 15 min a 121 °C, resfriados e inoculados com o pré-inóculo, em uma proporção de 2% (v/v). Os cultivos foram incubados a temperatura controlada (30 °C), interrompidos no tempo de fermentação oportuno (9 dias) e centrifugados (Meira, 2007).



FIGURA 13. Processo de fermentação submersa para a produção de biosurfactante (ramnolipídeos)

4.7. TRATAMENTO FOTOQUÍMICO DE FASES LÍQUIDAS

Inicialmente, os estudos foram conduzidos em um reator fotoquímico convencional de bancada (300 mL de capacidade), equipado com refrigeração por água, agitação magnética e sistema de oxigenação (Figura 14). A radiação UV-C foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo. A radiação UV-A foi proporcionada nas mesmas condições anteriores, com a lâmpada inserida dentro da solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex. Neste reator, amostras de 300 mL, em valores otimizados de pH, foram adicionadas de quantidades otimizadas de sulfato ferroso (FeSO_4) e peróxido de hidrogênio, e borbulhadas com oxigênio comercial (aproximadamente 45 mL min^{-1}). Em todos os casos, alíquotas foram tomadas em tempos convenientes, filtradas, quando necessário (Milipore, $0,45 \mu\text{m}$), e submetidas à análise.

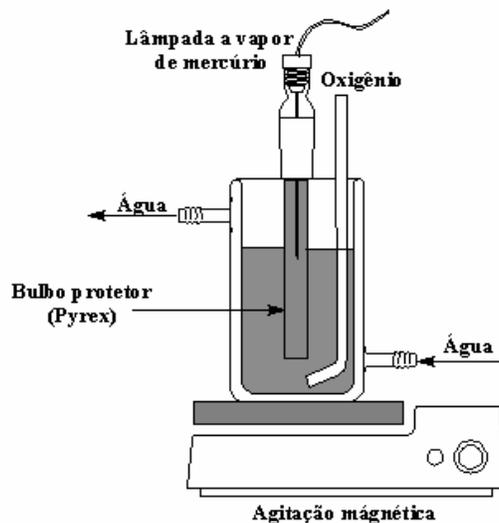


FIGURA 14. Representação esquemática do reator fotoquímico operado com radiação artificial.

Estudos envolvendo sistemas foto-Fenton assistidos por radiação solar foram desenvolvidos em um reator fotoquímico de bancada de 250 mL de capacidade, equipado com sistema de agitação magnética e coletor solar parabólico revestido de alumínio (Figura 15). Os estudos foram realizados na cidade de Curitiba (latitude $25^{\circ}25'N$ e longitude $49^{\circ}16'E$) durante o mês de março, preferencialmente em dias claros e com a mínima presença de nuvens, entre as 11h00min e 14h00min. Nestas condições, a intensidade média da radiação UVA foi da ordem de $2,2 \text{ mW cm}^{-2}$, medição realizada com radiômetro CosmoLUX®-UVATEST 3000.

Outros estudos foram realizados em um reator solar do tipo Cilindrico Parabólico Composto. O reator é composto por seis tubos de vidro borossilicato com diâmetro interno de 4,6 cm e diâmetro externo de 4,8 cm, um reservatório com capacidade para 6 litros, uma bomba de recirculação e tubos conectores (Figura 16). Os refletores foram confeccionados com alumínio e estão fixados em uma base que pode ser ajustada quanto ao ângulo de inclinação, de modo a obter o máximo de aproveitamento da radiação solar. A área do coletor é de 1,25 m², o volume iluminado quando o coletor estava completamente exposto ao sol é de aproximadamente 2 L e o volume total tratado foi de 5 L. O reator operou num sistema de recirculação, com uma vazão média de 0,4 Lmin⁻¹.



FIGURA 15. Fotografia dos reatores fotoquímicos operados com radiação solar.

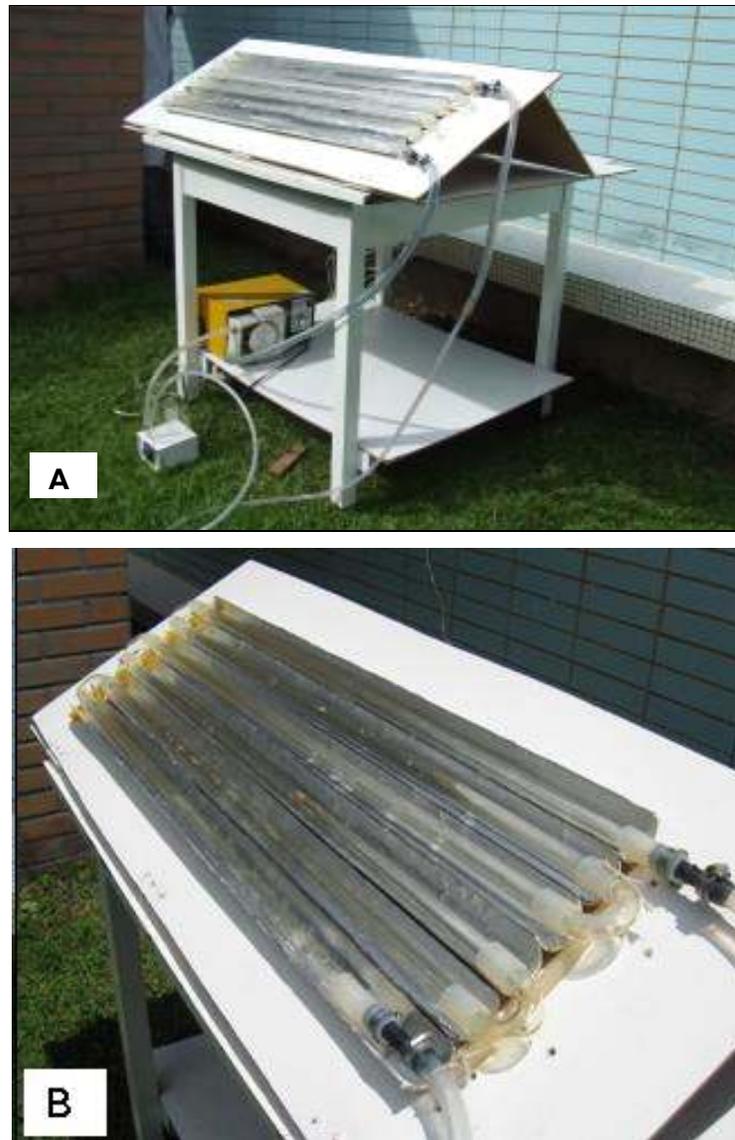


FIGURA 16. Vista geral (A) e detalhe (B) do Reator solar do tipo Coletor Parabólico Composto operado em sistema de recirculação.

4.8. TRATAMENTO DE SOLOS POR PROCESSOS *LIKE-FENTON*

Amostras de solo foram contaminadas artificialmente utilizando-se soluções de BTX em n-pentano, em uma proporção que permitisse uma concentração final da ordem de 15 mmol L^{-1} para cada hidrocarboneto aromático. Após repouso de 1h, que permitiu a evaporação do solvente, amostras de 100 g de solo foram colocadas em béquer de 500 mL e acrescentadas de água até a proporção de 1:5. Após ajuste do pH com solução aquosa de H_2SO_4 (pH 2,7-3) as amostras foram adicionadas de peróxido de hidrogênio (1%) e, em

alguns casos, de sulfato ferroso ($6,5 \text{ mmol L}^{-1}$). Todos os experimentos foram conduzidos no escuro, à temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$) e sob agitação mecânica com rotação de 500 rpm.

Alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados, filtradas em membrana de acetato de celulose ($0,45 \mu\text{m}$) e submetidas a controle analítico (determinações de fenóis totais, demanda química de oxigênio, espectrometria de fluorescência molecular, dentre outras).

4.9. CONTROLE ANALÍTICO

4.9.1. Determinação cromatográfica de hidrocarbonetos

4.9.1.1. *Cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (FID)*

Tanto a caracterização da gasolina, como a quantificação do teor de BTX transferidos para a fase aquosa, foi realizada no Laboratório de Análise de Combustíveis (LACAUTets), utilizando-se um cromatógrafo Varian, modelo CP3800. As principais condições foram: coluna ($100\text{m} \times 0,25 \text{ mm}$) CP-SIL PONA CB (metilpolisilicona), temperatura do injetor: 200°C ; volume injetado $1,0 \mu\text{L}$, pressão da coluna de $49,5 \text{ psi}$. Programa de temperatura: 35°C por 15 min, rampa de 1°C min^{-1} até 60°C , patamar de 20 minutos, rampa de 1°C min^{-1} até 200°C e patamar de 200 min, temperatura do detector por ionização em chama (300°C).

A análise detalhada da gasolina foi realizada por DHA (*Detailed Hydrocarbon Analysis*), que permite o reconhecimento das substâncias pertencentes à gasolina através de um procedimento de calibração interna. Para a calibração do programa DHA injetou-se um padrão de referência qualitativa de nafta (supelco), com 89 picos conhecidos nas condições cromatográficas exigidas. Comparou-se a seqüência da eluição apresentada pelo padrão com a seqüência apresentada de uma amostra de gasolina analisada pelo DHA, ajustando-se os tempos de retenção. Muitos desses picos identificados foram então fixados na tabela de referência para que o reconhecimento automático fosse efetuado.

A determinação da concentração de benzeno, tolueno e xilenos foi realizada a partir do método do padrão externo. Curvas analíticas individuais foram preparadas a partir de uma solução estoque de 30 mg L^{-1} de benzeno, tolueno e xilenos, utilizando-se hexano como solvente. As soluções estoque foram guardadas em vidro âmbar a 4°C , para evitar volatilização.

Para a determinação dos BTEX perdidos por volatilização os hidrocarbonetos foram adsorvidos em carvão ativado e determinados por cromatografia gasosa, após extração em

dissulfeto de carbono. Todas as análises foram realizadas junto ao Centro Integrado de Tecnologia e Educação Profissional (SENAI - Curitiba-PR), utilizando-se cromatógrafo Varian, modelo CP3800, com detector de ionização em Chama. Condições: coluna CGE BP-5 (5% fenil, 95% dimetilsiloxano), temperatura da coluna 35 °C por 4 min, aquecimento a 140°C com rampa de 10°Cmin⁻¹, e permanência a 140 °C por 0,5min. Temperatura do detector: 300 °C; temperatura do injetor: 220 °C e injeção split1/20. Metodologia baseada na Norma DIN 38407 F9(1991).

A curva analítica foi elaborada entre 0,01 e 0,5 µg mL⁻¹, por diluições convenientes de um padrão de 20 mg L⁻¹ de BTEX em dissulfeto de carbono.

4.9.1.2. Cromatografia gasosa (sistema headspace)

Todas as etapas de determinação dos compostos orgânicos voláteis (benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos – BTEX) foram realizadas junto ao Centro Integrado de Tecnologia e Educação Profissional (SENAI - Curitiba-PR). As amostras, em fase aquosa ou sólida, foram analisadas por cromatografia gasosa (sistema *headspace*), utilizando-se de um cromatógrafo Varian, modelo CP3800, com amostrador automático. Condições: coluna DB-624 (6% cianopropilfenil 94% dimetilpolissiloxano), temperatura inicial 40 °C por 4 min, rampa de aquecimento 10 °Cmin⁻¹, temperatura final 140 °C (1min), volume injetado 500 µL com *split* de 10, Detector: ionização de Chama.

Para o *headspace* foi utilizado um tempo de incubação de 30 minutos, sob agitação, a temperatura de 70 °C. A curva analítica foi elaborada a partir de um padrão certificado, contendo a mistura de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em metanol, na faixa de concentração compreendida entre 5 e 2000 µg L⁻¹. Estas curvas foram regularmente verificadas por um padrão e uma carta de controle, aceitando-se um desvio de 15 % como limite de intervenção. O limite de quantificação foi estabelecido em 5 µg L⁻¹, enquanto que os coeficientes de variação observados (análise em triplicatas) foram de 2%, 8%, 8%, 10% e 13%, para benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno e o-xileno, respectivamente.

4.9.1.3. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

Para viabilizar a análise por cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas, os hidrocarbonetos foram extraídos por meio de uma rotina de extração líquido-líquido, assistida por efeito “*salting out*”. Inicialmente, em amostras de 15 mL de solução aquosa adicionou-se NaCl_(s) até saturação. Posteriormente, as amostras foram extraídas

com 3 porções de 5 mL de diclorometano. As fases orgânicas foram reunidas, secas com sulfato de sódio anidro e levadas até volume final de 1 mL em rotaevaporador. Para validação desta metodologia, foram realizados testes preliminares com soluções aquosas de benzeno, calculando-se uma eficiência média de recuperação de 80 %.

Em estudos envolvendo amostras de solo a extração foi efetuada a frio, colocando-se em contato por agitação orbital amostras de 5 g de solo e 25 mL de diclorometano. Após extração as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo. O fator de recuperação determinado para esta condição de extração foi > 85%.

As determinações cromatográficas envolvendo a fração aquosa contendo hidrocarbonetos não voláteis foram realizadas no Laboratório de Análise de Combustíveis (LACAUTets), utilizando-se um cromatógrafo à gás marca Varian (modelo CP3800), equipado com um detector de massas (modelo SATURN 2000). Uma coluna 100 m x 0,25 mm CP-SIL PONA CB (metilpolisilicona) foi utilizada em todas as análises. O fluxo do gás carreador (He) foi mantido constante durante o processo (2 mL min⁻¹). Para as análises o injetor foi aquecido a 250 °C, o “*split*” razão 1:200, quantidade de amostrada injetada 0,5 µL, pressão na coluna: 49,5 psi, gás de arraste: hélio a 2,0 mL min⁻¹ na temperatura de 35 °C. Temperatura “*manifold*” 120 °C e “*transfeline*” 200 °C e do íon trap 170 °C e modulação axial: 4V. Modo de ionização por impacto de elétrons: 60 eV. O programa de temperatura do forno foi o seguinte: temperatura inicial 15 min por 35 °C com rampa de aquecimento de 60°C na razão 1°C min⁻¹ permanecendo por 20 minutos. Tempo total de corrida 140 minutos.

4.9.1.4. Cromatografia líquida de alta eficiência

A identificação de intermediários durante o processo fotoquímico de degradação foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), no Laboratório de Química de Fitobiomassa (DQ-UFPR). O aparelho utilizado para as análises foi um cromatógrafo Shimadzu LC-10AD e condições adaptadas da literatura (Jankowska *et al.*, 2004; Roig *et al.*, 2003; Ilisz *et al.*, 2002). Foi utilizada uma coluna de fase reversa C-18 (Hypersil) de 15 cm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro e partículas com diâmetro médio de 5 µm. O detector espectrofotométrico (SPD-10A Shimadzu) foi fixado em 225 nm. A fase móvel foi constituída de água Milli-Q e metanol, na proporção de 1:1 v/v, acidificada com H₃PO₄ 0,01%. Curvas de calibração individuais foram elaboradas em todos os casos.

Intermediários que são formados em tempos maiores de reação também foram investigados por cromatografia líquida, utilizando-se cromatógrafo LC-10AD com

amostrador automático SIL 10A, coluna de troca iônica Aminex HPX 87H (300 x 7,8 mm), precedida por pré-coluna Cátion-H, condicionada em forno de aquecimento CTO-10A, com temperatura de 40°C, e detector espectrofotométrico SPD-M10A, fixado em 230 nm. Como fase móvel utilizou-se H₂SO₄ 8 mmol L⁻¹, numa vazão de 0,6 mL min⁻¹. Para todos os compostos estudados foram realizadas curvas de calibração individuais de cada padrão, a partir de uma solução estoque de concentração de 30 mg L⁻¹.

4.9.2. Caracterização dos solos

4.9.2.1. Espectrometria de Fluorescência de raios X

A análise de fluorescência de raios X foi realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR-UFPR), utilizando-se equipamento Philips modelo PW 2400. As amostras de solo recebidas “*in natura*” foram quarteadas, pulverizadas, homogeneizadas, secas a 100 °C e analisadas na forma de pastilha prensada.

A análise de perda ao fogo foi realizada em mufla, ficando as amostras expostas por 3 h a 1000°C.

4.9.2.2. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras de solo em pó foram obtidos em um equipamento SHIMADZU XRD-6000, utilizando-se radiação Cu-K α (λ -1,5418 nm), voltagem de 40KV e corrente 40 mA.

4.9.3. Outras análises

4.9.3.1. Espectroscopia UV-visível

O acompanhamento do perfil espectrofotométrico de algumas amostras foi realizado em espectrofotômetro Hewlet Packard HP8452A, monitorando-se a região compreendida entre 190 e 820 nm. Todas as medidas foram realizadas em cubetas de quartzo de 1cm de caminho óptico.

4.9.3.2. Espectroscopia de Fluorescência

Análises quantitativas e qualitativas foram realizadas em um espectrofotômetro de fluorescência UV-Vis HITACHI 4500, utilizando-se cubeta de quartzo multifacetada. Dois métodos de análise foram usados: (a) análise direta das amostras em água e (b) análise após extração de hidrocarbonetos em diclorometano. No método (b) as concentrações dos hidrocarbonetos totais da gasolina foram determinadas através de uma curva analítica,

elaborada a partir de uma solução estoque de gasolina em diclorometano.

4.9.3.3. *Carbono Orgânico Total*

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH, fundamentado na oxidação catalítica de compostos orgânicos a elevadas temperaturas (tubo de combustão a 680 °C contendo platina suportada em alumina) e detecção de CO₂ por espectroscopia no infravermelho. Curvas de calibração foram preparadas a partir de um padrão de biftalato de potássio, cobrindo-se a faixa de 5 a 100 mg L⁻¹. Para o carbono inorgânico foi preparada uma curva com um padrão misto de Na₂CO₃ e NaHCO₃, na faixa compreendida entre 5 e 100 mg L⁻¹. O coeficiente de variação estabelecido para as análises foi de 2%, enquanto que o limite de quantificação foi de 5 mg L⁻¹ de carbono orgânico.

4.9.3.4. *Determinação de compostos fenólicos totais*

A determinação de espécies fenólicas foi realizada por espectroscopia UV-Vis, segundo metodologia padrão (APHA-5550B, 1995). O método se fundamenta na reação de oxido-redução entre espécies de caráter fenólico e o reagente de Folin-Ciocalteau (ácidos tungstofosfórico e molibodofosfórico), em tampão carbonato-tartarato, com formação de um complexo com absorção máxima em 700 nm. Fenol foi utilizado como padrão de calibração, obtendo-se curvas lineares na faixa compreendida entre 1 e 80 mgL⁻¹ e desvios padrão típicos da ordem de 0,5 µgL⁻¹.

4.9.3.5. *Peróxido de Hidrogênio Residual*

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados espectrometricamente, utilizando uma metodologia modificada a partir de procedimentos descritos na literatura (Oliveira *et al.*, 2001). Neste procedimento, peróxido de hidrogênio reage com vanadato de amônio, o que leva à formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm. Curvas analíticas foram elaboradas com padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa compreendida entre 2,5 e 400 mg L⁻¹. O coeficiente de variação estabelecido para as análises foi de 1 %, enquanto que o limite de quantificação foi de 2,5 mg L⁻¹.

4.9.3.6. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO corresponde à quantidade de oxigênio consumida na oxidação química da amostra por dicromato de potássio, em meio fortemente ácido, em temperaturas elevadas e na presença de catalisador.

A determinação da DQO foi realizada de acordo com metodologia padrão (APHA-5220D, 1995). O procedimento consiste basicamente na digestão da amostra em tubo fechado seguida de determinação colorimétrica em 600 nm. Curvas de calibração foram elaboradas entre 100 e 600 mg O₂ L⁻¹, utilizando-se padrões de biftalato de potássio. A metodologia foi validada por análise em triplicata de um padrão de biftalato de potássio (300 mg L⁻¹) observando-se desvios de até 10%, os quais foram considerados satisfatórios (Smith, 1997).

4.9.3.7. Ferro (II) e Fe (III)

As determinações de Fe²⁺ e Fe³⁺ foram realizadas em amostras que sofreram degradação fotoquímica por sistemas Fenton, foto-Fenton e *like*-Fenton. As análises foram realizadas *via* espectroscopia UV-vis, utilizando-se metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe²⁺ e o-fenantrolina. O teor de Fe²⁺ é determinado diretamente, enquanto que a concentração de Fe³⁺ é avaliada após redução com hidroquinona. Em ambos casos, íons ferrosos reagem com o-fenantrolina formando um composto intensamente colorido que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). As concentrações foram determinadas a partir de uma curva padrão, elaborada com sulfato ferroso amoniacal [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6 H₂O].

4.9.4. Outros procedimentos

4.9.4.1. Eliminação do peróxido de hidrogênio residual por Catalase

Para facilitar o controle analítico das reações Fenton, evitando-se que a reação prosseguisse após a coleta de amostras, o peróxido de hidrogênio residual foi eliminado por tratamento com catalase, seguindo-se procedimentos descritos na literatura (Vázquez, 2002). A catalase é uma enzima normalmente extraída e purificada a partir de tecido hepático bovino e catalisa a decomposição do H₂O₂ em H₂O e O₂ (Equação 10).



A catalase (Novo Nordisk A/S) utilizada neste trabalho contém 2300 unidades mg^{-1} , sendo que uma unidade enzimática decompõe 1 μmol de peróxido por minuto.

4.9.4.2. Avaliação de toxicidade crônica

A toxicidade crônica apresentada por amostras contaminadas e submetidas a tratamento foi avaliada por bioensaios, utilizando-se sementes de *Lactuca sativa* (alface). O procedimento se fundamenta na avaliação da germinação e do crescimento da raiz das sementes, sendo aplicado de acordo com protocolos já estabelecidos (8504200, USEPA 1996).

Em placas de Petri, previamente limpas e secas, foram colocados papéis-filtro de 7,5 cm de diâmetro e 10 mL de amostra ou água deionizada (controle). Em cada uma das placas foram colocadas 10 sementes de alface, de maneira que ficassem bem distribuídas sobre o papel de filtro. Para manter a umidade dentro das placas foram usados pequenos chumaços de algodão, embebidos com água deionizada. Posteriormente, as placas foram cobertas com filme plástico e incubadas no escuro a uma temperatura constante de 24,5°C, por 5 dias. Ao final, foram contadas quantas sementes germinaram em cada placa e foram medidos os comprimentos das raízes em milímetros. Pelo menos 80% das sementes da placa controle devem germinar para que o ensaio possa ser validado; caso contrário, as sementes podem estar velhas ou estocadas de maneira irregular e assim comprometer o resultado do teste. Todas as amostras foram realizadas em triplicata.

Quando foram realizados testes em amostras de solo o procedimento do bioensaio foi baseado na metodologia descrita por Plaza *et al.* (2005). O procedimento é bastante similar ao descrito anteriormente sendo que, no lugar de solução aquosa, foi adicionado 25 g de solo. Na placa usada para controle, foi colocado 25 g de solo próprio para plantio e água deionizada.

5. Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA GASOLINA

A gasolina utilizada no nosso trabalho foi do tipo C, que corresponde a uma mistura da gasolina A com álcool anidro. Trata-se do tipo mais simples de gasolina, caracterizada por uma coloração amarela e ausência de corantes e aditivos, podendo ser utilizada em qualquer veículo movido à gasolina que não necessite de alta octanagem. No Brasil, as características que devem ser consideradas no controle da qualidade desta gasolina são especificadas em Portaria da Agencia Nacional de Petróleo (ANP, N° 309 de 27/12/2001), através do Regulamento técnico N° 5/2001 (Tabela 3).

O percentual de álcool atualmente adicionado à gasolina é definido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, através da Portaria MAPA N° 554 de 27/05/2003, a qual dispõe especificamente sobre este tópico. De acordo com esta portaria, o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível (AEAC) corresponde a 25%, com tolerância de 1 ponto percentual. Na prática, valores entre 20 e 25% são considerados normais, sendo influenciados pela disponibilidade e preço do álcool nos mercados internos e externos.

A composição da gasolina utilizada neste estudo foi inicialmente avaliada por cromatografia a gás, utilizando-se uma rotina de “análise detalhada de hidrocarbonetos” (DHA). Neste método as amostras são analisadas em temperatura programada e utilizando-se uma coluna de alta resolução, que separa os hidrocarbonetos de acordo com a sua volatilidade relativa. Compostos individuais são identificados por comparação de seus índices de retenção de Kovats (Collins, 2006) com uma biblioteca de compostos, cujo comportamento de eluição foi caracterizado sob condições idênticas. Finalmente, os hidrocarbonetos são agrupados e reportados em parafinas, iso-parafinas, aromáticos, naftênicos, olefínicos, oxigenados e compostos com eluição maior que C-14 (Côcco, 2003).

Os resultados desta análise são resumidamente apresentados na Tabela 4. De maneira geral, observa-se que a gasolina utilizada está muito próxima dos padrões exigidos pela Associação Nacional do Petróleo (Tabela 3), com exceção do teor de oxigenados (etanol), que se apresenta um pouco acima do limite estabelecido.

TABELA 3. Principais especificações da gasolina tipo C, segundo a Portaria ANP n° 309.

CARACTERÍSTICA	ESPECIFICAÇÃO	IMPORTÂNCIA DOS CONTROLES	NORMAS
Cor e aspecto	De incolor a Amarelada, límpida e isenta de impurezas	Indica a presença de contaminantes ou a oxidação de compostos instáveis	NBR 7148 ASTM D 1298
% AEAC (% v/v)	25% ± 1%	A adição de álcool altera a octanagem da gasolina e a emissão de poluentes	NBR 13992
Benzeno (máx., % v/v).	1	Composto cancerígeno	D3606, D6277 D 5443, D3237
Aromático (máx., % v/v).	45	Controlar emissões atmosféricas e inibir a adição de solventes	MB 4224, D1319
Olefínicas (máx., % v/v).	30	Controlar emissões atmosféricas e inibir a adição de solventes	MB 4224, D1319

TABELA 4. Composição da gasolina utilizada neste trabalho determinada pela análise detalhada de hidrocarbonetos (DHA).

Hidrocarbonetos	Gasolina (% em massa)
Aromáticos	14 ± 1
C ₁₄₊	1 ± 1
Isoparafínicos	12 ± 1
Naftênicos	14 ± 1
Olefinas	13 ± 1
Oxigenados	27 ± 1
Parafinas	9 ± 1
desconhecidos	10 ± 1
Total	100 ± 1

5.2. AVALIAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE HIDROCARBONETOS ENTRE ÁGUA E GASOLINA

Para avaliar a transferência de hidrocarbonetos da gasolina para a fase aquosa, duas situações de derramamento foram simuladas. Uma em sistema aberto e na presença de luz ambiente e outra em sistema fechado e protegido da luz. Esta diferenciação se faz necessária, em função das modificações químicas que a radiação provoca na estrutura de alguns hidrocarbonetos (Ziulli, 1999), sendo que, em geral, substanciais modificações podem ser observadas na solubilização e volatilização.

Em razão do elevado número de constituintes da matriz de petróleo e derivados a determinação isolada de substratos de interesse se torna extremamente complexa. O método mais empregado é sem dúvida a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), técnica que fornece informações estruturais dos compostos presentes numa matriz e caracteriza a amostra com bastante sucesso (Ryder *et al.*, 2002). Infelizmente, esta técnica se apresenta extremamente demorada e dispendiosa, o que fez com que o desenvolvimento de ferramentas mais simples e rápidas seja necessário.

Visando simplificar a identificação de episódios de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo, tem-se tornado freqüente a utilização de técnicas fundamentadas em espectroscopia de fluorescência molecular. A técnica é rápida e bastante seletiva para identificação de derramamentos de óleo, uma vez que vários constituintes do petróleo fluorescem intensamente, principalmente hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (Abbas *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2004).

Para otimização deste procedimento, foi primeiramente obtido um espectro no modo sincronizado, avaliando-se os sinais de emissão em função das energias de excitação proporcionadas (Figura 17). O espectro obtido da gasolina comercial utilizada neste estudo apresentou um máximo de excitação em torno de 300 nm, comprimento de onda similar ao reportado por Ziulli (1999) na determinação de hidrocarbonetos de petróleo.

Para avaliar a quantidade de hidrocarbonetos transferidos para a fase aquosa foi aplicado um processo preliminar de extração, utilizando-se diclorometano. Para calibração, uma curva analítica foi elaborada com padrões de gasolina diluídos no mesmo solvente. Mesmo operando com uma elevada eficiência de extração (>85%) e utilizando-se uma curva analítica de excelente linearidade (Figura 18) a determinação não foi possível, em razão de as alíquotas coletadas na simulação de derramamento terem apresentado um sinal abaixo do limite da determinação.

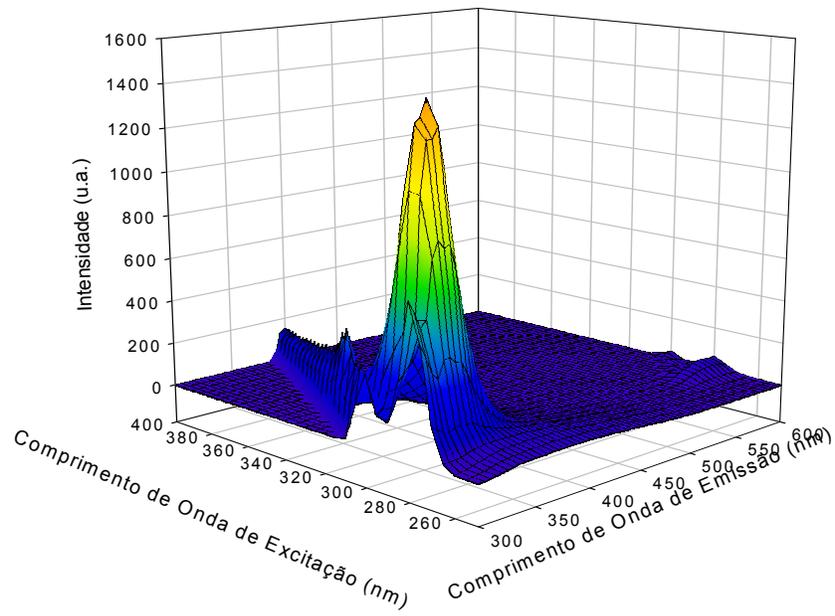


FIGURA 17. Espectro de fluorescência molecular no modo matriz excitação-emissão (MEE) obtido de uma amostra de gasolina comum.

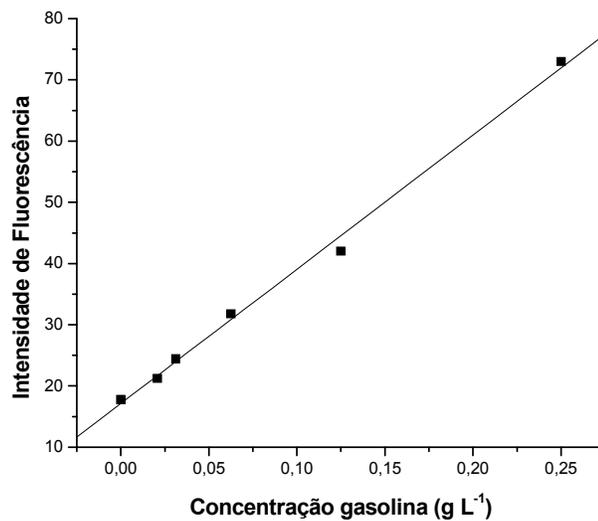


FIGURA 18. Curva analítica utilizada para a determinação de hidrocarbonetos de gasolina por espectroscopia de fluorescência ($R = 0,997$; $n = 6$)

Um dos fatores que pode ter contribuído com a supressão do sinal de fluorescência está representado pelo solvente utilizado (diclorometano). Em geral, admite-se que fatores

relacionados com a natureza do solvente (polaridade) podem afetar significativamente fenômeno de luminescência, provocando mudanças na energia relativa do estado excitado. Isso explica o fato de algumas substâncias não fluorescerem ou apresentarem fraca fluorescência em solventes apolares, enquanto fluorescem intensamente em solventes polares (Kuplich, 2007).

Estudos sugerem que a quantificação de hidrocarbonetos por espectroscopia de fluorescência deva ser avaliada com cautela, em razão do efeito das interações intermoleculares e da polaridade do meio. Segundo Martins (2001), por exemplo, a intensidade dos espectros de emissão de amostras contendo pireno, fenantreno, naftaleno e derivados, pode ser sensivelmente modificada pela polaridade do meio.

Ante a impossibilidade de uma análise quantitativa utilizando-se as condições pré-estabelecidas, estudos qualitativos foram realizados a partir do sinal de fluorescência registrado diretamente em fase aquosa. A seqüência de espectros obtidos durante a avaliação do processo de transferência em sistema aberto é apresentada na Figura 19. Os resultados indicam que hidrocarbonetos fluorescentes (aromáticos) são efetivamente transferidos para a fase aquosa, transferência esta que fica mais evidente a partir de 6 h de contato. No caso do sistema fechado (Figura 20) é possível observar uma transferência menos favorecida, o que faz com que o sinal obtido com 24 e 38 h de contato se apresente similar ao obtido no sistema aberto em apenas 15 h.

Estas diferenças observadas vêm confirmar resultados descritos na literatura, que apontam para a fotodegradação dos hidrocarbonetos em sistema aberto, com formação de produtos oxigenados de maior solubilidade em água (Ganjali *et al.*, 2007). Estima-se que reações fotoquímicas na interfase água-hidrocarboneto contribuem de maneira significativa com a formação de compostos polares, de maior solubilidade. De acordo com Ziolli (1999), o contato entre a coluna de água e o filme de petróleo (ou derivados) permite a efetiva solubilização de muitos hidrocarbonetos, destacando a transferência de hidrocarbonetos aromáticos.

Além das transformações antes comentadas, mudanças físicas associadas à evaporação, expansão acompanhada da mudança de densidade, viscosidade e tensão interfacial, tendem a influenciar significativamente o processo de transferência de hidrocarbonetos (Ganjali *et al.*, 2007), o que também pode explicar as diferenças observadas.

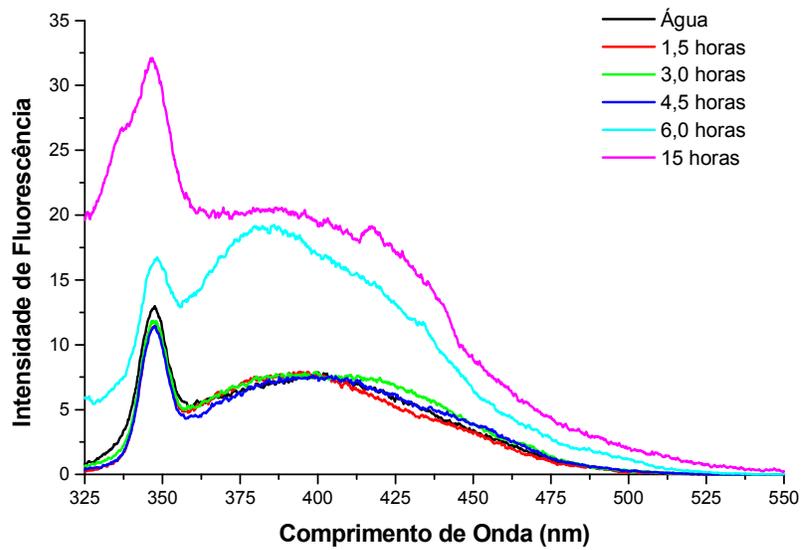


FIGURA 19. Espectro de Fluorescência da amostras de água durante simulação do derramamento de gasolina em sistema aberto e na presença de luz ambiente.

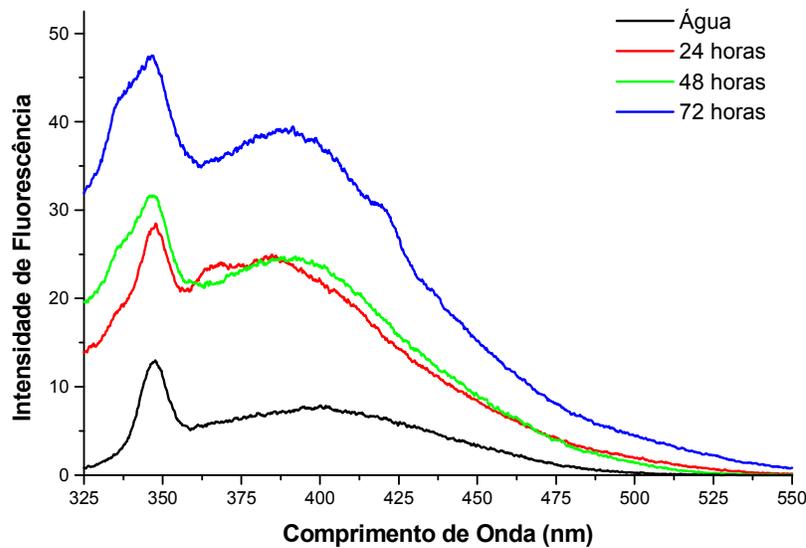


FIGURA 20. Espectro de Fluorescência da amostras de água durante a simulação do derramamento de gasolina em sistema fechado e na ausência de luz.

Os resultados antes comentados se apresentam bastante relevantes, uma vez que confirmam a rápida transferência dos hidrocarbonetos presentes na gasolina. Um outro aspecto que deve ser levado em consideração, com respeito a episódios de derramamento de gasolina, foi observado por Penner (2000). Segundo o autor, a parcela de hidrocarbonetos dissolvidos em água é relativamente pequena (1-5%), em comparação ao total derramado. Entretanto, a facilidade de migração desta fase solúvel faz com que o seu potencial poluente seja extremamente elevado, usualmente maior do que o das outras frações poluentes.

Em razão desta constatação, e da relevância ambiental dos BTX, em função da sua recalcitrância e toxicidade, a transferência destas espécies para a fração aquosa foi avaliada por cromatografia a gás, utilizando-se sistema de “*headspace*”. Em função da analogia com processos de contaminação envolvendo águas subterrâneas, e em razão da limitada disponibilidade do equipamento, foi caracterizada apenas a fase aquosa resultante da simulação de derramamento em sistema fechado. Os resultados, apresentados na Tabela 5, indicam que todas as espécies monitoradas apresentam concentrações superiores aos valores admitidos pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, em relação à água potável. A presença de outros hidrocarbonetos foi investigada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, obtendo-se o perfil cromatográfico apresentado na Figura 21. Inúmeros compostos foram identificados (Tabela 6), com destaque para hidrocarbonetos aromáticos mono e dissubstituídos, assim como espécies naftalênicas.

Finalmente, para caracterizar a dissolução do etanol na coluna de água, tanto o seu desaparecimento do filme de gasolina como o seu enriquecimento na fase aquosa foram monitorado por cromatografia gasosa. A partir dos cromatogramas apresentados na Figura 22, é possível observar que grandes quantidades de etanol são transferidas na primeira hora de contato, transferência esta que se torna praticamente completa em 24 h. Após sete dias, a concentração de etanol na fase aquosa diminui significativamente, principalmente em razão da sua evaporação.

O desaparecimento do etanol do filme de gasolina pode ser verificado a partir dos cromatogramas apresentados na Figura 23, que atestam uma rápida transferência do substrato para a fase aquosa. Com um coeficiente de partição (octanol/água) entre 0,3 e 0,2, o etanol se transfere para a fase aquosa com extrema facilidade, o que faz com que, em caso de derramamento, a água funcione como um grande reservatório de etanol no ambiente subterrâneo, viabilizando um aumento na solubilidade dos BTX e uma drástica redução na eficiência de sistemas de remediação natural (Kaipper, 2003).

TABELA 5. Teor de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) transferidos para a fase aquosa em ensaios de simulação de derramamento de gasolina em sistema fechado e na ausência de luz (Determinação dos BTX por CG-FID-headspace).

Substância	24 horas	48 horas	72horas
Benzeno	0,89 mg L ⁻¹	2,35 mg L ⁻¹	2,85 mg L ⁻¹
Tolueno	1,16 mg L ⁻¹	3,25 mg L ⁻¹	3,94 mg L ⁻¹
Xilenos	0,66 mg L ⁻¹	1,75 mg L ⁻¹	2,01 mg L ⁻¹

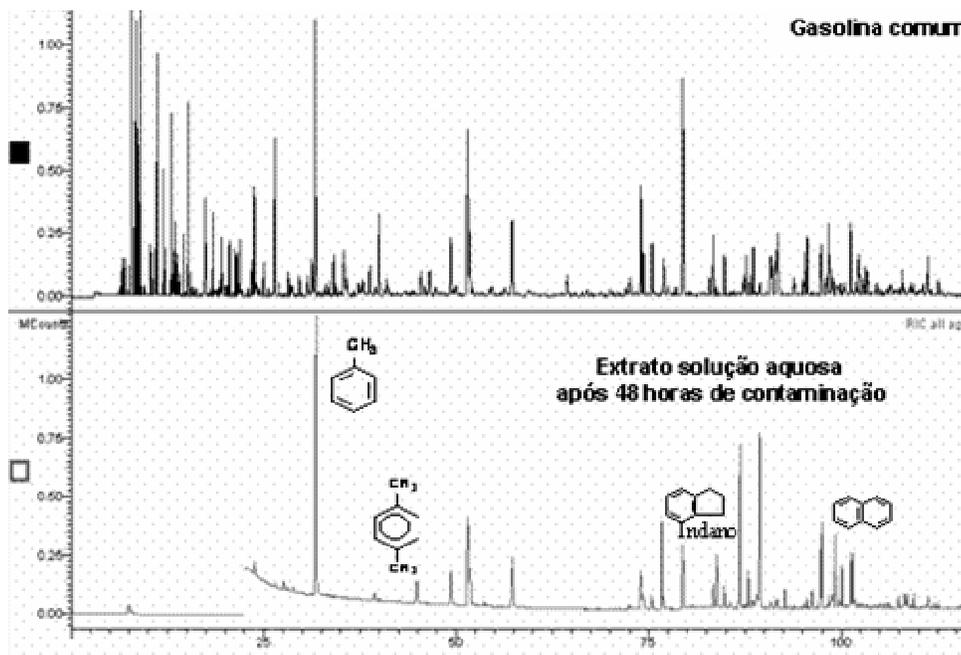


FIGURA 21. Cromatograma característico de gasolina e de frações aquosas obtidas durante a simulação de derramamento de gasolina (tempo 48 h) em sistema fechado e na ausência de luz (substâncias identificadas CG-EM).

TABELA 6. Compostos identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (CG-EM) na fração aquosa obtida durante a simulação de derramamento de gasolina em sistema fechado e na ausência de luz.

Compostos identificados	Tempo de Retenção (min)	Nome dos compostos
1	31,8	Tolueno
2	40,1	nC ₈ isoparafínico
3	40,3	etilbenzeno
4	51,5	meta-xileno
5	51,7	para-xileno
6	57,3	orto-xileno
7	72,5	n-propilbenzeno
8	74,0	1-metil,3-etilbenzeno
9	74,3	1-metil,4-etilbenzeno
10	75,4	1,3,5-trimetilbenzeno
11	76,9	3,3,4-trimetilbenzeno
12	79,3	1,2,4-trimetilbenzeno
13	83,3	1,2,3-trimetilbenzeno
14	84,8	indano
15	90,8	2-etil,1,4-dimetilbenzeno
16	91,5	1-metil indano
17	95,3	Isômeros tetra substituídos
18	98,4	olefinas nC ₁₁
19	98,8	Isômeros tetra substituídos
20	101,2	naftaleno
21	111,3	2-metilnaftaleno
22	112,6	1-metilnaftaleno

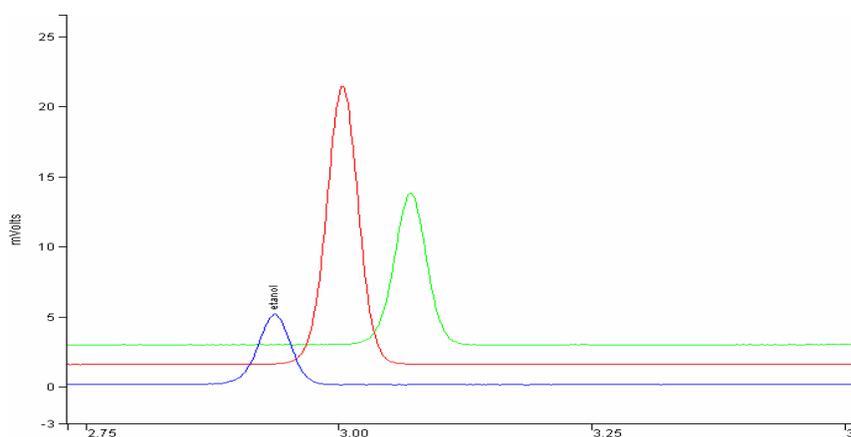


FIGURA 22. Cromatogramas CG-FID de etanol nas fases aquosas contaminadas por gasolina (Linha azul: 1 h; linha vermelha: 24 h; linha verde: 7 dias).

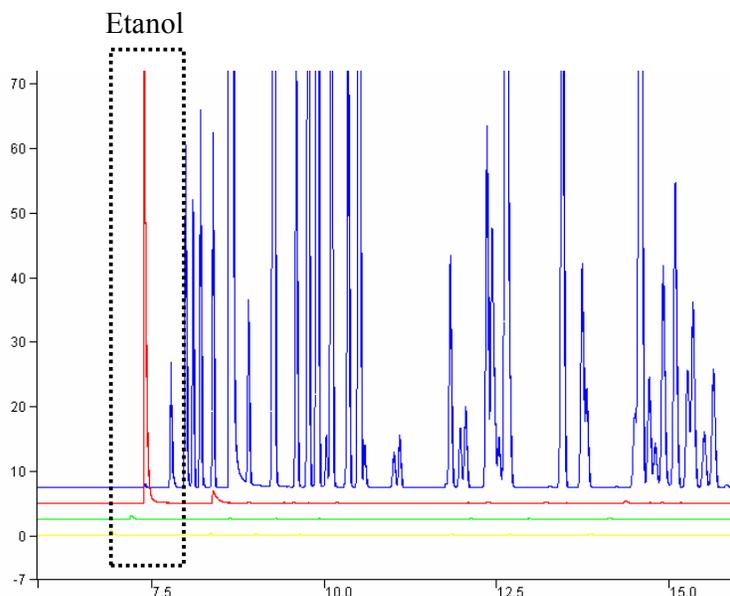


FIGURA 23. Cromatogramas CG-FID da fase aquosa em contato com o filme de gasolina em diversos tempos de contato com fase aquosa (Linha azul: gasolina; linha vermelha: fase aquosa após 1 h de contato; linha verde: após 24 h de contato; linha amarela: após 7 dias de contato).

A alta taxa de transferência de etanol para a fase aquosa, junto com a de outros hidrocarbonetos de elevada solubilidade (BTEX), contribui grandemente para a elevada concentração de demanda química de oxigênio observada nas amostras ($\approx 20.000 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2). Este comportamento evidencia que grande parte do problema da contaminação por gasolina não está representada apenas pela presença de hidrocarbonetos aromáticos, de maior toxicidade, mas também pela presença de etanol. Com seu efeito co-solvente, o etanol aumenta a solubilidade dos BTX (Corseuil *et al.*, 1998) e retarda a sua biodegradação em sistemas aeróbios, em razão de ser substrato preferencial no metabolismo dos microorganismos.

Recentemente, estudos realizados após um derramamento de etanol em um sítio já contaminado por hidrocarbonetos de petróleo permitiram verificar que a presença de etanol provocou um aumento de 15 vezes na concentração de benzeno em fase aquosa, cinco meses após o vazamento (Kaipper, 2003). Estes fatos são particularmente importantes, em função da extrema toxicidade e recalcitrância do benzeno.

5.3. ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE FRAÇÕES AQUOSAS CONTAMINADAS

5.3.1. Processo Fenton, estudos preliminares

Os Processos Oxidativos Avançados oferecem diversas possibilidades de produção de radicais hidroxila. Nos últimos anos, o processo Fenton tem ganhado um interessante destaque, principalmente em razão da sua simplicidade e elevada eficiência de degradação frente a inúmeros poluentes de relevância. A taxa de degradação depende de vários fatores, dentre os que destacam pH, concentração de reagentes, concentração de substratos, dentre outros. Desta forma, uma otimização de condições experimentais se faz sempre necessária.

Para determinar a influência de variáveis operacionais de importância na capacidade de degradação dos sistemas Fenton foi utilizado um sistema de planejamento fatorial de experimentos, sistema que permite avaliar estas influências de maneira simultânea (Eiras *et al.*, 2000).

De acordo com informações da literatura, a degradação de poluentes orgânicos por processos Fenton somente é efetiva em pH ácido, menor que 3 (Pignatello *et al.*, 1993; Rupert *et al.*, 1993). Em valores de pH superiores a 4, a degradação é prejudicada drasticamente, em razão da precipitação de íons férrico, na forma de hidróxidos, e da conseqüente diminuição da disponibilidade deste reagente. Por sua vez, em valores inferiores de pH (<2,5) a velocidade da degradação também diminui, mesmo que as espécies de Fe permaneçam em solução, principalmente em função do seqüestro de radicais hidroxila pelo H^+ (Nogueira *et al.*, 2007). Adicionalmente, estudos teóricos sugerem que melhores taxas de degradação podem ser observadas utilizando-se H_2O_2 e Fe^{2+} em uma proporção próxima à da razão 10:1 (Feitz *et al.*, 2002).

Em função destes antecedentes, o pH das reações Fenton foi fixado em 3, enquanto para avaliar o efeito da concentração de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio na resposta (porcentagem de degradação de benzeno) e a interação entre as variáveis foi realizado um estudo preliminar por meio de um planejamento fatorial composto de duas variáveis e dois níveis (planejamento 2^2), acrescido de um ponto central estudado em triplicata (Tabela 7). Como resposta, foi utilizada a taxa de degradação de benzeno em 2 min de tratamento, parâmetro monitorado por cromatografia a gás.

Os resultados mostram, em primeiro lugar, que um elevado grau de degradação (>98%) pode ser conseguido em apenas 2 min de reação, em qualquer condição de ensaio. Entretanto, o efeito principal de cada variável, determinado através da diferença entre a resposta média no nível superior e a resposta média no nível inferior (Neto *et al.*, 2002), se apresenta negligenciável, em função do seu valor numérico ser inferior ao do desvio

calculado a partir do ensaio em triplicata. Em função destes antecedentes, as condições do ponto central foram selecionadas para estudos subseqüentes.

TABELA 7. Planejamento fatorial 2^2 (com ponto central em triplicata) utilizado para verificar o efeito da concentração de Ferro (II) e peróxido de hidrogênio na degradação de benzeno por processos fenton (Benzeno: 20 mg L⁻¹, Volume: 250 mL; Tempo reação: 2 min, pH:3).

Variável	Nível(-)	Nível (0)	Nível(+)
Concentração de Fe ²⁺ , mg L ⁻¹	5	10	15
Concentração de H ₂ O ₂ , mg L ⁻¹	50	100	150
Ensaio	[Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂]	% Degradação
1	-	-	98
2	+	-	99
3	-	+	99
4	+	+	100
5	0	0	99 ± 3

Efeitos principais: [Fe²⁺]:0,8+/-3; [H₂O₂]: 1,0+/-3

5.3.2. Degradação de benzeno

Aplicando-se o processo nas condições selecionadas (pH=3, [Fe²⁺] = 10 mg L⁻¹; [H₂O₂] =100 mg L⁻¹), um estudo de degradação foi realizado utilizando-se a concentração de fenóis totais como ferramenta de controle. Em geral, se admite que a degradação de estruturas aromáticas por processos avançados se inicia com a adição de radicais hidroxila, o que leva à formação de estruturas fenólicas características (Utset *et al.*, 2000; Fujishama *et al.*, 2001). Desta forma, o monitoramento de referido parâmetro pode permitir a apreciação de mecanismos diferenciados, principalmente quando diversas condições experimentais são avaliadas.

A evolução de formas fenólicas durante o tratamento de soluções aquosas de benzeno, em diferentes condições experimentais, é apresentada na Figura 24. Estes resultados demonstram que os processos assistidos por radiação UV-C (200-280 nm) ou UV-A (320-400 nm) são cineticamente favorecidos, o que permite um pico de formação de

derivados fenólicos nos primeiros minutos de reação (tipicamente 3 min) e a sua quase completa remoção em maiores tempos de tratamento (aproximadamente 10 min). Trata-se de um comportamento similar ao descrito por Du *et al.* (2007a), em estudos de degradação envolvendo p-clorofenol. Neste trabalho, o mecanismo de degradação proposto envolve a rápida formação de transientes fenólicos (ex. hidroquinona, benzoquinona e catecol), seguida de reações de abertura de anel e, finalmente, formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta (acético, oxálico, fumárico e maleico). Em contraste, o processo Fenton (não irradiado) leva a uma tardia formação de formas fenólicas, as quais tendem a permanecer até os maiores tempos de reação praticados (90 min). Em função desta observação, o efeito benéfico da radiação é bastante evidente, sendo devido, principalmente, à geração de quantidades adicionais de radical hidroxila, em razão da fotoredução de Fe^{3+} , de acordo com a expressão apresentada na equação 9.

Nos processos assistidos por radiação, o efeito da oxigenação ainda não é totalmente esclarecido. Entretanto, nos processos Fenton tradicionais, a degradação de benzeno foi consideravelmente favorecida pelo uso de sistemas oxigenados. Embora o papel de oxigênio nos processos avançados ainda seja uma questão em debate, estima-se que a sua presença permita a geração de espécies ativas de oxigênio, dentre as que destacam oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), radical superóxido ($\text{HO}_2\cdot$ ou $\text{O}_2\cdot^-$), além do próprio radical hidroxila (Du *et al.*, 2007b). Adicionalmente, oxigênio pode reagir com formas radicalares que surgem durante o processo de degradação, formando superóxidos (Equação 11) que tendem a decompor espontaneamente (Rodriguez *et al.*, 2002).



De maneira análoga, nos processos irradiados o peróxido de hidrogênio é rapidamente consumido (5 min), enquanto que no processo Fenton o consumo se processa de uma maneira muito mais lenta, restando aproximadamente 30 % do valor adicionado no final do processo (90 min).

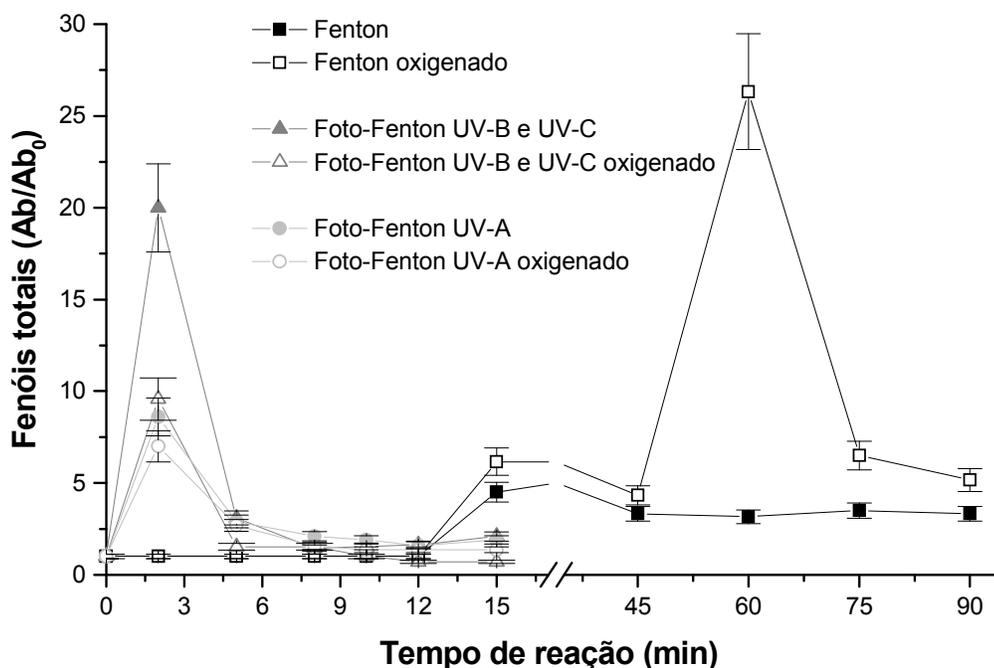


FIGURA 24. Variação do teor de fenóis totais durante a degradação de soluções aquosas de benzeno por Processos Fenton (benzeno: 20 mg L⁻¹; volume tratado: 250mL; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹; pH: 3; O₂: 45 mL min⁻¹).

5.3.2.1. Aspectos mecanísticos da degradação de benzeno

De acordo com Kunai *et al.* (1986), indiferentemente do método de geração, o radical hidroxila se adiciona ao anel aromático, gerando o radical hidroxiciclohexadienil (radical I) (Figura 25). Dependendo das condições do meio, este radical pode sofrer uma série de transformações, incluindo a sua oxidação a fenol, por ação do Fe³⁺ (Fujishima *et al.*, 2001). Em síntese, é universalmente aceito que a degradação de espécies aromáticas por processos oxidativos avançados envolve hidroxilação do anel, com formação de espécies transientes de caráter fenólico.

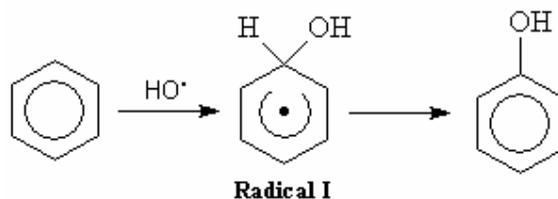


FIGURA 25. Principais intermediários identificados na degradação de Benzeno por processos oxidativos avançados (Kunai *et al.*, 1986).

Neste trabalho, os mecanismos de reação envolvidos na degradação de benzeno pelo processo foto-Fenton UV-A foram investigados por cromatografia líquida de alta eficiência, comparando-se os tempos de retenção dos intermediários observados com os de padrões previamente caracterizados (fenol, hidroquinona, catecol, benzoquinona, ácido oxálico, ácido fórmico e ácido fumárico). Os resultados, apresentados na Tabela 8, indicam que sistemas não oxigenados levam à formação de fenol e benzoquinona nos primeiros 5 min de reação, assim como ao surgimento de ácido oxálico em maiores tempos de reação. Em sistemas oxigenados o resultado é bastante similar, diferenciando-se, apenas, em razão do surgimento de catecol em tempos de reação de 15 min.

Estes intermediários são perfeitamente compatíveis com as observações de Gernjak (2006), que destaca a formação de espécies polihidroxiladas e a sua posterior transformação em espécies quinônicas, por ação dos íons férricos (Figura 26).

Observações similares foram realizadas por Vidal *et al.* (1994), em estudos envolvendo a degradação de etilbenzeno por fotocatalise heterogênea. Utilizando-se TiO_2 como fotocatalisador, 4-etilfenol foi identificado como principal intermediário de reação.

A degradação oxidativa de substratos aromáticos envolve reações de grande complexidade, as quais são intimamente dependentes das condições experimentais utilizadas (temperatura, pressão de oxigênio, concentração de catalisadores). De maneira geral, entretanto, a alta reatividade, e a conseqüente baixa seletividade do radical hidroxila favorece reações de hidroxilação, as quais redundam na formação de intermediários como hidroquinona e catecol (Britto *et al.*, 2008).

TABELA 8. Intermediários identificados por cromatografia líquida de alta eficiência durante a degradação de benzeno pelo processo foto-Fenton assistidos por radiação UV-A.

	foto-Fenton UV-A sem O₂	foto-Fenton UV-A com O₂
<i>Intermediários detectados</i>	Fenol Benzoquinona Ácido oxálico	Fenol Catecol Benzoquinona Ácido oxálico

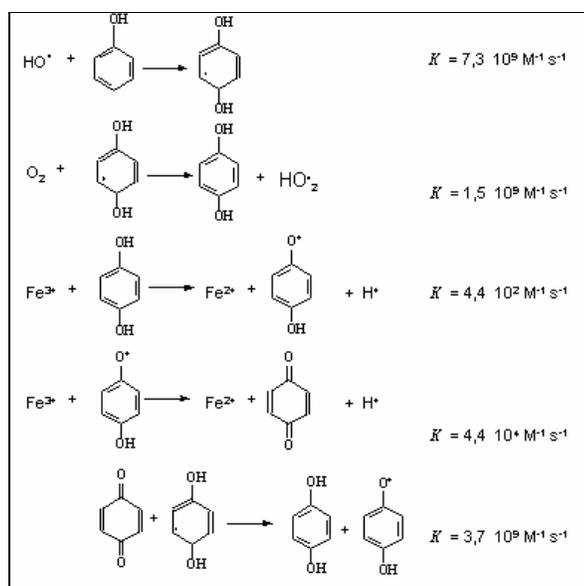


FIGURA 26. Principais reações envolvidas na degradação de substratos aromáticos por processos oxidativos avançados (Fonte: Gernjak, 2006)

A partir das evidências obtidas neste estudo e de acordo com antecedentes da literatura (Kunai *et al.*, 1986 e Neyens *et al.*, 2003), é possível assumir, finalmente, que a degradação de benzeno por processos foto-Fenton assistidos por radiação UV-A se inicia com a hidroxilação do anel aromático, com a conseqüente formação de compostos fenólicos. Posteriormente, a clivagem do anel aromático leva à formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta, tipicamente ácido oxálico (Figura 27).

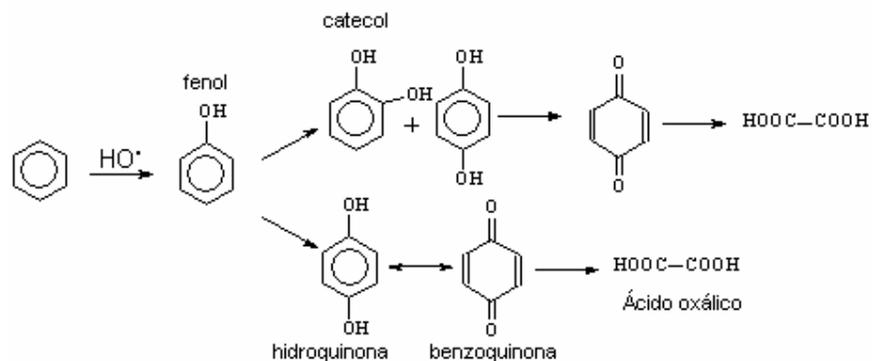


FIGURA 27. Mecanismo proposto para a degradação de benzeno pelo processo foto-Fenton assistido por radiação UV-A.

5.3.3. Degradação de BTXs

Em função dos resultados positivos observados nos estudos de degradação envolvendo benzeno, estudos adicionais foram conduzidos para verificar a eficiência do processos Fenton em relação à degradação de soluções aquosas contendo BTX. As condições experimentais foram as mesmas utilizadas anteriormente, correspondendo a pH 3; 10 mg L⁻¹ de Fe²⁺, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂.

Como no estudo anterior, os sistemas irradiados proporcionaram as degradações mais favoráveis, permitindo uma rápida formação de formas fenólicas e a sua completa degradação em tempos de reação da ordem de 15 min (Figura 28). Novamente, o efeito da oxigenação não é evidente nos processos irradiados, enquanto que o consumo de peróxido de hidrogênio segue as tendências observadas na degradação de benzeno.

Monitorando-se o processo por cromatografia gasosa (resultados não apresentados) foi possível constatar uma elevada eficiência dos sistemas Fenton, irradiados ou não, na degradação dos substratos de interesse. Todos os processos apresentam o mesmo perfil de degradação, com remoção praticamente completa dos substratos em estudo, em tempos de reação de 5 min.

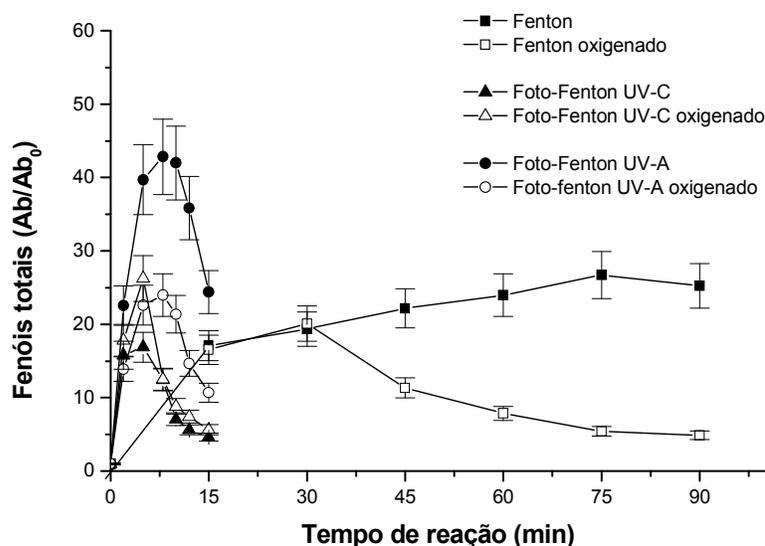


FIGURA 28. Variação do teor de fenóis totais durante a degradação de soluções aquosas de BTXs por Processos Fenton (BTXs: 20 mg L⁻¹ de cada espécie; volume tratado: 250mL; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹; pH: 3; O₂: 45 mL min⁻¹).

É importante salientar que, apesar da degradação de BTXs se dar rapidamente em todas as condições ensaiadas, a evolução diferenciada dos transientes fenólicos sugere a ocorrência de mecanismos de degradação também diferenciados. O esclarecimento de detalhes mecanísticos, entretanto, passa pela identificação de intermediários de reação, o que, por sua vez, requer de ferramentas de análise não disponíveis na rotina de trabalho (CG-MS).

Em função dos resultados positivos apresentados pelo sistema Fenton assistido por radiação UV-A, estudos mais aprofundados foram realizados com a intenção de verificar a sua capacidade de mineralização frente aos BTX. Diferentemente do parâmetro de fenóis totais, que responde à presença de diversos anéis aromáticos hidroxilados (Gernjak *et al.*, 2003), a determinação de carbono orgânico total durante uma cinética de degradação fornece, de forma quantitativa, informações sobre a mineralização dos compostos orgânicos presentes no meio aquoso.

Os resultados (Figura 29) indicam uma velocidade maior de mineralização do composto de interesse nos primeiros instantes do processo, perfil que, entretanto, se modifica a partir de 30 min de reação, provavelmente por conta da ausência de peróxido de hidrogênio. Com base nestes antecedentes, um sistema de adições sucessivas de peróxido foi avaliado, com resultados altamente promissores. Isto é, conforme novas alíquotas de peróxido de hidrogênio são adicionadas à solução, mais eficiente se torna a mineralização dos compostos modelo. Este resultado confirma observações realizadas por Oliveira *et al.* (2007), que observaram uma melhor capacidade degradativa dos sistemas Fenton quando H_2O_2 é adicionado toda vez que a concentração inicial é reduzida em 80%

Diferentemente do observado na evolução de formas fenólicas, a presença de oxigênio se mostra extremamente favorável no processo de mineralização, o que corrobora os antecedentes reportados na literatura (Utset *et al.*, 2000). Seja em sistemas oxigenados ou aerados, a eficiência de mineralização alcança valores da ordem de 90%, em tempos de reação de 30 min. Provavelmente, o carbono orgânico residual está associado à presença de ácidos carboxílicos de cadeia curta (ex. malêico, oxálico, acético e malônico), produtos típicos da degradação de grandes moléculas aromáticas tais como benzeno, tolueno e xilenos (Chamarro *et al.*, 2001).

É importante salientar que, mesmo utilizando-se um sistema de múltiplas adições de peróxido, concentrações mensuráveis deste insumo não são observadas no final do processo.

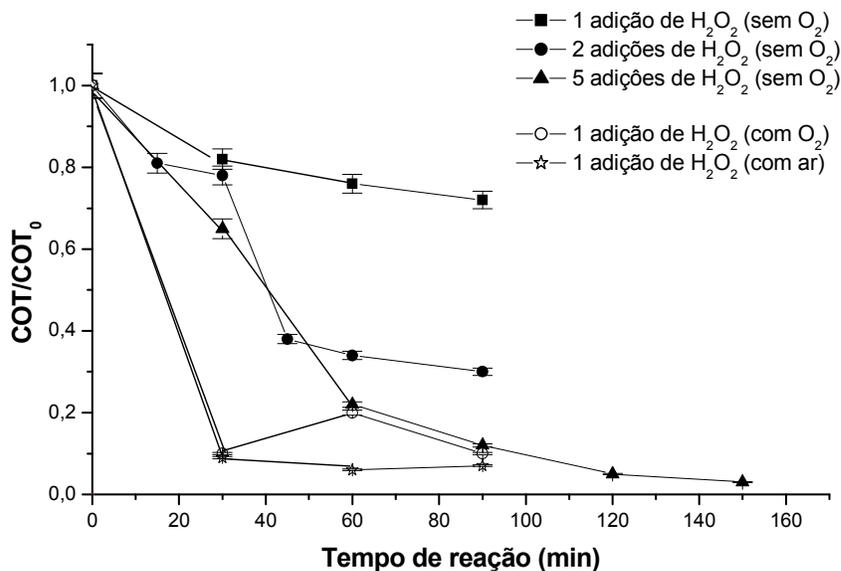


FIGURA 29. Variação da concentração de carbono orgânico total (COT) durante a degradação de soluções aquosas de BTX por processo foto-Fenton UV-A. (BTXs: 20 mg L⁻¹ de cada espécie; volume tratado: 250mL; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹; pH: 3; O₂: 45 mL min⁻¹).

Em função da natureza do sistema, vários processos podem contribuir com a remoção dos substratos em estudo, principalmente a degradação por fotólise e a remoção por volatilização, quando em sistemas oxigenados. Avaliando isoladamente estes processos (Figura 30), é possível observar que ambos contribuem de maneira significativa com a remoção de carbono orgânico total, destacando a eliminação por volatilização. É importante destacar, entretanto, que, tal como demonstrado anteriormente, os hidrocarbonetos em estudo são transformados em espécies de caráter fenólico nos primeiros minutos de reação, espécies estas que apresentam uma volatilidade marcadamente inferior. Para ilustrar este fato, ensaios de volatilização envolvendo fenol são adicionalmente apresentados, indicando perdas pouco expressivas. Assim, é possível prever que as perdas de BTXs por volatilização sejam de pouca importância, afetando de maneira pouco significativa a avaliação do processo de mineralização.

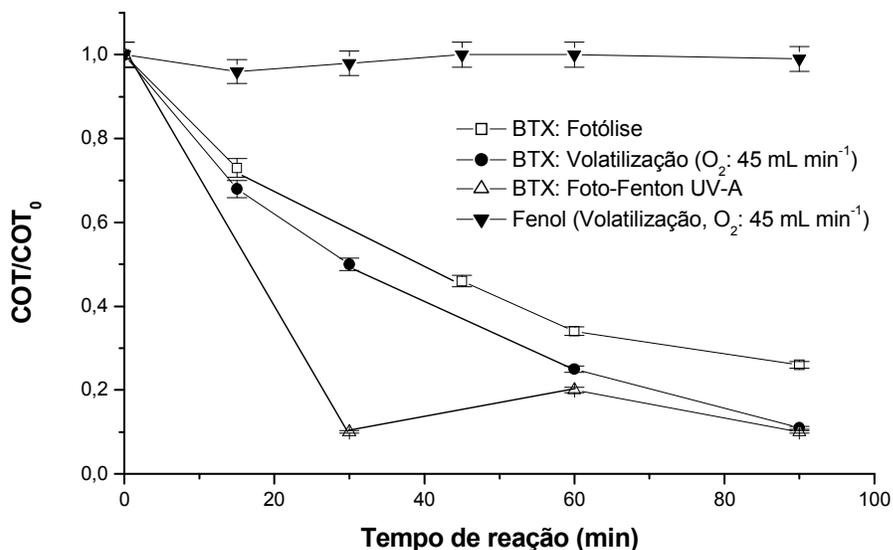


FIGURA 30. Variação da concentração de carbono orgânico total (COT) durante o tratamento de soluções aquosas de BTX por processos de fotólise, volatilização e foto-Fenton UV-A. (BTXs: 20 mg L⁻¹ de cada espécie; volume tratado: 250mL; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹; pH: 3; O₂: 45 mL min⁻¹).

Parâmetros cinéticos, tais como a constante cinética e tempo de meia vida, correspondem a parâmetros de grande utilidade para se comparar a eficiência de diversos processos de degradação, principalmente porque o seu valor inclui praticamente todos os fenômenos envolvidos no processo (Esplugas *et al.*, 2002). Normalmente, admite-se que os processos de degradação fotoquímica seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem, em relação ao desaparecimento do substrato de interesse. Infelizmente, a elevada velocidade do processo de degradação nas nossas condições experimentais impede a obtenção de um número suficiente de dados, monitorando-se apenas o desaparecimento dos substratos em estudo, o que inviabiliza a realização de estudos cinéticos de maior confiabilidade.

Embora alguns estudos demonstrem que o processo de mineralização nem sempre segue este tipo de cinética, em razão do surgimento de inúmeros intermediários (Zhang *et al.*, 2001), vários trabalhos sugerem a viabilidade de se calcular parâmetros cinéticos a partir da evolução do teor de carbono orgânico, principalmente em casos em que se tem uma mistura reacional complexa (Guedes *et al.*, 2003). De acordo com Rodriguez *et al.* (2005), a mineralização de substratos degradados por processos foto-Fenton pode ser

descrita assumindo-se uma cinética de pseudo-primeira ordem, com uma constante cinética que pode ser calculada pelo coeficiente angular do gráfico de $\ln(\text{COT}/\text{COT}_0)$ versus o tempo de tratamento.

Segundo Freire (2002), as reações de degradação por processos avançados podem ser representadas pela seguinte expressão:



Onde, P simboliza o substrato em avaliação, P_{oxid} o produto final, k a constante de velocidade e R um dos reagentes do processo (ex. $h\nu$, $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , etc.).

Assim, tendo em vista que a concentração de R geralmente é constante com relação a P, pode-se admitir que a cinética de reação só depende da taxa de remoção de P. Assim, a cinética de degradação proporcionada pelos processos oxidativos avançados estudados podem ser expressa pelas equações 13 e 14:

$$\mathbf{dP/dt = k_{exp} P} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\mathbf{\ln (P/P_0) = - k_{exp} t} \quad (\text{Eq. 14})$$

onde k_{exp} corresponde à constante de pseudo-primeira ordem.

Utilizando-se a expressão antes apresentada, calcularam-se os valores de constante cinética e tempo de meia vida, cujos valores são apresentados na Tabela 9. Os resultados confirmam a promissora potencialidade do sistema foto-Fenton operado com radiação UV-A, principalmente quando assistido por oxigenação. O elevado valor da constante de velocidade ilustra o rápido decaimento do carbono orgânico, o que permite a remoção de 50% da sua concentração inicial, em tempos de reação da ordem de 20 min. Trata-se de um antecedente relevante, principalmente levando-se em consideração os elevados tempos de tratamento requeridos por outras rotinas convencionais de tratamento.

TABELA 9. Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e tempo de meia-vida na mineralização de BTXs por processos foto-Fenton assistidos por radiação UV-A.

Condições	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
1 adição de H_2O_2 , sem oxigenação	$0,48 \times 10^{-2}$	143,5
2 adições de H_2O_2 , sem oxigenação	$1,79 \times 10^{-2}$	38,8
5 adições de H_2O_2 , sem oxigenação	$2,58 \times 10^{-2}$	26,9
1 adição de H_2O_2 , com oxigenação (45 mL min^{-1})	$3,78 \times 10^{-2}$	18,3

5.3.4. Estudos de remediação de amostras de água contaminada com gasolina

5.3.4.1. Sistema foto-Fenton UV-A oxigenado

Objetivando-se estudar a potencialidade do processo foto-Fenton (assistido por radiação UV-A) em situações mais próximas a um episódio de contaminação ambiental, estudos envolvendo fases aquosas artificialmente contaminadas (em sistema fechado) foram realizados.

Nas condições em que o derramamento foi simulado (sistema fechado), a carga orgânica transferida para a fase aquosa, medida em termos de demanda química de oxigênio, foi da ordem de 20.000 mg L^{-1} de O_2 . Em função dos processos oxidativos avançados apresentarem uma baixa eficiência de degradação frente a cargas orgânicas desta magnitude (Malato *et al.*, 2002; Rodrigues, 2001), as fases aquosas contaminadas foram previamente diluídas, até uma carga orgânica da ordem de 2000 mg L^{-1} (diluição de 10 vezes). Trata-se de uma operação necessária, uma vez que, além de viabilizar o tratamento por processos avançados, permite ajustar a concentração de hidrocarbonetos a níveis usualmente encontrados em águas contaminadas (Garome *et al.*, 2008; Rosell *et al.*, 2006).

Monitorando-se o teor de BTX por cromatografia gasosa (sistema *headspace*), verificou-se uma rápida remoção destes substratos (Figura 31), observando-se concentrações residuais inferiores ao limite da quantificação ($5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), em tratamentos de 15 min.

Adicionalmente, o processo de degradação foi monitorado por espectrometria de fluorescência, técnica que se apresenta ideal para acompanhamento da degradação de compostos fluorescentes (Hassoon *et al.*, 2004). De acordo com os espectros de emissão apresentados na Figura 32, a água contaminada exibe uma elevada intensidade de fluorescência, principalmente em função da presença de hidrocarbonetos aromáticos

(Peruavuori *et al.*, 2002). O processo foto-Fenton induz a rápida degradação destas espécies, o que se traduz em remoção de aproximadamente 90% do sinal original, em 15 min de reação.

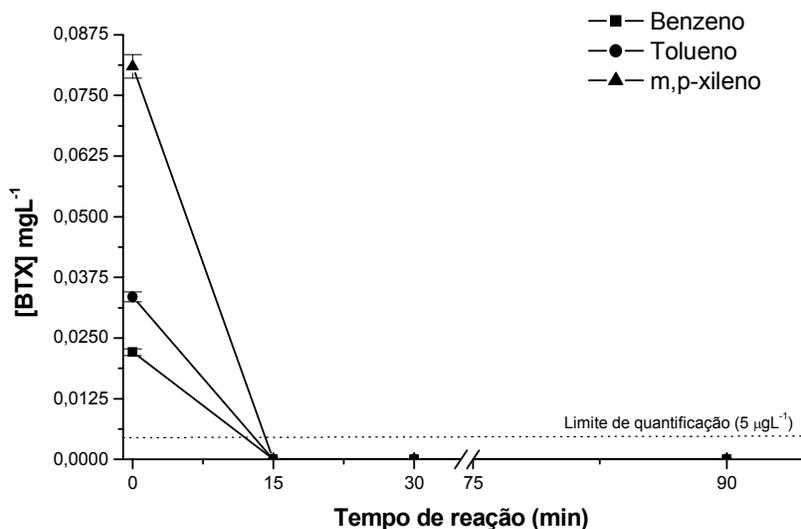


FIGURA 31. Concentração de BTX durante o tratamento de águas contaminadas por gasolina utilizando-se sistema foto-Fenton assistido por radiação UV-A (Volume: 250 mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹; O₂: 45 mL min⁻¹).

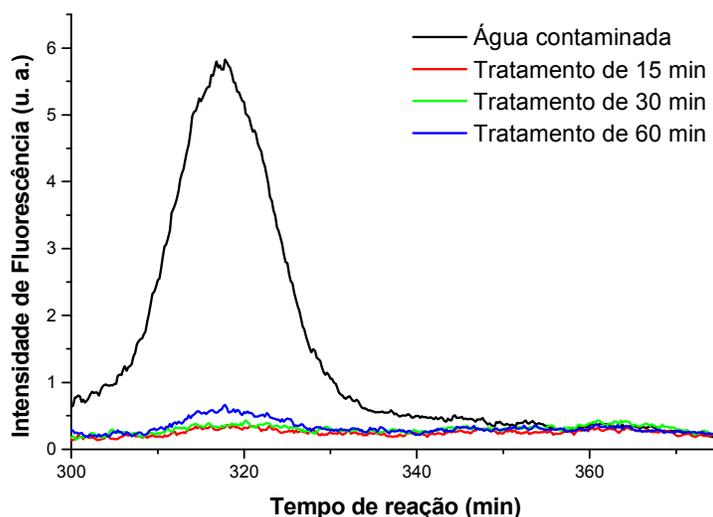


FIGURA 32. Espectros de fluorescência molecular das amostras de água contaminada tratada por processo foto-Fenton UV-A (Volume: 250 mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹; O₂: 45 mL min⁻¹).

Uma vez que o objetivo do trabalho não é apenas estudar a potencialidade do sistema foto-Fenton em relação à degradação dos BTX, mas também investigar a sua capacidade de mineralização frente aos compostos orgânicos presentes, o monitoramento da concentração de carbono orgânico foi também realizado. Trata-se de uma avaliação relevante, uma vez que atesta a completa degradação dos contaminantes e de quaisquer intermediários que tenham sido formados durante o processo de degradação (Teixeira, 2004).

Os resultados, apresentados na Figura 33, indicam uma remoção máxima de aproximadamente 45% do teor de COT, para tratamentos de 90 min. A evolução do teor de COT indica que a mineralização dos substratos se torna mais lenta com o passar do tempo, principalmente em razão do rápido consumo de peróxido de hidrogênio, insumo completamente consumido nos primeiros 30 min de reação. Mesmo na ausência de peróxido, a mineralização se sustenta por tempos maiores, provavelmente em razão do efeito da oxigenação. Embora a função do oxigênio molecular ainda seja uma questão em debate (Utset *et al.*, 2000), admite-se que espécies radicalares que surgem no meio reacional podem reagir com oxigênio, formando superóxidos (ROO^{\cdot}) que se decompõem naturalmente (Rodriguez *et al.*, 2002).

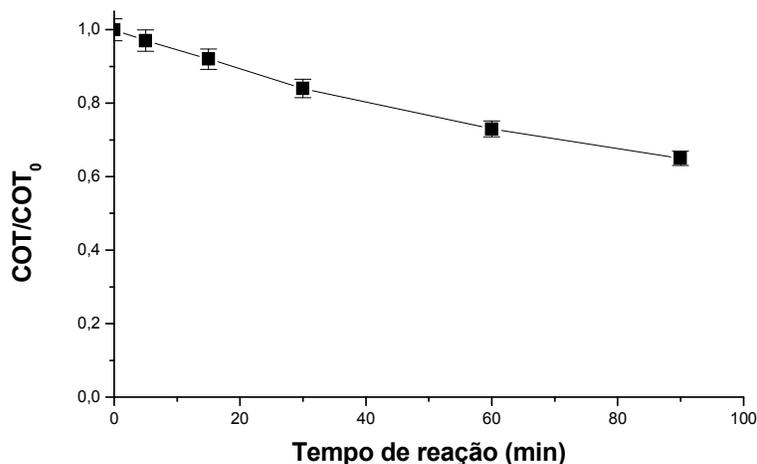


FIGURA 33. Variação da concentração do carbono orgânico total (COT) durante o tratamento de água contaminada por gasolina utilizando-se sistema foto-Fenton UV-A (Volume: 250 mL; pH:3; Fe^{2+} : 10 mg L⁻¹; H_2O_2 : 100 mg L⁻¹; O_2 : 45 mL min⁻¹).

5.3.4.2. Sistema foto-Fenton UV-A não-oxigenado

Do ponto de vista prático e econômico, a utilização de sistemas oxigenados representa uma complexidade adicional, que atenta contra a simplicidade do sistema em estudo. Assim, torna-se interessante avaliar o efeito da presença de oxigênio, na remediação das águas contaminadas.

O monitoramento cromatográfico demonstrou uma elevada eficiência de degradação do processo na ausência de oxigênio, o que permitiu uma redução da concentração de BTXs até valores inferiores ao limite da quantificação ($5 \mu\text{g L}^{-1}$), em tratamentos de 5 min (Figura 34).

Utilizando-se a fluorescência molecular para monitorar o processo de degradação (Figura 35) foi possível constatar uma significativa diminuição da intensidade de fluorescência nos primeiros 30 min de tratamento, o que atesta a degradação de espécies fluorescentes, tipicamente aromáticos simples e condensados.

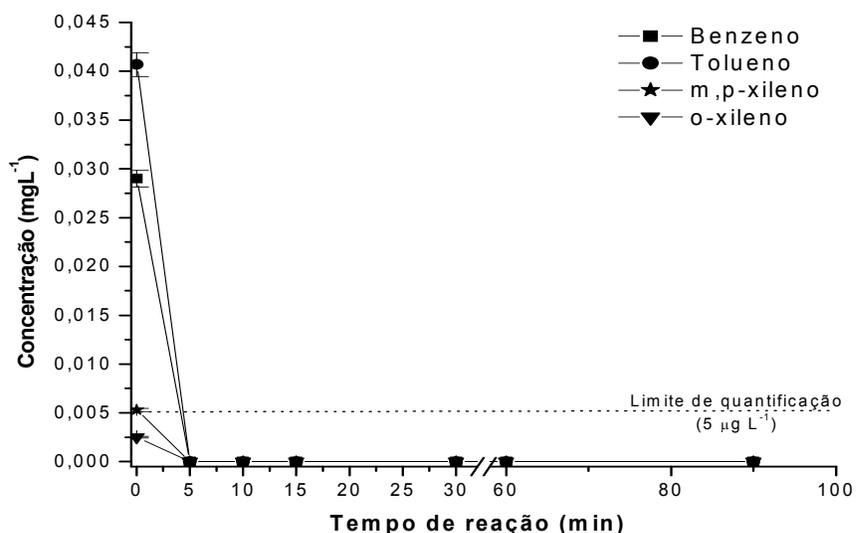


FIGURA 34. Concentração de BTX durante o tratamento de água contaminada por gasolina utilizando-se sistema foto-Fenton UV-A em sistemas não-oxigenados. (Volume: 250 mL; pH:3; Fe^{2+} : 10 mg L^{-1} ; H_2O_2 : 100 mg L^{-1}).

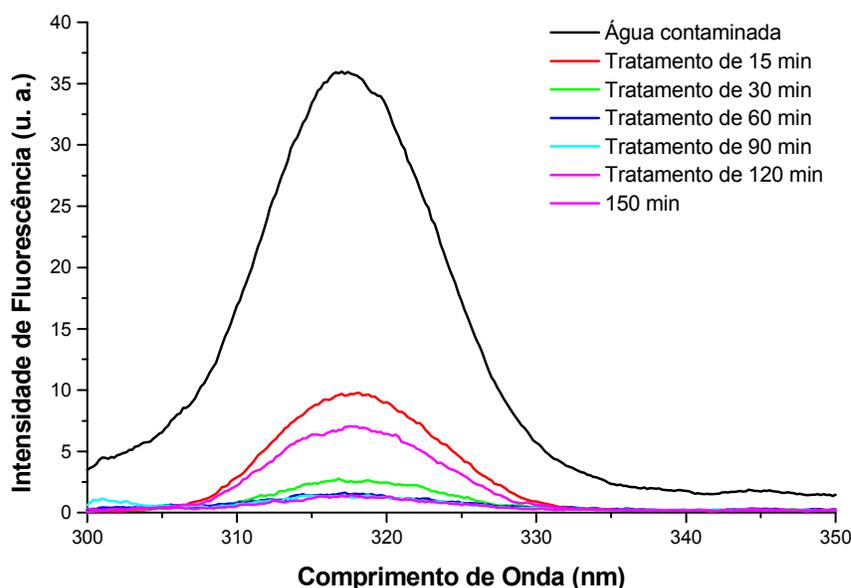


FIGURA 35. Espectros de fluorescência molecular das amostras de água contaminada tratada por processo foto-Fenton UV-A em sistema não-oxigenado (Volume: 250 mL; pH:3; Fe^{2+} : 10 mg L^{-1} ; H_2O_2 : 100 mg L^{-1}).

Ao se avaliar a redução do teor de carbono orgânico total, que representa a mineralização dos substratos contidos na amostra em estudo (Figura 36), observa-se uma eficiência menor (20% em 120 min de tratamento) quando comparada aquela apresentada pelo sistema oxigenado (45% em 90 min de tratamento), o que demonstra a importância do oxigênio molecular nos estágios mais avançados do processo de degradação.

Por sua vez, o monitoramento de peróxido residual (Figura 37) indica um consumo praticamente completo em tempos de reação de 30 min, o que justifica a baixa eficiência de mineralização, principalmente na ausência de oxigenação. O teor de peróxido de hidrogênio residual corresponde a um parâmetro de grande relevância em reações foto-Fenton, uma vez que é da sua decomposição que depende a geração de radicais hidroxila. De acordo com Utset *et al.* (2000), o processo de mineralização é muito desfavorecido na presença de traços de H_2O_2 , mesmo em sistemas oxigenados. Sendo assim, adições sucessivas deste insumo são recomendadas para se alcançar as taxas de mineralização desejadas (Oliveira *et al.*, 2007).

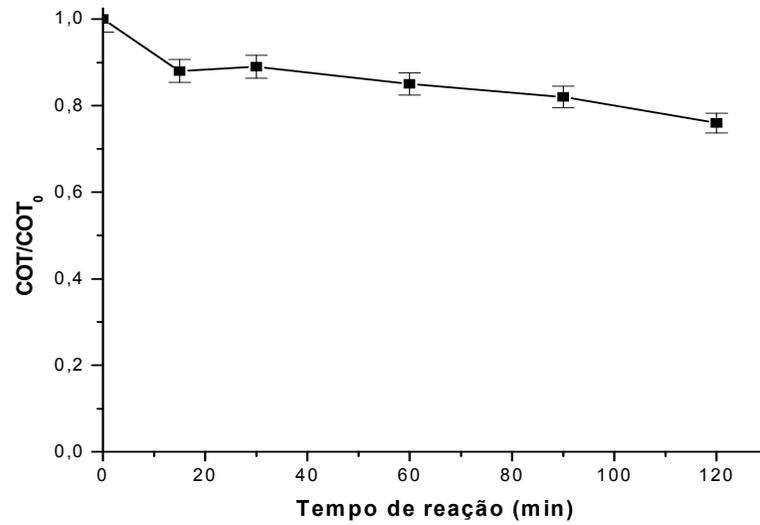


FIGURA 36. Variação da concentração de carbono orgânico total durante o tratamento de água contaminada por gasolina utilizando-se sistema foto-Fenton UV-A não-oxigenado. (Volume: 250 mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹).

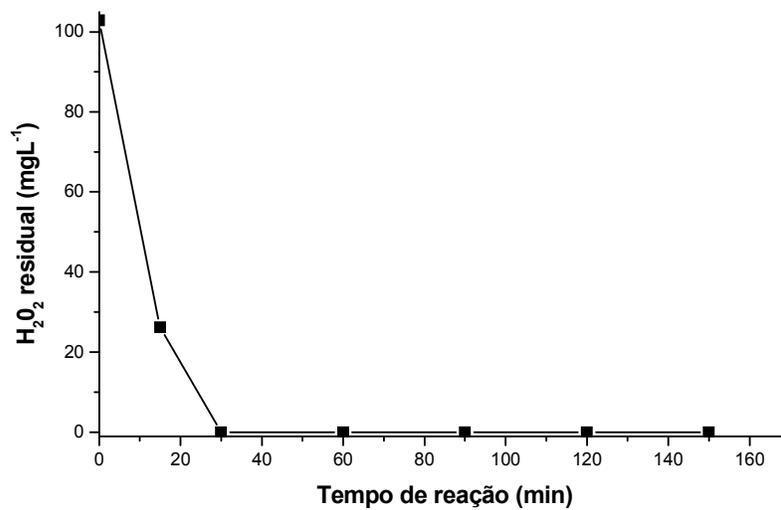
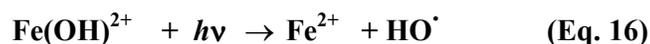
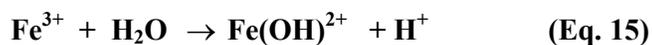


FIGURA 37. Concentração peróxido de hidrogênio durante o tratamento de água contaminada por gasolina utilizando-se sistema foto-Fenton UV-A não-oxigenado. (Volume: 250 mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹).

5.3.4.3. Sistema foto-Fenton solar

De maneira geral, estima-se que o principal fator que atente conta a aplicabilidade dos processos fotoquímicos está representado pelo custo associado ao uso de fontes artificiais de radiação. Deste ponto de vista, a utilização de radiação solar aparece como uma interessante alternativa, diminuindo custos e viabilizando o desenvolvimento de sistemas orientados ao tratamento em grande escala.

Em solução aquosa e em valores de pH em que o processo Fenton é frequentemente aplicado (pH 3-4), o íon férrico se encontra majoritariamente na forma de Fe(OH)^{2+} , espécie que absorve eficientemente em comprimento de ondas maiores que 300 nm e que viabiliza a formação de mais um equivalente de radical hidroxila (Equações 15 e 16).



Neste trabalho, a eficiência de degradação do processo foto-Fenton foi avaliada no modo batelada, utilizando-se um reator localizado no centro de um coletor parabólico de alumínio. Os resultados (Figura 38) demonstram um perfil de remoção de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) bastante similar à do processo assistido por radiação artificial, o que implica na obtenção de concentrações abaixo do limite de quantificação ($5 \mu\text{g L}^{-1}$) em tratamentos de 5 min.

Utilizando a espectrometria de fluorescência como ferramenta analítica para monitorar qualitativamente a degradação da amostra de água contaminada, obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 39. Nestes resultados, é possível observar um aumento no sinal de fluorescência nos primeiros 30 min de tratamento, assim como um pequeno deslocamento no comprimento de onda de máxima emissão, comportamento que é coerente com a formação de uma espécie intermediária de caráter fenólico. Em geral, a substituição no anel aromático causa um deslocamento do comprimento de onda de máxima absorção o que, conseqüentemente, provoca alterações nos sinais de fluorescência observados (por exemplo: benzeno apresenta intensidade relativa de fluorescência de 10 enquanto que o fenol tem intensidade relativa de 18 (Skoog, 2006)).

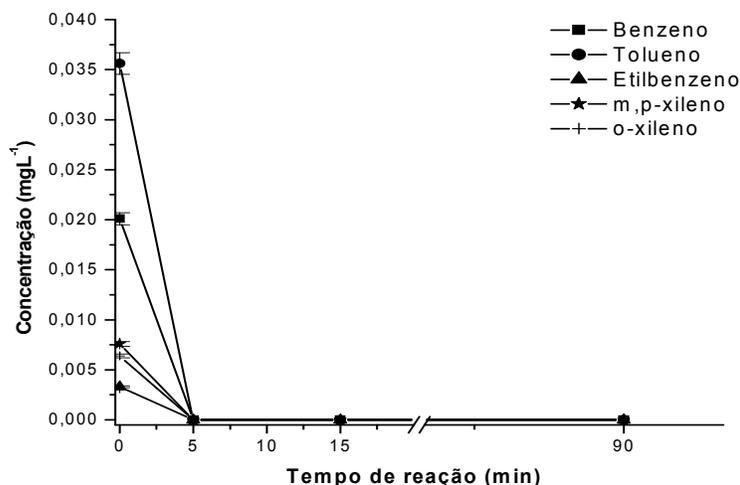


FIGURA 38. Concentração de BTEX durante o tratamento de água contaminada por gasolina utilizando-se sistema foto-fenton solar não-oxigenado. (Volume: 250 mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹, mês: março; horário: 10:30h a 12:30 h; Fluxo médio de radiação UV-A: 3 mW cm⁻²).

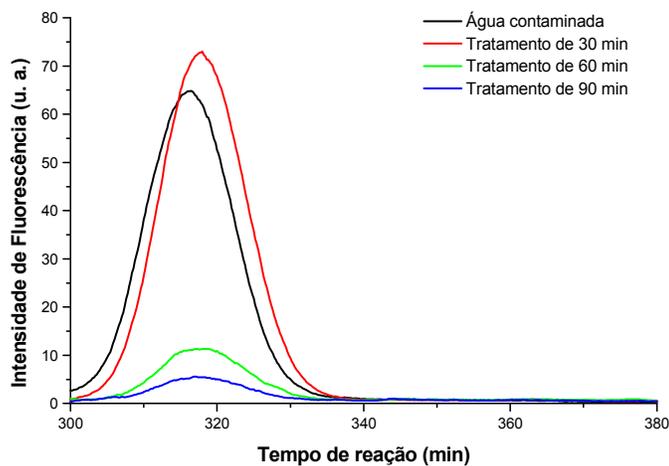


FIGURA 39. Espectros de fluorescência molecular durante o tratamento de água contaminada por gasolina utilizando-se sistema foto-fenton solar não-oxigenado. (Volume: 250 mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹, mês: março; horário: 10:30h a 12:30 h; Fluxo médio de radiação UV-A: 3 mW cm⁻²).

Como mencionado inicialmente, a primeira etapa do processo de degradação de compostos aromáticos *via* radical hidroxila leva à formação de intermediários hidroxilados.

Quando assistida por radiação solar, a degradação se processa de forma mais lenta, o que provavelmente permitiu observar intermediários de caráter fenólico (Gernjak, 2006; Oller *et al.*, 2006) presentes no meio reacional através do espectro de fluorescência molecular. Em maiores tempos de reação, entretanto, o sinal de fluorescência diminui significativamente, o que sugere a degradação dos intermediários formados durante os primeiros minutos de tratamento.

Como já observado no estudo utilizando-se de luz artificial, a concentração de peróxido de hidrogênio afeta significativamente a mineralização dos substratos de interesse. Assim, pensando em um sistema que proporcione máxima mineralização, a próxima etapa foi verificar o efeito de sucessivas adições de peróxido de hidrogênio.

Tomando como parâmetro a remoção do carbono orgânico total (Figura 40), observa-se que a complementação de peróxido promove uma mineralização mais eficiente, permitindo estender a remoção de carbono orgânico total até taxas da ordem de 90% (3 adições sucessivas). Esta constatação é similar à descrita por Oliveira *et al.* (2007), que, avaliando o processo foto-Fenton no tratamento de efluente industrial, observou uma sensível melhora na capacidade de mineralização do sistema repondo o peróxido toda vez que o consumo alcançar o valor de 80%.

Os resultados aqui apresentados sugerem uma boa potencialidade do processo foto-Fenton solar, em relação à remediação de águas contaminadas por gasolina. Dentro deste contexto, destaque deve ser dado à simplicidade de operação do sistema e à economia representada pelo aproveitamento de radiação solar.

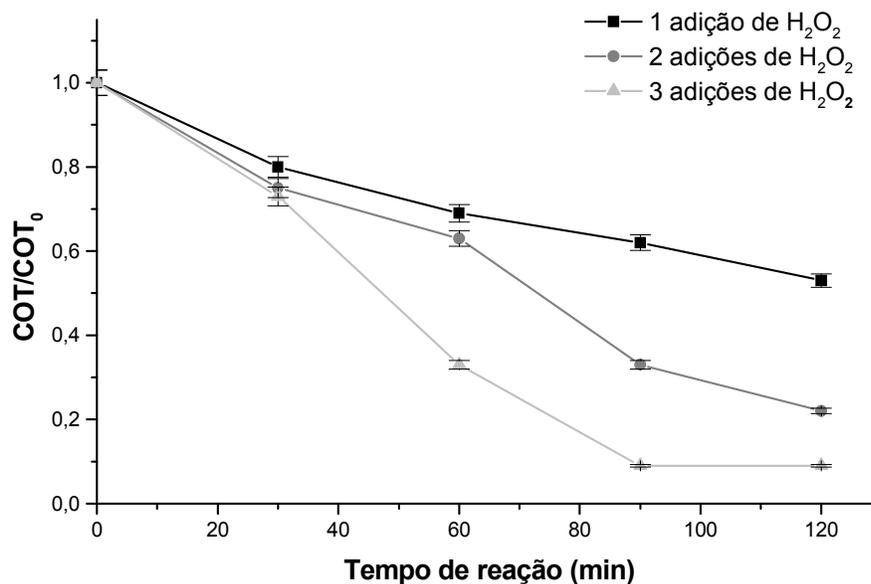


FIGURA 40. Variação da concentração do carbono orgânico durante o tratamento de água contaminada por gasolina utilizando-se sistema foto-Fenton solar não-oxigenado. (Volume: 250 mL; pH:3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹, mês: março; horário: 10:30h a 12:30 h; Fluxo médio de radiação UV-A: 3 mW cm⁻²).

5.3.4.4. Sistema foto-Fenton solar em modo batelada com recirculação

Visando ampliar a escala de trabalho, dentro dos limites do trabalho em laboratório, um sistema em batelada com recirculação foi avaliado, utilizando-se um coletor solar do tipo parabólico composto (CPC). Provavelmente este seja um dos coletores solares mais utilizados em estudos deste tipo, pois apresenta a melhor relação óptica para aproveitamento de energia solar. Tratam-se de reatores estáticos com uma superfície refletora, ao redor do cilindro reator, projetada para aproveitamento da radiação direta e difusa. A radiação refletida é distribuída na parte inferior do tubo, o que faz com que toda a circunferência seja iluminada (Figura 41). Além de proporcionar uma boa eficiência fotônica, o sistema apresenta baixo custo de capital e operação (Nogueira *et al.*, 2007; Malato *et al.*, 2002).

A potencialidade deste sistema foi avaliada no tratamento de 2L de água contaminada, utilizando a remoção do carbono orgânico total como resposta analítica. Os resultados (Figura 42) indicam que um sistema de três adições sucessivas de H₂O₂ permite uma remoção máxima de COT da ordem de 60%, em tratamentos de 120 min. Trata-se de

uma mineralização inferior à observada nos estudos anteriores, provavelmente em razão das diferenças no volume iluminado. De acordo com Gernjak *et al.* (2006) e Cordona (2001), a geometria dos reatores influencia de maneira decisiva a capacidade de degradação do sistema, principalmente em função das diferenças observadas na intensidade da radiação.

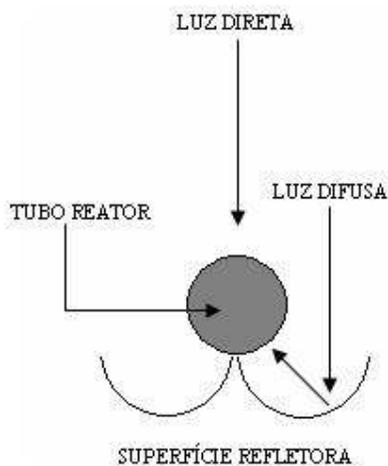


FIGURA 41. Perfil de reflexão do coletor parabólico composto (CPC)

(Fonte: Nogueira *et al.*, 2007)

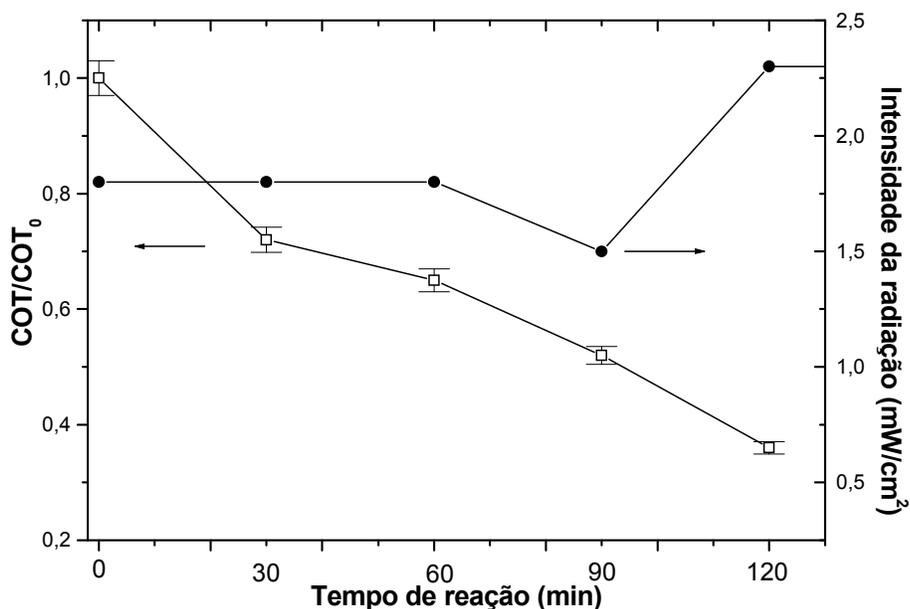


FIGURA 42. Variação da concentração de carbono orgânico total durante o tratamento de água contaminada por gasolina utilizando-se sistema foto-Fenton solar sem oxigenação. (Volume: 2L; pH: 3; Fe²⁺: 10 mg L⁻¹; H₂O₂: 100 mg L⁻¹ (três adições t₁=0min e t₂=60min e t₃=90min); mês: abril: 10:30h a 12:30 h, reator em batelada com recirculação).

Mesmo após sucessivas adições de peróxido de hidrogênio, é importante destacar que, concentrações mensuráveis de H_2O_2 não foram observadas no tempo final de tratamento (120 min).

Nas condições utilizadas no estudo, o processo apresentou um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem, em relação à remoção do carbono orgânico total (Figura 43). A partir destes dados foi calculado o valor da constante cinética e o tempo de meia vida ($0,78 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e 90 min, respectivamente), parâmetros que demonstram a menor eficiência deste sistema, em relação ao sistema em batelada apresentado anteriormente ($k = 0,02673 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 26 \text{ min}$).

Finalmente, é importante destacar que o conjunto de resultados discutidos nesta fase aponta para a necessidade de estudos mais aprofundados, principalmente no que diz respeito à otimização da geometria do reator e, numa segunda fase, à implementação de processos foto-Fenton em escala piloto.

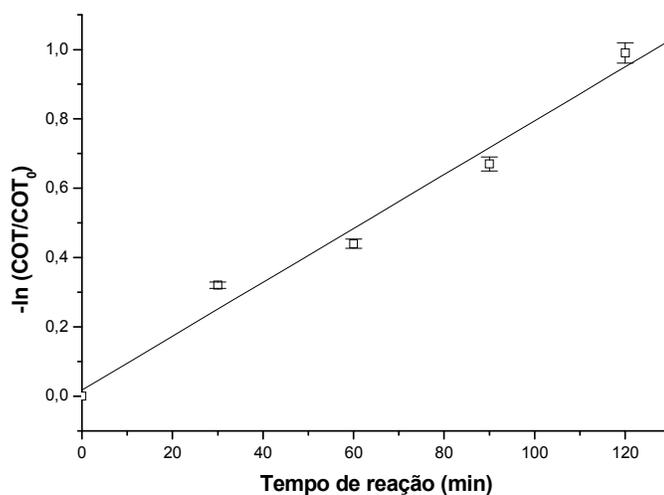


FIGURA 43. Logaritmo neperiano relativo à concentração de carbono orgânico *versus* tempo obtidos dos dados da Figura 41.

5.4. ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM GASOLINA

5.4.1. Caracterização do solo

Amostras de solo foram gentilmente cedidas pela EMBRAPA-Colombo, apresentando características detalhadas na Tabela 10. O solo se caracteriza por um pH ácido e uma elevada concentração de Al^{3+} , o que caracteriza latossolos típicos do Estado do Paraná (Luchese *et al.*, 2001).

A proporção de matéria orgânica varia grandemente de um tipo de solo para outro, conferindo, dentre outras propriedades, cores características. Em geral, solos escuros são ricos em materiais húmicos, resultantes da decomposição de materiais vegetais contendo celulose, hemicelulose e lignina. Dentro do contexto da contaminação de solos, o teor de matéria orgânica se apresenta bastante importante, uma vez que a sua interação com poluentes pode influenciar processos de sorção (adsorção, absorção), dessorção e degradação, definindo o tempo de permanência (Manzzochin, 2004). Moléculas orgânicas não-polares, por exemplo, são mais fortemente atraídas pela matéria orgânica do solo do que pelas superfícies das partículas de origem mineral.

TABELA 10. Principais características dos solos utilizados no estudo (dados fornecidos pela Embrapa-Colombo)

PARÂMETRO	SOLO HORIZONTE A
pH (CaCl ₂)	3,76
C	12,71g Kg ⁻¹

Objetivando conhecer a composição de macro e micro-constituintes inorgânicos, amostras de solo foram caracterizadas por espectrometria de fluorescência de raios-X. No modo qualitativo (Figura 44), a técnica permitiu a observação de sinais de emissão característicos e bem definidos de alguns metais em todas as amostras analisadas. Dentre outras espécies elementares, destaque deve ser dado à presença de ferro e titânio, importantes catalisadores em reações oxidativas. No modo quantitativo (Tabela 11), a técnica possibilitou verificar elevadas concentrações de silício (39%), alumínio (29%) e ferro (11%), assim como a presença de outros constituintes em menor concentração. A presença de significativas concentrações de ferro representa uma característica importante,

uma vez que viabiliza, pelo menos em princípio, a remediação de solos contaminados por processos do tipo Fenton aplicados “*in situ*”.

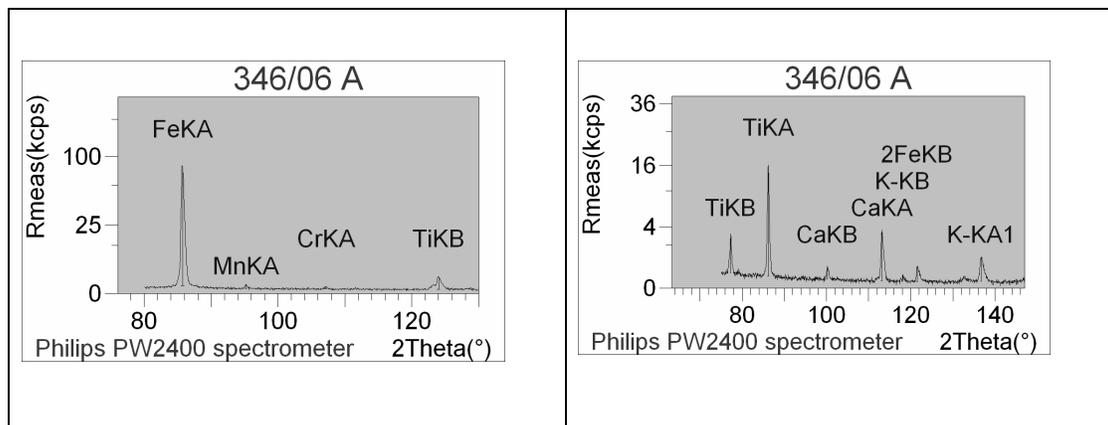


FIGURA 44. Espectros de fluorescência de raios-X obtidos no modo qualitativo para a amostra de solo utilizada neste trabalho.

TABELA 11. Resultado quantitativo da Fluorescência de raios-X para a amostra de solo utilizada neste trabalho.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	Ba
(g kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)
38,67	29,10	10,60	1,74	0,45	0,29	0,01	0,16	0,03	0,28	142
Cu	Ga	Nb	Ni	Pb	S	Sr	Th	V	Y	Zn
(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)
37	25	39	29	47,2	308	35	17,1	193,6	2	62

Dentre os óxidos de ferro dos solos e dos sedimentos hematita e goethita são de longe os mais comuns. Goethita ocorre em quase todos os solos e regiões climáticas e é responsável pela cor amarelada dos solos. Em muitos solos avermelhados é associada à hematita que é o segundo óxido de ferro mais abundante nos solos. Hematita colore os solos de vermelho e tem um grande efeito de pigmentante mesmo em baixa concentração e este efeito é tanto maior quanto mais finamente estiver disperso (Tremocoldi, 2003).

Para identificar fases mineralógicas presentes no solo, algumas das quais podem viabilizar a decomposição de peróxido de hidrogênio por reações *like*-Fenton (ex. hematita $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, goethita αFeOOH e magnetita $\alpha\text{Fe}_3\text{O}_4$), as amostras foram caracterizadas por

difratometria de raios-X. Os resultados (Figura 45) indicam a presença de hematita e quartzo. No entanto, sua melhor caracterização depende da determinação de óxidos amorfos que podem também estar presentes nos solos e que não foram caracterizados neste trabalho. Segundo Rhue *et al.* (2008) óxidos amorfos são de grande importância e podem ser determinados por meio de procedimentos de extração com oxalato de amônio.

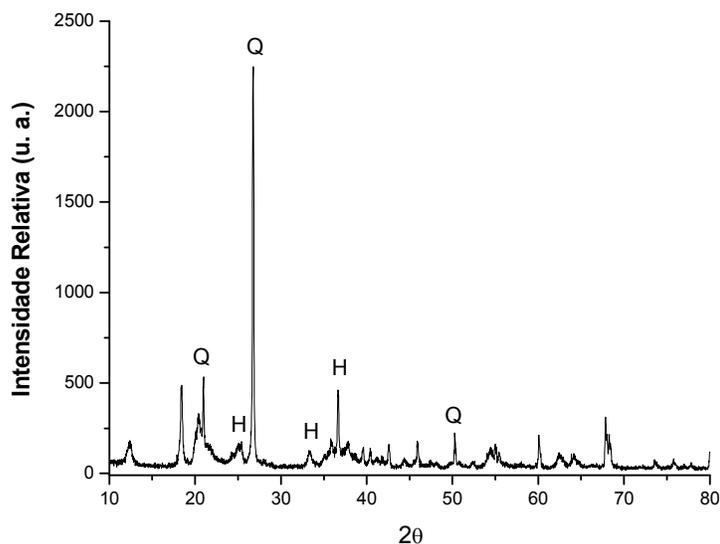


FIGURA 45. Difratograma de raios-X da amostra de solo utilizada neste trabalho. (H=hematita e Q=quartzo)

O ferro mineral de ocorrência natural, principalmente na forma de goethita ou magnetita, pode ser usado para catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio e iniciar a reação conhecida como *like-Fenton* (Kong *et al.*, 1998). A oxidação por este sistema tem se mostrado promissora, permitindo a degradação efetiva de alguns contaminantes biorefratários. Esta catálise heterogênea mineral costuma ser bastante eficiente, permitindo a geração de altas taxas de radical hidroxila, quando altas concentrações de peróxido são utilizadas (Watts e Dilley, 1996). Villa e Nogueira (2005) destacam que a presença de significativas quantidades de hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) disponibiliza formas férricas para a execução de processos *like-Fenton*, os quais se processam de acordo com as expressões apresentadas abaixo (Equações 17 e 18).



Onde, X representa a superfície do óxido.

Trabalhos recentes têm demonstrado a capacidade de óxidos amorfos de catalisar peróxido de hidrogênio em reações tipo-Fenton. Por exemplo, Hanna *et al.* (2008) utilizou uma mistura de quatro óxidos (quartzo/ óxido de ferro amorfo (III), quartzo/maghemetita, quartzo/magnetita e quartzo/goethita) para verificar a atividade catalítica em reações de Fenton. Os estudos demonstraram que a mistura quartzo/ferro amorfo só proporcionou menor atividade catalítica que a quartzo/goethita. Ainda, Andreozzi *et al.* (2008) utilizou óxidos amorfos como catalisador na decomposição do peróxido de hidrogênio para remediação de ácido ferúlico (constituente polifenólico de resíduo de óleo de oliva) em água.

5.4.2. Remediação de solos contaminados por lavagem com biosurfactante

Várias técnicas têm sido propostas para remediação de solos contaminados por poluentes orgânicos, muitas das quais se fundamentam em procedimentos de lavagem *in-situ* (*soil-flushing*) e *ex-situ* (*soil-washing*). De maneira geral, a água tem se mostrado ineficiente para remoção de poluentes hidrofóbicos, o que tem propiciado o estudo de novas alternativas de lavagem. Dentre os vários agentes químicos propostos para este fim, destaque pode ser dado a misturas de solventes (etanol/água e metanol/água), surfactantes e, mais recentemente, biosurfactantes (Hanna *et al.*, 2004; Shin *et al.*, 2006).

Vários trabalhos relatam o uso de surfactantes e biosurfactantes para remediação de solos contaminados (Clifford *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2008; Czaplicka *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2008). De maneira geral, o uso de biosurfactantes se apresenta mais conveniente do que o uso de outros tensoativos químicos (dodecilsulfato de sódio), em razão da sua maior biodegradabilidade e menor toxicidade (Mesquita, 2004) e da sua maior tolerância a variações de pH e temperatura (Asçi *et al.*, 2008).

Nesta etapa do trabalho foi avaliada a eficiência de um biosurfactante produzido a partir de culturas de *Pseudomonas aeruginosa*, em relação à remediação de solos contaminados por gasolina, utilizando-se processos de lavagem.

5.4.2.1. Processos de *soil-flushing*

Após contaminação (ver item 4.4), o solo foi lavado com água (controle) e com solução aquosa de biosurfactante. As frações líquidas percoladas foram coletadas e analisadas por cromatografia a gás, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 46. Embora as diferenças observadas entre os tratamentos com água e solução de biosurfactante sejam bastante próximas ao desvio característico de cada ensaio, é possível

observar uma tendência geral que sugere uma maior eficiência de remoção do sistema de lavagem com água. Trata-se de um resultado admissível, principalmente levando-se em consideração a elevada solubilidade relativa das espécies em estudo. Hidrocarbonetos aromáticos (BTX) apresentam maior mobilidade em água do que hidrocarbonetos alifáticos com o mesmo número de átomos de carbono, em razão da sua solubilidade ser maior em cerca de cinco ordens de magnitude (Watts *et al.*, 2000).

Em linhas gerais, a interpretação destes resultados se apresenta bastante complexa, principalmente em função do pouco conhecimento sobre os aspectos químicos envolvidos no processo de extração fundamentado no uso de surfactantes (Urum *et al.*, 2005). Considerando-se que a remoção dos hidrocarbonetos é significativamente influenciada pela sua difusão através da matriz sólida (Lee *et al.*, 2004), o efeito da natureza físico-química da matriz de solo é bastante evidente. De acordo com antecedentes reportados por Conte *et al.* (2005), a remoção de hidrocarbonetos pode ser largamente influenciada pela textura do solo, sendo que, em geral, a adsorção de hidrocarbonetos em partículas de menor tamanho implica em menor eficiência de remoção por lavagem, em razão da formação de macroagregados de maior estabilidade. Nestas condições, o uso de surfactantes não melhora significativamente o processo de extração, mostrando resultados comparáveis aos obtidos por lavagem com água.

Adicionalmente, o processo de extração é significativamente influenciado pela partição dos hidrocarbonetos na fase micelar (Li e Chen, 2008), característica que é uma função da natureza química do hidrocarboneto e da quantidade de surfactante utilizada. Fabri *et al.* (2008), por exemplo, reportam a baixa eficiência de remoção de hidrocarbonetos hidrofóbicos em processos de *soil-washing* envolvendo surfactantes não-iônicos, enquanto que Urum *et al.* (2006) confirmam a maior capacidade de ramnolipídios para a extração de hidrocarbonetos alifáticos. Por sua vez, Urum *et al.* (2004) demonstram a baixa eficiência de remoção proporcionada por surfactantes, quando a sua concentração supera a concentração micelar crítica.

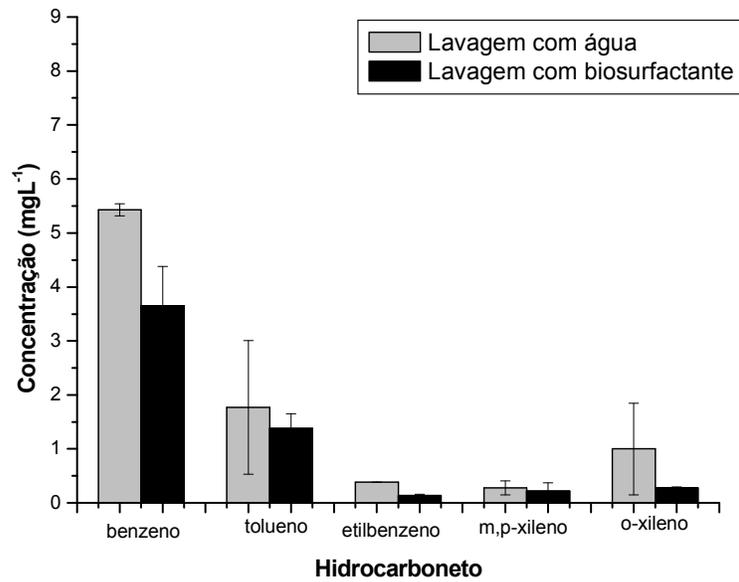


FIGURA 46. Concentração de BTEX nas frações líquidas resultantes da remediação de solos contaminados por gasolina utilizando-se sistema de *soil-flushing* (*in-situ*).

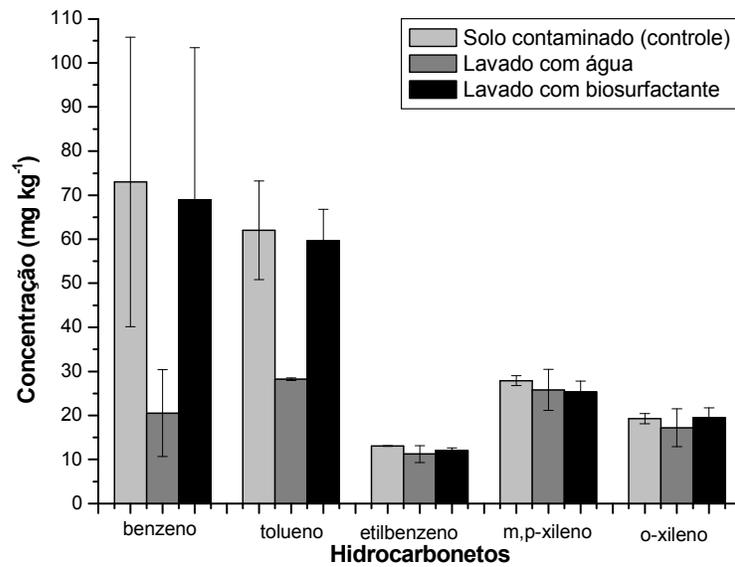


FIGURA 47. Teor de BTEX nas amostras de solo contaminado por gasolina submetidas a tratamento pelo sistema de *soil-flushing* (*in-situ*).

A concentração dos BTX remanescentes nos solos tratados (Figura 47) permite corroborar as semelhanças antes observadas, principalmente para etilbenzeno, m,p-xileno e o-xileno. A lavagem com água, entretanto, diminui mais significativamente a contaminação

por benzeno e tolueno, observação que também é coerente com os resultados anteriormente comentados.

Embora em linhas gerais o processo de extração tenha sido similar em ambos ensaios, importantes diferenças qualitativas foram observadas. No processo de lavagem com água, a fase líquida resultante se apresentou isenta de cor, enquanto que a fração extraída com biosurfactante apresentou coloração amarelada. Em primeira análise, estas observações sugerem a existência de processos diferenciados de extração, os quais foram melhor caracterizados por cromatografia gasosa.

A análise detalhada de hidrocarbonetos indicou que o biosurfactante extrai quantidades significativas da fração de hidrocarbonetos de menor massa molar (C_6 - C_8) e a de maior massa molar (C_9 - C_{12}) (Figura 48). No entanto, para a fração de maior massa molar (C_9 - C_{12}), a extração com biosurfactante se apresentou mais favorecida, permitindo a remoção de aproximadamente 50% contra 35% para a fração de menor massa molar o que caracteriza significativa extração quando comparada com a lavagem com água (Tabela 12).

Pequenas discrepâncias observadas no confronto dos resultados da fase líquida e sólida podem ser explicadas em termos de perdas por volatilização, a qual tende a ser mais significativa na ausência de surfactante (Shen *et al.*, 2007). A este respeito, é importante lembrar que a pressão de vapor, que indica a tendência à volatilização, é mais baixa na presença de um soluto não-volátil.

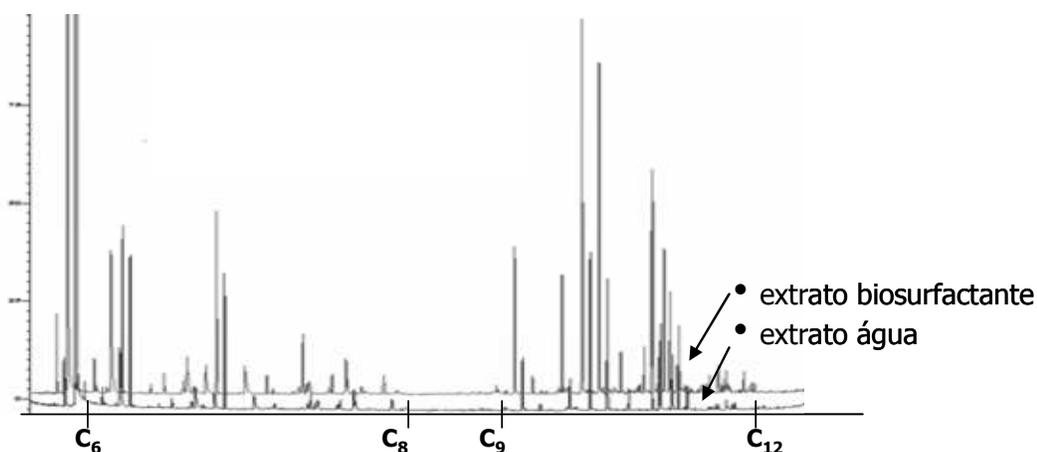


FIGURA 48. Cromatograma (CG-EM) das frações de lavagem de solos contaminados por gasolina (soil-flushing)

TABELA 12. Áreas calculadas para as frações C₆-C₈ e C₈-C₁₂

Amostra	Área integrada (C ₆ -C ₈)	Área integrada (C ₉ -C ₁₂)
Extrato biosurfactante	262.086	40.4032
Extrato água	192.394	21.3712

5.4.2.2. Processos de soil-washing

Nos estudos envolvendo o processo de lavagem *ex-situ*, a eficiência de remoção de BTEXs pela solução de biosurfactante se mostrou significativamente maior, o que permitiu a solubilização de maiores quantidade de todas as espécies em estudo (Figura 49), e, conseqüentemente, uma remediação mais efetiva do solo contaminado (Figura 50).

As diferenças observadas entre este procedimento e o seu análogo *in-situ* estão relacionadas, obviamente, ao grau de interação entre a matriz de solo e o fluido de lavagem. No tratamento em batelada, promove-se um íntimo contato entre as fases, o que favorece processos de difusão, transferência de massa e partição.

De maneira geral, estima-se que processos de *soil-washing* representam uma alternativa rápida e econômica para a remediação de solos contaminados, com baixo impacto ambiental. Esta última afirmação é especialmente válida para o uso de biosurfactantes, espécies químicas reconhecidamente compatíveis com os sistemas ecológicos envolvidos (Urum *et al.*, 2006).

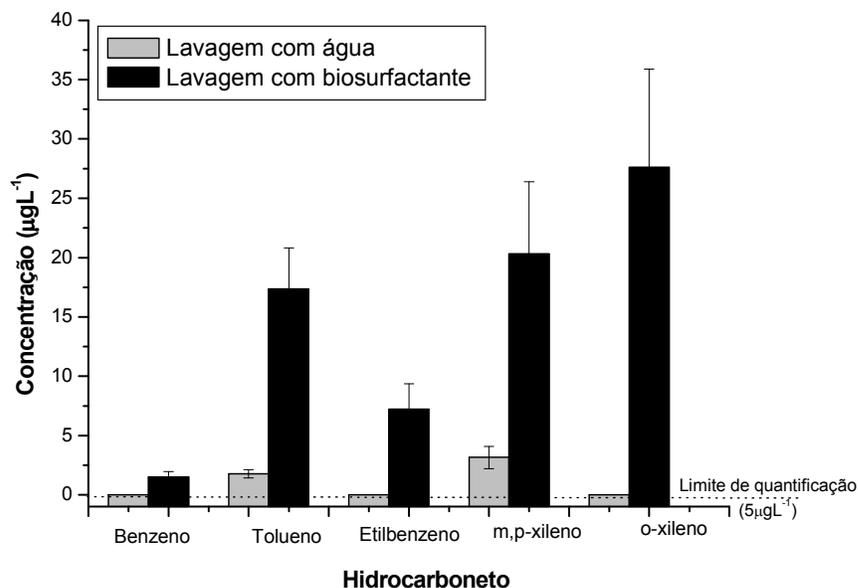


FIGURA 49. Teor de BTEXs nas frações líquidas resultantes da remediação de solos contaminados por gasolina utilizando-se sistema de soil-washing (*ex-situ*).

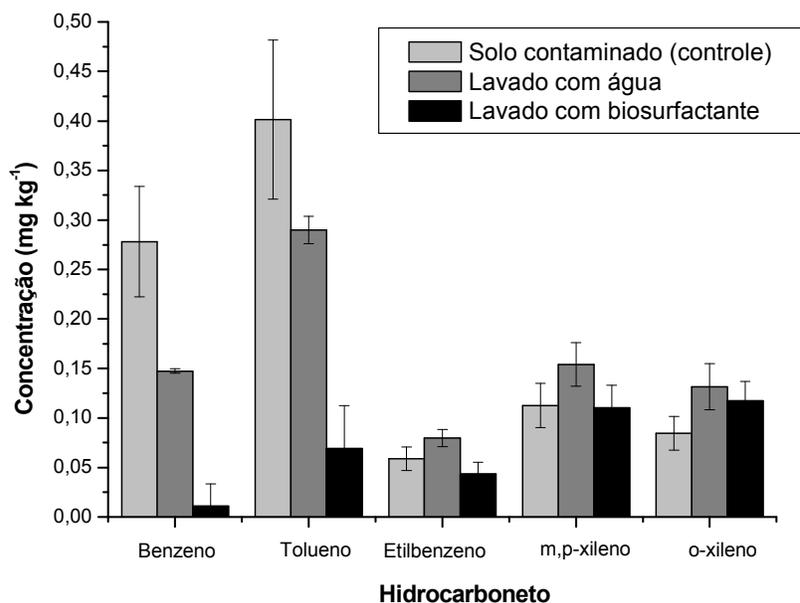


FIGURE 50. Teor de BTEXs nas amostras de solo contaminado por gasolina submetidas a tratamento pelo sistema de soil-washing (*ex situ*).

5.4.2.3. Tratamento de frações aquosas provenientes de processos de soil-washing

Nesta etapa do trabalho foi avaliada a capacidade do sistema foto-Fenton assistido por radiação UV-A, em relação ao tratamento das frações líquidas oriundas de um processo de lavagem (soil-washing com solução de biosurfactante) de amostras de solo contaminado. Desta vez, o solo tratado corresponde a uma amostra real, contaminada por gasolina durante a remoção de um tanque de estocagem de combustível.

A concentração de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) presente no solo foi determinada por cromatografia gasosa (*headspace*), obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 13. Estes resultados confirmam um elevado grau de contaminação, principalmente por benzeno e tolueno.

O processo de lavagem (*soil-washing*) foi aplicado em duplicata, mantendo-se a extração com água como experimento de controle. Avaliando-se a remoção de carga orgânica por determinações de demanda química de oxigênio (DQO) foi possível constatar uma elevada eficiência de extração do biosurfactante (Figura 51), o que permitiu remoções de DQO da ordem de 25.000 mg L⁻¹ de O₂. É importante salientar que aproximadamente 40% desta carga orgânica é devido à presença de substâncias extraídas do solo contaminado, enquanto que o restante (60%) é devido à presença do biosurfactante.

Após aplicação do processo de lavagem com biosurfactante, o solo foi analisado por cromatografia gasosa (*headspace*). Dentre os BTEX analisados foi possível detectar apenas o benzeno, em concentração média de $0,0265 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 13).

TABELA 13. Concentração de BTEXs na amostra de solo contaminado e tratado por sistema de *soil-washing* com biosurfactantes.

<i>Hidrocarboneto</i>	Concentração (mg L^{-1})	
	Solo contaminado	Solo tratado
benzeno	48	0,063
tolueno	108	nd
etilbenzeno	8	nd
m,p-xilenos	15	nd
o-xileno	10	nd

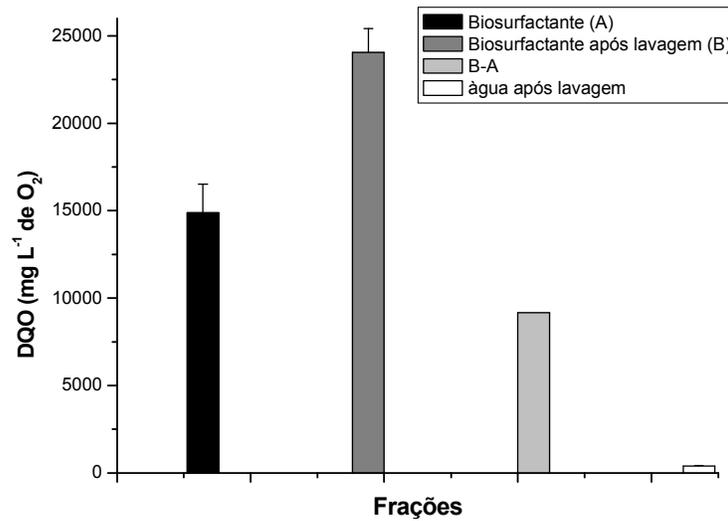


FIGURA 51. Carga Orgânica (DQO) das frações líquidas obtidas na lavagem de solo contaminado (*soil washing*) com biosurfactantes.

Em função da elevada carga orgânica da fração aquosa, os experimentos de degradação por processos foto-Fenton UV-A foram realizados em amostras diluídas (10 vezes, DQO: 2500 mg L⁻¹), utilizando-se condições experimentais similares às descritas por Bandala *et al.* (2008), isto é, 560 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 2040 mg L⁻¹ de H₂O₂.

Inicialmente, o desempenho do processo em estudo foi avaliado por espectrometria de fluorescência molecular, encontrando-se os resultados apresentados na Figura 52. A fase de lavagem apresenta um forte sinal de emissão entre 400 e 500 nm, associado à presença do biosurfactante, assim como um sinal de menor intensidade centrado em 325 nm, que pode ser associado aos hidrocarbonetos aromáticos extraídos da matriz contaminada. Ambos sinais são removidos de maneira significativa nos primeiros 30 min de tratamento, o que atesta a elevada capacidade de degradação do sistema em estudo. De maneira similar, foi observada uma grande redução no teor de demanda química de oxigênio (aproximadamente 90%) nos primeiros 30 min de tratamento (Figura 53), o que confirma a degradação concomitante do biosurfactante e dos substratos removidos na lavagem.

Tal como esperado, a mineralização se dá de forma mais gradual (Figura 52), alcançando valores da ordem de 70% em tempos de reação de 120 min.

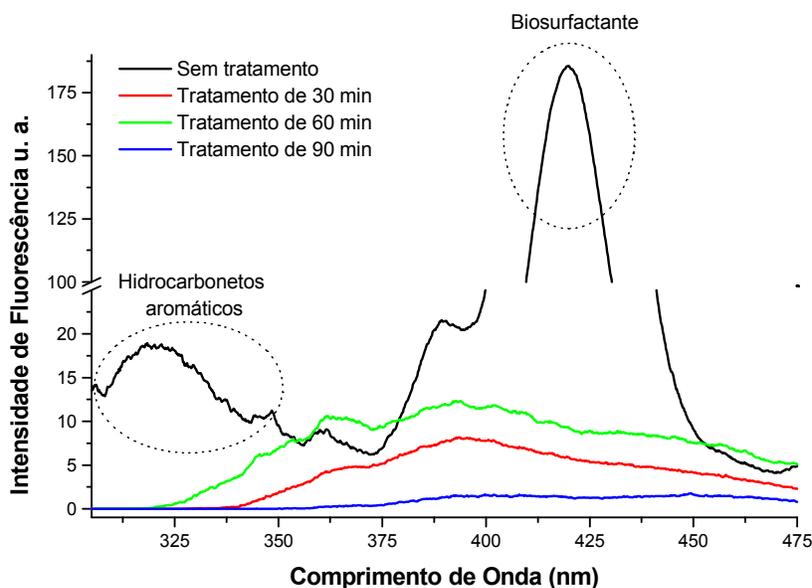


FIGURA 52. Espectros de fluorescência molecular no modo sincronizado obtidos durante a cinética de degradação do efluente utilizando o processo foto-Fenton UV-A (Volume de efluente: 250 mL, DQO: 2560mg L⁻¹ de O₂; pH: 3; Fe²⁺: 560mg L⁻¹; H₂O₂: 2040mg L⁻¹).

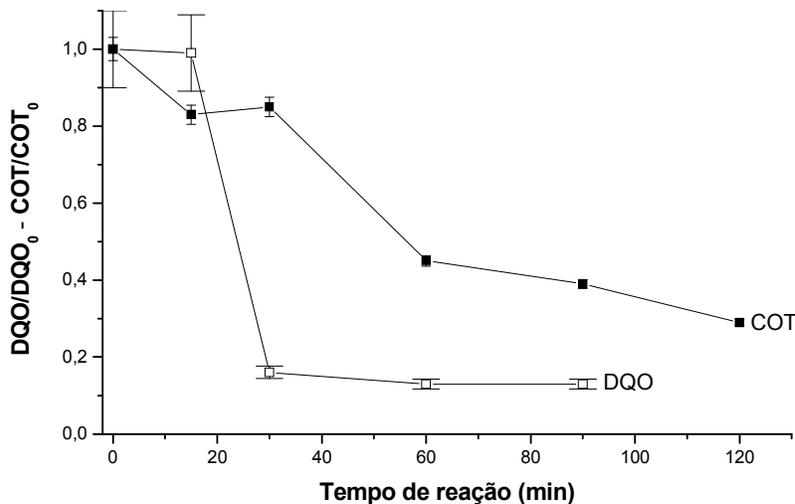


FIGURA 53. Variação da demanda Química de Oxigênio e carbono orgânico total (COT) durante o tratamento da fase de lavagem por processo foto-Fenton UV-A. (Volume de efluente: 250 mL, DQO: 2560mg L⁻¹ de O₂; pH: 3; Fe²⁺: 560mg L⁻¹; H₂O₂: 2040mg L⁻¹).

As diferenças observadas entre os perfis de remoção de DQO e COT implicam na formação de intermediários de degradação, alguns dos quais foram monitorados por meio da avaliação de fenóis totais (Figura 54). Estes resultados revelam o surgimento de transientes fenólicos que acumulam nos primeiros 20 minutos de reação, e degradam em maiores tempos de reação. A presença de espécies fenólicas confirma a atribuição feita a partir de espectroscopia de fluorescência, relacionada com a presença de compostos aromáticos.

Como é habitual nos processos Fenton irradiados, o peróxido de hidrogênio é rapidamente consumido (Figura 23), alcançando valores da ordem de 1 mg L⁻¹ no final da reação (120 min).

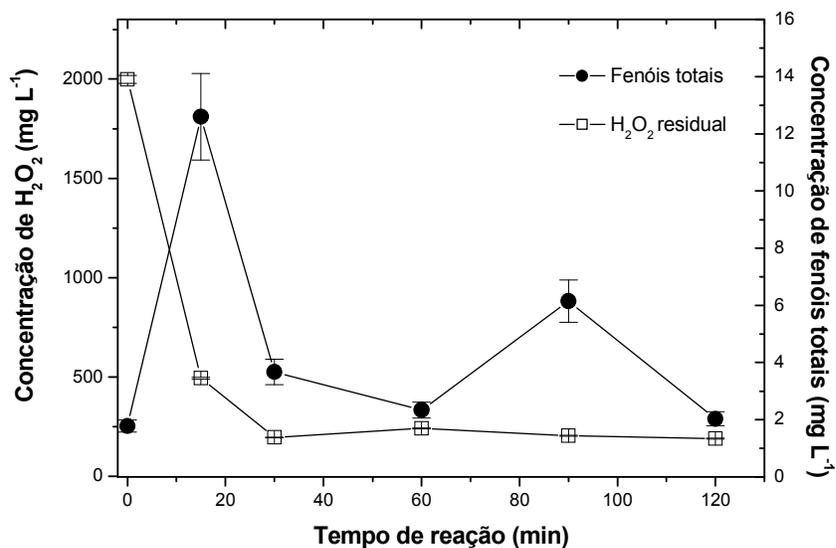


FIGURA 54. Concentração de fenóis totais e peróxido residual determinados durante o tratamento da fase de lavagem por processo foto-Fenton UV-A. (Volume de efluente: 250 mL, DQO: 2560 mg L⁻¹ de O₂; pH: 3; Fe²⁺: 560 mg L⁻¹; H₂O₂: 2040 mg L⁻¹).

Para complementar este estudo, bioensaios orientados a avaliar a toxicidade das amostras após o tratamento fotoquímico foram desenvolvidos, utilizando-se a germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa*) como parâmetro de medição. Os resultados (Figura 55) sugerem toxicidade da fração aquosa resultante da lavagem do solo (tempo zero), toxicidade que é aumentada nos primeiros 15 min de tratamento. Este comportamento pode ser uma função da presença de peróxido de hidrogênio residual ou das formas fenólicas formadas nos primeiros minutos de reação. A partir de 30 min de reação a toxicidade é sistematicamente removida, o que coincide com a remoção de formas fenólicas e peróxido de hidrogênio.

De acordo com Plaza *et al.* (2005), a *Lactuca sativa* é mais sensível em bioensaios que outras plantas. Além disso, o autor sugere que o crescimento da raiz aparece como melhor indicador da toxicidade que a germinação da semente, contrariando assim a sugestão de Saterbak *et al.* (1999) que usou a germinação em testes de fitotoxicidade. Este autor descreve que o teste de germinação tem similar sensibilidade ao teste de crescimento da raiz e também que para muitas sementes e solos apresenta menor variação.

Embora o conceito de toxicidade seja complexo, podendo se manifestar de maneira diferenciada para diferentes organismos teste, os resultados sugerem uma boa capacidade

do processo para remoção de substâncias que conferem toxicidade as amostras avaliadas neste trabalho.

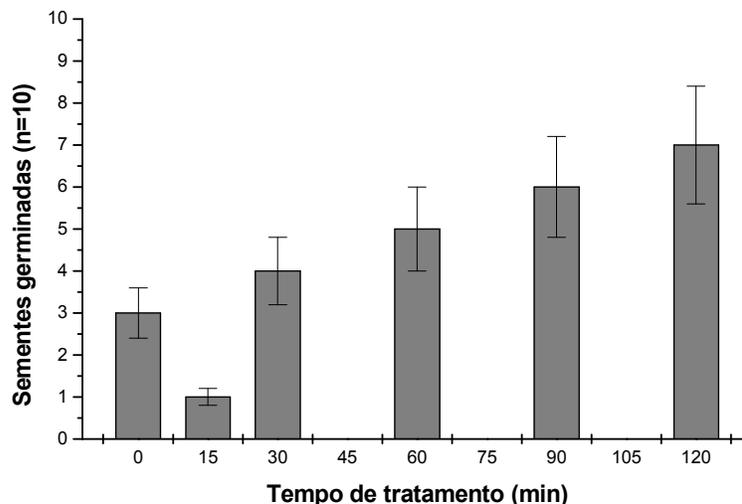


FIGURA 55. Resultados da avaliação de toxicidade aguda dos resíduos utilizando-se sementes de *Lactuca sativa*. (Volume de efluente: 250 mL, DQO: 2560mg L⁻¹ de O₂; pH: 3; Fe²⁺: 560 mg L⁻¹; H₂O₂: 2040 mg L⁻¹).

5.4.3. Remediação de solos contaminados por processos *like*-Fenton

5.4.3.1. Estudos preliminares (degradação de benzeno)

Os processos Fenton são normalmente usados para oxidar contaminantes no solo, lodos e efluentes, valendo-se da geração de radicais hidroxila a partir de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso. Em sistemas naturais (solos), ferro faz parte de importantes fases mineralógicas (ex. goethita e hematita), as quais podem catalisar a decomposição de peróxido por meio de reações conhecidas genericamente como *like*-Fenton (Ahad e Slater, 2008).

Neste estudo preliminar, a capacidade dos sistemas *like*-Fenton foi avaliada em relação à degradação de benzeno em amostras de solos artificialmente contaminadas, utilizando-se suspensões de solo em água. Uma vez que reações Fenton podem ocorrer sem a adição de sais de ferro (Jonsson *et al.*, 2007), o efeito da adição deste insumo foi avaliado por meio de um planejamento fatorial de experimentos. Neste estudo, o efeito da concentração de peróxido e da relação (m/v, solo/água) foi também estudado, o que configura o planejamento 2³ apresentado na Tabela 14.

TABELA 14. Planejamento fatorial 2^3 (com ponto central), para otimização do sistema Fenton aplicado ao tratamento de solos contaminados (benzeno 15 mmol L^{-1} ; massa de solo: 25 g; tempo de reação 60 minutos, pH:3)

VARIÁVEIS/NÍVEIS	-	0	+
Relação solo/água (m/v)	1:3	1:4	1:5
Conc. Fe^{2+} (mg L^{-1})	0	200	400
Conc. H_2O_2 (% v/v)	0,1	0,5	1
EXPERIMENTO	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{Fe}^{2+}]$	m/v
1	-	-	-
2	-	-	+
3	-	+	-
4	-	+	+
5	+	-	-
6	+	-	+
7	+	+	-
8	+	+	+
9	0	0	0

A representação geométrica dos resultados é apresentada na Figura 56, na qual se apresentam os resultados obtidos na degradação de benzeno (composto modelo). A análise dos resultados indica que a degradação do benzeno ocorre mesmo sem adição de ferro (II), o que é coerente com as observações de Watts *et al.* (2000). Tudo indica que a elevada concentração das formas minerais de ferro (da ordem de 7420 mg kg^{-1}) é suficiente como para promover a decomposição do peróxido de hidrogênio, viabilizando a geração de radical hidroxila e a conseqüente degradação dos substratos poluentes.

Com respeito à concentração de peróxido de hidrogênio, os resultados demonstram que não existe diferença significativa nas taxas de degradação de benzeno quando elevadas concentrações de H_2O_2 são utilizadas, sendo que, em geral (exceção feita ao ensaio 8), as diferenças registradas são inferiores ao desvio médio observado nas medidas de degradação de benzeno (aproximadamente 20%).

Da mesma forma, podemos verificar uma favorável degradação de benzeno, independentemente da relação m/v utilizada. Trata-se de uma observação importante, uma

vez que implica na possibilidade de se ajustar este parâmetro às necessidades impostas pela situação de tratamento. Isto é, pequenas massas de solo poderão ser tratadas em um meio mais fluido (relação m/v da ordem de 1/5), enquanto que maiores demandas poderão ser atendidas com relações 1/4 ou 1/3.

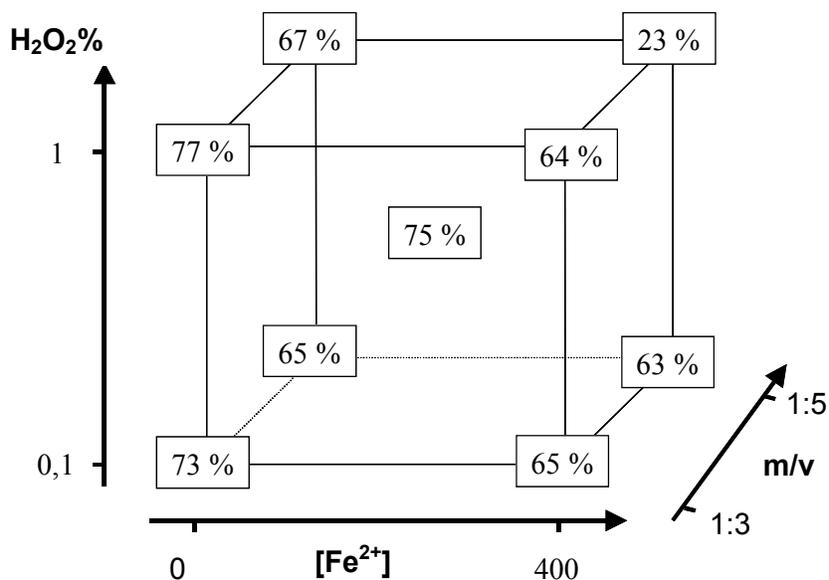


FIGURA 56. Interpretação geométrica do planejamento fatorial 2³ utilizado para estudo preliminar da degradação de benzeno em amostras de solos contaminado com benzeno.

Em função de antecedentes da literatura, envolvendo a remediação de solos contaminados por 2-clorofenol (Lu *et al.*, 2002), estima-se que a degradação observada neste tipo de sistemas envolva uma etapa preliminar em que íons férricos são solubilizados da fase mineral e posteriormente reduzidos na presença de peróxido de hidrogênio (Matta *et al.*, 2007). A formação de formas ferrosas e a presença de peróxido viabilizam reações Fenton, que levam à formação de radicais orgânicos (Figura 57).

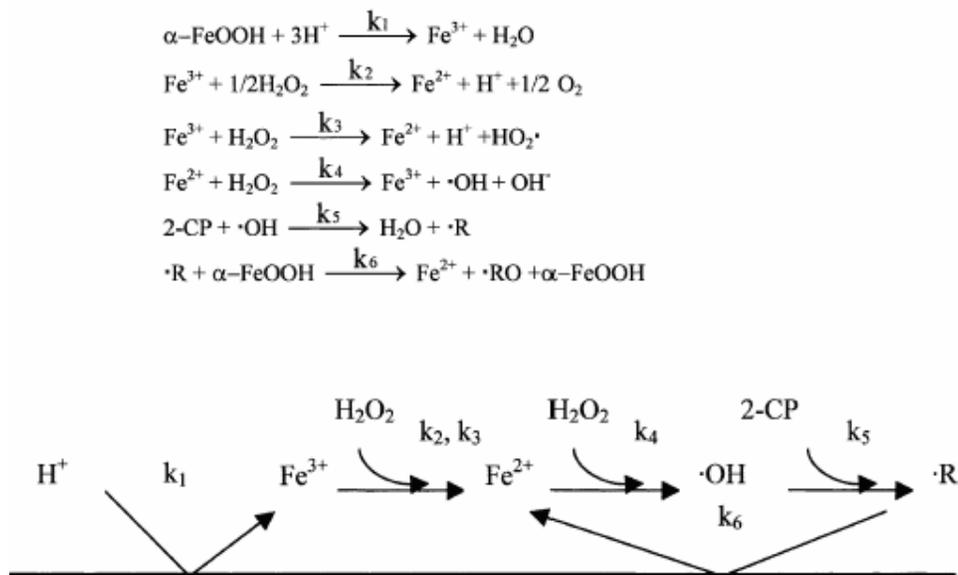


FIGURA 57. Esquema representativo do mecanismo proposto para a degradação de 2-clorofenol, utilizando-se processos Fenton e goetita como fonte de ferro (Lu *et al.*, 2002).

É importante ressaltar que nas condições experimentais utilizadas no estudo (sistema aberto), perdas por volatilização podem se tornar importantes, contribuindo com a remoção dos poluentes. Para avaliar esta possibilidade, colunas contendo carvão ativado foram colocadas na abertura dos frascos de reação, de maneira a permitir a adsorção do benzeno perdido por volatilização. Posteriormente, benzeno foi extraído com dissulfeto de carbono (fator de recuperação de 86% e desvio médio de 17,7%) e quantificado por cromatografia gasosa. Os resultados indicam perdas de benzeno não superiores a 6%, em tratamentos de 1h.

Uma vez que o controle do processo de degradação se deu, apenas, pela determinação de benzeno remanescente na fase sólida (solo), é importante considerar que uma importante parcela deste substrato pode migrar para a fase aquosa (Watts *et al.*, 2000), ocasionando resultados falso-negativos. Em geral, se estima que o equilíbrio de sorção-dessorção de hidrocarbonetos no solo pode ser significativamente influenciado pelas condições de tratamento (Quan *et al.*, 2003; Smith *et al.*, 2006), o que implica na necessidade de controles mais rigorosos.

5.4.3.2. Degradação de BTXs

Em função dos resultados anteriores, as condições selecionadas para os estudos de degradação envolvendo BTXs correspondem a uma relação solo/água (m/v) de 1:5, concentração de H_2O_2 de 1%, sem a adição de formas ferrosas. Os estudos foram realizados no modo batelada, utilizando-se amostras de solo artificialmente contaminadas com concentrações da ordem de 15 mmol L^{-1} de cada hidrocarboneto aromático.

O monitoramento cromatográfico (sistema *headspace*) aplicado nas amostras de solo (Figura 58) indica uma importante redução da concentração de todas as espécies em estudo, em tempos de reação de 180 min. Especialmente significativa se apresenta a remoção de benzeno, com taxas de remoção da ordem de 99%. Trata-se de um resultado similar ao reportado por Watts *et al.* (2000), em estudos de remediação de solos contaminados por gasolina utilizando reagentes de Fenton modificado.

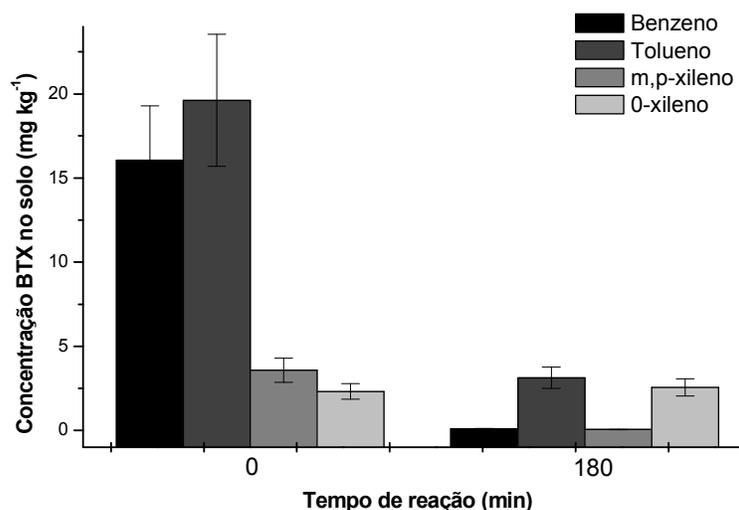


FIGURA 58. Teor de BTX nas amostras de solo contaminado (com concentrações da ordem de 15 mmol L^{-1} de cada hidrocarboneto aromático) submetidas a processo *like*-Fenton. (relação solo/água: 1:5; pH:3; H_2O_2 : 1%).

Após tratamento, a toxicidade do solo foi avaliada utilizando-se bioensaio com sementes de alface. Os resultados da germinação e crescimento da raiz são apresentados na Figura 59, indicando respostas similares em solos tratados ou não. Em princípio, este resultado poderia implicar toxicidade do solo, a qual não é eficientemente removida pelo

processo em estudo. Entretanto, ensaios de controle, envolvendo solos não contaminados, apresentam índices de germinação similares, fato que demanda estudos mais aprofundados uma vez que fatores adversos tais como pH (meio ácido) ou as condições experimentais poderiam estar contribuindo para tais resultados.

Procurando investigar a transferência dos aromáticos para a fase aquosa, a concentração de BTXs foi avaliada por cromatografia a gás, encontrando-se os resultados apresentados na Figura 60. Estes resultados evidenciam a transferência preliminar dos compostos aromáticos para a fase aquosa e a sua posterior degradação no meio aquoso. A menor velocidade de degradação observada nestas condições, em relação à observada em processos Fenton em solução, pode ser explicada pelas características próprias deste sistema heterogêneo, o qual envolve etapas preliminares de solubilização de ferro (III), seguida de redução a ferro (II) (Matta *et al.*, 2007). O monitoramento de formas ferrosas solúveis indicou concentrações médias da ordem de 2 mg L^{-1} , o que corresponde a valores relativamente baixos, em relação a processos convencionais em meio homogêneo.

Um comportamento similar foi observado no monitoramento das fases aquosas por espectrometria de fluorescência molecular (Figura 61). No início (tempo zero), nenhuma espécie fluorescente foi observada em fase aquosa. Com o passar do tempo, espécies fluorescentes são transferidas para a fase aquosa, provocando sinais entre 300 e 400 nm (provavelmente os aromáticos em estudo) e entre 400 e 550 nm (provavelmente substâncias húmicas do solo). Nos maiores tempos de reação, a intensidade de fluorescência decresce aproximadamente 50%, o que sugere degradação dos substratos transferidos.

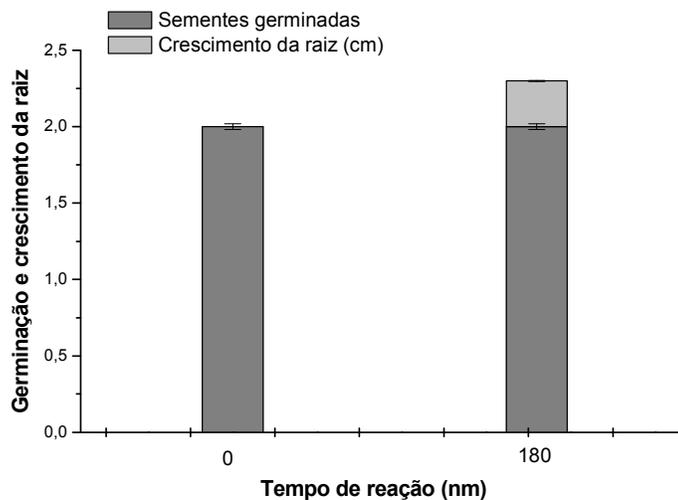


FIGURA 59. Resultados da germinação e crescimento das raízes de semente de alface em amostras de solo contaminado (com concentrações da ordem de 15 mmol L^{-1} de cada hidrocarboneto aromático) e tratado por processo *like*-Fenton (relação solo/água: 1:5; pH:3; H_2O_2 : 1%).

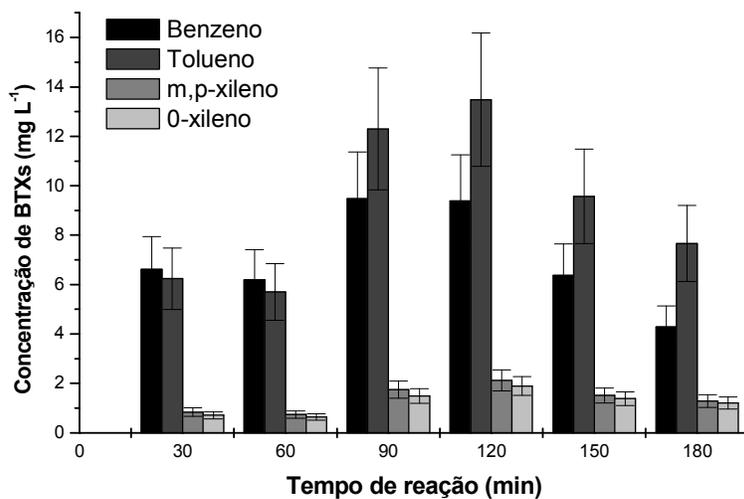


FIGURA 60. Teor de BTX nas frações aquosas de solo contaminado (com concentrações da ordem de 15 mmol L^{-1} de cada hidrocarboneto aromático) submetido a processo *like*-Fenton (relação solo/água: 1:5; pH:3; H_2O_2 : 1%).

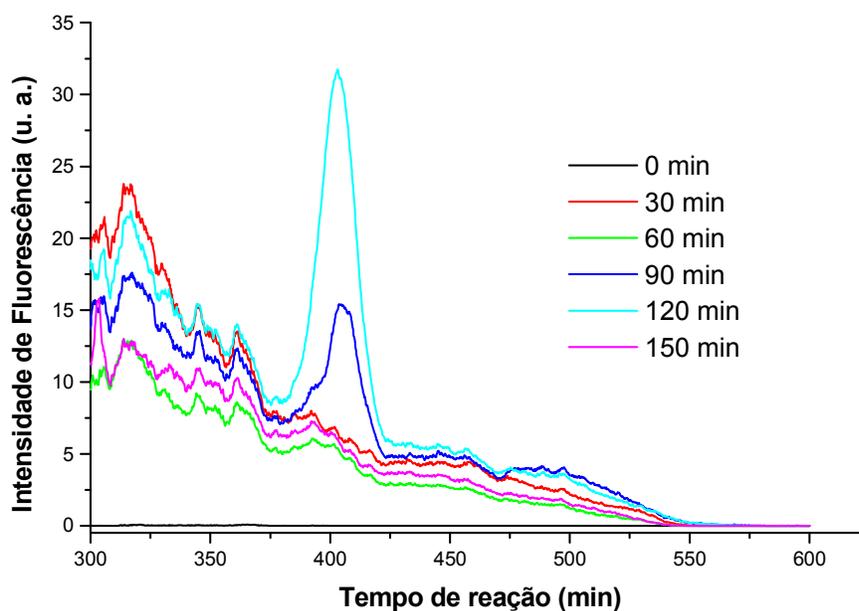


FIGURA 61. Espectros de fluorescência molecular das frações aquosas do solo contaminado (com concentrações da ordem de 15 mmol L^{-1} de cada hidrocarboneto aromático) submetido ao processo like-Fenton (relação solo/água: 1:5; pH:3; H_2O_2 : 1%).

A variação da concentração de fenóis totais e a demanda química de oxigênio foram também monitoradas durante o tratamento proposto. Durante o processo de degradação não foi possível quantificar concentrações mensuráveis de fenóis totais, o que sugere que espécies fenólicas não foram formadas durante o processo de degradação. Por outro lado, os valores da DQO estavam abaixo do limite confiável para esta técnica e, portanto, as concentrações medidas estavam abaixo do limite de quantificação.

A avaliação do teor de carbono orgânico total dissolvido (Figura 62) indica a solubilização preliminar de formas orgânicas, alcançando-se concentrações da ordem de 80 mg L^{-1} em tempos de reação de 60 min. Posteriormente, o teor de COT diminuiu cerca de 10%, provavelmente por conta de processos de sorção. Apesar de alguns trabalhos demonstrarem a capacidade da goetita e da magnetita para degradação de diesel e gasolina (Watts *et al.*, 1999; Watts *et al.*, 2000), os resultados deste trabalho evidenciam a ocorrência de processos de degradação que não promovem efetiva mineralização dos substratos monitorados.

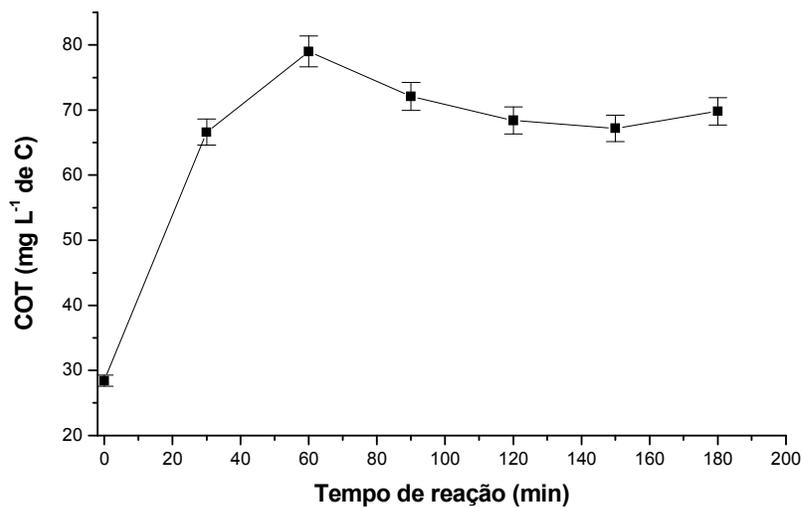


FIGURA 62. Evolução do teor de carbono orgânico total nas frações aquosas obtidas no tratamento de solo contaminado (com concentrações da ordem de 15 mmol L⁻¹ de cada hidrocarboneto aromático) por processo *like*-fenton (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%).

Finalmente, os resultados do monitoramento do peróxido de hidrogênio residual demonstram um baixo consumo, o que implica um teor residual de cerca de 95% após 3 h de tratamento. De acordo com Dalla Villa *et al.* (2006), a baixa eficiência de decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de óxido de ferro pode ser atribuída à presença majoritária de Fe (III), espécies estas que apresentam baixa atividade catalítica na decomposição do peróxido. Contrariamente, Watts *et al.* (2000) observaram o consumo total do peróxido de hidrogênio em aproximadamente 2 h de reação na presença de misturas de goethita e hematita, o que demonstra a dependência da forma cristalina do óxido mineral.

Em função da baixa eficiência de degradação apresentada pelo sistema aplicado na ausência de íons ferrosos, novos estudos foram realizados, desta vez adicionando-se Fe²⁺ em concentração de 6,5 mmol L⁻¹, concentração esta definida em função de resultados reportados por Watts *et al.* (2000).

O monitoramento cromatográfico do solo (Figura 63) evidenciou maior eficiência de degradação propiciada pela presença de formas solúveis de ferro (II), o que permite a

remoção praticamente completa de benzeno e tolueno em tratamentos de 180 min. A avaliação de toxicidade (resultados não apresentados) levou a resultados similares aos observados na ausência de ferro solúvel.

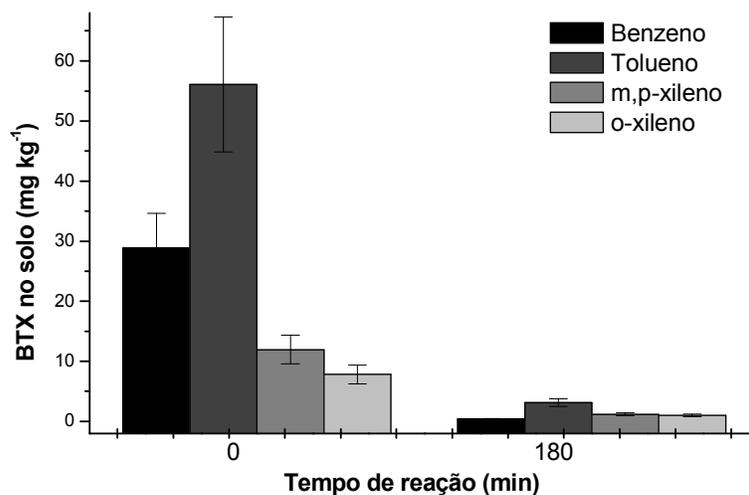


FIGURA 63. Teor de BTX nas amostras de solo contaminado (com concentrações da ordem de 15 mmol L^{-1} de cada hidrocarboneto aromático) submetidas a processo *like*-Fenton, na presença de ferro (ii) solúvel (relação solo/água: 1:5; pH:3; H_2O_2 : 1%; Fe^{2+} : $6,5 \text{ mmol L}^{-1}$).

A caracterização das fases aquosas permitiu a observação de resultados diferenciados, em relação aos resultados observados na ausência de ferro (II) (Figura 60), destacando a eficiente degradação dos hidrocarbonetos inicialmente solubilizados (Figura 64). Em função destes resultados, é possível admitir que o estado de oxidação das espécies de ferro em solução representa um fator limitante, do qual depende a capacidade de degradação do sistema.

Os espectros de fluorescência da fração aquosa são apresentados na Figura 65, indicando a solubilização preliminar de espécies aromáticas (300-325 nm), assim com a sua degradação em maiores tempos de reação. Diferentemente, o intenso sinal de emissão registrado entre 350 e 500 nm aumenta com o tempo de tratamento, o que sugere a solubilização sistemática de outras formas fluorescentes (materiais húmicos).

Adicionalmente, um significativo aumento na concentração de formas fenólicas foi constatado neste estudo (Figura 66), o que, mais uma vez, demonstra o efeito favorável da presença de ferro (II) solúvel, na ocorrência de reações Fenton.

A comentada maior eficiência de degradação, entretanto, não se manifesta como maiores graus de mineralização. Assim, a evolução do teor de carbono orgânico total se apresenta mais dependente da solubilização de matéria orgânica, do que da efetiva mineralização dos substratos (Figura 67).

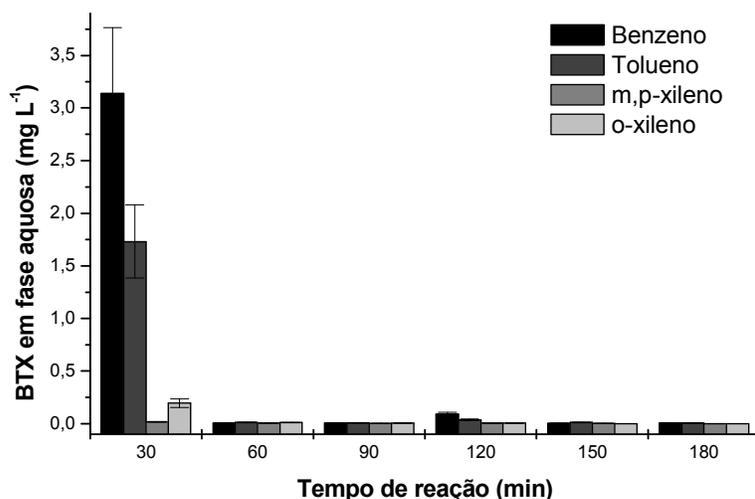


FIGURA 64. Teor de BTX nas frações aquosas de solo contaminado (com concentrações da ordem de 15 mmol L⁻¹ de cada hidrocarboneto aromático) submetido a processo *like-Fenton* (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹).

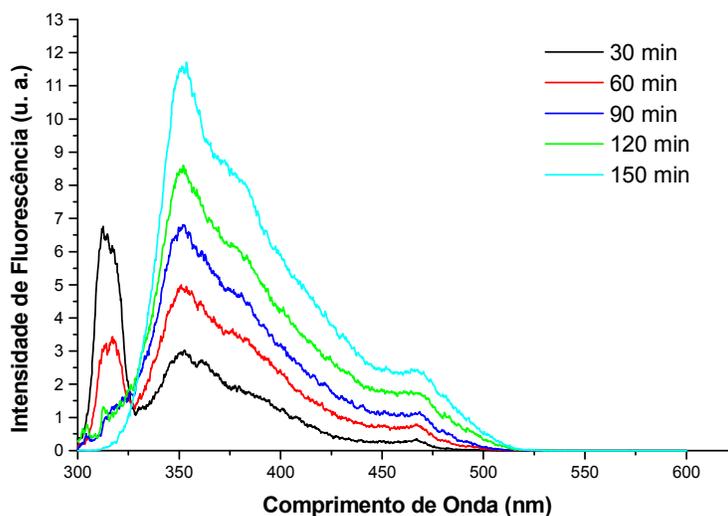


FIGURA 65. Espectros de fluorescência molecular das frações aquosas do solo contaminado submetido ao processo *like-Fenton* (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹).

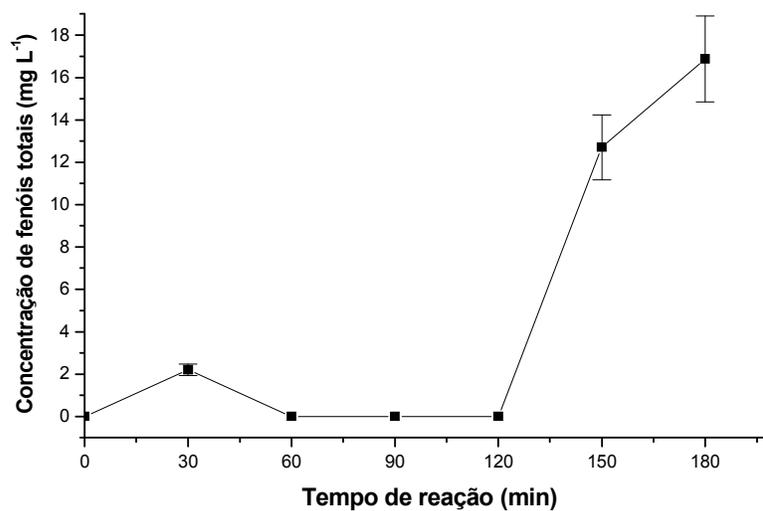


FIGURA 66. Concentração de fenóis totais nas frações aquosas do solo contaminado (com concentrações da ordem de 15 mmol L⁻¹ de cada hidrocarboneto aromático) submetido ao processo *like*-Fenton (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹).

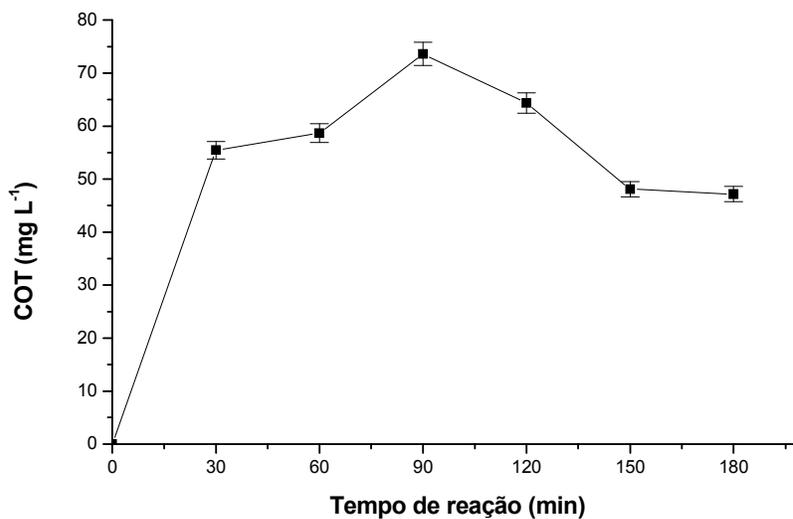


FIGURA 67. Concentração de carbono orgânico total nas frações aquosas do solo contaminado (com concentrações da ordem de 15 mmol L⁻¹ de cada hidrocarboneto aromático) submetido ao processo *like*-Fenton (relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹).

De maneira geral, os resultados confirmam o positivo efeito da adição de formas solúveis de ferro (II), na degradação dos substratos poluentes. Em função desta observação, parece claro que as reações Fenton catalisadas por óxidos minerais se processam em solução, sendo altamente influenciadas pela solubilização preliminar de formas férricas e pela redução a formas ferrosas, o que, por sua vez, é marcadamente influenciado pela natureza do óxido utilizado.

Em trabalhos recentemente publicados, é possível observar elevadas taxas de mineralização (70%) no tratamento de solos contaminados com petróleo, utilizando-se elevadas concentrações (20%) de peróxido de hidrogênio (Mater *et al.*, 2007). Entretanto, elevadas concentrações de H₂O₂ resultam em reações fortemente exotérmicas, acompanhadas de violenta liberação de gás.

Deste ponto de vista, a utilização de menores concentrações de reagente (1 % de H₂O₂ e 1 mM de Fe²⁺) parece mais conveniente, uma vez que, mesmo não induzindo importantes graus de mineralização, permite dar início a um processo de degradação que pode ser completado por microrganismos do solo. Assim, o processo Fenton se apresenta como uma interessante alternativa de pré-tratamento, podendo ser associado a técnicas de bioremediação subsequente (Flotron *et al.*, 2005).

5.4.3.3. Tratamento de solos contaminados

A eficiência do processo *like*-Fenton foi também avaliada em relação à remediação de uma amostra de solo, contaminada durante operações de retirada de um tanque de armazenamento de gasolina. Embora a caracterização do solo não tenha sido feita, o tratamento foi aplicado na ausência de formas solúveis de ferro (II), de maneira a se aproveitar o ferro mineral (hematita, goetita e maghemita) comumente presente em solos da região (Costa *et al.*, 2002).

Utilizando-se cromatografia gasosa para avaliar a concentração de BTEXs nas amostras de solo contaminado, foi possível verificar elevadas concentrações de xileno e concentrações relativamente baixas de benzeno e tolueno (Figura 68). Após tratamento de 180 min, a concentração de hidrocarbonetos aromáticos diminuiu até valores próximos do limite da quantificação (5µg kg⁻¹), o que atesta uma elevada eficiência de degradação.

Como nos casos anteriores, o bioensaio fundamentado no uso de sementes de alface levou a resultados pouco diferenciados entre solos contaminados e tratados pelo processo em estudo.

Avaliando-se o teor de BTEXs em fase aquosa, observaram-se os resultados apresentados na Figura 69. Os resultados mostram, novamente, que os hidrocarbonetos aromáticos solubilizam na fase aquosa, alcançando um pico de concentração entre 90 e 120 min de tratamento. Posteriormente a degradação se faz evidente, diminuindo significativamente a concentração de BTEXs solúvel.

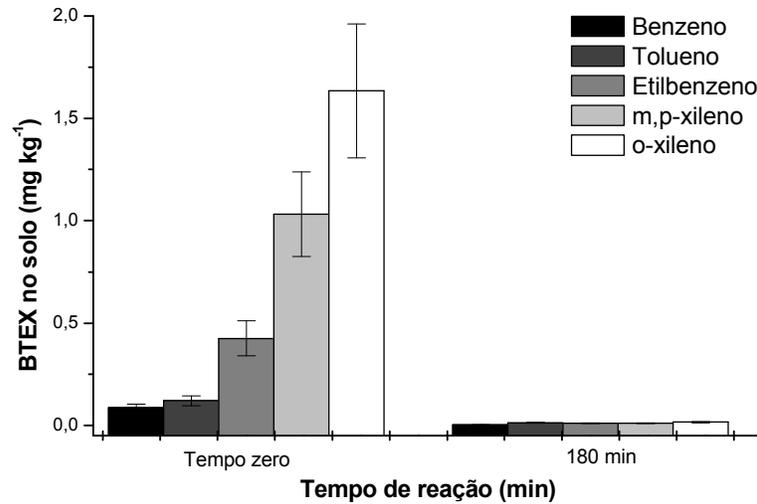


FIGURA 68. Teor de BTX nas amostras de solo contaminado submetidas a processo *like-Fenton* (Amostra de solo: contaminado por gasolina durante operações de retirada de um tanque de armazenamento de gasolina; relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%).

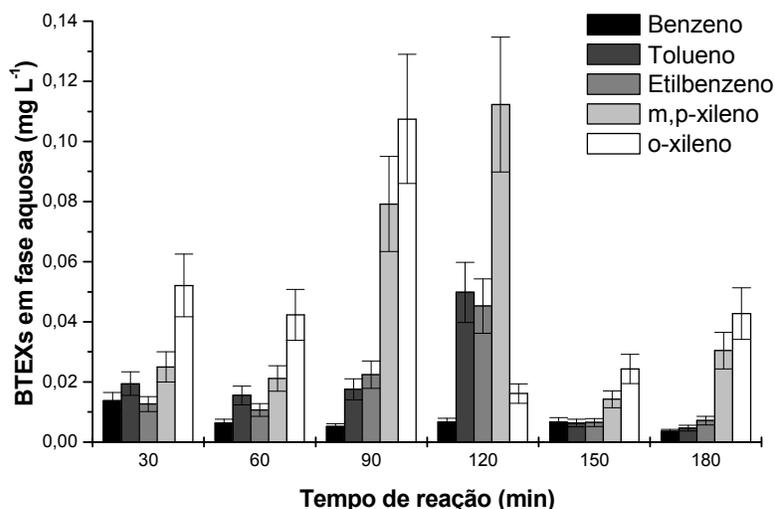


FIGURA 69. Teor de BTX nas frações aquosas de solo contaminado submetido a processo *like*-Fenton (Amostra de solo: contaminado por gasolina durante operações de retirada de um tanque de armazenamento de gasolina; relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%).

O monitoramento por espectrometria de fluorescência (Figura 70) demonstra uma sistemática remoção de formas fluorescentes (aproximadamente 45% do sinal inicial), o que sugere degradação de compostos aromáticos, mesmo na presença de outros hidrocarbonetos constituintes da gasolina.

A variação da concentração de fenóis totais foi monitorada durante o processo, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 71. Observa-se que, em 90 min de tratamento, surge um pico de espécies fenólicas, o que atesta a degradação de compostos aromáticos mediada por radical hidroxila. Posteriormente, os compostos fenólicos foram degradados ou adsorvidos na matriz de solo.

Diferentemente do observado nos estudos envolvendo solos artificialmente contaminados, uma elevada carga orgânica solúvel foi observada neste estudo. Valores de DQO da ordem de 4000 mg L⁻¹ de O₂ foram verificados a partir de 30 min de tratamento, valor que permaneceu constante até o final do processo. A evolução do teor de carbono orgânico total apresenta comportamento similar (Figura 72), representado pela solubilização de carga orgânica nos primeiros 30 min de tratamento, seguida de estabilização até maiores tempos praticados.

A este respeito, é importante ressaltar que, em função de se tratar de uma situação real de derramamento, inúmeros constituintes podem ser transferidos para a fase aquosa, com destaque para etanol e outros hidrocarbonetos alifáticos.

Finalmente, o teor de peróxido de hidrogênio residual indica um baixo consumo (inferior a 10%), o que demonstra a baixa capacidade das fases minerais existentes para a degradação deste insumo. Dentro deste contexto, é importante salientar que grande parte dos solos utilizados neste estudo apresenta hematita como fase mineral preponderante, óxido que apresenta baixa atividade catalítica frente a outros óxidos de ferro (Matta *et al.*, 2007). Dalla Villa e Nogueira (2006), por exemplo, estudando a degradação de um metabólito do DDT em solos, observaram uma capacidade insignificante da hematita para fundamentar reações Fenton, o que leva a uma baixa capacidade de degradação. Em função deste fato, a adição de ferro solúvel se torna praticamente obrigatória.

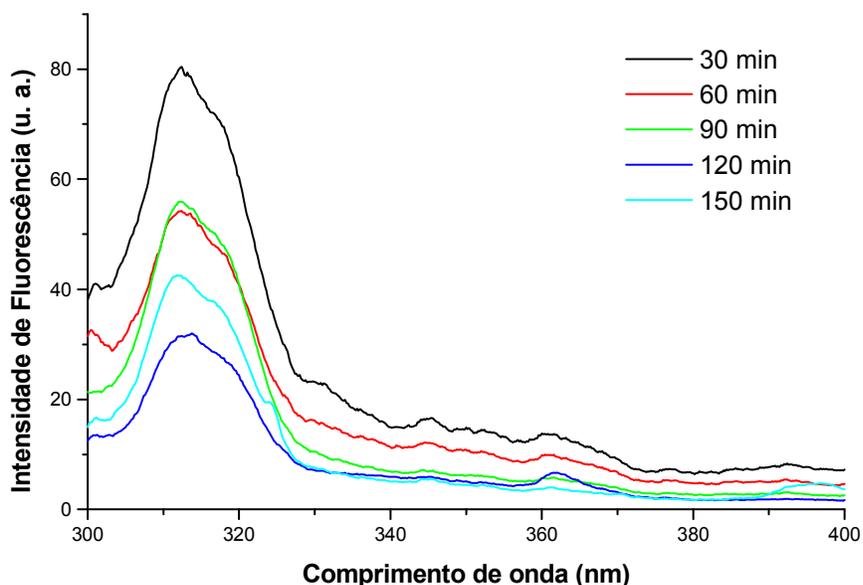


FIGURA 70. Espectros de fluorescência molecular das frações aquosas do solo contaminado submetido ao processo like-Fenton (Amostra de solo: contaminado por gasolina durante operações de retirada de um tanque de armazenamento de gasolina; relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%).

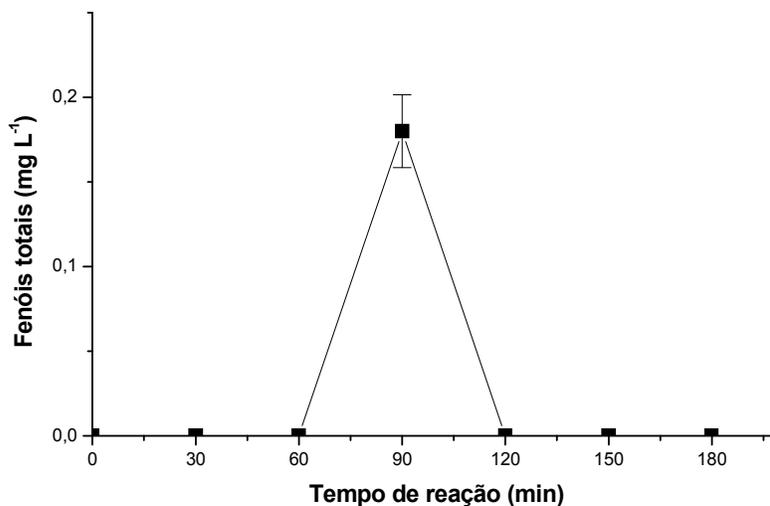


FIGURA 71. Concentração de fenóis totais nas frações aquosas do solo contaminado submetido ao processo *like*-Fenton (Amostra de solo: contaminado por gasolina durante operações de retirada de um tanque de armazenamento de gasolina; relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%).

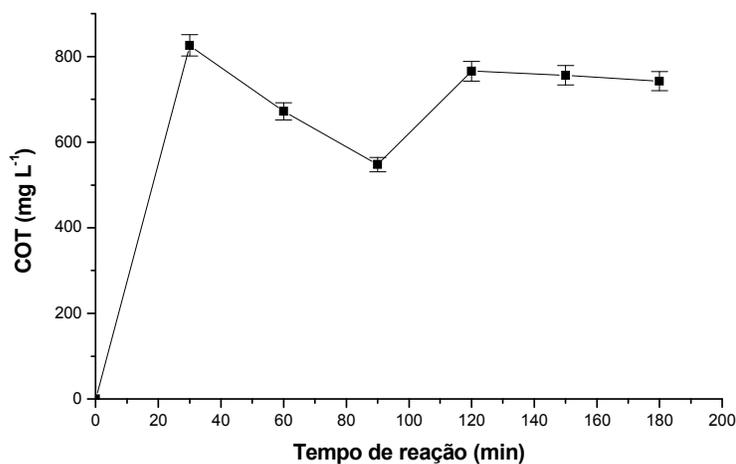


FIGURA 72. Concentração de carbono orgânico total nas frações aquosas do solo contaminado submetido ao processo *like*-Fenton (Amostra de solo: contaminado por gasolina durante operações de retirada de um tanque de armazenamento de gasolina; relação solo/água: 1:5; pH:3; H₂O₂: 1%).

Em função da baixa eficiência de degradação apresentada pelo sistema fundamentado no uso de formas minerais de ferro, novos estudos foram realizados

adicionando-se íons ferrosos. Nestes estudos foi constatada uma remoção eficiente de BTEXs das amostras de solo contaminado (Figura 73). Inicialmente, os hidrocarbonetos são transferidos para a fase aquosa (Figura 74), sendo posteriormente degradados em uma grande extensão (por exemplo, redução de $\cong 80\%$ na concentração do benzeno). Resultados similares foram relatados por Kang e Hua (2005), que constataram remoção de aproximadamente 95% do teor de BTEX em tratamentos de 3 h.

O monitoramento das fases aquosas por espectrometria de fluorescência (Figura 75) indica uma sistemática degradação das espécies que emitem na região espectral compreendida entre 300 e 350 nm (aromáticos), o que permite uma redução da área espectral integrada da ordem de 70%, em tempos de reação de 150 min. A redução do sinal espectral é 20% maior que a observada em sistemas isentos de ferro solúvel, o que atesta a conveniência desta complementação.

A evolução de formas fenólicas (Figura 76) durante o processo de degradação demonstra a ocorrência de reações Fenton características, mediadas pela ação de radical hidroxila. Em geral, intermediários fenólicos mono e dissubstituídos são formados em seqüência, sendo posteriormente degradados, usualmente com abertura do anel aromático. De acordo com Ahad e Slater (2008) o mecanismo de degradação de aromáticos envolve adição eletrofílica no anel aromático, de maneira similar à degradação bacteriana mediada por enzimas.

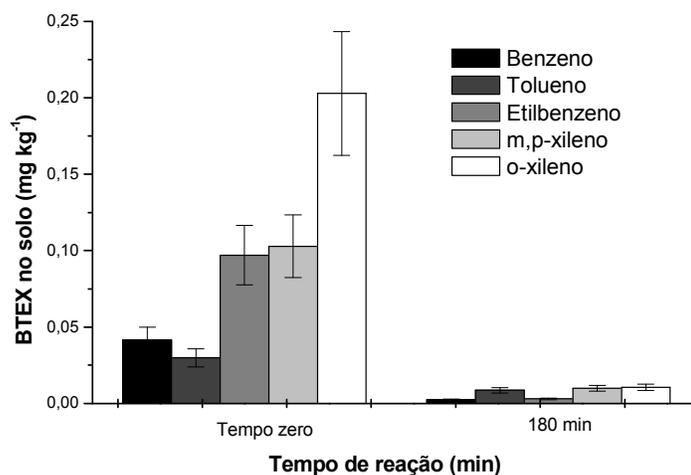


FIGURA 73. Teor de BTX nas amostras de solo contaminado submetidas a processo *like-Fenton* (Amostra de solo: contaminado por gasolina durante operações de retirada de um tanque de armazenamento de gasolina; relação solo/água: 1:5; pH:3; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹; H₂O₂: 1%).

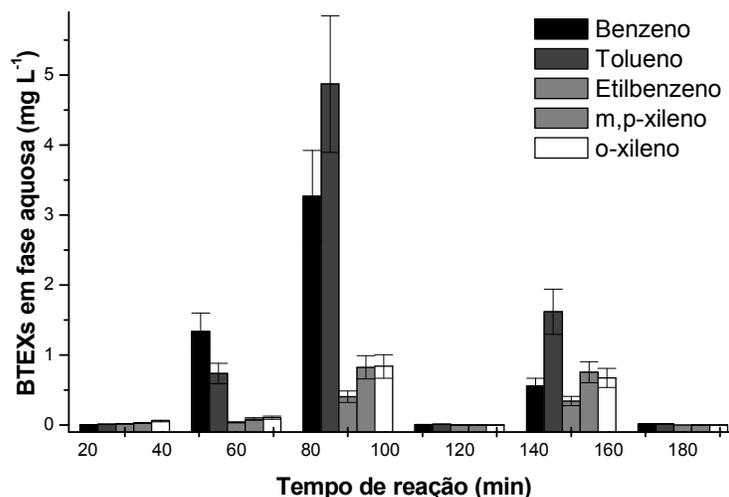


FIGURA 74. Teor de BTEX nas frações aquosas de solo contaminado submetido a processo *like*-Fenton (Amostra de solo: contaminado por gasolina durante operações de retirada de um tanque de armazenamento de gasolina; relação solo/água: 1:5; pH:3; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹; H₂O₂: 1%).

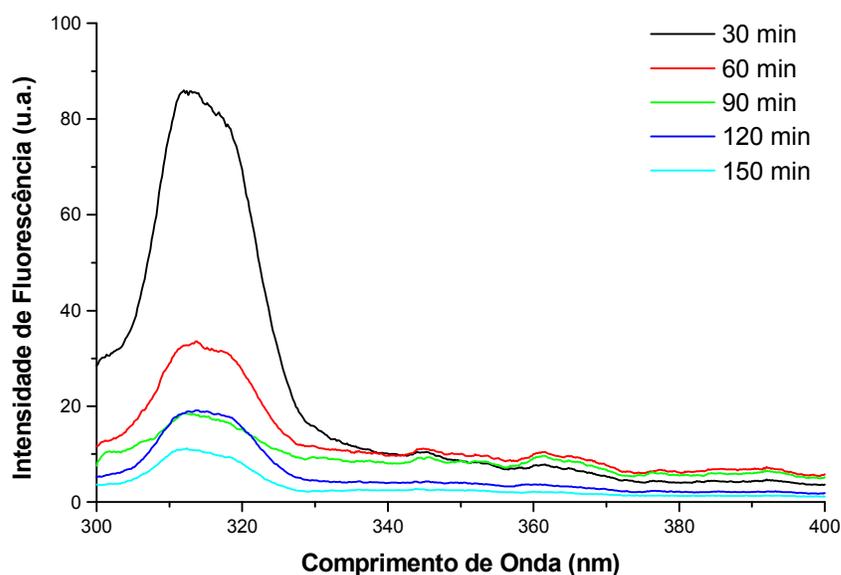


FIGURA 75. Espectros de fluorescência molecular das frações aquosas do solo contaminado submetido ao processo *like*-Fenton (Amostra de solo: contaminado por gasolina durante operações de retirada de um tanque de armazenamento de gasolina; relação solo/água: 1:5; pH:3; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹; H₂O₂: 1%).

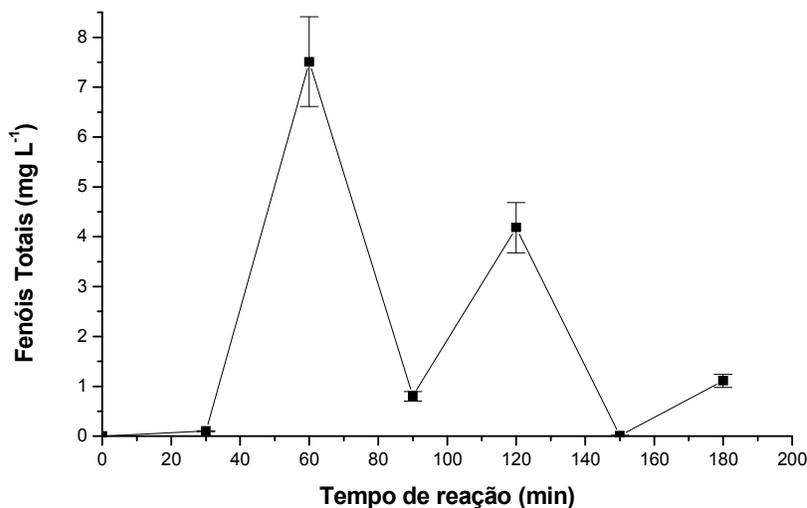


FIGURA 76. Concentração de fenóis totais nas frações aquosas do solo contaminado submetido ao processo *like*-Fenton (Amostra de solo: contaminado por gasolina durante operações de retirada de um tanque de armazenamento de gasolina; relação solo/água: 1:5; pH:3; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹; H₂O₂: 1%).

De forma geral, os estudos de degradação relatados neste trabalho demonstraram a capacidade dos sistemas Fenton para degradação de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX), principalmente quando ferro (II) solúvel é adicionado. No entanto, a mineralização destes substratos não pode ser observada (Figura 77), principalmente em função da solubilização preliminar de uma carga orgânica relativamente elevada (COT de aproximadamente 900 mg L⁻¹), que permanece até o final do tratamento. Para ilustrar esta característica, apresenta-se na Figura 78 uma comparação entre o cromatograma da fração aquosa obtida no tratamento de solos artificialmente contaminados com BTXs e contaminados por vazamento real de gasolina. Nesta última fração, é possível observar um grande número de hidrocarbonetos da fração mais pesada, os quais, junto a outras frações orgânicas oriundas do solo (materiais húmicos), contribuem de maneira decisiva com a elevada carga orgânica observada.

Mesmo assim, o tratamento na forma de lodo se apresenta como uma interessante alternativa de remediação, principalmente para o tratamento de solos com baixa

permeabilidade, nos quais tratamentos *in-situ* se mostram desfavoráveis. Huang *et al.* (2001), por exemplo, sugerem que tratamentos *ex-situ*, como o avaliado neste trabalho, representam uma alternativa econômica para o tratamento de solos impermeáveis.

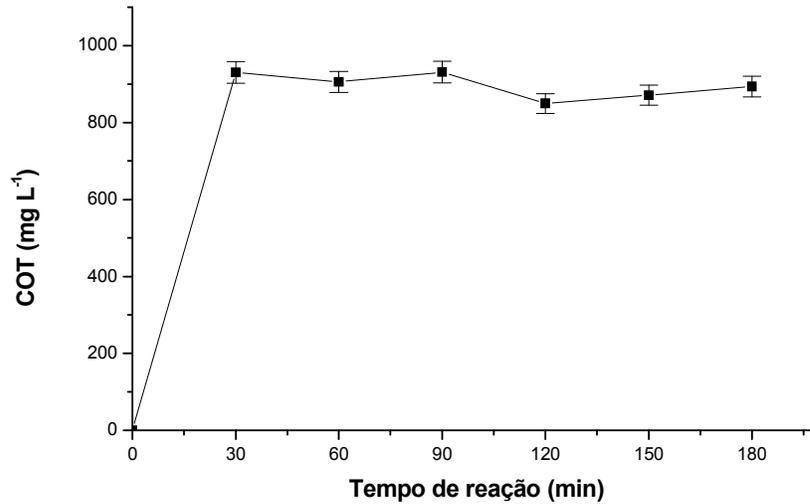


FIGURA 77. Concentração de carbono orgânico total nas frações aquosas do solo contaminado submetido ao processo *like-Fenton* (Amostra de solo: contaminado por gasolina durante operações de retirada de um tanque de armazenamento de gasolina; relação solo/água: 1:5; pH:3; Fe²⁺: 6,5 mmol L⁻¹; H₂O₂: 1%).

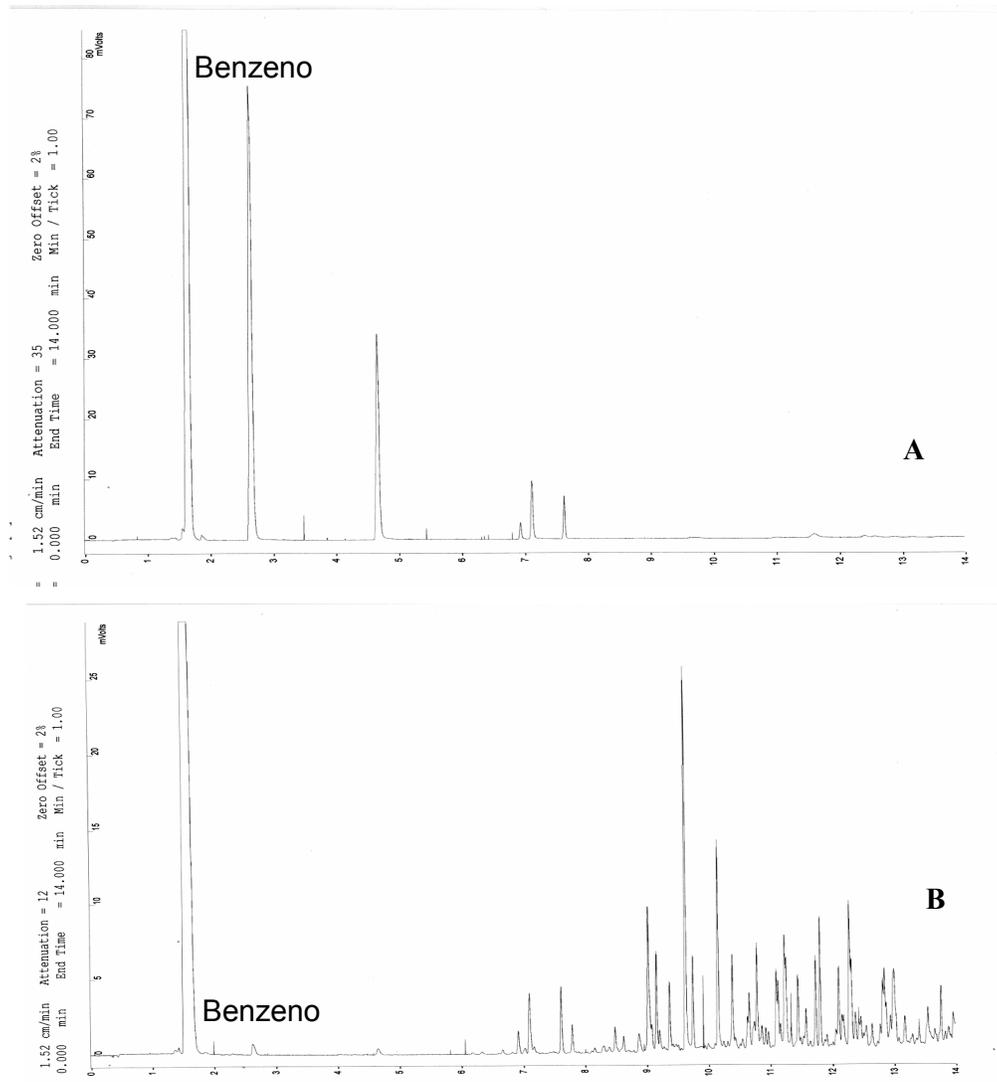


FIGURA 78. Cromatogramas da fração aquosa obtida durante o tratamento de solo artificialmente contaminado por BTX (A) e de solo contaminado por gasolina (amostra real).

6. Conclusões

6. CONCLUSÕES

Dentro do contexto do tratamento de águas contaminadas por hidrocarbonetos de gasolina, é possível concluir que:

1. Quando a água é deixada em contato passivo com um filme fino de gasolina, inúmeros hidrocarbonetos são transferidos para a fase aquosa, destacando-se a transferência praticamente completa do etanol e elevadas quantidades de hidrocarbonetos aromáticos (BTEXs).
2. Soluções aquosas contendo hidrocarbonetos transferidos da gasolina podem ser eficientemente tratadas por processos foto-Fenton, principalmente utilizando-se sistemas assistidos por radiação UV-A envolvendo múltiplas adições de peróxido de hidrogênio. Nestas condições, degradação praticamente completa de BTXs e mineralização superior a 90% é observada em tempos de reação de 10 e 90 min, respectivamente. A identificação dos principais produtos de degradação permitiu confirmar o mecanismo usualmente aceito para a degradação de aromáticos, o qual envolve etapas de hidroxilação seqüencial seguida de abertura de anel, com formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta (ácido oxálico).
3. Em função do menor custo de operação, destaque deve ser dado aos sistemas assistidos por radiação solar, os quais, aplicados em regime de batelada com recirculação, permitiram uma taxa de mineralização de aproximadamente 60% em tratamentos de 120 min.

Dentro do contexto do tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos de gasolina, é possível concluir que:

1. Processos de remediação fundamentados em sistemas de lavagem com biosurfactante permitiram uma remoção eficiente de hidrocarbonetos em amostras de solo contaminado por gasolina, principalmente quando aplicados na forma de sistemas *ex-situ* (*soil-washing*). O uso de biosurfactantes se apresentou bastante eficiente para a remoção de hidrocarbonetos de maior massa molecular, enquanto que a lavagem com água viabilizou uma extração mais efetiva de hidrocarbonetos de menor massa molecular, comportamento este que é coerente com as solubilidades relativas deste tipo de substratos.

2. As fases aquosas obtidas no processo de lavagem foram eficientemente remediadas por processos foto-Fenton assistidos por radiação UV-A, o que permitiu a remoção de 90% da demanda química de oxigênio e mineralização de 70%, em tratamentos de 30 e 120 min, respectivamente.
3. O tratamento de solos contaminados por processos *like*-Fenton permite uma eficiência de degradação relativamente baixa, quando óxidos férricos naturais do solo (hematita) são utilizados para decomposição do peróxido de hidrogênio. A adição de formas ferrosas solúveis propicia importantes melhoras na capacidade de degradação, o que viabiliza a degradação de hidrocarbonetos nas fases sólida e líquida.
4. Embora todos os estudos tenham sido realizados em escala de bancada, os resultados confirmam a principal hipótese do trabalho. Isto é, processos oxidativos avançados fundamentados em sistemas Fenton apresentam uma potencialidade promissora para o tratamento de sítios contaminados por hidrocarbonetos por petróleo.

7. Perspectivas

7. PERSPECTIVAS

Os resultados discutidos neste trabalho demonstram a promissora potencialidade dos processos oxidativos avançados fundamentados em reações Fenton, em relação à remediação de solos e águas contaminados por hidrocarbonetos por petróleo.

Para viabilizar a consolidação destes procedimentos, entretanto, surge a necessidade de estudos de aplicação em maior escala, preferivelmente envolvendo o tratamento de situações reais de contaminação. Dentro deste contexto, destaca o interesse pela implementação de sistemas assistidos por radiação solar, sistema que se apresenta como alternativa econômica e sustentável.

8. Referências Bibliográficas

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, O.; RÉBUFA, C.; DUPUY, N.; PERMANYER, A.; KISTER, J.; AZEVEDO, D. A. Application of chemometric methods to synchronous UV fluorescence spectra of petroleum oils. **Fuel**. v.85, n.17, p.2653-2661, 2006.
- ABDANUR, A. **Remediação de solo e água subterrânea contaminada por hidrocarbonetos de petróleo: Estudo de caso na refinaria Duque de Caxias/RJ**. Curitiba, 2005. Dissertação de mestrado (Mestre em Ciência do solo) – Pós-Graduação em Ciências do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.
- ASÇI, Y.; NURBAS, M.; AÇUKEL, S. Comparative study for the sorption of Cd(II) by soils with different clay contents and mineralogy and the recovery of Cd(II) using rhamnolipid. **Journal Hazardous Materials**. V. 154, p.663-673, 2008.
- ALCÁNTARA, M. T.; GÓMEZ, J.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequence extraction with surfactant-electrochemical degradation. **Chemosphere**. V.70, p.1438-1444, 2008.
- AHAD, J.M.E.; SLATER, G. F. Carbon isotope effects associated with Fenton-like degradation of toluene: Potential for differentiation of abiotic and biotic degradation. **Science of the Total Environment**. V. 401, p.194-198, 2008.
- ANDRADE, A. J. **Otimização da reação de Fenton visando aplicações na remediação “in situ” e “ex situ” de águas subterrâneas**. Campinas, 2005. Dissertação de mestrado (Mestre em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- ANDREOTTOLA, G.; DALLAGO, L.; FERRARESE, E. Feasibility study for the remediation of groundwater contaminated by organolead compounds. **Journal of Hazardous Materials**. V.156, p.488-498, 2008.
- ANDREOZZI, R.; CANTERINO, M.; CAPRIO, V.; DI SOMMA, I.; MAROTTA, R. Use of an amorphous iron oxide hydrated as catalyst for hydrogen peroxide oxidation of ferulic acid in water. **Journal of Hazardous Materials**. V. 152, p. 870-875, 2008.
- ANP Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: (<http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 25 Nov. 2007.
- APHA, **Standart Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA 5220D)**. 19th edition, New York, 1995.

- ARARUNA, J. T.; PORTES, V. L. O.; SOARES, A. P. L.; SILVA, M. G.; STHEL, M. S.; SCHRAMM, D. U.; TIBANA, S.; VARGAS, L. Oil spills debris clean up by thermal desorption. **Journal of Hazardous Materials**. v. 110, p.161-171, 2004.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSES, F. Photo- Fenton-like and photo-Fenton oxidation of Procaine Penecilin G formulation efluente. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 165, p.165-175, 2004.
- AUGUGLIARO, V.; BAIOCCHI, C.; PREVOT, A. B.; GARCIA-LOPEZ, E.; LODDO, V.; MALATO, S.; MARCI, G.; PALMISANO, L.; PAZZI, M.; PRAMAURO, E. Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation. **Chemosphere**. V. 49, p.1223-1230, 2002.
- BAIRD, C. Química Ambiental 2ª edição. p.485, 2002.
- BALBA, M. T.; AL-AWADHI, N.; AL-DAHER, R. Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation. **Journal of Microbiological Methods**. V.32, p. 155-164, 1998.
- BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; MIRZAMOHAMMADY, M.; VAHID, B.; BEHNAJADY, B. Increasing photoactivity of titanium dioxide immobilized on glass plate with optimization of heat attachment method parameters. **Journal Hazardous Materials**. In press.
- BANDALA, E. R.; VELASCO, Y.; TORRES, L. G. Decontamination of soil washing wastewater using solar driven advanced oxidation processes. **Journal Hazardous Materials**. V. 160, p.402-407, 2008.
- BESSA, E.; LIPPEL, SANT'ANNA JR.; DEZZOTTI, M. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. *Applied Catalysis B: Environmental*. V.29, p.125-134, 2001.
- BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; MIRZAMOHAMMADY, M.; VAHID, B.; BEHNAJADY, B. Increasing photoactivity of titanium dioxide immobilized on glass plate with optimization of heat attachment method parameters. **Journal of Hazardous Materials**. In press.
- BENITEZ, F. J.; ACERO, J.L; REAL, F. J.; RUBIO, F. J.; LEAL, A. I. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. **Water Research**. V.35, p.1338-1343, 2001.
- BILSTAD, T.; ESPEDAL, E.; Membrane of produced water. **Water Science and Technology**.v.34, p.239-246, 1996.

- BONHAN, C.D. Selection of hydrocarbon variables to assess reduction of residual oil on nutrient enriched beaches. *Applied Mathematics and Computation*. V.126, p.361-376, 2002.
- BONO, R.; BUGLIOSI, E. H.; SCHILIRÒ, T.; GILLI, G. The Lagrange Street story: the prevention of aromatics air pollution during the last nine years in a European city. **Atmospheric Environment** **35 Supplement**. v.1, p.107-113, 2001.
- BOOPATHY, R. Anaerobic biodegradation of n° 2 diesel fuel in soil: a soil column study. **Bioresource Technology**. v.94,p.143-151, 2004
- BORDAS, F.; LAFRANCE, P.; VILLEMUR, R. Conditions for effective removal of pyrene from an artificially contaminated soil using *Pseudomonas aeruginos* 57 ST. **Environmental Pollution**. v.138, p.69-76, 2005.
- BOUDING, J. R. Ground-Water Pump-and-treat Methods: Pratical Handbook of Soil, Vadose Zone and Ground-Water Contamination Assesment, Prevention an Remediation. Inc Lewis Publishers is an imprintes CRC Press, p.779-787, 1995.
- BRITTO, J.M.; RANGEL, M.C. Processo avançado de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**. V.31, p.114-122, 2008.
- CALVO,C.; TOLEDO, F. L.;LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. Surfactant activity of a naphthalene degrading *Bacillus pumilus* strain isolated from oil sludge. *Journal of Biotechnology*.v.109, p.255-262, 2004.
- CARDONA, S. P. P. **Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and techonological aspects**. Colombie, 2001. Tese de Doutorado (Doutorado em Química)- Universidad Del Valle, Calle, Colombie de nationalité colombienne.
- CARVALHO, R. E.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, M. B. P. D; ROCHA, C. J.; ROSA, H. A.; Interactions of chlorine with tropical aquatic fulvic acids and formation of intermediates observed by fluorescence spectroscopy. **Journal of Chemical Society**. v. 15, p.421-426, 2004.
- CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – ligada a Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>.
Acessado em: Julho de 2008

- CLEMENTE, R.; ALMELA, C.; BBERNAL, M. P. A remediation strategy based on active phytoremediation followed by natural attenuation in a soil contaminated by pyrite waste. **Environmental Pollution**. V.43, p.397-406, 2006.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGLAS, S. Use of Fenton reagent biodegradability. **Water Research**. v.35, n.1, p. 1047-1051, 2001.
- CHIFFORD, J. S.; LOANNIDIS, M. A.; LEGGE, R. L. Enhanced aqueous solubilization of tetrachlorethylene by a rhamnolipid biosurfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 305, p.361-365, 2007.
- CHIOU, C-H.; WU, C-Y.; JUANG, R-S. Photocatalytic degradation of phenol and m-nitrophenol using irradiated TiO₂ in aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**. V.62, p.559-564, 2008.
- CRAPEZ, M. A. C.; BORGES, A. L. N.; BISPO, MARIA DAS GRAÇAS S.; PEREIRA, D. C. Biorremediação tratamento para derrames de petróleo. **Ciência Hoje**. v.30,n.179, p.32-37, 2002
- CHEN, Y. D.; BARKER, J. F.; GUIB, L. A strategy for aromatic hydrocarbon bioremediation under impacts of ethanol: A microcosm study. **Journal of Contaminant Hydrology**. v.96, p.17-31, 2008.
- CHEN, J.; EBERLEIN, L.; LANGFORD, C. H. Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite. **Journal of Photochemistry and Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V.148, p. 183-189, 2002.
- CÔCCO, L. C. **Aplicação de redes neurais artificiais para previsão de propriedades da gasolina a partir de sua composição química**. Curitiba, 2003. Dissertação de mestrado (Mestre em Processos Químicos)- Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná.
- COLIN, B. Química Ambiental. 2ª edição. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Fundamentos de Cromatografia – Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2006.
- CONTE, A. A.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. **Environmental Pollution**. V.135, p.515-522, 2005.

- CONTIN, N.; MERLIN, G. Removal of PHAs from laboratory columns simulating the humus upper layer of vertical flow constructed wetlands. **Chemosphere**. In press.
- CORDONA, S. P. P. **Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a Contribution to the Detoxification of Water: catalytic and technological aspects**. Colombia, 2001. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências Técnicas) – École Polytechnique Fédéral de Lausanne.
- CORSEUIL, H. C.; ALVAREZ, P. J. J. Natural bioremediation perspective for BTX contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. **Water Science and Technology**. v.34, p.311-318, 1996.
- CORSEUIL, H. C.; MARINS, M. D-M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave? **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.2, p.50-54, 1997.
- CORSEUIL, H. X.; HUNT, C.S.; FERREIRA DOS SANTOS, R. C.; ALVAREZ, P. J.J. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. **Water Research**. v.32, p. 2065-2072, 1998.
- COSTA, A. C. S.; ALMEIDA, V. C.; LENZI, E.; NOZAKI, J. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações seqüenciais. **Química Nova**. V. 25, p. 40-42, 2002.
- CUNNINGHAM, C. J.; IVSHINA, I. B.; LOZINSKY, V. I.; KUYUKINA, M. S.; PHILP, J. C. Bioremediation of diesel-contaminated soil by microorganisms immobilized in polyvinyl alcohol. **International Biodeterioration & Biodegradation**. 2004
- CZAPLICKA, M.; CHMIELARZ, A. Application of biosurfactants and non-ionic surfactants fro removal of organic matter from metallurgical lead-bearing. **Journal of Hazardous Materials**. In press.
- DALLA VILLA, S. R.; Pelegrine, R.; Kubota ,L.; Duran,N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**. v.23, p.504-511, 2000.
- DALLA, VILLA, R.; NOGUEIRA, P. R. Oxidation of p,p'-DDT and p,p'-DDE in highly and long-term contaminated soil using Fenton reaction in slurry system. **Science of the Total Environment**. v.371, p.11-18, 2006.

- DAMAS, A.; ANTUNES, C.; SILVA, N.; ALVES, S. As marés negras e os seus efeitos tóxicos na fauna marinha Disponível em: (<http://www.fmv.utl.pt/demac/sft/se9900/g004.pdf>). Acesso em: 23 Mar. 2000
- DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. A.; KHAYYAT, M.; MOHAMMADI, A.; SEYED DORRAJI, M. S. UV/H₂O₂ treatment of Rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters and kinetic modeling. **Desalination**. V.230, p.16-26, 2008.
- DEAN, R. J.; XIONG, G. Extration of organic pollutants from environmental matrices: selection extration technique. **Trends in Analytical Chemistry**. v.19, p.787-798, 2000.
- DELGADO, R. C. O. B.; ARAÚJO, A. S.; FERNANDES JR, V. J. Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology. **Fuel Processeing Technology**. v.88, p.365-368, 2007.
- DERUDI, M.; VENTURINI, G.; LOMBARDI, G.; NANO, G.; ROTA, R. Biodegradation combined with ozone for the remediation of contaminated soils. **European Journal of Soil Biology**. V. 43. p.297-303, 2007.
- DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. A.; MOHAMMADI, M. K. A.; DORRAJI, M. S. UV/H₂O₂ treatment of Rhodamine B in aqueoua solution: Influence of operational parameters and kinetic modeling. **Desalination**. v.230. p. 16-26, 2008
- DESHPANDE, S.; SHIAU, J. B.; WANDE, D.; SABATINI, A. D.; HARWELL, H. J. Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. **Water Research**. v.33, p.351-360, 1999.
- DINARDI, A. L.; FORMAGI, V. M.; CONEGLIAN, C. M. R.; SOBRINHO, G. D.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. Fitorremediação. III Fórum de Estudos Contábeis. Faculdades Integradas Claretianas, Rio Claro, 2003.
- DI PALMA, L.; FERRANTELLI, P.; PETRUCCI, E. exgh soil extraction and subsequent peroxidation. **Journal of Hazardous Materials B**. v.99, p.265-276, 2003.
- DOONG, R-A.; CHANG, W-H. Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V. 107. p. 239-244.1997.
- DU, Y.; ZHOU, M.; LEI, L. The role of oxygen in the degradation of p-chlorophenol by Fenton system. **Journal Hazardous Materials**. V. 139, p.108-115, 2007.
- ECO QUÍMICA. Portal de Química e Meio Ambiente. Disponível em: <http://ube-167.pop.com.br/repositorio/4488/meusite>. Acessado em: Setembro de 2008.

- EL HAJJOUJI, H.; BARJE, F.; PINELLI, E.; BAILLY, J.-R.; RICHARD, C.; WINTERTON, P.; REVEL, J.-C.; HAFIDI, M. Photochemical UV/TiO₂ treatment of olive mill wastewater (OMW). **Bioresource Technology**. V.99, p.7264-7269, 2008.
- EIRAS, S. P.; COSCIONE, A. R.; ANDRADE, J. C.; CUSTODIO, R. **Planejamento Fatorial**. Disponível em: http://www.chemkeys.com/bra/md/peeo_6/mdoeq_1/mdoeq_1.htm. Acessado em março de 2008.
- EMBRAPA. Manual de métodos de análises de solo. 2ª edição. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. p.212, 1997.
- EPA United States Environmental Protection Agency. Contaminantes em água potável. Disponível em: <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#organic>. Acessado em: Janeiro de 2008.
- ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*. V. 36, p.1034-1042, 2002.
- FABBRI, D.; PREVOT, A. B.; ZELANO, V.; GINEPRO, M.; PRAMAURO, E. Removal and degradation of aromatic compounds from a highly polluted site by coupling soil washing with photocatalysis. **Chemosphere**. V.71. p.59-65, 2008.
- FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today*. v.54, p.309-3019, 1999.
- FANG, J.; BARCELONA, M. J. Coupled oxidation of aromatic hydrocarbons by horseradish peroxidase and hydrogen peroxide. **Chemosphere**. v. 50, p.105-109, 2003.
- FARHADIAN, M.; VACHELARD, C.; DUCHEZ, D.; LARROCHE, C.; Review in situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater. **Bioresource Technology**. V.99, p.5296-5308, 2008.
- FEITZ, A. J.; GUAN, J.; CHATTOPADHYAY, G.; WAITE, T. D. Photo-Fenton degradation of dichloromethane for gas phase treatment. **Chemosphere**. v.48, n.4, p. 401-406, 2002.

- FRASER, L. H.; CARTY, S. M.; STEER. A test of four plant species to reduce total nitrogen and total phosphorus from soil leachate in subsurface wetland microcosms. **Bioresource Technology**. V.94, p. 185-192, 2004
- FREIRE, S. R.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**. v.23, p.504-511, 2000
- FREIRE, R. S. **Efluente de Indústria Papeleira: Processo Alternativos de Remediação e Emprego de Novas Tecnologias Eletroanalíticas para Determinação de Compostos Fenólicos**. Campinas, 2002. Tese de Doutorado (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- FLOTRON, V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. **Chemosphere**. V. 59, p.1427-1437, 2005.
- FUJISHIMA, k.; FUKUOKA, A.; YAMAGISHI, A.; INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y.; ICHIKAWA, M. Photooxidation of benzene to phenol by ruthenium bipyridine complexes grafted on mesoporous silica FSM-16. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.166, n.4, p. 211-218, 2001.
- FUNKEN, K.-H.; BECKER, M. Solar chemical engineering and solar materials research into the 21st century. **Renewable Energy**. V.24.p.469-473, 2001.
- GANJALI, S. T.; NIKNAFS, B. N.; KHOSRAVI, M. Photooxidation of crude petroleum maltenic fraction in natural simulated conditions and structural elucidation of photoproducts. **Iron Journal Environmental Health Science Eng.** v.3, p. 37-42, 2007.
- GAROME, T.; GUROL, M. D.; OSIBODU, O.; THOTAKURA. *Chemosphere*. V. 73, p.825-831, 2008.
- GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H.; Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. V.9, p.1-12, 2008.
- GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; FERNADEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. **Chemosphere**. v.50, n.1, p. 71-78, 2003.

- GEORGIU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**. V.52, p69-78, 2002.
- GERNJAK, W. **Solar photo-Fenton treatment of Eu priority substances- processes and control strategies**. Wien, 2006. Tese de Doutorado (Dissertation zur Erlangung des doktorgrades) – Universrtät für Bondenkultur Wien.
- GRZECHULSCKA, J.; HAMERSKI, M.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic decomposition of oil in water. **Water Research**, v.34, p. 1638-1644, 2000.
- GOBATO, F. A. A. E.; LANÇAS, M. F. Comparação entre injeção “*on column*” e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em amostras de águas. **Química Nova**. v.24, p.176-179, 2001.
- GOGOI, B. K. DUTTA, N.N.;GOSWAMI, P.; MOHAN, T. R. K. A case study of bioremediation of petroleum-hydrocarbon contaminated soil at crude oil spill site. **Advances in Environmental Research**. V.24, n.2, p. 176-179, 2003.
- GANJALI, S. T.; NIKNAFS, B. N.; KHOSRAI, M. Photooxidation of crude petroleum maltenic in natural simulated conditions and structural elucidation of photoproducts. **Iranian J. Environ. Health Sci. Eng**. V. 37, p. 4- 6, 2007.
- GUEDES, A.F.M.; MADEIRA, L.M.P.; BOAVENTURA, R.A.R.; COSTA, A.V. Fenton oxidation of cork cooking wasterwater-overal kinetic analysis. **Water Research**. V.37, p.3061-3069, 2003.
- GUERIN, T. F.; MCGOVERN, T.; DAVEY, B. An applicatio of permeable reactive hydrocarbon contaminated groundwater. **Water Research**. v. 36, p.15-24, 2002
- GHAZALI, F. M.; ZALIHA, R. N.; RAHMAN, A.; SALLEH, A. B.; BASRI, M. Biodegradation of hydrocarbons in soil by microbial consortium. **International Biodeterioration & biodegradation**. v.54, p.61-67, 2004
- GHISELLI, G. **Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados**. Campinas, 2001. Dissertação de Mestrado (Mestre em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- GRZECHULSKA, J.; HAMERSKI, M.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic decomposition of oil in water. **Water Research**. V. 34, p.1638-1644, 2000.

- GUSMÃO, A. D.; CAMPOS, T. M. P. Laboratory tests for reactive barrier design. **Journal Hazardous Materials**. v.110, n.3, p.105-112, 2004.
- HAAPEA, P.; TUHKANEN, T. Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing ozonation and biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**. v.29, p.2065-2072, 2006.
- HANNA, K.; KONE, T.; MEDJAH, G. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartzo and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catalysis Communication*.v.9, p.955-959, 2008.
- HANNAA, K.; BRAUERA, C.; GERMAINA, P.; CHOVELONB, J. M.; FERRONATOB, C. Degrdaton of pentachlorophenol extraction effluent using a photocatalytic process. *Science of the Total Environmental*. V.332, p.51-60, 2004.
- HASSOON, S.; BULATOV, V.; YASMAN, Y.; SCHECHTER, Y.; Fluorescence monitoring of ultrasound degradation processes. **Analytica Chimica Ata**. V. 512, p.125-132, 2004
- HAIJOUJI, H.; BARJE, F.; PINELLI, E.; BAILLY, J.-R.; REVEL, J.-C.; HAFIFI, R. M. Photochemical UV/TiO₂ treatment of olive mill wasterwater (OMW). *Bioresource Technology*. V.99. p.7264-7269, 2008.
- HALMEMIES, S.; GRONDAHL, S.; NENONENS, K.; TUHKANEN, T. Estimation of the time periods and processes for penetration os selected spilled oils and fuels in different soils in the laboratory. **Spill Science & Technology Bolletin**. V. 8, p.451-465, 2003.
- HE, Z.; LIN, L.; SONG, S.; XIA, M.; XU, L.; YIANG, H.; CHEN, J. Mineralization of C. I. Reactive Blue 19 by ozonotion combined with sonolysis: Performace optimization and degradation mechanism. **Separation and Purification Technology**. V.62, p.376-381, 2008
- HENDERSON, A. D.; DEMOND, A. H. Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive. **Environmental Engineering Science**. v.24, n.4, p.401-423, 2007.
- HIGARASHI, M. M. **Processos oxidativos avançados aplicados ã remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas**. Campinas, 1999. Tese de Doutorado (Doutorado em Química Analítica - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas).

- HONG, C-S.; WANG, Y.; BUSH, B. Kinetics and photocatalytic degradation of 2-chlorobiphenyl in water. **Chemosphere**. V. 36. p.1653-1667, 1998.
- HUANG, H.-H.; LU, C.; CHEN, J.N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water Research**. V. 35, p. 2291-2299, 2001.
- HUANG, H-C.; LEE, J-F.; CHAO, H-P.; YEH, P-W.; YANG, Y-F.; LIAO, W-L. The influences of solid-phase organic constituents on the partition of aliphatic and aromatic organic contaminants. **Journal of colloid and Interface Science**. V.286, p.127-133, 2005
- HUDDLESTON, G. M.; GILLESPIE, W. B.; RODGERS, J. Using constructed wetlands to treat biochemical oxygen demand and ammonia associated with a refinery effluent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. V.45, p.188-193, 2000
- HUSTON, P. L.; PIGNATELLO, J. J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted fenton reaction. **Water Research**. v.33, n.5, p.1238-1246, 1999.
- ILISZ, I.; DOMBI, A.; MOGYRÓSI, K.; FARKAS, A.; DEKANY, I. Removal of 2-chlorophenol from water by adsorption combined with TiO₂ photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 39, n.3, p.247-256, 2002.
- INCE, N. H. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. **Water Research**. V.33. p. 1080-1084, 1999.
- INSTITUTO POSTO ECOLÓGICO – Normas e Legislações Municipais disponível em:
http://www.institutopostoecologico.com.br/normas_legislacoes_municipais_detalhes.php?ID=17
Acessado em Agosto de 2008
- LANGFORD, H.; CHEN, J.; EBERLEIN, L. Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite. **Journal of Photochemistry and photobiologyA; Chemistry**. V. 148. p.183-189, 2002.
- LEE, R. F. Photo-oxidation and photo-toxicity of crude and refined oils. **Spill Science & Technology**.v.8, p.157-162, 2003.
- LEE, J.-F.; HSU, M.-H.; CHAO, H.-P.; HUANG, H.-C.; WANG, S.-P. The effect of surfactants on the distribution of organic compounds in the soil solid/water system. **Journal of Hazardous Materials**. V. 114, p. 123-130, 2004.

- LEWANDOWSKI, M.; OLLIS, D. F. A two-Site Kinetic model simulating apparent deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics on titanium dioxide (TiO₂). **Applied Catalysis B: Environmental**. v.43, p.309-327, 2003
- LI, J.; FULLER, S.; CATTLE, J.; WAY, C. P; HIBBERT, D. B. Matching fluorescence spectra of oil spills with spectra from suspect sources. **Analytica Chimica Acta**. v.514, n.1, p.51-56, 2004.
- LI, J.-L.; CHEN, B.-H. Recovering phenanthrene from spiked sand by a combined remediation process of micellar solubilization and cloud-point extraction. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**. v.39, p. 337-342, 2008.
- LIN, Q.; MENDELSSOHN, I. A. The combined effects of phytoremediation and biostimulation in enhancing habitat restaration and oil degradation of petroleum contaminated wetlands. **Ecological Engineering**.v.10, p.263-274, 1998
- LIPCZYNSKA-KOCHANY, E.; KOCHANY, J. Effect of humic substances of wastewater at acidic and neutral pH. **Chemosphere**. In press.
- LOOKMAN, R.; BASTIAENS, L.; BORREMANS, B.; MALSEN, M.; GEMVETS, J.; DIELS, L. Batch-test study on the dechlorination of 1,1,1-trichloroethane in contaminated aquifer material by zero-valent iron. **Journal of Contaminant Hydrology**. v.74, n.1, p.133-144, 2004.
- LU, M.-C.; CHEN, J.-N.; HUANG, H.-H. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. **Chemosphere**. V.46, p.131-136, 2002.
- LUCHESE, B. E.; FAVERO, B. O. L.; LENZI, E. Fundamentos da Química do Solo 1ª edição. p.55, 2001.
- ILISZ, I.; DOMBI, A.; MOGYRÓSI, K.; FARKAS, A.; DEKANY, I. Removal os 2-chlorophenol from water by adsorption combinated with TiO₂ photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 39, n.3, p.247-256, 2002.
- JANKOWSKA, A.; BIESAGA, M.; DRZEWICZ, P.; TROJANOWICZ, M.; PYRZYNSKA. Chromatographic separation of their radiolytic degradation products in water samples. **Water Research**. v. 38, n.14, p.3259-3264, 2004.
- JOHNSON, S. J.; WOOLHOUSE, K. J.; PROMMER, H.; BARRY, D. A.; CHRISTOFI, N. Contribution of anaerobic microbial activity to natural attenuation of benzene in groundwater. **Engineering Geology**. v.70, p.343-349, 2003.

- JONSSON, S.; PERSSON, Y.; FRANKKI, S.; BAVEL, B.V.; HAGLUND, P.; TYSKLIND, M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PHAs) in contaminated soils by Fenton's reagent; A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PHA properties. **Journal Hazardous Materials**. V.149, p.86-96, 2007.
- JOU, C-J. G; HUANG, G-C. A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixedfilm. **Advances in Environmental Research**. V.7, p.463-469, 2003.
- JUANG, L-C.; TSENG, D-H.; YANG, S-C. Treatment of petrochemical wastewater by UV/H₂O₂ photodecomposed system. **Water Science and Technology**. v.36, p.357-365, 1997
- KAIPPER, A. I. B. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel**. Santa Catarina, 2003. Tese de Doutorado – Curso de Pós Graduação em Química - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina.
- KANG, N.; HUA, I. Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. **Chemosphere**. V.61, p.909-922, 2005.
- KELLER, A. K.; FROINES, J.; KOSHLAND, C.; REUTEER, J.; SUFFERT, I.; LASTA, J. **Journal Environmental Assessment of MTBE**. Disponível em: <http://www.esm.ucsb.edu/fac-staff/fac/kelle/papers/abstract14.pdf>. Acesso em: 10 Mar. 2002
- KHAN, I. F.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R.; An overview and analysis of site remediation technologies. **Journal of Environmental Management**. v. 71, p.95-122, 2004.
- KLAVARIOTI, M.; MANTAZAVINOS, D.; KASSINOS, D. removal of residual pharmaceutical from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environmental International**. In press.
- KIM, S. C.; The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide. **Journal of Hazardous Materials B**. v.91, 285-299, 2002
- KONG, S-H; WATTS, R.J.; CHOI, J-H. Treatment of petroleum contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Chemosphere**.v.37,p.1473-1482, 1998.
- KULIK, N.; GOI, A.; TRAPIDO, M.; TUHKANEN, T.; Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. **Journal of Environmental Management**. v. 78, p.382-391, 2006.

- KULKAMP, M. S.; KAIPPER, B. I. A.; CORSEUIL, H. X. **Influencia do etanol na atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com uma mistura de diesel e etanol**. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Joinville, 2003.
- KUNAI, A.; HATA, S.; ITO, S.; SASAKI, K. The role of oxygen in the hydroxylation reaction of benzene with Fenton's reagent.¹⁸O Tracer Study. **Journal American Society**. v.108, p.6012-6016, 1986.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA,P.;MORAES,S. G.; DURÁN,N. Novas Tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. v.25, p.78-82, 2002.
- KUPLICH, M. D. **Síntese de novos heterocíclicos benzazólicos fluorescentes e sua incorporação em matrizes de celulose**. Porto Alegre, 2007. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- KUYUKINA, M. S.; IVSHINA, B.I.; MAKAROV, O. S.; LITVINENKO, V. L.; CUNNINGHAN, J. C.; PHILP, C. J. Effect of biosurfactants on crude oil desorption and mobilization in a soil system. **Environmental International**. v. 31, p.155-161, 2005.
- MA, J.; GRAHAM, D. J. N. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation-influence of radical scavengers. **Water Research**. v.34, p.3822-3828, 2000.
- MA, G.; NG,L. Crating anoxic and microaerobic conditions in sequencing batch reactors treating volatile BTX compounds. **Water Science and Technology**. v.43, p.275-282, 2001
- MACKAY, D. M.; WILSON, R. D.; BRWN, M.J.; BALL, W.P.; XIA, G.; DURFEE, D. P. A controlled field evaluation of continuous vs. pulsed pump-and-treat remediation of a VOC-contaminated aquifer: site characterization, experimental setup, and overview of results. **Journal of Contaminated Hydrology**. v.41, p.81-131, 2000.
- MALATO, S.; BLANCO,J.; VIDAL, A.;RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.37, p.1-15, 2002.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; CÁCERES, J.; TRINCADO, P.; OLIVEIRA, J. C.; VINCENT, M.New large solar photocatalytic plant: set-up and preliminary results. **Chemosphere**. V. 47, p. 235-240, 2002.

- MALATO, S.; BLANCO, J.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; PEREZ-ESTRADA, L. Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant. **Journal of Hazardous Materials**. v.146, n.3, p.440-446, 2007.
- MAKHOTKINA, O. A.; PREIS, S. V.; PARKHOMCHK, E. V. Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-Fenton assisted reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**. In press.
- MANN, J. M. Full-scale and pilot-scale soil washing. **Journal of Hazardous Materials**. v.66, p.119-136, 1999.
- MANZOCHI, C. De olho nos postos de abastecimento. **Ciência Hoje**. v.29, p.40, 2001
- MANZZOCHIN, L. F. **Luz solar e TiO₂ na foto-remediação de solos de solos do Paraná contaminados por petróleo**. Londrina, 2004. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina.
- MAPA Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria 554 de 2003. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=338>. Acessado em Janeiro de 2008.
- MARTINS, T. D. **Fotofísica de hidrocarbonetos aromáticos condensados em matrizes poliméricas vinílicas-mecanismo de alargamento espectral**. Campinas, 2001. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- MATER, L.; ROSA, E. V. C.; BENTO, J.; CORRÊA, A. X. R.; SCHWINGEL, P. R.; RADETSKI, C. M. 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**. V.149, p.379-385, 2007.
- MARTYANOV, I. N.; SAVINOV, E. N.; PARMON, V. N. A comparative study of efficiency of photooxidation of organic contaminants in water solutions in various photocatalytic systems 1. Phenol photooxidation promoted by hydrogen peroxide in a flow reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V. 107. p.227-231, 1997.

- MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrofluorene using different iron minerals. **Science of the Total Environment**. V.385, p.242-251, 2007.
- MEARNS, A. J. Cleaning oiled shores: putting bioremediation to the test. *Spill Science & Technology Bulletin*. V.4, p.209-217, 1997.
- MEIRA, J. A. **Produção de biosurfactantes por fermentação no estado sólido e desenvolvimento de aplicações para tratamento de solos contamiados por hidrocarbonetos**. Curitiba, 2007. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Orgânica) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná.
- MENENDEZ-VEGA, D.; GALLEGOS, J. L. R.; PELAEZ, I.; CORDOBA, F. P.; MORENO, J.; MUNOZ, D.; SANCHEZ, J. Engineered in situ bioremediation of soil and groundwater polluted with weathered hydrocarbons. **European Journal of Soil Biology**. V.43, p.310-321, 2007.
- MESQUITA, C. A. **Uso de técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos recalcitrantes**. Rio de Janeiro, 2004. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil)- Pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- MEYSAMI, P.; BAHERI, H. Pre-screening of fungi and bulking agents for contaminated soil bioremediation. **Advanced In Environmental Research**. v.7, p.881-887, 2003
- MEYLAN, W. M.; HOWARD, P. H. Estimating octanol-air partition coefficients with octanol-water partition coefficients and Henry's constants. *Chemosphere*. V.61, p.640-644, 2005
- MILLIOLI, V. S.; FREIRE, D. D. C.; CAMMAROTA, M. C. Petroleum oxidation using Fenton's reagent over beach sand following a spill. **Journal of Hazardous Materials B**. v.103, p.79-91, 2003.
- MILLS, M. A.; BONNER, J. S.; MC DONALD, T. J.; PAGE, C. A. ; AUTENRIETH, R. L. Intrinsic bioremediation of a petroleum impacted wetland. **Marine pollution Bulletin**. v.46, p. 886-899, 2003
- MILITÃO, A. G.; RAFAELI, E. A. Neuropatias por intoxicação ocupacional. Disponível em: (<http://www.eps.ufs.br/ergon/revista/artigos/Angeliete.pdf>). Acesso em: 25 Jan.2002

- MINISTÉRIO DA SAÚDE. Disponível em: http://www.funasa.gov.br/legis/pdfs/portarias_m/pm1469_2000.pdf. Acesso em: 17 Nov.2004
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – Resolução CONAMA nº396. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. Acesso em: Agosto de 2008
- MORAIS, L. S.; REZENDE, O. O. M. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas e condutividade e espectroscopia. **Química Nova**. v.27, p. 701-705, 2004.
- MORAIS, J. P.; ZAMORA, P.P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal Hazardous Materials**. V. 123. p.181-186, 2005.
- MORENO, F. N.; CORSEUIL, H. X. Fitorremediação de aquíferos contaminados por gasolina. **Revista e Engenharia Ambiental e Sanitária**. V.1, p.1-4, 2001
- MULLIGAN, C.; YONG, N. R.; GIBBS, F. B. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. **Engineering Geology**. v.60, p.371-380, 2001.
- MULLIGAN, C. Environmental applicationa for biosurfactants. **Environmental Pollution**. v.133, p.183-198, 2005.
- MUNOZ, R.; DYAZ, L.F.; BORDEL, S.; VILLVERDE, S. Inhibitory e. ects of catechol accumulation on benzene biodegradation Pseudomonas putida F1 cultures. **Chemosphere**. V.68, p.244-252, 2007
- MZOUGH, N.; DACHRAOUI, M.; VILLENEUVE, J-P. Evaluation of aromatic hydrocarbons by spectrofluorometric in marine sediments and biological matrix: what reference should be considered? **C. R. Chimie**. v.8, p.97-102, 2005.
- NAM, K.; RODRIGUEZ, W.; KUKOR, J.J. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. **Chemosphere**.v. 45.p.11-20, 2001.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials B**. v.98, p.33-50, 2003.
- NGUYEN, T. T.; YOUSSEF, N. H.; MCINERNEY, M. J.; SABATINI, D. A. Rhamnolipid biosurfactant mixtures for environmental remediation. **Water Research**. V.42, p. 1735-1743, 2008.

- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Com o Fazer Experimentos. Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria – 2ª edição- Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2002.
- NICODEM, D. E.; GUEDES, C. L. B.; CORREA, R. J. Photochemistry of petroleum I. Systematic study of brazilian crude oil. **Marine Chemistry**. v.63, n.1, p.93-104, 1998.
- NITSCHKE, M.; PASTORE, M. G. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**. v.25, p.772-776, 2002.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**. V. 21, p.69-72, 1998.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R.A.; VILLA, R.D. Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos fenton e foto-Fenton. **Química Nova**. V.30, p.400-408, 2007.
- NYMAN, J. A.; KLERKS, P. L.; BHATTACHARYYA, S. Effects of chemical additives on hydrocarbon disappearance and biodegradation in freshwater marsh microcosms. **Environmental Pollution**. V.149, p.227-238, 2007.
- OCHOA-LOZA, F. J.; NOORDMAN, W. H.; JANNSEN, D. B.; BRUSSEAU, M. L.; MAIER, R. M. Effect of clays, metal oxides, and organic matter on rhamnolipid biosurfactant sorption by soil. **Chemosphere**. V.66, p. 1634-1642, 2007.
- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G. Sistema de Injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**. v. 24, n.2, p.188-190, 2001.
- OLIVEIRA, I. S.; VIANA, L.; VERONA, C.; FILLAVENA, V. L. V.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. Alkydic resin wastewaters treatment by Fenton and photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**. v.146, n.3, p.564-568, 2007.
- OLLER, I.; GERNJAK, W.; MALDONADO, M. I.; PEREZ-ESTRADA, L. A.; SANCHEZ-PEREZ, J. A.; MAALTO, S. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. **Journal of Hazardous Materials**. v.138, n.3, p.507-517, 2006.
- PATRA, D.; MISHRA, K. A. Investigation on simultaneous analysis of multicomponent polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in water samples: a simple synchronous fluorimetric method. **Talanta**. v.55, p.143-153, 2001.

- PAUDYN, K.; RUTTER, A.; ROWE, R. K.; POLAND, J.S. Remediation of hydrocarbon contaminated soils in teh Candian Artic by landfarming. **Cold Regions Science and Technology**. V.53, p.102-114, 2008.
- PHELPS, D.C.;KAZUMI,J.; YOUNG, Y. L.; Anaerobic degradation of benzene in BTX mixtures dependent on sulfate reduction. **FEMS Microbiology Letters**. v.145, p.433-437, 1996
- PENNER, G. C. **Estudos Laboratoriais da contaminação do solo por gasolina com o uso de detector de fotoionização**. São Carlos, 2000. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.
- PEREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA-HORTAL, J. A.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.36, p.63-74, 2002.
- PERUAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K.; Characterizations, differentiation and classification of aquatic humic matter separed with different sorbets:synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**. v. 36, p.4522-4562, 2002.
- PESO-AGUIAR, M. C.; SMITH, D. H.; ASSIS, R.C. F.; SANTA-ISABEL, L. M.; PEIXINHO, S.;GOUVEIA, E. P., ALMEIDA, T. C. A.; ANDRADE, W. S.; CARQUEIJA, C. R. G. KELMO, G.; RODRIGUES. C.V.; CARVALHO, G. C.; JESUS, A. C. S. Effects of petroleum and its derivatives in benthic communities at Baía de Todos os Santos/Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. **Aquatic Ecosystem Health and Management**. v.3, p.459-470, 2000.
- PETRICK, F. Prevenção é meta das distribuidoras. **Ciência Hoje**, v.29, p.40, 2001.
- PIGNATELLO, J. J.; SUN, Y. Complete oxidation of metalachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. **Water Research**. V.29. p.1837-1844, 1995.
- PIGNATELLO, J. J; HUANG, L. Q. Degradation of polychlorinated dibenzo-p-pdioxin and dibenzofuran contaminats in 2,4,5-T by photoassited Iron-catalyzed. **Water Research**, v.27, n.12, p. 1731-1736, 1993.
- PLAZA, G.; NALECZ-JAWECKI, G.; ULFIG, K.; BRIGMON, R. L. The application of bioassays as indicators of pretroleum-contaminated soil remediation. **Chemosphere**.v.59, p.289-296, 2005.

- PORNSUNTHORNTAWEE, O.; WONGPANIT, P.; CHAVADEJ, S.; ABE, M.; RUJIRAVANI, R. Strictural and physicochemical characterization of crude biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* SP4 isolated from petroleum-contaminated soil. **Bioresource Technology**. V. 99. p. 1589-1595, 2008.
- POULOPOULOS, S. G.; NIKOLAKI, M.; KARAMPETSOS, D.; PHILIPPOULOS, C. J. Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**. V.153. p.582-587, 2008.
- POWLEY, M. W.; CARLSON, G. P. Especies Comparison of hepatic and pulmonary metabolism of benzene. **Toxicology**. V.139,p.207-217, 1999.
- PRITCHARD, P. H. Bioremediation as technology: Experiences with teh Exxon Valdez oil spill. *Journal of Hazardous Materials*. V.28, p. 115-130, 1991.
- QUAN, H. N.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Effect of contaminant hydrophobicity on hydrogen peroxide dosage requirements in the Fenton-like. **Journal of Hazardous Materials**. V. 102, p. 277-289, 2003.
- QUENTAL, N. A bioremediação de solos contaminados. Disponível em: http://www.esb.ucp.pt/gea/myfiles/quem_somos/nuno/naturlink/2002-07-30.pdf. Acesso em: 15 Março 2002.
- REMAS (Laboratório de remediação de águas subterrâneas). Disponível em: (http://www.remas.ufsc.br/projeto_petrobras.htm). Acesso em: 19 Fev. 2002.
- RIZZO, L.; DELLA ROCCA, C.; BELGIORNO, V.; BEKBOLET, M. Application of Photocatalysis as a post treatment method of a heterotrophic-autotrophic denitrification reactor effluent. **Chemosphere**. V. 72, p.1706-1711, 2008.
- RHUE, R. D.; NAIR, V. D.; HARRIS, W. G. The role of amorphous iron and aluminum in phosphorus. Retention in Sandy soils of the suwannee river basin. Disponível em: <http://soils.ifas.ufl.edu/department/briefs/sws03-04.pdf>. Acesso em: Janeiro 2009.
- RYDER, A. G.; GLYNN, T. J.; FEELY, M.; BARWISE, A. J. G. Caracteization of crude oils using fluorescence lifetime data. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v.58, n.5, p. 1025-1037, 2002.

- ROBERT, D.; DONGUI, B.; WEBER, J-V. Heterogeneous photocatalytic degradation of 3-nitroacetophenone in TiO₂ aqueous suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V. 156, p.195-200, 2003.
- ROCHE, R. Solos contaminados, o grande problema da revenda. Disponível em: <http://www.revistacombustiveis.com.br/edicao10/meioambienteedicao10.htm>. Acesso em: 25 Junho 2004
- RODRIGUES, M. B. **Degradação de Espécies Químicas de Relevância Ambiental Utilizando-se Processos Oxidativos Avançados**. Curitiba, 2001. p.120-123, Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná.
- RODRIGUEZ, M.; TIMOKHIN, V.; MICHL, F.; CONTRERAS, S.; JIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. **Catalysis Today**. v.76, p.291-300, 2002.
- RODRIGUEZ, M.; MALATO, S.; PULGARIN, C.; CONTRERAS, S.; CURCÓ, D.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGLAS, S. Optimizing the solar photo-Fenton in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. **Solar Energy**. v.79, p.360-368, 2005.
- ROIG, B.; GONZALEZ, C.; THOMAS, O. Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**. v. 59, n.3, p.303-307, 2003.
- RÖMMELT, H.; PFALLER, A.; FRUHMANN, G.; NOWAK, D. Benzene exposures caused by traffic in Munich public transportation systems between 1993 and 1997. **The Science of the Total Environment**.v.241, 197-203, 1999.
- ROSELL, M.; LACORTE, S.; BARCELÓ, D. Simultaneous determination of methyl tert-butyl ether, its degradation products and other gasoline additives in soil samples by closed- system purge-and-trap gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. v. 1132, p. 28-38, 2006.
- RUPPERT, G.; BAUER, R. Mineralization of cyclic organic water contaminants by the photo-Fenton reaction – Influence on structure and substituents. **Chemosphere**. v.27, n. 8, p. 1339-1347, 1993.
- SABATÉ, J.; VINAS, M.; SOLANAS, A. M. Laboratory-scale bioremediation experiments on hydrocarbon contaminated soils. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v.54, p.19-25, 2004.

- SAFARZADEH-AMIRI, A. O₃/H₂O₂ treatment of methyl-tert-butyl ether (MTBE) in contaminated waters. *Water research*. V.35. p.3706-3714, 2001.
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; Bolton, R. J.; Cater, R. S. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**. v.31, p.787-798,1997.
- SALANITRO, J.P. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in soil. **Advances in Agronomy**.v.72, p.53-105, 2001.
- SARRIA, V.; PÉRINGER, P.; CÁCERES, J.; BLANCO, J.; MALATO,S.; PULGARIN, C. Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone by TiO₂ and iron(III) catalyst with H₂O₂ and O₂ as electron acceptors. **Energy**. V.29, p.853-860, 2004.
- SATERBAK, A.; TOY, R. J.; WONG, D. C. L.; MCMAIN, B. J.; BRZUZY, L. P. CHAI, E. Y.; SALANITRO, J. P. Ecotoxicological and analytical assessment of hydrocarbon-contaminated soils and application to ecological risk assessment. *Environmental Toxicological Chemistry*. V.18, p.1591-1607, 1999.
- STEPNOWSKI, P.; SIEDLECKA, E. M.; BEHREND, P.; JASTORFF, B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. **Water Research**.v.36, p.2167-2172, 2002
- SATUF, M. L.; BRANDI, R. J.; CASSANO, A. E.; ALFANO, O. M. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 82, p. 37-49, 2008.
- SCHIANETZ, B. Passivos Ambientais Curitiba: SENAI, p.185, 1999.
- SHEN, X.; SUN,Y.; MA, Z.; ZHANG, C.; ZHU, L. Effects of mixed surfactants on the volatilization of naphthalene from aqueous solution. **Journal Hazardous Materials**. V. 140, p.187-193, 2007.
- SHIN, K.-H.; KIMA, K.-W.; AHN, Y. Use of biosurfactant to remediate phenathrene-contaminated soil by the combined solubilization-biodegradation process. **Journal Hazardous Materials**. V. 137, p. 1831-1837, 2006.
- SIDHU, K. S. Health benefits and potential risks related to consumption of fish or fish oil. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**.v.38, p.336-344, 2003.
- SIRGUEY, C.; SILVA, P. T. S.; SCHWARTZ, C.; SIMONNOT, M.-O. Impact of chemical oxidation on soil quality. **Chemosphere**. V. 72, p. 282-289, 2008.

- SIRTORI, C.; ALTVATER, P. K.; FREITAS, A. M.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Degradation of aqueous solutions of ampor by hetergeneous photocatalysis. **Journal Hazardous Materials**. V.129.p. 110-115, 2006.
- SILVA, P. T. S.; SILVA, V. L.; NETO, B. B.; SIMONNOT, M.-O. Phenathrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent. *Journal Hazardous Materials*. V. 161, p.967-973, 2009.
- SILVA, C. F. Manual de Análises Químicas de Solos Plantas e Fertilizantes. EMBRAPA. Brasília, DF, 1999.
- 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. **Caderno Saúde Pública, Rio de Janeiro**. v.18, p.1599-1607, 2002.
- SILVA, P. T. S.; SILVA, V. L.; NETO, B. B.; SIMONNOT, M.-O. Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**. In press.
- SILVA, L. R.; FERREIRA, M M C. Estudo do coeficiente de partição octanol-á de bifenilas policloradas (CBs) utilizando parâmetros topológicos. **Química nova**. V.26, p.312-318, 2003.
- SIKDAR, K. S.; GROSSE, D.; ROGUT, I. Membrane technologies for remediation contaminated soils: a critical review. **Journal of Membrane Science**. v.151, p.75-85, 1998.
- SMITH, B. A.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform DNAPLs by modified Fenton's reagent. **Journal of Contaminant Hydrology**. V.85, p.229-246, 2006.
- SMITH, R.-K. **Handbook of environmental analysis**. Genium Publishing Corporation, 3rd ed., New York, 1997.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica 8^a edição. p.782, 2006.
- SONG, S.; ZHU, L.; ZHOU, W. Simultaneous removal of phenanthrene and cadmium from contaminated soils by saponin, a plant-derived biosurfactant. **Environmental Pollution**. In press.

- STRAUBE, W. L.; JONES-MEEHAN, J.; PRITCHARD, P. H.; JONES, W. R. Bench-scale optimization of bioaugmentation strategies for treatment of soils contaminated with high molecular weight polyaromatic hydrocarbons. **Resources, Conservation and Recycling**.v.27, p.27-37, 1999.
- SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the TiO₂ photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Environmental Science Technology**. v.29, p.2065-2072, 1995.
- TANG, X.; EKE, P. E.; SCHOLZ, M.; HUANG, S. Processes impacting on benzene removal in vertical-flow constructed wetlands. **Bioresource Technology**. In press.
- TEAS, C.; KALLIGEROS, S.; ZANIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, S.; ANASTOPOULOS, G. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. **Desalination**. v.140, p.259-264, 2001.
- TE-FU, L. H.; BOLTON, J. R. Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution. **Water Research**. V.32, p.489-497, 1998.
- TEIXEIRA, B. A. P. C.; JARDIM, F. W. Processos Oxidativos Avançados-Conceitos teóricos. Caderno Temático. p.485, 2004
- TERZAKIS, S.; FOUNTOULAKIS, M. S.; GEORGAKI, I.; ALBANTAKIS, D.; SABATHANAKIS, I.; KARATHAIANASIS, A. D.; KALOGERAKIS, N.; MANIOS, T. Constructed wetlands treating highway runoff in the central Mediterranean region. **Chemosphere**. V.72, p.141-149,2008.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**. V.27, p.441-446, 2004
- TEIXEIRA, B. A. P. C.; JARDIM, F. W. Processos Oxidativos Avançados-Conceitos teóricos. Caderno Temático. p.485, 2004.
- TYRE, B. W.; WATTS, R. J.; MILLER, G. C. Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent. **Journal Environmental Quality**. V.20, p.832-838, 1991.

- TREMOCOLDI, W. A. Mineralogia dos silicatos e dos óxidos de ferro da fração argila de solos desenvolvidas de rochas básicas no estado de São Paulo. *Revista Biociência*. V.9, p.15-22, 2003.
- URUM, K.; PEKDEMIR, T.; Evaluation of biosurfactantes for crude oil contaminated soil washing. ***Chemosphere***. v. 57, p.1139-1150, 2004.
- URUM, K.; PEKDEMIR, T.; ROSS, D.; GRIGSON, S. Crude oil contaminated soil washing in air sparging assisted stirred tank reactor using biosurfactants. ***Chemosphere***. v. 60, p.334-343, 2005.
- URUM, K.; GRIGSON, S.; PEKDEMIR, T.; MCMENAMY, S. A comparasion of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil dfrom contamianted soils. ***Chemosphere***. V. 62, p.1403-1410, 2006.
- U. S. – EPA: United States Environmental Protection Agency. Ecological Effects Tests Guidelines. OPPTS 850.4200. Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test. EPA 712-C-96-154, 1996. Disponível em: <http://ww.epa.gov>. Acessado em Setembro de 2007.
- UTSET, B.; GARCIA,J.;CASADO, J.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo- Fenton reactions, *Chemosphere*, v. 41, p.1187-1192, 2000.
- VAZQUEZ, J.C. **Evaluación Analítica e Otimization de Procesos de Oxidacion Avanzada em Planta Piloto Solar**. Almeria, 2002. Tese de Doutorado (Doutorado de Hidrogeologia e Química Analítica) - Universidade de Almeria.
- VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R.F.P.; Uso de reações de Fenton na remediação de solo contaminado com DDT. ***Química Eclética***. v.30, p.69-75, 2005.
- VIDAL, A.; HERRERO, J.; ROMERO, M.; SANCHEZ, B.; SANCHEZ,M. Heterogenous photocatalysis: degradation of ethylbenzene in TiO₂ aqueous suspensions. *Joournal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. V. 79, p.213-219, 1994.
- VENKATRAMAN, S. N.; SCHURING, J. R.; BOLAND, T. M.; BOSSERT, I. D. ;KOSSON, D.S. Application of Pneumatic Fracturing to Enhace In Situ Bioremediation. ***Journal of Soil Contamination***. v.7, p.143-162, 1999.
- WANG, S. A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of water . *Dyes and Pigments*. V.76, p.714-720, 2008.

- WANG, Y.; HONG, C.-S. TiO₂ mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: the role of O₂. *Water Research*. V. 34, p. 2791-2797, 2000.
- WHANG, Y.; LIU, C. S.; LI, F. B.; LIU, C. P.; LIANG, J. B. Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons pyrene by iron oxide in solid phase. **Journal of Hazardous Materials**. In press.
- WATTS, R. J.; DILLY, S. E. Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v.51, p.209-224, 1996.
- WATTS, R.J.; HALLER, D. R.; JONES, A. P.; TEEL, A. L. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. **Journal of Hazardous Materials B**, v.76, p.73-89, 2000.
- WEI, Q. F.; MATHER, R. R.; FOTHERINGHAM, A. F. Oil removal from used sorbents using a biosurfactant. **Bioresource Technology**, v.96, p.331-334, 2004.
- WEI, L.; SHIFU, C.; WEI, Z.; SUJUAN, Z. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. **Journal of Hazardous Materials**. In press.
- WELTIMORE, B. A.; STRUVEB, M. F.; GAO, P.; SHARMA, S.; ALLISON, N. ROBERTS, K. C.; LETINSKI, D. J.; NICOLICH, M. J.; BIRD, M. G.; DORMAN, D. C. Genotoxicity of intermittent co-exposure to benzene and toluene in male CD-1 mice. *Chemico-Biological Interactions*.v.173, p.166-178, 2008.
- YARDIM, G.; CHIRON, S. Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin. **Chemosphere**. v.62, p.1395-1402, 2006.
- ZELMANOV, G.; SEMIAT, R. Phenol oxidation kinetics in water solution using iron(3)-oxide-based nano-catalysts. **Water Research**. V.42, p.3848-3856, 2008
- ZHANG, T.; OYAMA, T.; AOSHIMA, A.; HIDAKA, H.; ZHAO, J.; SERPONE, N. Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV radiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.140, n.2, p. 163-172, 2001.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v.21, p.319-325, 1998.

ZIOLLI, R. L. **Fotodegradação da Fração de Petróleo Solúvel em Águas de Mar sob Ação da Luz Solar**. Campinas, 1999. Tese de Doutorado (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

ZIOLLI, R.; JARDIM, W. Photochemical transformations of water-soluble fraction (WSF) of crude oil in marine waters. A comparison between photolysis and accelerated degradation with TiO₂ using GC-MS and UVF. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.155, n.1, p.243-252, 2002.