

ELAINE REGINA LOPES TIBURTIUS

**DEGRADAÇÃO DE BENZENO, TOLUENO E XILENOS (BTX) VIA  
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química Analítica, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Guillermo  
Peralta Zamora

CURITIBA

2004

# TERMO DE APROVAÇÃO

## DEGRADAÇÃO DE BTXS VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

por

**ELAINE REGINA LOPES TIBURTIUS**

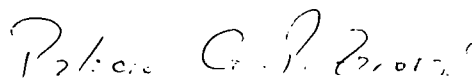
Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

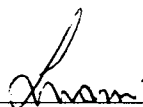
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

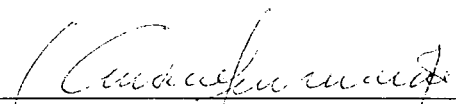
Orientador:



Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora  
Deptº de Química – UFPR



Prof.ª Dr.ª Livia Mari Assis  
CEFET - PR



Prof.ª Dr.ª Orliney Maciel Guimarães  
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 08 de abril de 2004.

*A meu esposo e a minha família,  
por todo apoio e incentivo,  
dedico este trabalho*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador e amigo, prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora, que muito contribui para minha formação acadêmica durante estes anos que trabalhamos juntos.

Agradeço aos meus colegas e amigos inesquecíveis, Jailson, Josmaria, Kely, Sérgio Vaz, Sérgio Toshio, Carla, Cláudio, Daniela, Elias, Livia, Gilcélia, Adriane, Alessandro, Priscila, Elizabeth, Alessandra, Vanessa, Fernando, Fábio Bento, Ellen, Eryza, Mariane, Danielle, Marcela, Giselle, Willian, Aline, Ana Cláudia, Andréa, Cláudia Mara, Noemi Nagata e Marcio Barreto.

Aos professores Aldo e Marco pelo agradável convívio.

A minha grande amiga Dayane Mey Reis pelo companherismo e pelos bons momentos que compartilhamos juntas.

Um agradecimento especial aos meus grandes companheiros neste trabalho, Alexandre Emmel e Elenise Sauer Leal pelas análises cromatográficas.

Agradeço ao meu esposo pelo incentivo, seu fundamental apoio, compreensão e carinho. Agradeço aos meus pais por ter me ensinado a ser perseverante e lutar pelo que sonhamos. Agradeço aos meus irmãos, cunhados, sobrinhas, toda minha família e amigos por terem contribuindo para essa caminhada.

Agradeço a Deus acima de tudo, por ter me concedido o dom da vida e por ter me dado o privilégio de alcançar mais esta vitória.

## ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>3</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b>	<b>8</b>
<b>RESUMO</b>	<b>9</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>11</b>
<b>1- INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
1.1 CONTAMINAÇÃO POR PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS.....	14
1.2 TOXICIDADE DOS DERIVADOS DO PETRÓLEO.....	18
1.3 TRATAMENTO DE SÍTIOS CONTAMINADOS.....	20
1.3.1 PROCESSOS FÍSICOS E QUÍMICOS.....	20
1.3.2 BIOREMEDIAÇÃO.....	21
1.3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	26
1.3.3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	27
1.3.3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ENVOLVENDO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	29
<b>2 – OBJETIVOS.....</b>	<b>33</b>
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>34</b>
3.1 REAGENTES.....	34
3.2 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO.....	34
3.3 OBTENÇÃO DE AMOSTRAS DA FRAÇÃO SOLÚVEL DA GASOLINA EM ÁGUA.....	37
3.4 CONTROLE ANALÍTICO.....	37
3.4.1 CROMATOGRAFIA GASOSA.....	37
3.4.2 ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	38

	2
3.4.3 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL.....	38
3.4.4 DETERMINAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS.....	38
3.4.5 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	39
3.4.6 DETERMINAÇÃO DE $Fe^{+N}$ .....	39
3.4.7 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	39
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>40</b>
4.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	40
4.1.1 ESTUDOS PRELIMINARES DE OTIMIZAÇÃO.....	40
4.1.2 DEGRADAÇÃO DO BENZENO.....	43
4.1.3 DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DE BTXS.....	44
4.2 SISTEMA UV- PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	47
4.2.1 ESTUDOS PRELIMINARES DE OTIMIZAÇÃO.....	47
4.2.2 DEGRADAÇÃO DO BENZENO.....	49
4.2.3 DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DE BTXS.....	51
4.2.4 DEGRADAÇÃO DE BTXS EM REATOR DA UMEX.....	54
4.3 PROCESSO FENTON.....	57
4.3.1 ESTUDOS PRELIMINARES DE OTIMIZAÇÃO.....	57
4.3.2 DEGRADAÇÃO DO BENZENO.....	59
4.3.3 DEGRADAÇÃO DE BTXS.....	63
4.4 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS SISTEMAS.....	72
4.5 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO COM AMOSTRA CONTAMINADA POR GASOLINA.....	74
4.5.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO SOLÚVEL DA GASOLINA.....	74
4.5.2 ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO COM AMOSTRA CONTAMINADA.....	78
<b>5 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>82</b>
<b>6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>85</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Derramamento de petróleo no rio Iguaçu.....	14
Figura 2 - Composição da gasolina utilizada no Brasil (%peso da gasolina).....	17
Figura 3 - Esquema do processo de recuperação de água subterrânea.....	21
Figura 4 - Esquema representativo do sistema de lodo ativado.....	23
Figura 5 - Distribuição de oxigênio em um floco de lodo ativado.....	24
Figura 6 - Representação esquemática dos princípios de fotocatalise heterogênea.....	28
Figura 7 - Reator fotoquímico convencional.....	35
Figura 8 - Reator fotoquímico UMEX de capacidade 15 mL.....	36
Figura 9 - Reator fotoquímico UMEX de recirculação.....	36
Figura 10 - Cuba de PVC (policloreto de vinila) para obtenção da fração solúvel da gasolina.....	37
Figura 11 - Principais intermediários formados durante a degradação do benzeno pelos processos oxidativos avançados (Neyens et al., 2003).....	41
Figura 12 - Espectro típico obtido durante a degradação de compostos aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos).....	42
Figura 13 - Cromatogramas obtidos durante as cinéticas de degradação do benzeno, utilizando $\text{TiO}_2$ livre (benzeno= $20 \text{ mg L}^{-1}$ ; volume= $250 \text{ mL}$ ; $\text{TiO}_2 = 50 \text{ mg}$ ; $\text{O}_2 \approx 45 \text{ mL min}^{-1}$ ; pH=6).....	43
Figura 14 - Cromatogramas obtidos durante as cinéticas de degradação dos BTXs, utilizando $\text{TiO}_2$ livre (BTX = $20 \text{ mg L}^{-1}$ (c/u); volume= $250 \text{ mL}$ ; $\text{TiO}_2 = 50 \text{ mg}$ ; $\text{O}_2 \approx 45 \text{ mL min}^{-1}$ ; pH=6).....	44
Figura 15 - Variação da concentração ( $\text{Abs}/\text{Abs}_0$ ) de fenóis totais durante a cinética de degradação dos (BTX= $20 \text{ mg L}^{-1}$ (c/u); volume = $250 \text{ mL}$ ; $\text{TiO}_2 = 50 \text{ mg}$ ; $\text{O}_2 \approx 45 \text{ mL min}^{-1}$ ; pH=6).....	45
Figura 16 - Espectro de Absorbância durante a cinética de degradação dos BTXs (BTX= $20 \text{ mg L}^{-1}$ (c/u); volume = $250 \text{ mL}$ ; $\text{TiO}_2 = 50 \text{ mg}$ ; $\text{O}_2 \approx 45 \text{ mL min}^{-1}$ ; pH=6).....	45

- Figura 17 - Investigação do efeito dos processos paralelos na remoção de BTXs, através da variação da intensidade do valor de absorbância (região máxima absorbância 200nm); (BTX=20mg L<sup>-1</sup> c/u); volume=250mL; TiO<sub>2</sub>=50mg ;pH=6; O<sub>2</sub>≈45mL min<sup>-1</sup>).....47
- Figura 18 - Cromatograma obtido durante a cinética da degradação de benzeno (Benzeno=20mg L<sup>-1</sup>; volume =250mL; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =100mg L<sup>-1</sup>; O<sub>2</sub>≈45mL min<sup>-1</sup> ; pH=6).....50
- Figura 19 - Avaliação do peróxido residual durante a cinética de degradação de benzeno (benzeno=20mg L<sup>-1</sup>; volume=250mL ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =100mg L<sup>-1</sup>; O<sub>2</sub>≈45mL min<sup>-1</sup> ; pH=6).....50
- Figura 20 - Cromatograma obtido durante a cinética da degradação dos BTXs BTX=20mg L<sup>-1</sup> (c/u); volume=50mL ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 100mg L<sup>-1</sup>; O<sub>2</sub> ≈ 45 mL min<sup>-1</sup> ; pH=6).....52
- Figura 21 - Espectro de Absorbância obtido durante a cinética de degradação dos BTXs (BTX=20mg L<sup>-1</sup> (c/u); volume = 250mL ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 100mg L<sup>-1</sup>; O<sub>2</sub>≈45mL min<sup>-1</sup> ; pH=6).....52
- Figura 22 - Variação da concentração (Abs/Abs<sub>0</sub>) de fenóis totais durante a cinética de degradação dos BTXs (BTX = 20mg L<sup>-1</sup> (c/u); volume=250mL; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100mg L<sup>-1</sup>;O<sub>2</sub>≈45mL min<sup>-1</sup>; pH=6).....53
- Figura 23 - Avaliação do peróxido residual durante a cinética da degradação dos BTXs (BTX= 20mgL<sup>-1</sup>(c/u); volume=250mL ;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =100mg L<sup>-1</sup>; O<sub>2</sub>≈45mL min<sup>-1</sup> ; pH=6).....53
- Figura 24 - Espectro de absorbância obtido durante a cinética de degradação dos BTXs em reator da UMEX (BTX=20mg L<sup>-1</sup> (c/u); volume=10mL ;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =100mg L<sup>-1</sup>; pH=6).....54
- Figura 25 - Cromatograma obtido durante a cinética de degradação dos BTXs utilizando reator da UMEX de recirculação (BTX=20mg L<sup>-1</sup>(c/u) ; volume = 2L;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100mg L<sup>-1</sup>).....55
- Figura 26 -Espectro de absorbância da cinética de degradação dos BTXs utilizando reator da UMEX de recirculação (BTX=20mg L<sup>-1</sup>(c/u);volume: 2L;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100mg L<sup>-1</sup>).....56
- Figura 27 - Variação da concentração (Abs/Abs<sub>0</sub>) de fenóis totais durante a cinética de degradação dos BTXs utilizando reator UMEX de recirculação (BTX=20mg L<sup>-1</sup>(c/u);volume: 2L;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100mg L<sup>-1</sup>).....56

- Figura 28 - Avaliação do peróxido residual durante a cinética de degradação dos BTXs utilizando reator de recirculação (BTX = 20mgL<sup>-1</sup> (c/u); volume = 2L ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 100mg L<sup>-1</sup>; pH=6).....57
- Figura 29 – Mecanismo de degradação do benzeno pelo sistema Fenton proposto por kunai et al., 1986.....60
- Figura 30 - Variação da concentração (Abs/Abs<sub>0</sub>) de fenóis totais durante a cinética de degradação do benzeno pelo processo Fenton, foto-Fenton UV e Vis (Benzeno=20mgL<sup>-1</sup>; volume = 250mL; Fe<sup>2+</sup> =10mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100mgL<sup>-1</sup>; pH=3).....62
- Figura 31 - Avaliação do peróxido residual durante a cinética de degradação dos BTXs (BTX=20mg L<sup>-1</sup>(c/u); volume=250mL; Fe<sup>2+</sup>=10mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100mgL<sup>-1</sup>; pH=3;) .....62
- Figura 32 - Espectro de absorbância obtido durante a cinética de degradação dos BTXs pelo processo Fenton com O<sub>2</sub> (BTX = 20mgL<sup>-1</sup>(c/u); volume = 250mL ; Fe<sup>2+</sup> =10mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 100mg L<sup>-1</sup> ).....63
- Figura 33 - Espectro de absorbância obtido de uma solução de 10mgL<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup> em diferentes valores de pH.....64
- Figura 34 - Variação da concentração (Abs/Abs<sub>0</sub>) de fenóis totais durante a cinética de degradação dos BTXs pelo processo Fenton, foto- Fenton UV e Vis(BTX=20mgL<sup>-1</sup>(c/u);volume=250mL;Fe<sup>2+</sup>=10mgL<sup>-1</sup>;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100mgL<sup>-1</sup>;pH=3).....65
- Figura 35 - Variação da concentração das espécies ferrosas (Fe<sup>2+</sup>) e férricas (Fe<sup>3+</sup>) durante a cinética de degradação dos BTXs pelo processo foto-Fenton Vis.....66
- Figura 36 - Avaliação do peróxido residual durante a cinética de degradação dos BTXs (BTX = 20mgL<sup>-1</sup>(c/u); volume = 250mL ; Fe<sup>2+</sup>=10mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 100mg L<sup>-1</sup>; pH=3;).....66
- Figura 37 - Cromatograma obtido durante a cinética de degradação dos BTXs pelo processo Fenton (BTX= 20mg L<sup>-1</sup> (c/u); volume = 250mL ; Fe<sup>2+</sup>= 10mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 100mg L<sup>-1</sup>;O<sub>2</sub>: ≈ 45mL min<sup>-1</sup>; pH=3).....67
- Figura 38 – Cromatograma obtido durante a cinética de degradação dos BTXs pelo processo foto-Fenton UV(BTX = 20mg L<sup>-1</sup> (c/u); volume = 250mL; Fe<sup>2+</sup> = 10mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100mg L<sup>-1</sup>; O<sub>2</sub>:≈45mL min<sup>-1</sup>;pH=3).....68
- Figura 39 – Cromatograma obtido durante a cinética de degradação dos BTXs pelo processo foto - Fenton Vis (BTX =20mg L<sup>-1</sup>(c/u);volume=250mL;Fe<sup>2+</sup>=10mg L<sup>-1</sup>;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100mg L<sup>-1</sup>;O<sub>2</sub>:≈45mL min<sup>-1</sup>; pH=3).....68

- Figura 40 - Variação da concentração ( $Abs/Abs_0$ ) de fenóis totais durante a cinética de degradação dos BTXs pelo processo foto-Fenton Vis, utilizando luz solar e sistema sem oxigenação ( $BTX = 20mg L^{-1}(c/u)$ ; volume =250mL;  $Fe^{2+} = 10mg L^{-1}$ ;  $H_2O_2=100mg L^{-1}$ ;  $pH=3$ ).....70
- Figura 41 - Avaliação do peróxido residual durante a cinética de degradação dos BTXs , utilizando luz solar e sistema não-oxigenado ( $BTX = 20mgL^{-1} (c/u)$ ; volume =250mL;  $Fe^{2+} = 10mg L^{-1}$ ;  $H_2O_2=100mg L^{-1}$ ;  $pH=3$ ).....70
- Figura 42 – Cromatograma obtido durante a cinética de degradação dos BTXs pelo processo foto-Fenton, utilizando luz solar e sem  $O_2$  ( $BTX =20mg L^{-1}; (c/u)$  ; volume = 250mL;  $Fe^{2+} = 10mg L^{-1}$ ;  $H_2O_2 =100mg L^{-1}$ ;  $pH=3$ ).....71
- Figura 43 -Espectro de absorvância obtido durante monitoramento da dissolução de compostos orgânicos provenientes de um filme de gasolina.....76
- Figura 44 - Variação da concentração ( $Abs/Abs_0$ ) de fenóis totais durante a dissolução de compostos orgânicos provenientes de um filme de gasolina.....77
- Figura 45 - Espectro de fluorescência obtido durante a cinética de degradação da fração de gasolina solubilizada em  $H_2O$  pelo processo foto-Fenton Vis (volume=250mL;  $Fe^{2+}=10mgL^{-1}$ ;  $H_2O_2=500mgL^{-1}$ ).....79
- Figura 46 – Avaliação do peróxido residual durante a cinética de degradação da fração solubilizada em  $H_2O$  pelo processo foto-Fenton Vis (volume=250mL;  $Fe^{2+}=10mgL^{-1}$ ;  $H_2O_2=500mgL^{-1}$ ).....79
- Figura 47 – Variação da concentração ( $Abs/Abs_0$ ) de fenóis totais durante a cinética de degradação da fração solúvel em  $H_2O$  pelo processo foto-Fenton Vis (volume = 250mL;  $Fe^{2+}=10mgL^{-1}$ ;  $H_2O_2=500mgL^{-1}$ ).....80
- Figura 48- Cromatograma obtido durante a cinética de degradação da fração solúvel em  $H_2O$  pelo processo foto-Fenton Vis(volume = 250mL;  $Fe^{2+}=10mgL^{-1}$ ;  $H_2O_2=500mgL^{-1}$ ).....81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros físico-químicos de importância para a mobilidade de hidrocarbonetos.....	16
Tabela 2 - Degradação de substratos e interesse <i>via</i> fotocatalise heterogênea...	29
Tabela 3 - Planejamento fatorial $2^2$ (com ponto central), para otimização do sistema fotoquímico com $TiO_2$ livre (benzeno: 20 mg $L^{-1}$ ; volume=250mL; tempo reação: 30minutos; vazão de $O_2$ : $\approx 45 mL min^{-1}$ ).....	42
Tabela 4 - Planejamento fatorial $2^2$ (com ponto central), para otimização do sistema fotoquímico UV/ $H_2O_2$ (benzeno: 20mg $L^{-1}$ ; volume :250mL; tempo reação:30minutos; vazão de $O_2$ : $\approx 45 mL min^{-1}$ ).....	48
Tabela 5 - Planejamento fatorial $2^2$ (com ponto central), para otimização do sistema Fenton (benzeno: 20mg $L^{-1}$ ; volume :250mL; tempo reação:2minutos; pH:3).....	58
Tabela 6 - Comparação da eficiência para os diferentes sistemas de tratamento baseada no custo de energia (EE/O).....	74
Tabela 7 - Concentrações de BTX encontradas na amostra de água contaminada com gasolina.....	76
Tabela 8 - Resumo dos principais resultados obtidos durante o estudo de degradação para todos os processos oxidativos avançados estudados neste trabalho.....	82

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

- BTX** - Benzeno, Tolueno e Xileno
- BC** - Banda de Condução
- BV** - Banda de Valência
- DQO** - Demanda Química de Oxigênio
- e<sup>-</sup>** - Elétron
- h<sup>+</sup>** - Lacuna ou vacância eletrônica
- h $\nu$**  - Energia do fóton
- POA** - Processo Oxidativo Avançado
- UV** - Radiação na região do Ultravioleta
- VIS** - Radiação na região do Visível
- VOC** - Compostos Orgânicos Voláteis (VOC)
- Band gap** - Diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução de um semicondutor
- c/u** - cada um dos substratos
- mL** - Mililitro
- L** - Litro
- min** - minuto
- W** - Watts
- mV** - Milivolt
- nm** - Nanômetro
- MTBE** - meti-terc-butil éter (MTBE)

## RESUMO

O aumento da população e o conseqüente crescimento da atividade industrial podem ser apontados como fatores decisivos na manifestação do fenômeno de contaminação ambiental, principalmente em função da geração de inúmeros poluentes químicos. Dentre outros importantes agentes contaminantes, destaque especial pode ser dado aos hidrocarbonetos constituintes da gasolina e outros derivados do petróleo, principalmente benzeno, tolueno e xilenos, em razão da freqüência com que eventos de contaminação acontecem, da marcada toxicidade e carcinogenicidade de alguns hidrocarbonetos e da relativa freqüência com que estas espécies são encontradas em águas subterrâneas, aquíferos e mananciais.

Em geral, observa-se que os processos de bioremediação e bioatenuação natural apresentam a melhor viabilidade econômica para aplicação em rotinas de remediação de sítios contaminados. Entretanto, grande parte destas alternativas, mostram-se extremamente demoradas e especialmente ineficientes frente ao benzeno. Em função destes fatos, a busca de novas alternativas para a remediação de águas contaminadas mostra-se absolutamente essencial.

No presente trabalho avaliou-se a potencialidade de alguns processos oxidativos avançados, a saber: fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), peroxidação assistida por radiação ultravioleta ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e sistemas Fenton e foto-Fenton, em relação à degradação de soluções aquosas contendo benzeno, tolueno e xilenos (BTXs). Posteriormente, o processo de melhor desempenho (sistema foto-Fenton-Vis) foi utilizado em estudos de remediação envolvendo soluções aquosas contaminadas por gasolina, amostras estas produzidas em laboratório.

Os resultados indicam que os sistemas  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  e  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  permitem uma completa degradação dos substratos de interesse, em tempos de reação inferiores a 20 min. Intermediários fenólicos são gerados em ambos casos, grande parte dos quais pode ser removida estendendo-se o tratamento por tempos de 60 e 30 min, respectivamente.

Na sua forma assistida por radiação ultravioleta, o processo Fenton apresentou uma eficiência significativamente maior, representada por uma completa degradação das espécies em estudo e dos intermediários de reação, em tempos de reação da ordem de 15 minutos. Entretanto, especial destaque merece ser dado ao sistema foto-Fenton assistido por radiação solar, que possibilitou a degradação dos BTXs e dos seus intermediários fenólicos em tempos de reação de 30 min.

Os estudos orientados à obtenção de amostras aquosas contaminadas com os constituintes presentes na gasolina revelaram que o contato de 24 horas, em repouso, permite a solubilização de BTXs em concentração da ordem de 5 mg L<sup>-1</sup>. O posterior estudo de degradação, através do sistema foto-Fenton-Vis, demonstrou que 15 minutos de tratamento são suficientes para promover a degradação dos BTXs presentes na solução aquosa.

## ABSTRACT

The enhancement of the world's population and the consequent exacerbation of the industrial activity can be appointed as crucial facts on the environmental pollution phenomenon, mainly due to generation of many pollutants of diverse chemical nature. Besides a great number of well-know contaminating agents special attention has been done to the hydrocarbons that derived from gasoline and other crude oil derivates, chiefly benzene, toluene and mixed xylenes (BTX). In view of the high frequency of contamination events, the known toxicity and carcinogenic character of some hydrocarbons and its frequently occurrence in underground waters, the development of adequate remediation routines is absolutely essential.

In general, bioremediation and natural attenuation processes has presented the best economic viability for remediation of contaminated sites. However, most of these alternatives are very lengthy and clearly inefficient toward degradation of benzene.

In this work the potentiality of some advanced oxidation processes, such as heterogeneous photocatalysis ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), peroxidation assisted by UV-light ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), Fenton and photo-Fenton processes, has been evaluated toward the degradation of aqueous samples containing benzene, toluene and xylenes (BTX). In addition, the most effective process (photo-Fenton-Vis) was used in remediation studies involving artificially produced gasoline-contaminated aqueous solutions.

The results indicated that  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  and  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  systems allow the complete degradation of the studied substrates at reaction times lower than 20 min. In both cases phenolic intermediates are generated, transient species that are removed by prolonging the treatment up to 60 and 30 min, respectively.

When assisted by UV irradiation the Fenton process manifests a better efficiency, represented by a complete degradation of BTXs and transient species at reaction times of about 15 minutes.

Especially remarkable were the results observed in the solar-light assisted photo-Fenton system, represented by complete degradation of BTXs and almost total removal of phenolic intermediates at reaction times of 30 min.

Aqueous samples containing organics compounds present in gasoline were prepared by contacting commercial gasoline and water. At contacting times of 24 hours the solubilization of hydrocarbons is very significant, permitting BTX concentrations of about  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . The later degradation study by the photo-Fenton-Vis process showed that 15 minutes of treatment are enough to promotes the degradation of the BTXs presents in the aqueous solution.

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o grande aumento populacional e o conseqüente aumento da atividade industrial no mundo, tem contribuído para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente no que diz respeito à preservação de águas superficiais, subterrâneas e aquíferos. Em função deste fato, a legislação vem se tomando cada vez mais restritiva e a fiscalização mais presente. Entretanto, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante freqüentes, em todo mundo.

No Brasil, a realidade não é diferente. Segundo o relatório apresentado em 2001 pela Agência Nacional das Águas, cerca de 70% dos rios que fazem parte das bacias hidrográficas que vão de Sergipe ao Rio Grande do Sul estavam com altos índices de contaminação, principalmente esgotos urbanos, agrotóxicos e substâncias lixiviadas de grandes lixões (ANA, 2001).

Em função do inadequado gerenciamento dos recursos hídricos e da contaminação de rios e aquíferos, especialistas prevêem uma crise mundial para o nosso século. Estima-se que muitas pessoas poderão sofrer escassez de água, o que irremediavelmente poderia levar a uma guerra pela posse do vital elemento.

Uma importante parcela do processo de contaminação do meio ambiente pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo e seus derivados. Os vazamentos de combustíveis em áreas urbanas representam uma grande fonte de contaminação de compostos orgânicos. Desse modo, a principal preocupação é com a contaminação de aquíferos que são usados como fonte de abastecimento de águas para consumo humano. A contaminação de águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis representa sérios problemas a saúde pública, uma vez que as substâncias de maior solubilidade em água, como por exemplo, o benzeno é considerado perigoso por causar leucemias ao ser humano.

### 1.1 Contaminação por Petróleo e seus Derivados

Os vazamentos de petróleo e seus derivados são um problema mundial. O petróleo é considerado o principal poluente do ambiente marinho. Vazamentos em poços petrolíferos marítimos, em terminais portuários, em navios petroleiros e a limpeza de tanques são responsáveis pelo despejo anual de 1 milhão de toneladas de óleo nos oceanos. O óleo derramado espalha-se pela superfície e forma uma camada compacta que demora anos para ser absorvida. Isso impede a oxigenação da água, mata a fauna e a flora marinha e altera o ecossistema (Ketkar, 2002; Peso-Aguiar et al., 2000).

Recentemente, o vazamento de petróleo do petroleiro Prestige na costa da Espanha comprometeu grande parte do ecossistema marinho. Cerca de setenta e sete mil toneladas de óleo combustível vazaram poluindo 250 quilômetros de praias da região da Galícia e encostas da Espanha, Portugal e França. A fauna do local foi seriamente afetada, além de prejudicar a pesca na região causando problemas aos pescadores do local (WWF-Brasil, 2003).

No Brasil, os piores acidentes aconteceram em oleodutos da Petrobrás, na Baía de Guanabara e no Paraná (ver Figura 1). O relatório da comissão mista para analisar o acidente na Petrobrás/Repar (CREA-PR), cita 33 acidentes com derramamento de petróleo e seus derivados, ocorridos no Brasil no período entre 1975 a 2001, somando milhões de litros que contaminaram o solo, rios e mar. Em análise mais detalhada, ficaram constatados os danos gerados diretamente a flora, a fauna aquática e a população humana ali residente.



**FIGURA 1.** DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO NO RIO IGUAÇU  
FONTE: AMBICENTER, 2002

A contaminação de solos e águas subterrâneas por BTXs têm sido principalmente, devido a vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados. 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 (Colin Baird, 2000). Para se ter uma idéia do problema, a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA) estima que existe mais de 1,5 milhões de tanques subterrâneos de armazenamentos de gasolina nos Estados Unidos. Destes, 400.000 já foram substituídos ou adaptados de acordo com as legislações federais. Mesmo assim, mais de 250.000 casos de vazamentos já foram identificados e mais de 97.000 ações remediadoras foram implementadas. Semanalmente, mais de 1000 novos vazamentos, estão sendo encontrados em todo território norte americano (Corseuil et al., 1997).

O maior problema da contaminação com gasolina está relacionado a dois grupos predominantes de hidrocarbonetos: os hidrocarbonetos aromáticos (ex. benzeno, tolueno e xilenos - BTX) e hidrocarbonetos alifáticos (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>). Os compostos aromáticos (BTX e outros alquilbenzenos) perfazem cerca de 10-59% da gasolina (m/m), e os hidrocarbonetos alifáticos compreende 41-62% (m/m) (Watts et al., 2000). Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água, sua solubilidade em água é da ordem de 3 a 5 vezes maior (Tabela 1). Hidrocarbonetos 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 absorção no solo e maior mobilidade em água. Compostos aromáticos tendem a serem mais tóxicos cronicamente, além de migrarem mais rapidamente através das águas atingindo mananciais de abastecimento.

**TABELA 1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE IMPORTÂNCIA PARA A MOBILIDADE DE HIDROCARBONETOS**

<b>Composto</b>	<b>Solubilidade em água (mg/L)</b>	<b>Log <math>K_{ow}</math></b>
<b>Benzeno</b>	1760	2.12
<b>Tolueno</b>	532	2.73
<b>Xileno</b>	163-185	2.95-3.26
<b>Nonano</b>	0.122	4.67
<b>Decano</b>	0.021	6.69
<b>Dodecano</b>	0.005	7.24

$K_{ow}$ : COEFICIENTE DE PARTIÇÃO OCTANOL-ÁGUA  
 Fonte: (adaptada Watts et al., 2000)

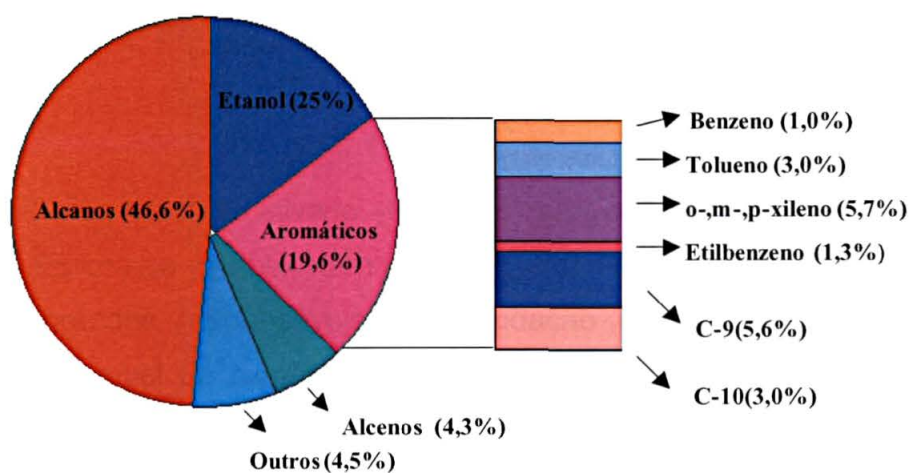
No Brasil, existem mais de 27.000 postos de gasolina, os quais podem provocar um impacto sobre recursos aquáticos, principalmente envolvendo águas subterrâneas. Ainda não existem estatísticas sobre a magnitude do problema da contaminação por BTX. Entretanto, em função de muitos tanques terem mais de 25 anos de uso, acredita-se que a possibilidade de ocorrer vazamentos é extremamente grande, principalmente pelo surgimento de rachaduras ou corrosão (Corseuil et al., 1998).

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. Considerando o vazamento de 10 mL por dia, durante um ano, haverá comprometimento de 3 milhões de litros de água. A extensão da contaminação depende do vazamento e das condições do local onde o posto está instalado, como o tipo de solo da região e as características do material que contém e por onde escoar a água subterrânea. Salienta ainda que a contaminação do solo e da água pode trazer graves consequências, 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 o geólogo 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. Também ressalta que o número de postos que apresentam problemas varia de 20% a 30% no Brasil, sendo que na maioria dos casos, só se perceberam os vazamentos depois da descoberta dos seus efeitos.

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade por produtos oxigenados (por ex.: etanol, metanol e metil-terc-butil éter (MTBE), além de compostos de enxofre, compostos de nitrogênio, compostos metálicos, todos estes em baixas concentrações. A gasolina atualmente disponibilizada em nosso país possui em sua composição normalmente álcool etílico anidro. Os compostos aromáticos perfazem cerca de 19,6% da gasolina sendo que neste grupo estão incluídos os BTXs (Figura 2).



**FIGURA 2.** COMPOSIÇÃO DA GASOLINA UTILIZADA NO BRASIL (% PESO DA GASOLINA)  
FONTE: (ADAPTADA PENNER, 2000)

Experiências têm demonstrado que diferentes formulações na gasolina podem afetar o destino e transporte do BTX. O uso do etanol como ingrediente na formulação da gasolina tem aumentado mundialmente com intuito de minimizar a poluição atmosférica oriunda da combustão. Atualmente no Brasil, por exemplo, a gasolina é aditivada com aproximadamente 20-25% de etanol, fato que aumenta consideravelmente a probabilidade de contaminação de águas subterrâneas por BTX. O etanol é completamente miscível em água o que faz com que, por efeito de co-solvente, aumente a solubilização e migração de BTX (Corseuil et al., 1998)

## 1.2. Toxicidade dos Derivados do Petróleo

O efeito carcinogênico do benzeno está relacionado ao fato dele ser um agente leucemogênico para o ser humano, principalmente quando associado à exposição industrial. Investigações ocupacionais em diferentes indústrias mostram que o benzeno desempenha um indubitável papel de risco aos humanos (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 do BTX. Também advertem que inalação de tolueno ou xilenos pode induzir distúrbios no modo de falar, visão, audição, controle dos músculos e outros.

A Agência Internacional de Pesquisa de Câncer (IARC<sup>\*</sup>), da Organização Mundial da Saúde, com sede em Lyon, França e a Agência Norte Americana de Saúde e Segurança Ocupacional (NIOSH<sup>†</sup>) incluem o benzeno em suas listas de produtos cancerígenos. Dentre os cânceres, 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

---

<sup>\*</sup> IARC - International Agency for Research on Cancer

<sup>†</sup> NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health

alterações cromossômicas numéricas e estruturais em linfócitos e células da medula óssea de trabalhadores expostos ao benzeno (Militão e Rafaeli, 1999).

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<sup>-1</sup> para o benzeno e 4 a 5 mg L<sup>-1</sup> para o naftaleno. Estes poluentes influenciam em sistemas endócrinos e enzimáticos, além do que hidrocarbonetos ingeridos por organismos marinhos passam através da parede intestinal e tomam-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 a concentrações sub-letais de poluentes podem 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 as moléculas protéicas e ao tecido gorduroso dos organismos, ficam protegidos da ação bacteriológica, podendo ser concentrados e transferidos através da cadeia alimentar sem alterações da estrutura. Muitos seres expõem-se a 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).

A legislação tem se tornado cada vez mais restritiva (Bilstad et al., 1993). A Agência de Proteção ambiental Norte Americana, por exemplo, estabelece o limite máximo para a concentração do benzeno em 5 µg g<sup>-1</sup> em água potável. No Brasil, a portaria nº 1469/2000 do Ministério da Saúde determina que os limites máximos permitidos para benzeno, tolueno e xilenos são de 5 µg L<sup>-1</sup>, 170 µg L<sup>-1</sup> e 300 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente, para que a água seja considerada potável.

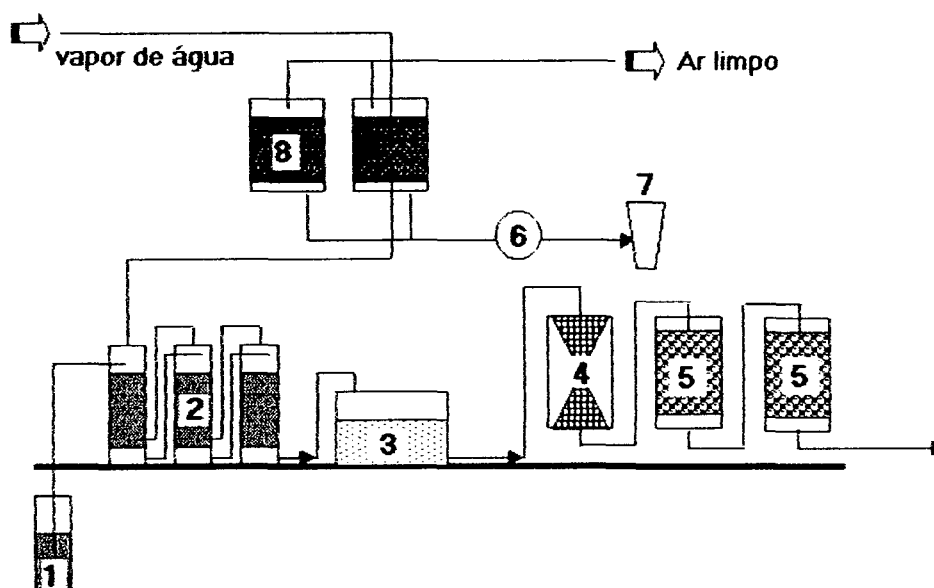
### 1.3. Tratamento de Sítios Contaminados

#### 1.3.1. Processos Físicos e Químicos

A forma mais comum e amplamente usada na remediação de águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos voláteis (VOCs) consiste num tratamento denominado "pump-and-treat" (Figura 3), no qual águas contaminadas por poluentes orgânicos são bombeadas e removidos seus contaminantes antes da descarga. Normalmente, este processo é associado com outras tecnologias, tipicamente "air stripping" e extração por adsorção em carvão ativado (Boulding, 1995; Shianetz,1999). Apesar destes processos serem eficientes, eles apresentam sérias limitações, principalmente relacionadas com o seu carácter não destrutivo. Assim, a remoção de voláteis por "air stripping" de forma isolada libera gases poluentes para a atmosfera, já o processo de adsorção leva a geração de fases sólidas saturadas com contaminantes 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.

Os processos conhecidos como "air stripping" são muito utilizados em instalações petroquímicas. Esta metodologia envolve a injeção de ar para dentro do aquífero contaminado e os contaminantes voláteis são transferidos para a fase gasosa e então capturados por um sistema de extração de vapor. Esta técnica apresenta baixa eficiência para remoção de compostos de carácter fenólico, usualmente de maior solubilidade em água.

Outro processo também utilizado para descontaminação de VOCs é a oxidação catalítica. Neste processo, o ar é aquecido à 300°-500°C por um curto tempo sobre platina. Entretanto este método é bastante dispendioso pelo fato do 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 VOCs são na sua maioria metais nobres, de elevado custo (Kim, 2002)



**FIGURA 3.** ESQUEMA DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA  
 1: POÇO DE EXTRAÇÃO 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  
 FONTE: (ADAPTADA SHIANETZ, 1999)

### 1.3.2. Bioremediação

A bioremediação é o processo mais utilizado na degradação de BTX. Este processo fundamenta-se na oxidação biológica por microorganismos, decompondo a matéria orgânica em substâncias mais simples como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (ou  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ), 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 microorganismos. A capacidade de certos microorganismos para degradar substâncias orgânicas tóxicas é um fato bem documentado. 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 uma 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 microorganismos versáteis capazes de degradar de maneira eficiente uma grande variedade de poluentes a um baixo custo operacional (Kunz et al., 2002).

Dependendo da natureza do acceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios. Nos aeróbios, que levam à formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , o acceptor de elétrons é oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que degradam a  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (ex.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ ) (Freire et al., 2000).

O processo aeróbio fundamenta-se na utilização de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular. 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 bastante críticos.

O tratamento por lodos ativados talvez seja o sistema de bioremediação mais versátil e eficiente. 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 microorganismos, 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.

A Figura 4 mostra um esquema simplificado de uma estação de tratamento por lodo ativado, que consiste basicamente de: (a) tanque de aeração – onde ocorre a oxidação da matéria orgânica, neste compartimento o efluente é introduzido e misturado com o lodo ativado; (b) tanque de decantação – este tanque é utilizado para sedimentação dos flocos microbiais, produzidos durante a fase de oxidação no tanque de aeração.

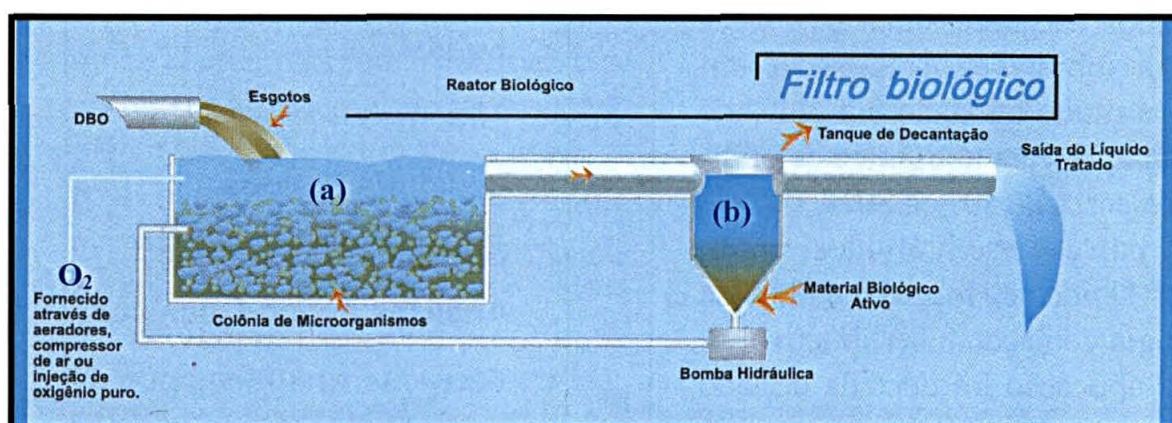
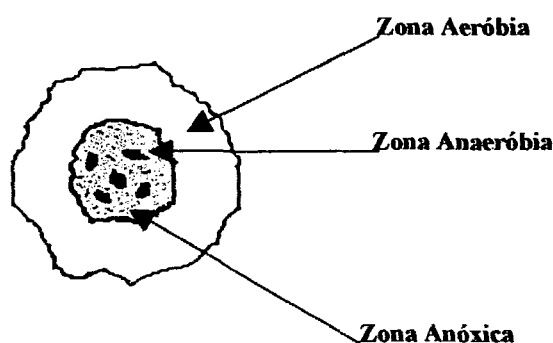


FIGURA 4. ESQUEMA REPRESENTATIVO DO SISTEMA DE LODO ATIVADO

Os flocos de lodo ativado (Figura 5) são constituídos, principalmente de bactérias. Estima-se que existam mais de 300 espécies de bactérias no lodo, sendo 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. Com a região interna do floco é relativamente grande, a difusão do oxigênio é pequena, o que favorece o desenvolvimento de bactérias anaeróbias como as metanogênicas. Assim, o processo por lodo ativado pode desenvolver um tratamento mais apurado, combinando reações aeróbias e anaeróbias.



**FIGURA 5. DISTRIBUIÇÃO DE OXIGÊNIO EM UM FLOCO DE LODO ATIVADO**

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.

Os principais inconvenientes associados ao tratamento biológico com lodo ativado são os altos custos de implementação e a formação de grandes quantidades de lodo (biomassa). Existe uma forte tendência pela reutilização desta biomassa como adubo. No entanto, alguns estudos mostraram uma grande capacidade deste material para adsorção de compostos orgânicos diversos, o que poderia inviabilizar esta utilização (Freire et al., 2000).

Os processos anaeróbios são aqueles em que utilizam microorganismos que proliferam na ausência de oxigênio. A biodegradação sob condições anaeróbias 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 à degradação posterior por microorganismos aeróbios. Uma importante alternativa, 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  $H_2S$ . Esta última característica é bastante interessante, uma vez que permite a remoção de muitos metais pesados por precipitação. O processo, embora bastante complexo, pode ser descrito como fermentação de óxido-redução, que leva à formação de metano e  $CO_2$  (Rodrigues, 2001).

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).

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

Keller et al. (1998), alertam que a contaminação de lençóis aquíferos causados por tanques subterrâneos de estocagem de gasolina tem sido uma preocupação mundial. Para aumentar as dificuldades, diferentes compostos oxigenados são adicionados a 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 baixa biodegradabilidade.

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. Demonstrou-se que em condições aeróbias, o etanol retarda a biodegradação de BTX, devido a preferencial utilização de etanol pelos microorganismos, e também agrava a demanda bioquímica de oxigênio (DBO). O

benzeno se mostra recalcitrante em condições: de nitrificação, sulfonogênica e metanogênicas num período de 99 dias de incubação. Este fato é particularmente importante, já que o benzeno é o mais tóxico dos BTXs.

A bioremediação natural, ou seja, uso de microorganismos endógenos para degradar substâncias danosas em aquíferos, tem tido grande progresso no Norte da América e na Europa. E apesar disto, experiências tem mostrado que a adequação deste método no Brasil precisa ser avaliada com muito cuidado, em decorrência da presença de etanol como constituinte da gasolina (Corseuil et al., 1996). Na Fazenda Experimental da Ressecada em Florianópolis-SC, estudos estão sendo desenvolvidos para avaliar a atenuação natural em derramamentos de gasolina contendo etanol, diesel puro e diesel com etanol. Os resultados demonstraram que a atenuação natural reduz o potencial de risco de contaminação dos locais onde ocorre derramamento de gasolina, principalmente por limitar o deslocamento dos contaminantes e, portanto reduzir a extensão da contaminação ao meio ambiente (Remas, 2002). Entretanto, recentemente foi demonstrado que a biodegradação do etanol consome rapidamente todos os aceptores de elétrons disponíveis no meio e conseqüentemente a biodegradação dos BTXs é drasticamente afetada (Kulkamp et al., 2003).

Venkatraman et al. (1999) realizaram estudos sobre bioremediação "in situ", promovendo o processo por adição de fosfato, nitrato e sais de amônia. Os resultados indicaram uma redução da ordem de 85% no teor de BTXs, após um período de 50 semanas.

### **1.3.3. Processos Oxidativos Avançados**

As regulamentações relacionadas com a qualidade das águas vêm tornando-se cada vez mais restritas, devido à preocupação da sociedade com o meio ambiente (Chamarro et al., 2001). Em função da ineficiência dos tratamentos existentes atualmente, novas tecnologias têm sido testadas nas últimas décadas. Dentre as novas alternativas para o tratamento de poluentes orgânicos recalcitrantes podemos destacar os Processos Oxidativos Avançados (POAs) (Freire et al., 2000).

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, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Safarzadeh-Amiri et al., 1997). Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores e reagente de Fenton (Freire et al., 2000).

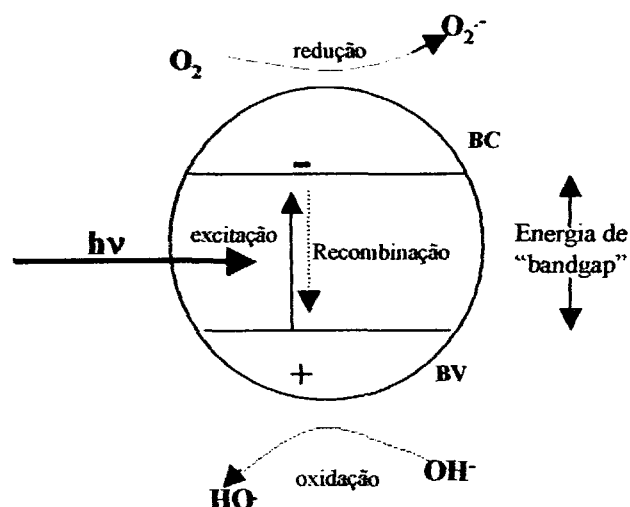
### 1.3.3.1. Fotocatálise Heterogênea

Dentro do contexto dos POAs, a fotocatálise heterogênea pode ser considerada uma técnica de caráter universal, a partir da qual grande parte dos conceitos envolvidos nos processos oxidativos avançados foram elucidados. Além disto, a literatura relacionada com a aplicação destes processos é bastante abundante (Kim, 2002; Shimizu et al., 2002; Langford et al., 2002), o que faz com que a eficiência de qualquer nova proposta possa ser facilmente avaliada, tomando-se como referência os resultados já reportados.

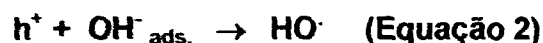
A degradação de compostos orgânicos através de fotocatálise heterogênea, assim como os princípios que o fundamentam, tem sido bastante documentada (Lisenbigler et al., 1995; Pirkanniemi et al., 2002).

A fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente  $\text{TiO}_2$ ) 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 6). Absorção de fótons com energia igual ou superior à energia do "band gap" resultam na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna ( $\text{h}^+$ ) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a 3,5 eV. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas ( $\text{HO}\cdot$ ) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do

semicondutor (Equação 1 e 2), os quais podem subsequenteemente oxidar o contaminante orgânico (Jardim et al., 1998, Ziolli et al., 1999).



**FIGURA 6.** REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA



Dentro do contexto das espécies químicas relacionadas com o tipo de contaminação aqui tratado, a fotocatalise heterogenea tem sido utilizada com bastante sucesso na degradação de inúmeros substratos de interesse, utilizando-se principalmente  $\text{TiO}_2$  como catalisador (vide Tabela 2).

A literatura sobre métodos heterogeneos orientados a remediação de efluentes industriais, ou pelo menos a substratos de interesse ambiental é abundante (Kim, 2002; Langford et al., 2002). Entretanto, a aplicação destes procedimentos em níveis industriais é bastante discutida, principalmente em função de desvantagens que derivam do seu caráter heterogeneo. Neste sentido, as dificuldades na penetração da radiação num meio que contém uma fina

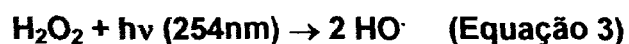
suspensão de partículas opacas e a dificuldade na remoção dos fotocatalizadores uma vez terminando o processo, constituem-se como principais desvantagens deste processo. Sob este aspecto, a utilização de processos que operam em fase homogênea mostra-se mais conveniente, uma vez que viabiliza o desenvolvimento de processos fotoquímicos contínuos, aplicáveis em maior escala.

**TABELA 2.** DEGRADAÇÃO DE SUBSTRATOS DE INTERESSE VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

ESPÉCIE QUÍMICA	SISTEMA	REFERÊNCIA
BTX	TiO <sub>2</sub> imobilizado	Kim, 2002
Benzeno	TiO <sub>2</sub> imobilizado	Shimizu et al., 2002
Benzeno	TiO <sub>2</sub> imobilizado	Langford et al., 2002
Benzeno	TiO <sub>2</sub> imobilizado	Cheng et al., 2001
Tolueno	TiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (fase vapor)	Martra et al., 1999
Tolueno	TiO <sub>2</sub>	Muggli, 2001
Tolueno	Adsorção-TiO <sub>2</sub>	Crittenden et al., 1997

### 1.3.3.2. Processos Oxidativos Avançados envolvendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

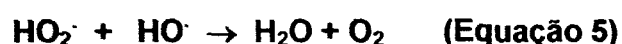
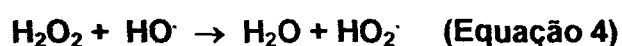
O radical hidroxila, principal agente oxidante utilizado nos processos denominados "oxidativos avançados", pode ser gerado com bastante eficiência a partir de sistemas que envolvem radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio (vide Equação 3).



A elevada eficiência de degradação dos sistemas fotoquímicos assistidos por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem sido bastante documentada (Georgiou et al., 2002; Benitez et al., 2001; An et al., 2002). Dentre outros importantes resultados destacam-se a completa e rápida degradação de 1,4-dioxano (Stefan e Bolton, 1998), pentaclorofenol (Te-Fu e Bolton, 1998), 2-clorobifenila (Wang e Hong, 1999) e fenol (Martyanov et al., 1997). Em alguns casos, a utilização dos sistemas UV-

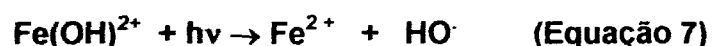
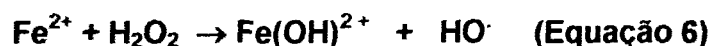
TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem-se mostrado muito mais eficiente, permitindo, por exemplo, a rápida degradação de vários pesticidas organoclorados (Doong et al., 1998).

É importante salientar que, quando em elevadas concentrações, o peróxido de hidrogênio apresenta uma elevada capacidade para “capturar” radicais hidroxilas (Equação 4 e 5). Desta maneira existe um importante compromisso entre eficiência de degradação e a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tal como demonstrado recentemente por Ince (1999) em estudo de degradação de azo-corantes.



A eficiente degradação de espécies orgânicas presentes em águas residuais de refinarias e em outros efluentes de indústria petroquímica foi recentemente reportada (Stepnowsk et al., 2002; Juang et al., 1997). Em geral, admite-se que o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 6), processo que tem permitido a eficiente degradação de muitos poluentes (Perez et al., 2002; Neyens et al., 2003). Recentemente, importantes melhoras na eficiência do processo tem sido reportadas, recorrendo-se à utilização de sistemas assistidos por radiação ultravioleta (Equação 7). 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 (Huston e Pignatello, 1999; Sun e Pignatello, 1995; Fallmann et al., 1999).



Certamente, uma das principais vantagens do sistema Fenton foto assistido está representado pela necessidade de fontes de irradiação menos energéticas.

Enquanto a geração de radical hidroxila a partir de  $H_2O_2$  (Equação 3) requer energia correspondente a comprimentos de onda menores que 300 nm, o sistema foto-Fenton (Equação 7) pode se processar com radiação da ordem de 410nm (Huston e Pignatello, 1999).

O processo de geração de radicais hidroxilas por fotólise UV-Vis e ferrioxalato na presença de peróxido de hidrogênio (UV-Vis/ferrioxalato/ $H_2O_2$ ) foi investigado no tratamento de água contaminada e em 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 sítios de águas subterrâneas contaminadas.

Watts et al. (2000) avaliaram a oxidação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos na gasolina utilizando modificação do reagente de Fenton catalisado por  $H_2O_2$ , 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.

De maneira geral, a revisão da literatura recente permite verificar uma baixa eficiência dos processos físicos, biológicos e as suas associações, em relação à degradação de BTXs. Adicionalmente, desvantagens de ordem prática atentam contra a aplicabilidade destes sistemas, desvantagens principalmente relacionadas com elevado tempo de tratamento, degradação parcial, apenas volatilização e competição entre substratos. Por outro lado, estudos envolvendo processos oxidativos avançados têm apresentado elevada eficiência de mineralização de inúmeros compostos orgânicos, apresentando-se como alternativas promissoras na remediação de BTX.

Embora no Brasil não exista uma estatística oficial, as referências citadas neste trabalho apontam um quadro de contaminação de águas subterrâneas por BTXs, principalmente em razão de vazamentos em postos de abastecimentos de combustíveis e acidentes em refinarias.

Estas considerações demonstram a necessidade de estudos aprofundados, orientados à proposta de novas alternativas de tratamento, adequados para as condições representativas do nosso contexto.

## 2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho está representado pelo estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, em relação à degradação de benzeno, tolueno e xilenos (BTXs).

Preliminarmente, interessa verificar a eficiência dos sistemas: fotocatalise heterogênea, sistema UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton, em relação à degradação dos substratos isolados. Posteriormente, e escolhido(s) o(s) sistema(s) de melhor desempenho, objetiva-se avaliar a sua eficiência de degradação, utilizando-se misturas dos substratos em estudo. Finalmente, estudos preliminares de remediação foram realizados, empregando-se amostras de água contaminada e reatores de maior porte.

Em função destes objetivos, as seguintes etapas foram realizadas:

1. Otimização e estudo cinético do processo de degradação de benzeno (composto modelo), utilizando-se os processos: fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>-UV), UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton, e reatores em escala de bancada).
2. Escolha do sistema de melhor desempenho e estudo cinético do processo de degradação de misturas de BTXs, utilizando-se reatores de bancada.
3. Estudo preliminar de remediação de águas contaminadas por BTXs.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Reagentes

Benzeno (Biotec), tolueno (Merck) e xileno (Merse), foram utilizados sem nenhum tratamento prévio, na forma de soluções aquosas de 20 mg L<sup>-1</sup>. Peróxido de hidrogênio foi utilizado em solução aquosa a 10 % (m/v), a qual foi preparada a partir de uma solução estoque a 50 %, gentilmente fornecido pela Peróxidos do Brasil Ltda. A concentração foi checada quando necessário, por titulação permanganométrica.

Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>, Degussa P 25), foi utilizado como recebido.

O oxigênio utilizado foi fornecido pela empresa White Martins, sendo de grau comercial.

Catalase (Novo Nordisk) foi utilizada em solução aquosa.

Gasolina comum de uso comercial foi utilizada sem nenhum tratamento prévio.

#### 3.2. Tratamento Fotoquímico

O tratamento de soluções de benzeno e BTXs foi realizado em um reator fotoquímico convencional de bancada (300mL de capacidade), equipado com refrigeração por água, agitação magnética e sistema de oxigenação (vazão de aproximadamente 45 mL min<sup>-1</sup>). A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio (125W, Philips), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo. Amostras de 250 mL, em valores otimizados de pH, concentração de semicondutor ou concentração de peróxido, foram borbulhadas com oxigênio comercial e irradiadas por tempos predeterminados. Na Figura 7, é apresentada a representação esquemática do reator convencional.

Outros estudos de degradação foram conduzidos em reator fotoquímico UMEX de 15 mL de capacidade (Figura 8), operado com radiação UV gerada por ativação com microondas.

Estudos de processos com recirculação foram conduzidos em um reator de similares características (UMEX), porém de 500 mL de capacidade (Figura 9).

Testes preliminares utilizando-se radiação solar foram conduzidos em béqueres de vidro Pyrex, os quais foram expostos à radiação solar do meio dia (Setembro 2003).

Amostras foram coletadas em tempos predeterminados, filtradas em membrana (Milipore,  $0,45\mu\text{m}$ ), quando necessário, filtradas e submetidas a controle analítico.

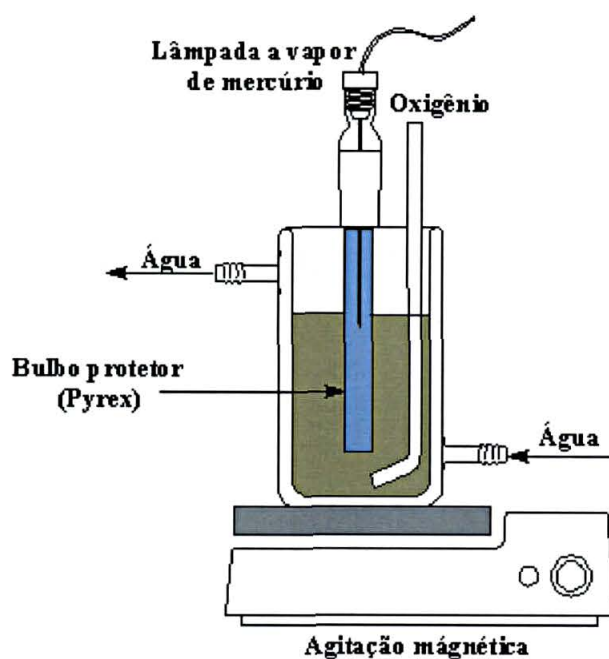
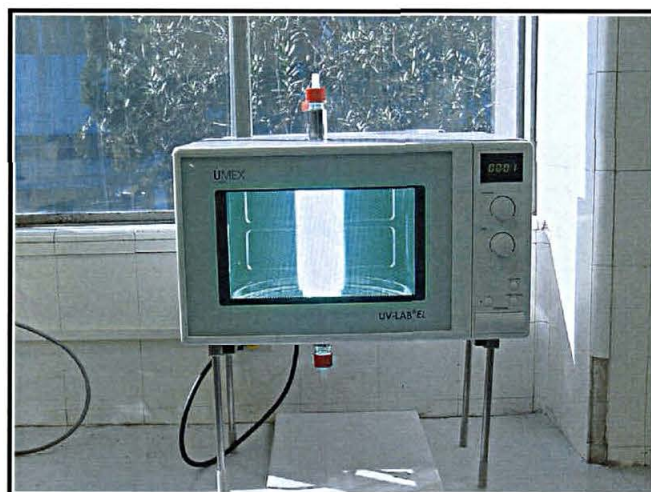


FIGURA 7. REATOR FOTOQUÍMICO CONVENCIONAL



**FIGURA 8.** REATOR FOTOQUÍMICO UMEX DE CAPACIDADE DE 15mL



**FIGURA 9.** REATOR FOTOQUÍMICO UMEX DE RECIRCULAÇÃO

### 3.3. Obtenção das Amostras da Fração Solúvel da Gasolina em Água

Para simular o processo de derrame de gasolina em águas subterrâneas, e assim obter a fração solúvel de hidrocarbonetos aromáticos, 4 L de água foram deixados em contato com 200 mL de gasolina comum, utilizando-se o recipiente apresentado na Figura 10. Após tempos predeterminados de repouso à temperatura ambiente ( $\approx 25^{\circ}\text{C}$ ) e na ausência de luz, alíquotas da água foram coletadas e utilizadas nos ensaios de degradação.

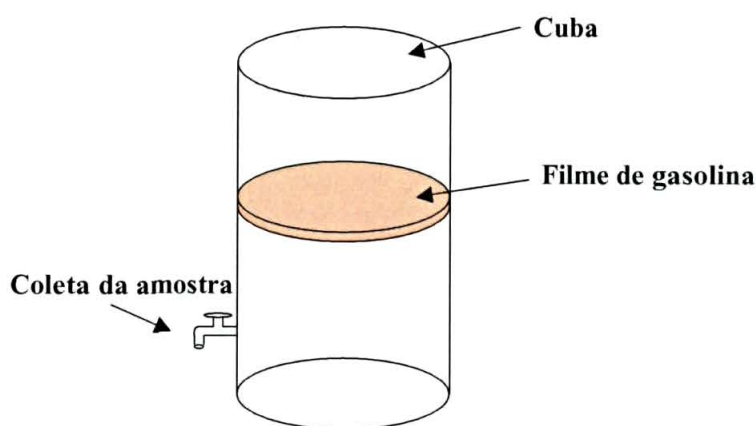


FIGURA 10. CUBA DE PVC (POLICLORETO DE VINILA) PARA OBTENÇÃO DA FRAÇÃO SOLÚVEL DA GASOLINA

### 3.4. Controle Analítico

#### 3.4.1. Cromatografia Gasosa

Determinações de benzeno, tolueno e xilenos foram realizadas 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  $40^{\circ}\text{C}$  por 4 min, rampa de aquecimento  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , temperatura final  $140^{\circ}\text{C}$  (1min), volume injetado  $3\mu\text{L}$ , Detector : ionização de Chama.

Para o *headspace* foi utilizado um tempo de incubação de 30 minutos a uma temperatura de  $70^{\circ}\text{C}$ .

Curvas de calibração individuais foram preparadas a partir de solução estoque de 30 mg L<sup>-1</sup> de benzeno, tolueno e xilenos, em metanol.

O limite de detecção observado para a determinação foi de 5 µg L<sup>-1</sup>, para as três espécies analisadas.

#### **3.4.2. Espectroscopia UV-Vis**

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (190-820nm), foram obtidos em espectrofotômetro S-1150 SINCO, utilizando cubetas de quartzo de 1cm de caminho ótico.

#### **3.4.3. Peróxido de Hidrogênio Residual**

O teor de peróxido de hidrogênio foi determinado espectroscopicamente, utilizando-se 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 de calibração foram elaboradas a partir de soluções aquosas de peróxido de hidrogênio, verificando-se uma faixa linear de trabalho compreendida entre 20 e 400 mg L<sup>-1</sup>, com desvios padrão típicos da ordem de 2 mg L<sup>-1</sup>.

#### **3.4.4. Determinação de Fenóis Totais**

A determinação de espécies fenólicas durante a cinética de degradação foi realizada segundo método padrão (APHA-5550B, 1995). O método fundamenta-se na reação de óxido-redução entre espécies de caráter fenólico e o reagente de Folin Ciocalteau (ácidos tungstofosfórico e molibidofosfórico), 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 0 e 80 mg L<sup>-1</sup>.

### 3.4.5 Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de fluorescência na região ultravioleta-visível foram obtidos em um espectrofotômetro de fluorescência HITACHI 4500, utilizando-se cubetas de quartzo multifacetadas.

### 3.4.6. Determinação de Fe<sup>+n</sup>

As determinações de Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup> foram realizadas em amostras que sofreram degradação fotoquímica nos sistemas Fenton e foto-Fenton. As análises foram realizadas *via* espectroscopia UV-Vis, utilizando-se metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe<sup>2+</sup> e o-fenantrolina. O teor de Fe<sup>+2</sup> é determinado diretamente, enquanto que a concentração de Fe<sup>+3</sup> é avaliada após redução com hidroquinona. Em ambos casos, íons ferrosos reagem com o-fenantrolina, formando-se 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(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> . 6 H<sub>2</sub>O].

### 3.4.7. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi realizada de acordo com metodologia padrão (APHA-5220D, 1995), fundamentada em um processo de digestão em tubo fechado seguida de determinação colorimétrica em 600 nm. Curvas de calibração foram elaboradas entre 20 e 900 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, utilizando-se padrões de biftalato de potássio.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1. Fotocatálise Heterogênea**

Embora a elaboração de sistemas contínuos de tratamento, objetivo final desta proposta, seja prejudicada por algumas características intrínsecas do sistema (natureza heterogênea), a sua avaliação torna-se importante uma vez que, sendo o processo oxidativo avançado mais explorado, resulta relativamente fácil encontrar argumentos para interpretação do processo de degradação.

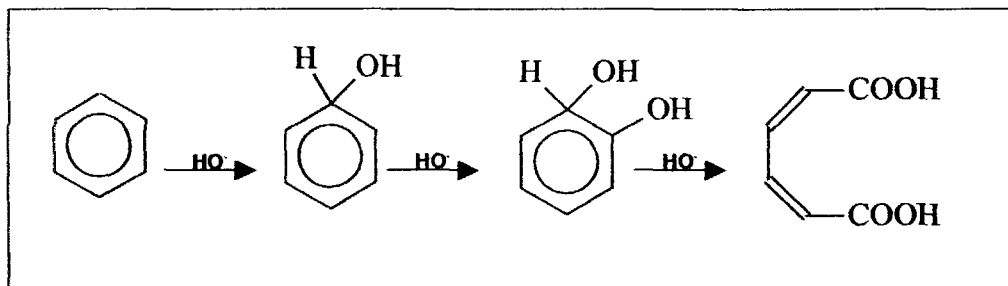
#### **4.1.1. Estudos Preliminares de Otimização**

Tendo em vista que muitos trabalhos têm descrito benzeno como sendo uma espécie recalcitrante (Johnson et al., 2003; Lewandowski et al., 2003; Johnston et al., 1996), o mesmo foi usado como modelo nos estudos de otimização de todos os processos fotoquímicos propostos.

As condições otimizadas para a degradação de benzeno por fotocatalise heterogênea (sistema UV-TiO<sub>2</sub>) foram investigadas por planejamento fatorial (Bruns et al., 2002), cujo desenho e resultados são apresentados na Tabela 3. As variáveis estudadas foram:

1. **Massa do semicondutor TiO<sub>2</sub>:** Fator importante, uma vez que existe um compromisso entre a eficiência fotoquímica, representada pelo aumento da quantidade de semicondutor, e o grau de opacidade do meio reacional.
2. **pH da solução:** Parâmetro de grande importância, especialmente em etapas relacionadas com a adsorção dos substratos na superfície dos semicondutores.

Inicialmente, é importante salientar que dada à natureza do processo em estudo, a degradação de benzeno leva, nos primeiros momentos, à formação de intermediários hidroxilados (ver Figura 11) (Neyens et al., 2003; Chen et al., 2002) que absorvem fortemente na mesma região espectral que o composto de partida.



**FIGURA 11.** PRINCIPAIS INTERMEDIÁRIOS FORMADOS DURANTE A DEGRADAÇÃO DO BENZENO PELOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (Neyens et al., 2003)

Por este motivo, o monitoramento do processo de degradação por espectroscopia UV-Vis torna-se bastante complexo. Mesmo cientes desta dificuldade, e ante a indisponibilidade de técnicas instrumentais mais confiáveis (ex. cromatografia), o processo foi monitorado espectroscopicamente, o que leva a obtenção de respostas que merecem uma interpretação bastante cuidadosa.

Em geral, é possível verificar que estruturas fenólicas são formadas nos primeiros minutos de tratamento, espécies estas que são degradadas na seqüência, desaparecendo em tempos superiores a 30 min (Figura 12). Desta forma, a utilização da espectroscopia como ferramenta de controle somente permite uma interpretação confiável para tratamentos que se prolongam por mais de 30 min. Se, após este tempo, o sinal espectroscópico se apresentar maior que para a amostra sem tratamento, admite-se que o processo se encontra em uma fase preliminar, associada com baixa eficiência de degradação. Se, pelo contrario, o processo leva a obtenção de um sinal significativamente menor, supõe-se que a fase de geração de espécies fenólicas tenha sido superada, fato que pode ser associado com maior eficiência de degradação.

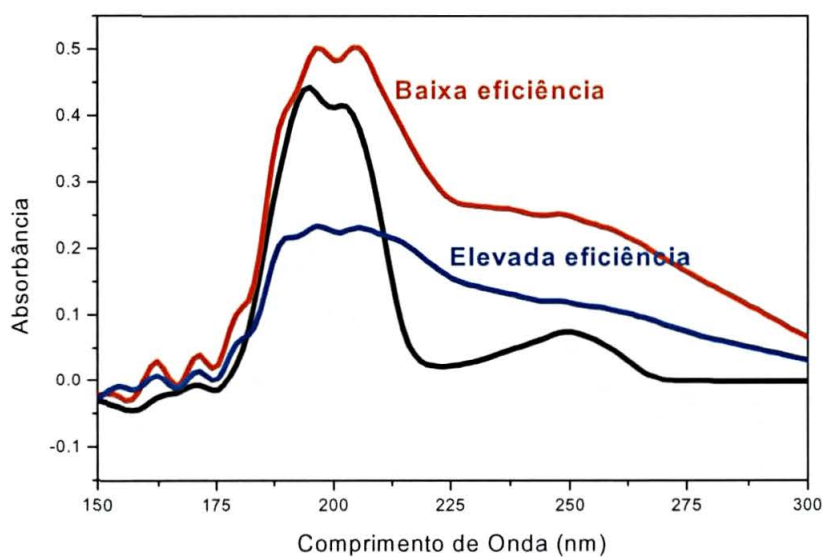
Nos resultados apresentados na Tabela 3, o valor negativo indicado nos ensaios 2, 3 e 4 representa, então, presença de espécies transientes associadas a baixa eficiência de degradação. Por sua vez, o resultado registrado para o ensaio do ponto central (39%) representa uma elevada eficiência de degradação e, portanto, as condições ótimas para aplicação do processo em estudo (pH: 5, massa: 50 mg).

**TABELA 3.** PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^2$  (COM PONTO CENTRAL), PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FOTOQUÍMICO COM  $\text{TiO}_2$  LIVRE

BENZENO:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ; VOLUME: 250mL; TEMPO REAÇÃO: 30 min;  $\text{O}_2$ :  $\approx 45 \text{ mL min}^{-1}$

Variável	Nível(-)	Nível (0)	Nível(+)
pH	3	5	7
Massa $\text{TiO}_2$ (mg)	25	50	100
ensaio	pH	massa	% Degradação
1	-	-	0,0
2	+	-	-33,0
3	-	+	-1,50
4	+	+	-9,6
5	0	0	39,0

EFEITOS PRINCIPAIS: PH:-22+/-3; MASSA:11+/-3



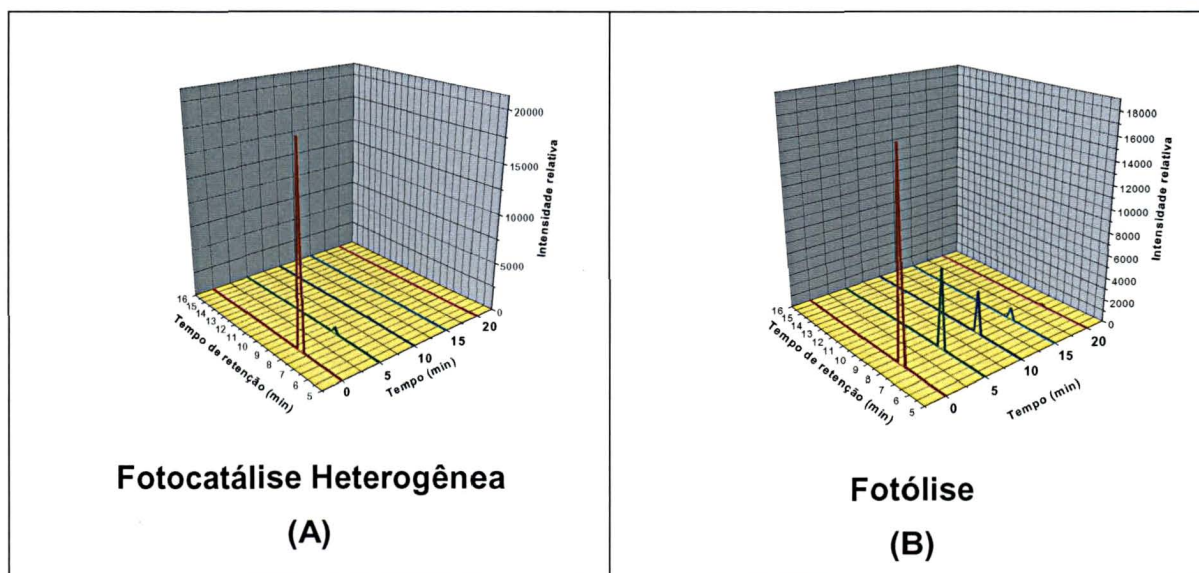
**FIGURA 12.** ESPECTRO TÍPICO OBTIDO DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS (BENZENO, TOLUENO E XILENOS)

#### 4.1.2. Degradação do Benzeno

Verificada a importância dos parâmetros experimentais, realizou-se um estudo cinético de degradação do composto modelo (benzeno), cujos resultados são apresentados na Figura 13. Uma vez que a degradação pode se dar, apenas pela influência da radiação UV, estudos comparativos envolvendo fotólise e fotocatalise heterogênea foram realizados.

Podemos observar que cinco minutos de tratamento fotocatalítico são suficientes para levar a concentração de benzeno a níveis próximos de zero (Figura 13-A). O processo de fotólise mostra-se também bastante eficiente, permitindo uma completa remoção da espécie em estudo em tempos de 20 min (Figura 13-B). Embora possa parecer que o marcado efeito da radiação ultravioleta poderia dispensar o uso de fotocatalisador, o que simplificaria bastante o processo, é conveniente comentar que, tal como mostrado a seguir na página 45 (Figura 15), o processo de fotólise induz rápidas modificações na molécula de substrato sem, no entanto, levar a avançados estágios de degradação e muito menos a mineralização do substrato.

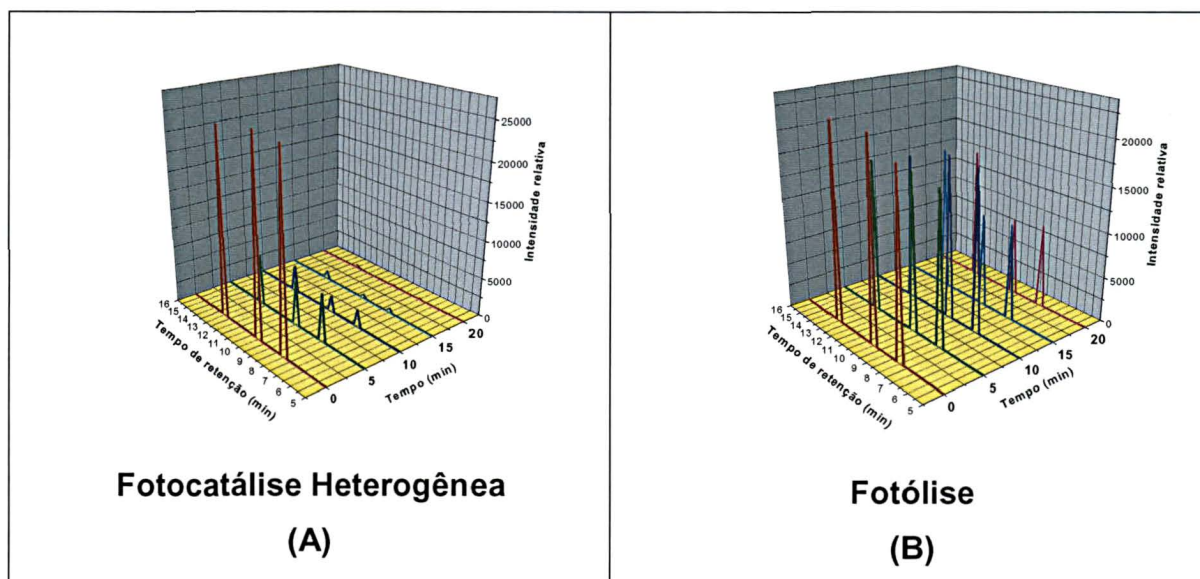
Este resultado preliminar é bastante relevante, uma vez que nos permite sugerir que a degradação de BTXs por fotocatalise heterogênea é bastante viável.



**FIGURA 13.** CROMATOGRAMAS OBTIDOS DURANTE AS CINÉTICAS DE DEGRADAÇÃO DO BENZENO, UTILIZANDO  $\text{TiO}_2$  LIVRE;  
 BENZENO:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ; VOLUME:  $250 \text{ mL}$ ;  $\text{TiO}_2$ :  $50 \text{ mg}$ ;  $\text{O}_2$ :  $\approx 45 \text{ mL min}^{-1}$ ; pH: 6

### 4.1.3. Degradação Fotoquímica de BTXs

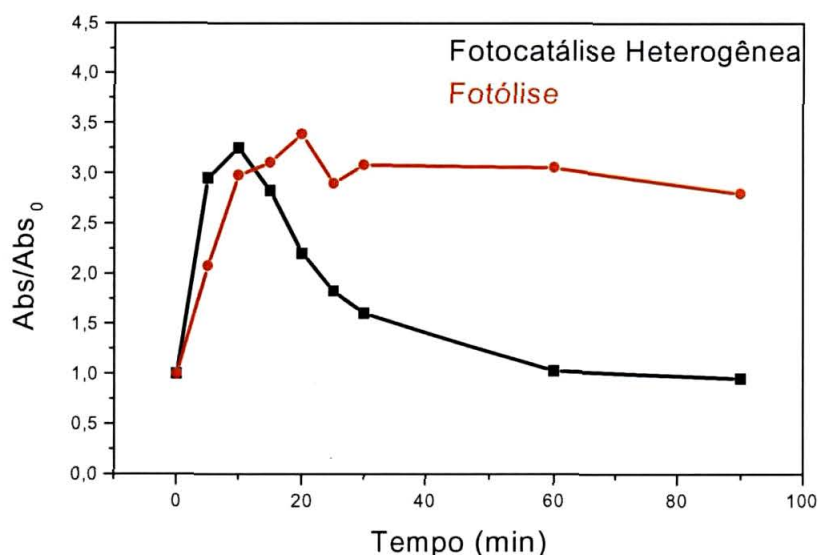
Diante dos promissores resultados observados na degradação de benzeno, estudos de degradação envolvendo BTXs foram realizados. Os resultados indicam que em tempos não superiores a dez minutos as espécies em estudos foram quase que completamente degradadas pelo processo mediado por semicondutor (Figura 14-A). Observando-se a degradação apenas sob a influencia da luz, verificamos que a degradação acontece, porém em cinética muito menos favorável (Figura 14-B).



**FIGURA 14.** CROMATOGRAMAS OBTIDOS DURANTE AS CINÉTICAS DE DEGRADAÇÃO DOS BTXs, UTILIZANDO-SE  $\text{TiO}_2$  LIVRE  
 BTX:  $20 \text{ mg L}^{-1}$  (c/u); VOLUME: 250 mL;  $\text{TiO}_2$ : 50 mg;  $\text{O}_2$ :  $\approx 45 \text{ mL min}^{-1}$ ; pH: 6

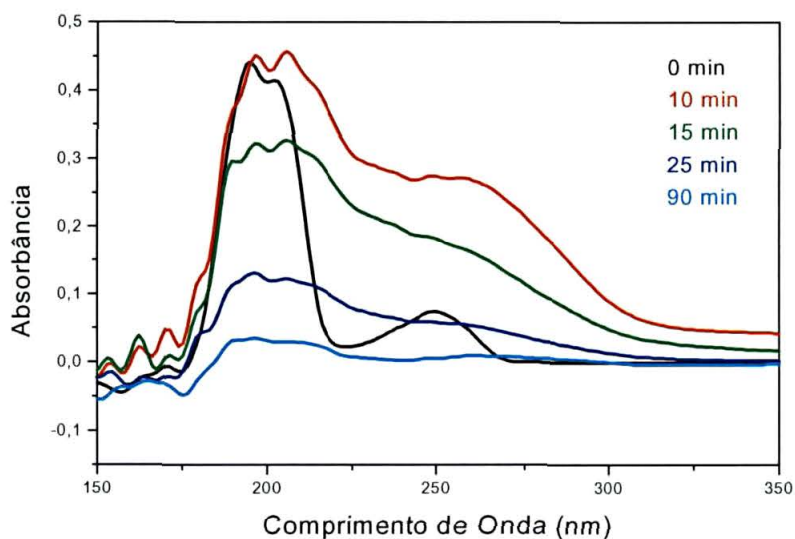
As significativas diferenças mecânicas entre o processo fotocatalítico e de fotólise podem ser verificadas a partir da evolução de formas fenólicas, apresentada na Figura 15. Na fotocatalise heterogênea, observa-se um pico de formas fenólicas nos primeiros 10 min de tratamento, seguido de rápido decaimento e eliminação completa em 90 min. Na fotólise, a formação de espécies fenólicas também se dá rapidamente, mas com a grande diferença de que estas permanecem durante todo o tratamento, não sendo eliminadas nem nos tempos máximos praticados.

Estas observações podem ser confirmadas pela seqüência de espectros apresentada na Figura 16. Nos primeiros minutos de tratamento verifica-se um significativo aumento de sinal, o que implica a geração de espécies de maior absorvidade molar. Posteriormente, o sinal é sistematicamente reduzido, mostrando-se praticamente desprezível a partir de 90 min.



**FIGURA 15.** VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (ABS/ABS<sub>0</sub>) DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS.

BTX: 20 mg L<sup>-1</sup> (c/u); VOLUME: 250 mL; TiO<sub>2</sub>: 50 mg; O<sub>2</sub>: ≈45 mL min<sup>-1</sup>; pH: 6



**FIGURA 16.** ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA OBTIDO DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS.

BTX: 20 mg L<sup>-1</sup> (c/u); VOLUME: 250 mL; TiO<sub>2</sub>: 50 mg; O<sub>2</sub>: ≈45 mL min<sup>-1</sup>; pH: 6

Nos processos fotoquímicos heterogêneos, 4 processos podem contribuir para a remoção dos substratos em estudo. São estes:

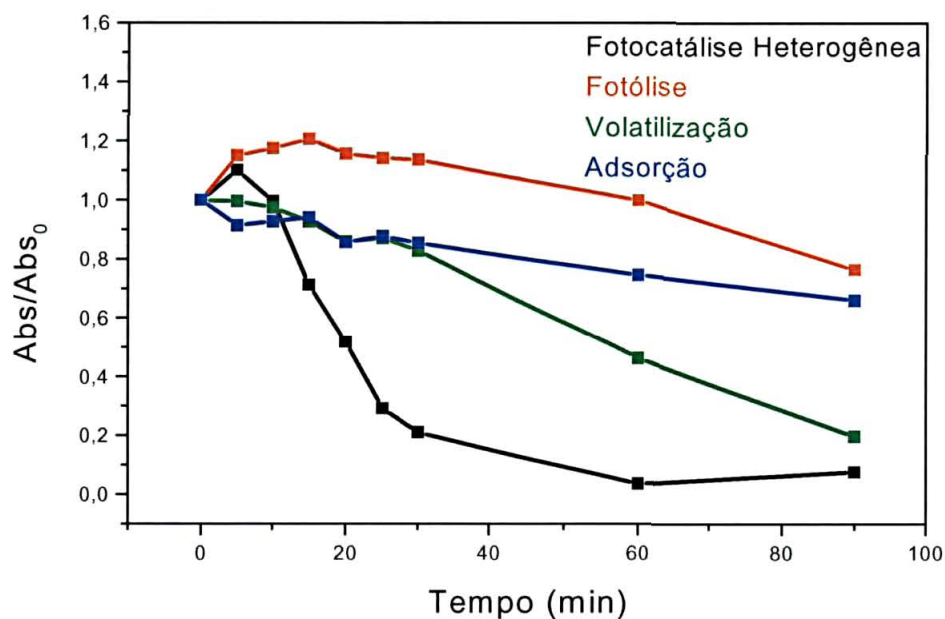
1. Volatilização, favorecida pela corrente de oxigênio ( $45 \text{ mL min}^{-1}$ ),
2. Adsorção na superfície do semicondutor,
3. Decomposição por efeito da radiação (fotólise),
4. Degradação por fotocatalise heterogênea.

Buscando-se avaliar o efeito da contribuição individual de cada processo na remoção de BTXs foram realizados ensaios separadamente, avaliando-se a remoção em função da diminuição no valor de absorbância registrado na região de máxima absorção (200 nm).

Os resultados (Figura 17), mostram que a decomposição por fotólise se dá da forma comentada anteriormente, com geração de intermediários que absorvem mais fortemente na região monitorada, os quais são lenta e parcialmente eliminados no decorrer do processo.

A adsorção representa aproximadamente 20% de remoção, eliminação que certamente deve ser acompanhada de degradação quando o sistema é irradiado.

A volatilização é o fator mais relevante, uma vez que o oxigênio molecular propicia a libertação das moléculas em solução, aumentando a volatilização de compostos aromáticos de baixa solubilidade. Acreditamos, no entanto, que a perda de substratos (ou intermediários) por volatilização deva ser bastante reduzida quando em condições de fotocatalise, em função das diferenças cinéticas entre os processos, da natural diminuição da volatilidade por adição de um soluto não volátil (semicondutor) e da maior solubilidade dos intermediários formados no decorrer do processo.



**FIGURA 17.** INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DOS PROCESSOS PARALELOS NA REMOÇÃO DOS BTXS, ATRAVÉS DA VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DO VALOR DE ABSORBÂNCIA (REGIÃO DE MÁXIMA ABSORBÂNCIA 200nm)  
 BTX: 20 mg L<sup>-1</sup> (c/u); VOLUME: 250 mL; TiO<sub>2</sub>: 50 mg; O<sub>2</sub>: ≈45 mL min<sup>-1</sup>; pH: 6

## 4.2. Sistema UV-Peróxido de Hidrogênio

### 4.2.1. Estudos Preliminares de Otimização

As condições otimizadas para a degradação de benzeno pelo processo UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram investigadas por planejamento fatorial, cujos resultados são apresentados na Tabela 4. As variáveis estudadas foram:

1. pH da solução: Parâmetro de grande importância, não somente como variável operacional do sistema, mas também como importante referência relacionada com o lançamento de resíduos ao meio ambiente.

2. Concentração do Peróxido: Fator importante, uma vez que a concentração de oxidante não se correlaciona linearmente com a eficiência do sistema fotoquímico.

Em função do peróxido de hidrogênio absorver fortemente na mesma região espectral dos substratos em estudo, o monitoramento dos processos por espectroscopia UV-Vis torna-se inviável. Por este motivo, a resposta utilizada no planejamento experimental corresponde à remoção de benzeno em 30 min de reação, parâmetro calculado em função da determinação cromatográfica do mesmo.

**TABELA 4.** PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^2$  (COM PONTO CENTRAL), PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FOTOQUÍMICO UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
 BENZENO: 20 mg L<sup>-1</sup>; VOLUME: 250 mL; TEMPO DE REAÇÃO: 30 min; O<sub>2</sub>: ≈45 mL min<sup>-1</sup>

Variável	Nível(-)	Nível (0)	Nível(+)
pH	3	5	7
Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	25	100	200
Ensaio	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	% Degradação
1	-	-	88,95
2	+	-	74,23
3	-	+	97,51
4	+	+	74,49
5	0	0	97,42

**EFEITOS PRINCIPAIS: PH:-19 +/- 3;[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:4 +/- 3**

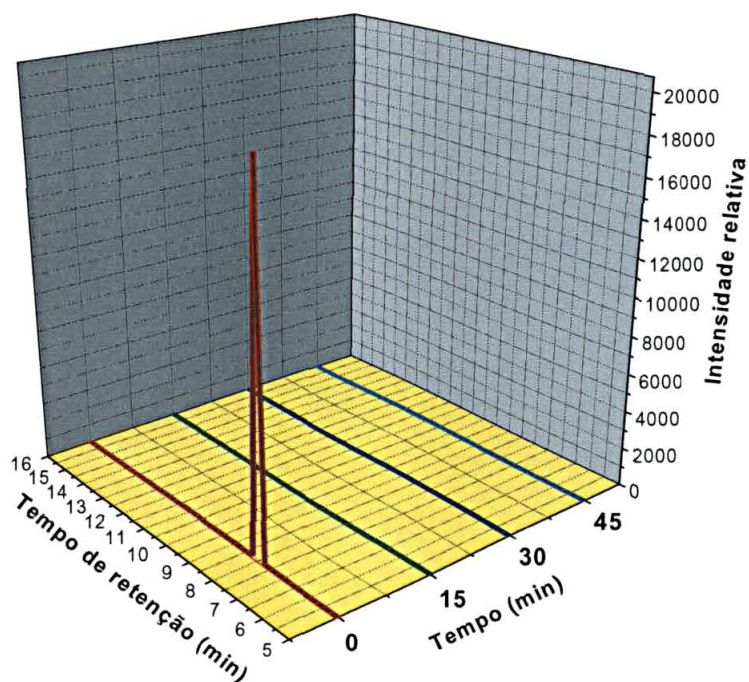
Os valores dos efeitos principais demonstram que o aumento do pH não favorece a degradação do benzeno. O valor negativo demonstra que se o pH da solução for aumentado, a eficiência da degradação é diminuída em quase 20 pontos percentuais. O valor positivo para o efeito da concentração do peróxido

demonstra que aumentando o valor da mesma a reação é favorecida em aproximadamente 4 pontos percentuais. Efeito bastante discreto, levando-se em consideração à proximidade do valor de erro experimental. Nas condições do ponto central podemos verificar que a porcentagem de degradação é praticamente igual ao do melhor ponto da otimização. Em função deste fato optamos por realizar os estudos subseqüentes nas condições do ponto central, tendo em vista que o pH da solução aproxima-se destas condições.

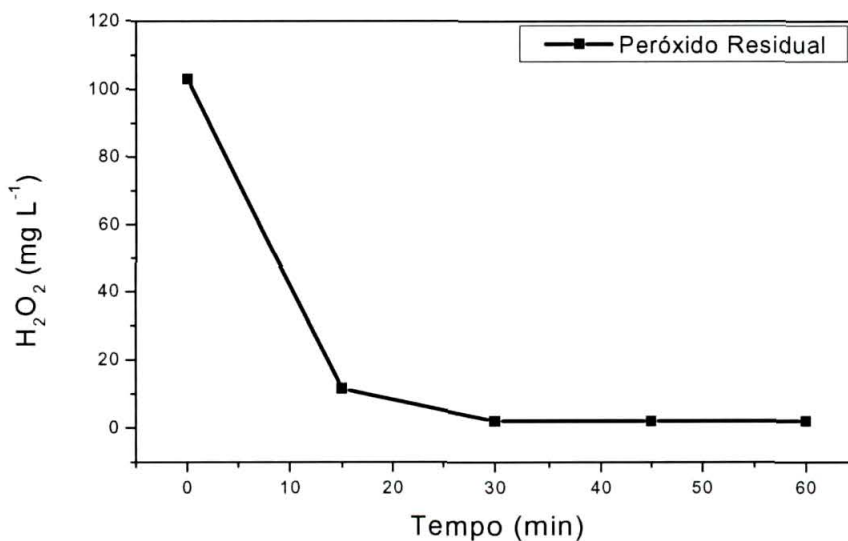
#### **4.2.2. Degradação de Benzeno**

Com os parâmetros experimentais otimizados realizou-se um estudo cinético de degradação de benzeno, utilizando-se o sistema UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obteve-se os resultados apresentados na Figura 18. Observa-se através do cromatograma obtido no primeiro ponto amostrado (15 min) que, a concentração do benzeno é praticamente desprezível, resultado que demonstra a elevada eficiência do processo homogêneo.

Em função da presença de um agente oxidante auxiliar (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), e ante a necessidade de garantir que o processo, além de permitir a remoção do substrato de interesse, não deixe resíduos potencialmente perigosos, a avaliação de peróxido residual é de extrema importância. Os resultados apresentados na Figura 19 demonstram claramente que este agente é consumido rapidamente no decorrer do processo, apresentando concentrações desprezíveis a partir de 30 min.



**FIGURA 18.** CROMATOGRAMA OBTIDO DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO BENZENO  
 BENZENO:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ; VOLUME:  $250 \text{ mL}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{O}_2$ :  $\approx 45 \text{ mL min}^{-1}$ ; pH: 6



**FIGURA 19.** AVALIAÇÃO DO PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO BENZENO  
 BENZENO:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ; VOLUME:  $250 \text{ mL}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{O}_2$ :  $\approx 45 \text{ mL min}^{-1}$ ; pH: 6

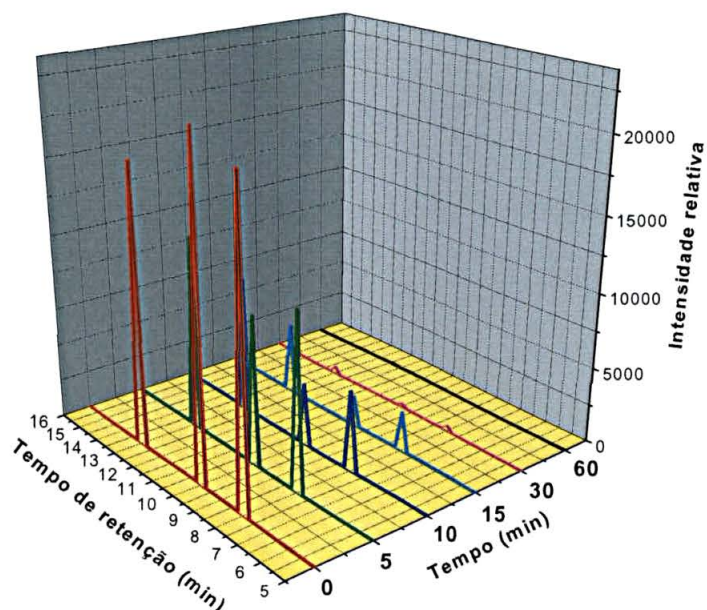
### 4.2.3. Degradação Fotoquímica de BTXs

Empregando-se o sistema nas condições previamente otimizadas para a degradação de benzeno, o estudo cinético da degradação de BTXs foi realizado. A resposta obtida do cromatograma (Figura 20) indica que a degradação das espécies em estudo é praticamente completa em 30 min de tratamento, eficiência comparável à do sistema heterogêneo, mas com a vantagem de uma maior simplicidade operacional.

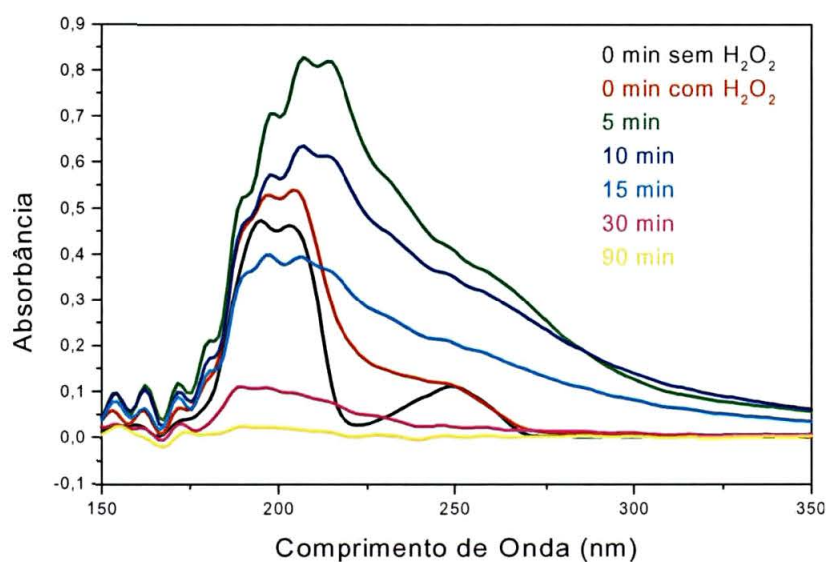
Utilizando-se espectroscopia UV-Vis, obtém-se os resultados apresentados na forma de espectros seqüenciais na Figura 21. Novamente, o monitoramento indica formação de espécies de maior absorvidade molar nos primeiros tempos de tratamento, apresentando um máximo em 5 min de reação, seguida de degradação sistemática e completa remoção do sinal, a partir de tempos da ordem de 60 min.

Monitorando-se a evolução de formas fenólicas, é possível verificar um aumento da ordem de 450 % nos primeiros 10 min de tratamento, com posterior diminuição progressiva e eliminação praticamente completa em 30 min (Figura 22).

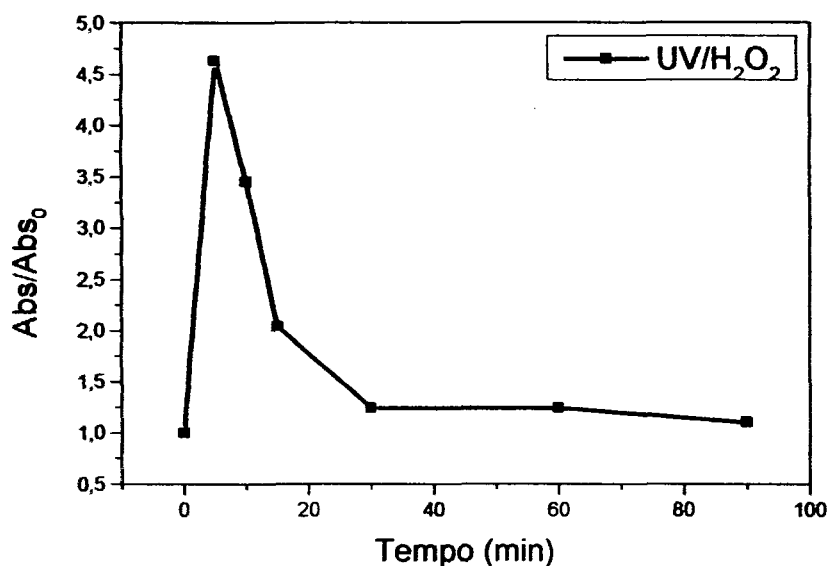
A avaliação do peróxido residual indica consumo praticamente completo em 60 min de reação, o que implica inexistência de resíduos no final do processo (Figura 23)



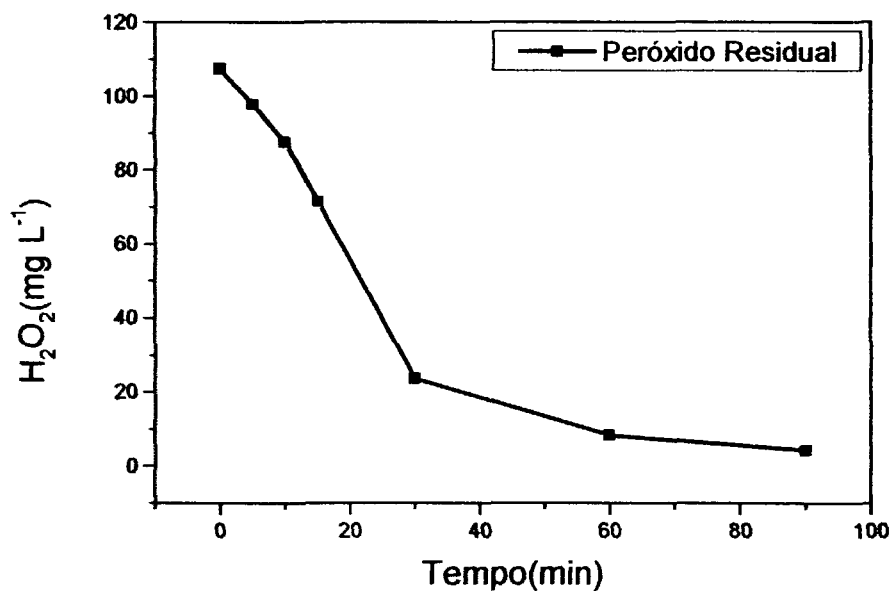
**FIGURA 20.** CROMATOGRAMA OBTIDO DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS  
 BTX:  $20 \text{ mg L}^{-1}$  (c/u); VOLUME: 250 mL;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{O}_2$ :  $\approx 45 \text{ mL min}^{-1}$ ; pH: 6



**FIGURA 21.** ESPECTRO DE ABORBÂNCIA OBTIDO DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS  
 BTX:  $20 \text{ mg L}^{-1}$  (c/u); VOLUME: 250 mL;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{O}_2$ :  $\approx 45 \text{ mL min}^{-1}$ ; pH: 6



**FIGURA 22. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (ABS/ABS<sub>0</sub>) DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS**  
 BTX: 20 mg L<sup>-1</sup> (c/u); VOLUME: 250 mL; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>; O<sub>2</sub>: ≈ 45 mL min<sup>-1</sup>; pH: 6

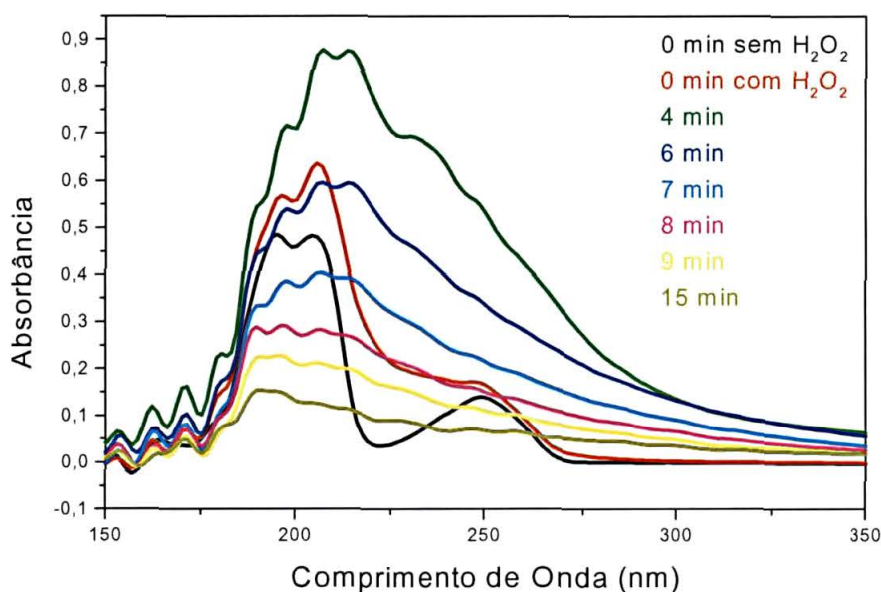


**FIGURA 23. AVALIAÇÃO DO PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE BTXS**  
 BTX: 20 mg L<sup>-1</sup> (c/u); VOLUME: 250 mL; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>; O<sub>2</sub>: ≈ 45 mL min<sup>-1</sup>; pH: 6

#### 4.2.4. Degradação de BTXs em Reator UMEX (ativado por microondas)

Apenas com o objetivo de avaliar a eficiência do processo quando aplicado em um reator de elevada eficiência fotônica, a degradação de BTXs foi estudada no reator UMEX ativado por microondas. Embora de pequena capacidade, o sistema permite prever a eficiência de um processo contínuo operado com reatores deste tipo, já disponíveis no mercado.

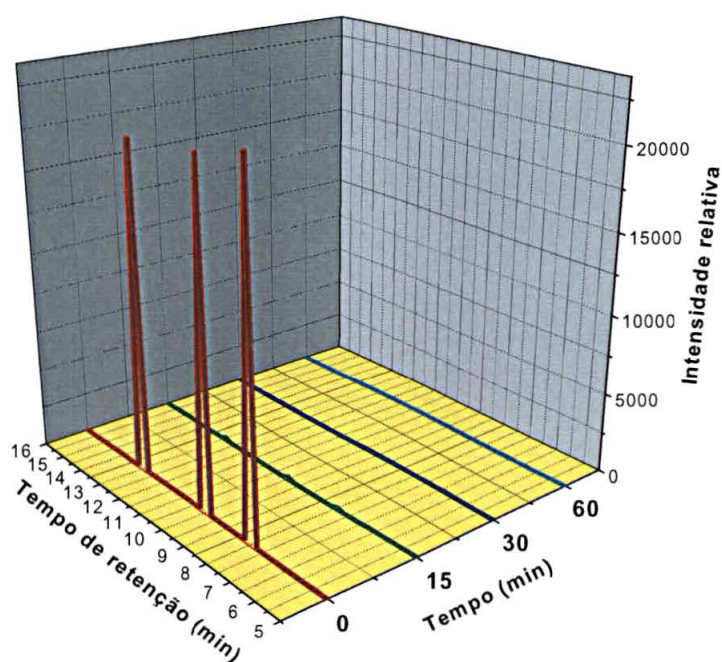
Os resultados (Figura 24), indicam que uma degradação praticamente completa dos substratos em estudo, assim como dos intermediários do processo, pode ser conseguida com tempos de residência da ordem de 15 min. Se considerarmos que, dada a sua configuração, este sistema não permite oxigenação, é possível considerar que resultados ainda mais promissores poderiam ser conseguidos.



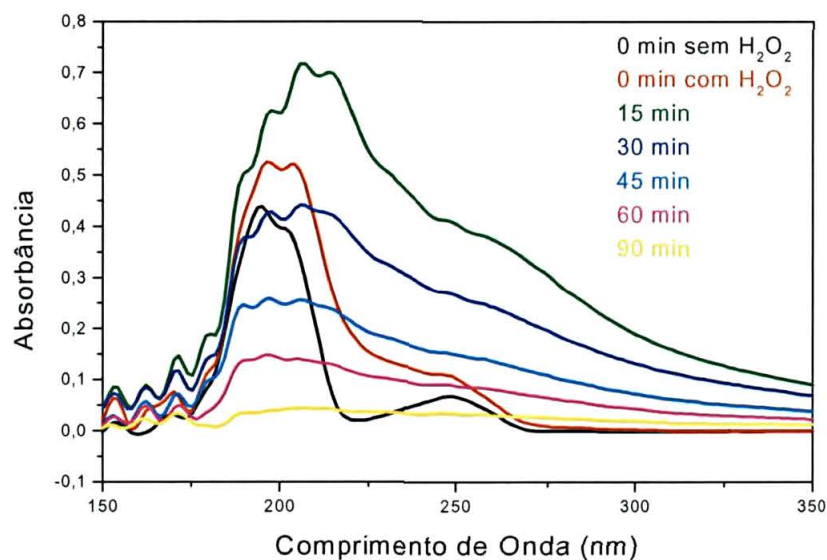
**FIGURA 24.** ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA OBTIDO DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXs EM REATOR DA UMEX  
BTX:  $20 \text{ mg L}^{-1}$  (c/u); VOLUME: 10 mL;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 6

A avaliação de um sistema contínuo de tratamento para a degradação dos BTXs foi avaliada utilizando-se o reator da UMEX de recirculação. Este sistema permitiu a completa remoção dos substratos em estudo em tempos inferiores a 30 minutos (Figura 25). Devido a característica deste tipo de processo, espécies transientes de elevada absorvidade são formadas nos primeiros minutos de reação, espécies que, entretanto, são completamente removidas em tratamentos mais prolongados (Figura 26). O caráter fenólico destes intermediários pode ser confirmado pelos resultados apresentados na Figura 27.

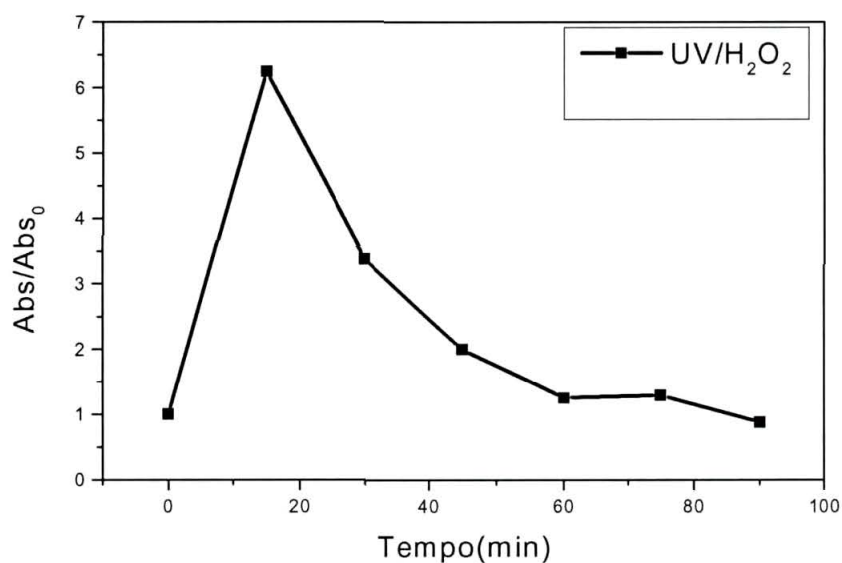
Em função da presença de agente oxidante auxiliar ( $H_2O_2$ ), e ante a necessidade de garantir que o processo, além de permitir a remoção do substrato de interesse, não deixe resíduos potencialmente perigosos, a avaliação de peróxido residual se faz necessária. Os resultados das análises demonstraram que o peróxido é rapidamente consumido no decorrer do processo, apresentando concentrações desprezíveis a partir de 60 min (Figura 28).



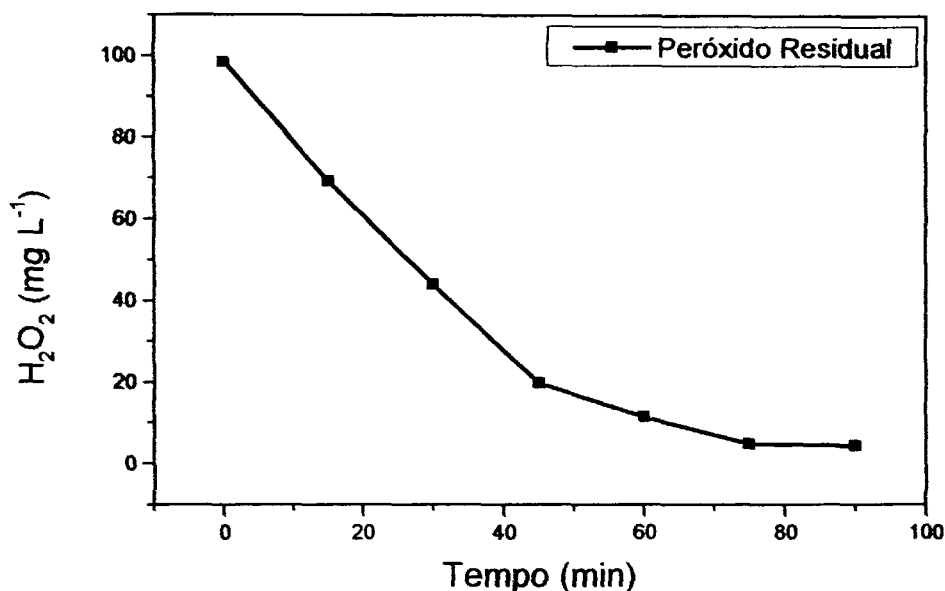
**FIGURA 25.** CROMATOGRAMA OBTIDO DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXs UTILIZANDO REATOR DA UMEX DE RECIRCULAÇÃO  
BTX:  $20 \text{ mg L}^{-1}$  (c/u); VOLUME: 2 L;  $H_2O_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 6



**FIGURA 26.** ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS UTILIZANDO REATOR DA UMEX DE RECIRCULAÇÃO  
 BTX:  $20 \text{ mg L}^{-1}$  (c/u); VOLUME: 2 L;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 6



**FIGURA 27.** VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ( $\text{Abs}/\text{Abs}_0$ ) DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS UTILIZANDO REATOR UMEX DE RECIRCULAÇÃO  
 BTX:  $20 \text{ mg L}^{-1}$  (c/u); VOLUME: 2 L;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 6



**FIGURA 28.** AVALIAÇÃO DO PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS UTILIZANDO REATOR UMEX DE RECIRCULAÇÃO  
BTX: 20 mg L<sup>-1</sup> (c/u); VOLUME: 2 L; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>; pH: 6

### 4.3. Processo Fenton

#### 4.3.1. Estudos Preliminares de Otimização

Os Processos Oxidativos Avançados oferecem diversas possibilidades para produção de radicais hidroxilas. Recentemente, o processo Fenton vem recebendo bastante destaque, por ser muito efetivo na destruição de poluentes orgânicos. A taxa de degradação depende de vários fatores tais como: pH, concentração de reagentes, concentração de substratos e outros. Desta forma, uma preliminar otimização se faz necessária. Estudos recentes têm demonstrado que a degradação de poluentes orgânicos por processo Fenton somente é efetiva em pH ácido ( $\text{pH} \leq 3$ ) (Lou et al., 1995.; Malato et al., 2002). Para valores de pH superiores a 4 a degradação é prejudicada drasticamente, visto que ocorre a precipitação de íons de ferro na forma de hidróxidos, reduzindo a disponibilidade deste reagente.

As melhores condições para a degradação de benzeno pelo processo Fenton foram investigadas por planejamento fatorial cujos resultados são apresentados na Tabela 5. As variáveis estudadas foram:

1. Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ : Parâmetro de grande importância, tendo em vista que altas concentrações de íons de ferro podem provocar aumento da turbidez e interferir na absorção da luz no caso de processos irradiados.
2. Concentração do Peróxido: Fator importante, uma vez que acima de certa concentração a reação pode ser afetada negativamente pela recombinação de radicais  $\text{HO}\cdot$ .

Uma vez que a reação de Fenton leva à geração de íons férricos, espécie que absorve fortemente na mesma região espectral que benzeno, a avaliação espectroscópica do processo de degradação é impraticável. Por este motivo, a resposta processada corresponde à remoção do substrato, foi avaliada por cromatografia gasosa.

**TABELA 5.** PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^2$  (COM PONTO CENTRAL), PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FENTON  
 BENZENO:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ; VOLUME: 250 mL; Tempo de reação: 2 min; pH:3

Variável	Nível(-)	Nível (0)	Nível(+)
Conc. De $\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5	10	15
Conc. De $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	50	100	150
Ensaio	$[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	% Degradação
1	-	-	98,20
2	+	-	99,99
3	-	+	99,36
4	+	+	100,00
5	0	0	99,98

EFEITOS PRINCIPAIS:  $\text{Fe}^{2+}$ :1,20+/-3;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ :0,6+/-3

Os resultados indicam que todas as condições ensaiadas permitem a eliminação de benzeno em índices superiores a 95%. Embora uma primeira análise pudesse sugerir a escolha das condições que envolvem as menores concentrações de ferro e peróxido, a experiência nos indica que baixas concentrações de peróxido normalmente implicam baixos graus de mineralização. Por este motivo, as condições selecionadas para estudos posteriores correspondem às do ponto central. Isto é: 10 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> e 100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### **4.3.2.Degradação do Benzeno**

Os estudos de degradação de benzeno foram monitorados por meio da determinação de fenóis totais, uma vez que a formação de espécies transientes de caráter fenólico é uma característica evidente deste tipo de processo (ver Figura 29). Em geral, esperasse que nos instantes iniciais seja observada uma rápida evolução de formas fenólicas, as quais degradam posteriormente até CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Fujishama et al.,2001; Utset et al.,2000; Meletzky et al.,1998). Em função desta característica, o monitoramento fundamentado nesta técnica pode trazer importantes informações, principalmente quando se deseja uma avaliação comparativa entre varias condições experimentais.

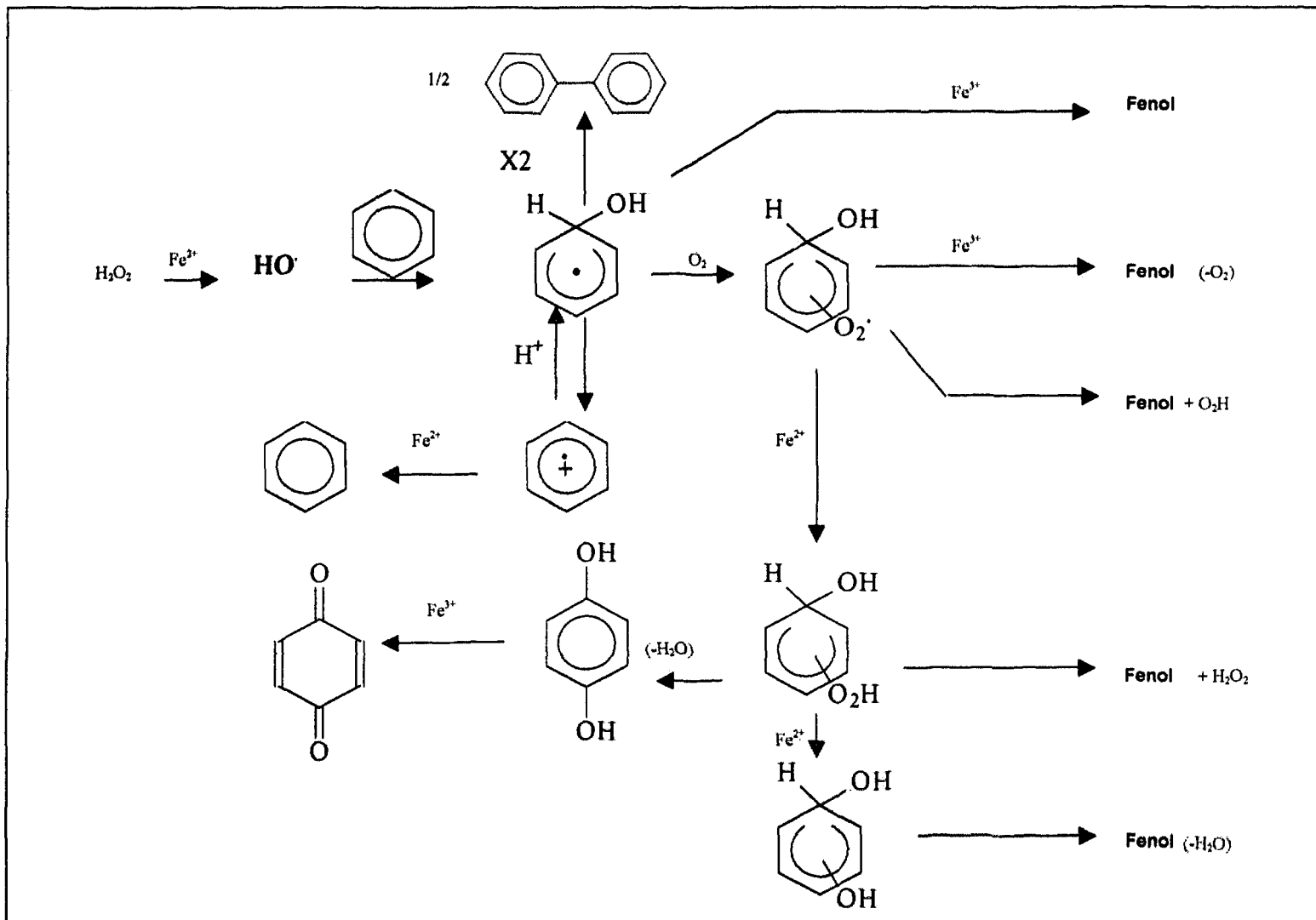


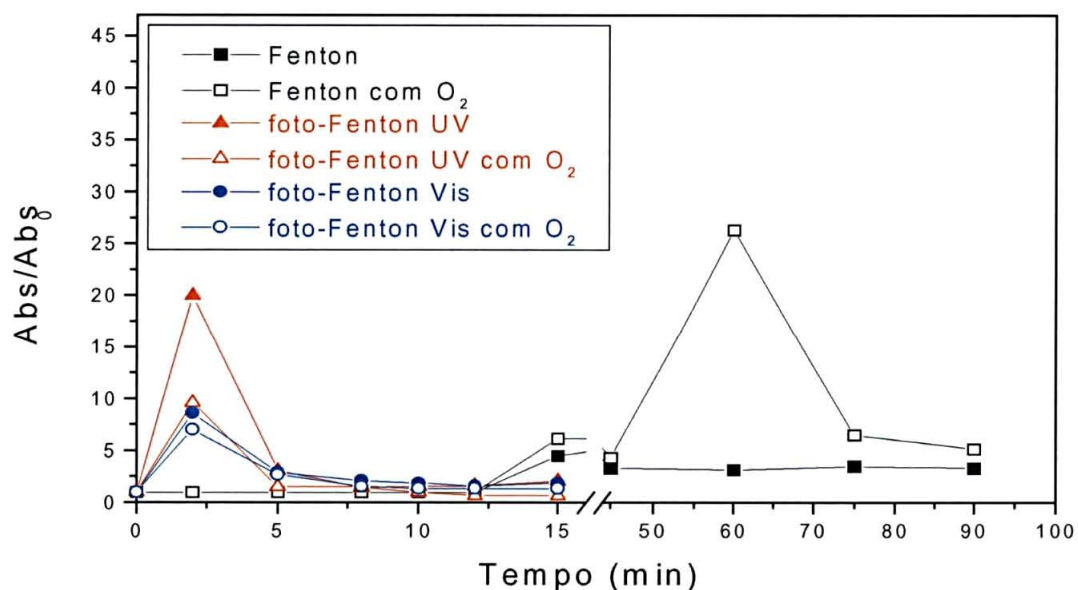
FIGURA 29. MECANISMO PROPOSTO POR KUNAI ET AL. (1986) NA DEGRADAÇÃO DO BENZENO PELO SISTEMA DE FENTON

Para verificar o efeito do tipo de radiação, experimentos foram conduzidos com a lâmpada protegida por um bulbo de quartzo, que permite a passagem de radiação ultravioleta, ou vidro Pyrex, que permite apenas a passagem de radiação com comprimento de onda maior que 350 nm. Os resultados (Figura 30), confirmam a pronunciada diferença existente entre processos Fenton e os seus análogos assistidos por radiação, estes últimos apresentando uma cinética de degradação muito mais favorável. A elevada eficiência dos processos foto-assistidos não é surpreendente, uma vez que a fotoredução de  $\text{Fe}^{3+}$ , além de permitir a geração de mais um equivalente de radical hidroxila, regenera os íons ferrosos, o que permite fechar o ciclo catalítico.

Com relação ao efeito da oxigenação, é possível observar que o sistema Fenton é absolutamente dependente da presença deste oxidante auxiliar. Nos processos foto-Fenton, o efeito do oxigênio não é evidente, o que, pelo menos em princípio, poderia sugerir a possibilidade de prescindir deste insumo.

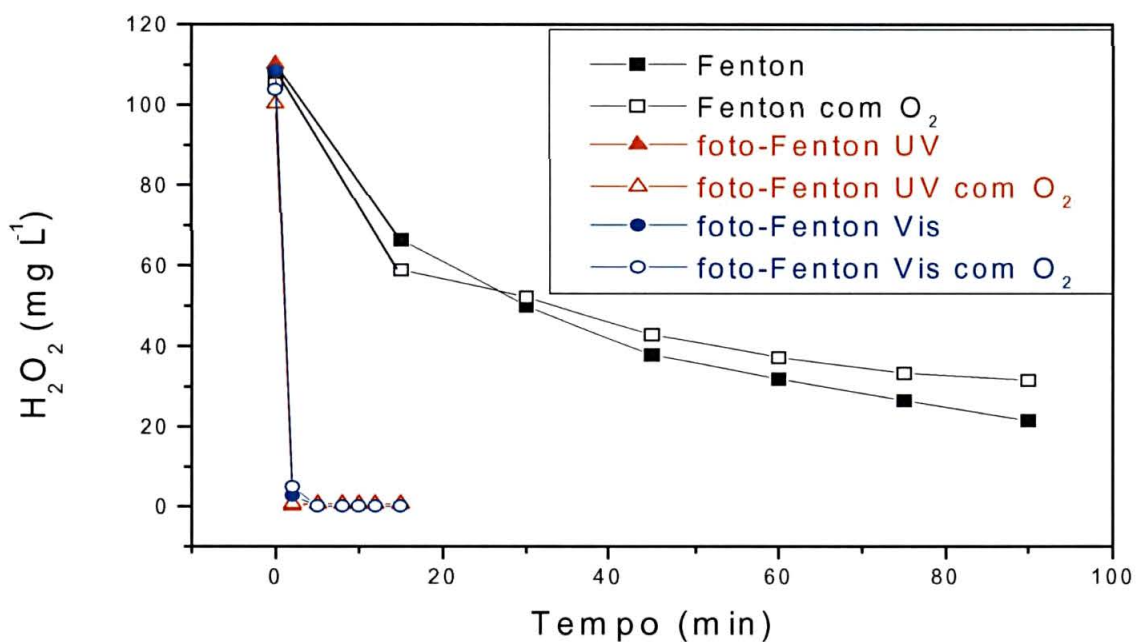
A verdadeira função do oxigênio no processo Fenton é ainda uma questão de debate, mas parece claro, que grande parte dos elétrons associados ao processo de oxidação são capturados pelo oxigênio (Utset et al.,2000). Adicionalmente, admite-se que o oxigênio pode reagir com espécies radiculares formadas preliminarmente, formando radicais peroxilas que decompõem naturalmente (Rodriguez et al.,2002).

Quanto ao consumo do peróxido de hidrogênio, podemos observar na Figura 31 que seja sob influência da luz ultravioleta ou visível, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é totalmente consumido nos primeiros cinco minutos de reação. Já no processo convencional de Fenton, que se processa numa cinética muito menor, no final do processo resta ainda cerca de 30% do peróxido de hidrogênio.



**FIGURA 30.** VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (ABS/ABS<sub>0</sub>) DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO BENZENO PELO PROCESSO FENTON, FOTO-FENTON UV E VIS.

BENZENO: 20 mg L<sup>-1</sup>; VOLUME: 250mL; Fe<sup>2+</sup>: 10 mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>; pH: 3

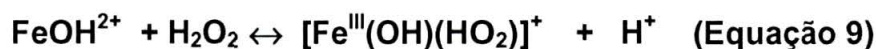


**FIGURA 31.** AVALIAÇÃO DO PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO BENZENO

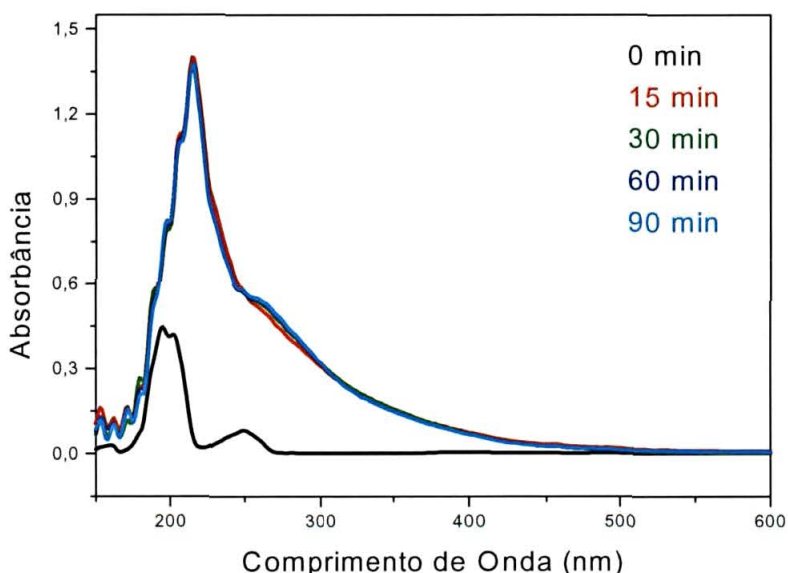
BENZENO: 20 mg L<sup>-1</sup>; VOLUME: 250mL; Fe<sup>2+</sup>: 10 mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>; pH: 3

### 4.3.3. Degradação de BTXs

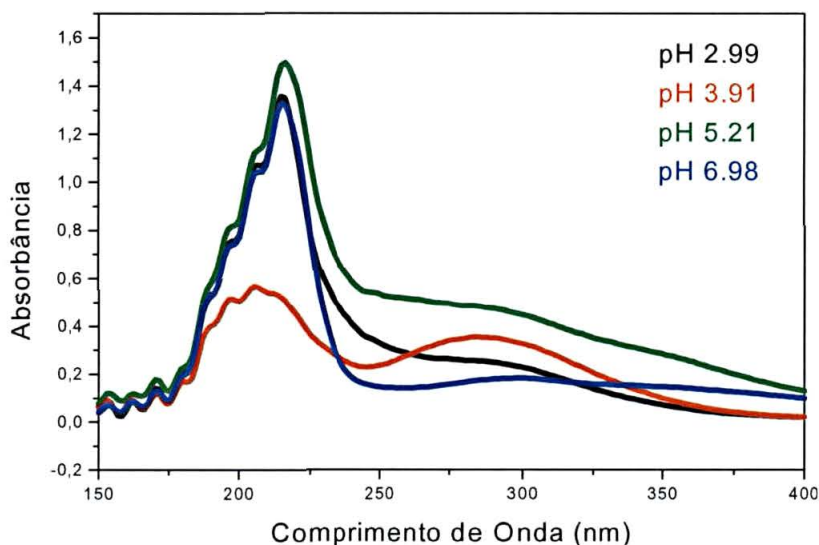
Os resultados preliminares, apresentados na forma de seqüências espectrais na Figura 32, parecem indicar uma rápida modificação estrutural dos BTXs, seguida de estabilização a partir de 15 min de reação. Entretanto, é conveniente lembrar que íons férricos gerados durante o decorrer do processo costumam complexar fortemente com moléculas de água, principalmente nos baixos valores de pH utilizados no estudo (pH 3), dando lugar a espécies que absorvem fortemente na região monitorada (Figura 33). Adicionalmente, sabe-se que peróxido de hidrogênio pode reagir com espécies férricas (Equações 8 e 9), originando peroxocomplexos que também absorvem nesta região (Gallard et al., 2001).



Assim, a determinação de fenóis totais novamente é de extrema importância, uma vez que a metodologia desloca o sinal das espécies monitoradas para 700 nm, onde a interferência espectral é nula.



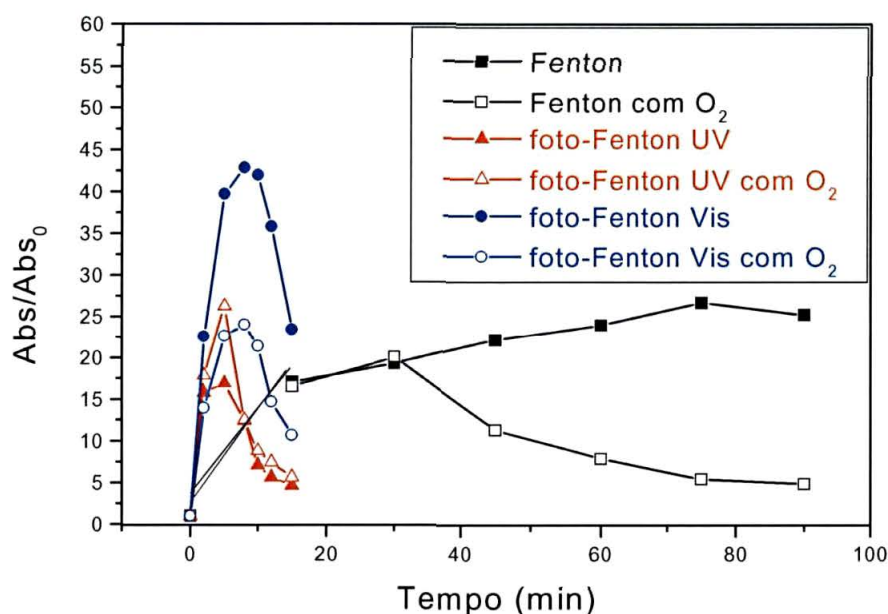
**FIGURA 32.** ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA OBTIDO DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXs PELO PROCESSO FENTON COM  $\text{O}_2$   
 BTX:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ (c/u); VOLUME: 250mL;  $\text{Fe}^{2+}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 3



**FIGURA 33.** ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA OBTIDO DE UMA SOLUÇÃO DE  $10 \text{ mg L}^{-1}$  DE  $\text{Fe}^{3+}$  EM DIFERENTES VALORES DE pH

Da mesma forma que na degradação do benzeno, observou-se que os processos assistidos por radiação permitem a obtenção de cinéticas de degradação muito mais favoráveis (Figura 34), caracterizadas por formação e degradação de intermediários em tempos de reação da ordem de 15 min. Dentro deste contexto, os sistemas irradiados com luz ultravioleta mostram-se mais efetivos, uma vez que a rápida degradação de intermediários não permite o acúmulo observado nos sistemas assistidos por radiação visível.

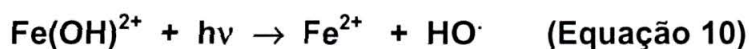
De maneira geral, observa-se (Figura 34) também que na ausência de oxigenação as espécies fenólicas tendem a acumular, o que implica um importante papel do oxigênio molecular nas reações de degradação secundárias.

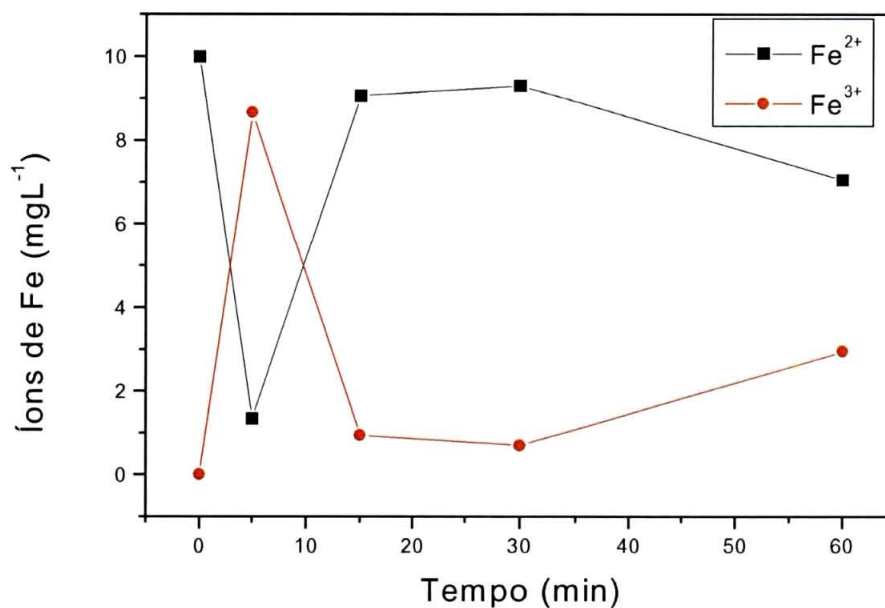


**FIGURA 34.** VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ( $Abs/Abs_0$ ) DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXs PELO PROCESSO FENTON, FOTO-FENTON UV E VIS

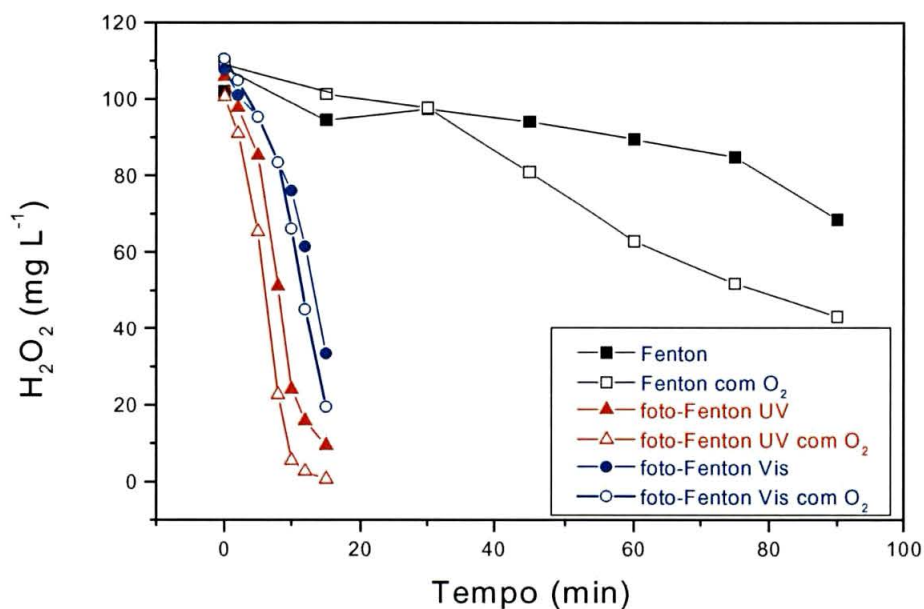
BTX:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ (c/u); VOLUME: 250mL;  $Fe^{2+}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $H_2O_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 3

A maior eficiência dos sistemas irradiados pode ser explicada pelos resultados apresentados na Figura 35. A reação de Fenton leva à rápida evolução de  $Fe^{3+}$  nos primeiros minutos de reação, os quais, quando na forma  $Fe(OH)^{2+}$ , absorvem fortemente radiação UV ou Vis, levando a geração de quantidades adicionais de radical hidroxila (Rodriguez et al., 2002), de acordo com a reação apresentada (Equação 10, Feng et al.,2000). No momento seguinte, observa-se fotoredução das espécies férricas, com regeneração das espécies ferrosas, que dão continuidade ao processo degradativo. A partir deste momento o processo de interconversão parece cessar, provavelmente por conta das baixas concentração de peróxido de hidrogênio, rapidamente consumido nos primeiros 15 min de reação (Figura 36).





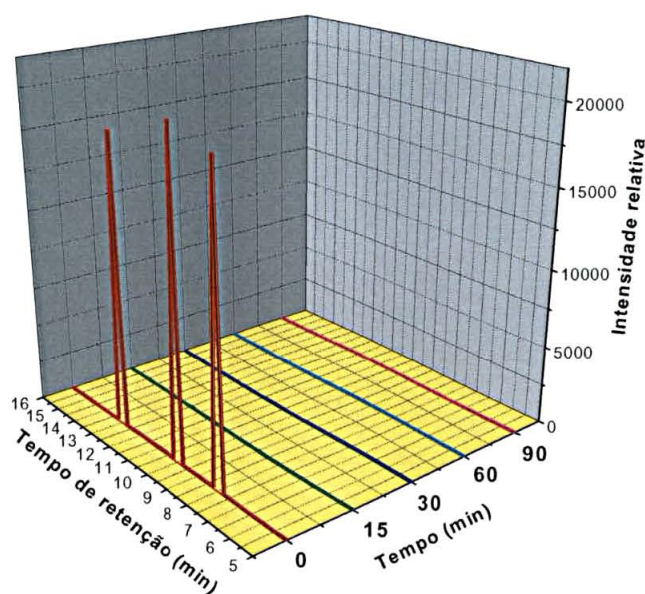
**FIGURA 35.** VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES FERROSAS ( $\text{Fe}^{2+}$ ) E FÉRRICAS ( $\text{Fe}^{3+}$ ) DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS PELO PROCESSO FOTO-FENTON VIS



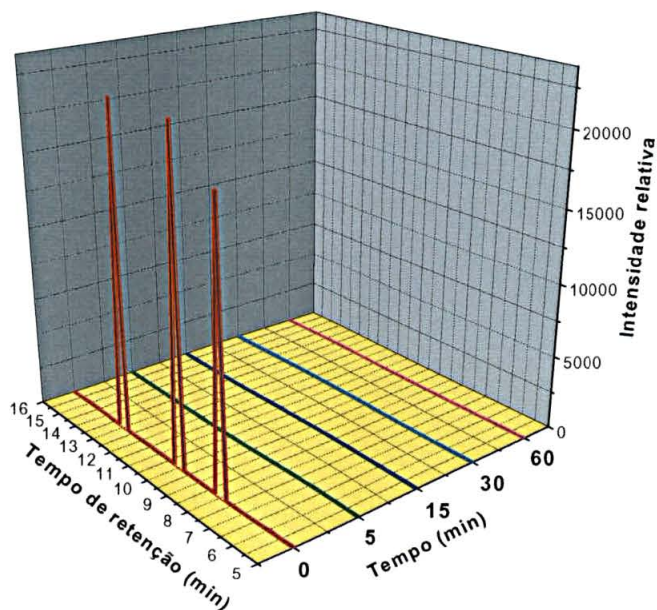
**FIGURA 36.** AVALIAÇÃO DO PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS  
BTX:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ (c/u); Volume: 250mL;  $\text{Fe}^{2+}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 3

Através do monitoramento cromatográfico (Figura 37, 38 e 39) é possível constatar a elevada eficiência dos sistemas Fenton, irradiados ou não, na degradação dos substratos de interesse. Dentro deste contexto, especial destaque para o sistema assistido por radiação visível, que permite a eliminação completa em tempos de reação de 5 min.

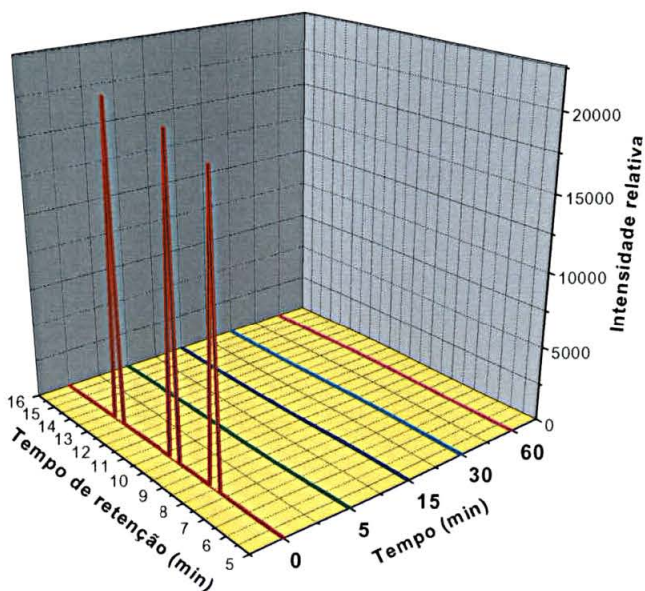
Embora o processo Fenton permita a remoção de BTXs em tempos também reduzidos (15 min), é importante salientar o fato de espécies transientes precisarem de longos tempos adicionais para degradação. Mais ainda, antecedente da literatura sugerem a formação de radicais hidroxíciclohexadienil, espécies que tendem a associar levando à geração de bifenilas (Fujishima et al., 2001), não detectadas por nenhuma das técnicas analíticas aqui utilizadas.



**FIGURA 37.** CROMATOGRAMA OBTIDO DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS PELO PROCESSO FENTON  
BTX: 20 mg L<sup>-1</sup>(c/u); VOLUME: 250mL; Fe<sup>2+</sup>: 10 mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>; pH: 3



**FIGURA 38.** CROMATOGRAMA OBTIDO DURANTE CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS PELO PROCESSO FOTO-FENTON UV.  
 BTX:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ (c/u); Volume: 250mL;  $\text{Fe}^{2+}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 3



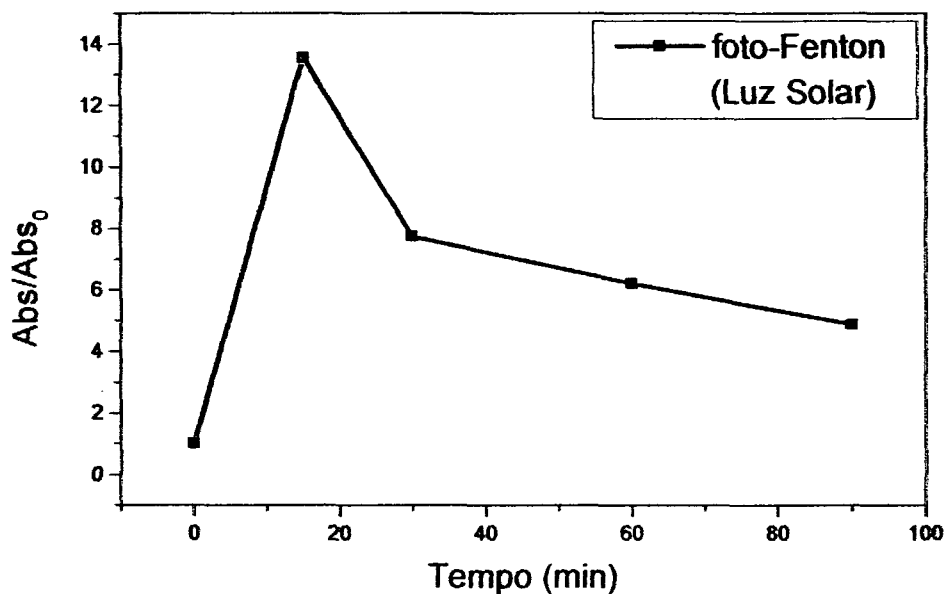
**FIGURA 39.** CROMATOGRAMA OBTIDO DURANTE CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS PELO PROCESSO FOTO-FENTON VIS  
 BTX:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ (c/u); Volume: 250mL;  $\text{Fe}^{2+}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 3

A principal vantagem do sistema Fenton está representada pela possibilidade de se utilizarem fontes de radiação de menor energia, o que abre todo um campo de estudos envolvendo, por exemplo, radiação solar. O emprego do processo foto-Fenton assistido por radiação solar é sem dúvida ideal, principalmente devido à isenção de custos energéticos e a sua abundância e segurança.

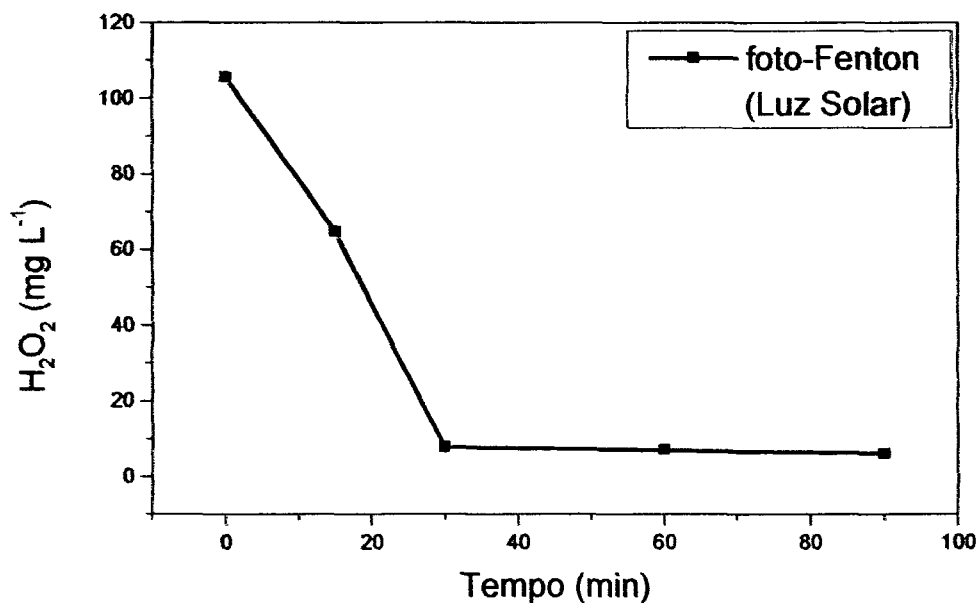
Tendo em vista a boa eficiência apresentada pelo sistema assistido por radiação visível, estudos preliminares orientados a verificar sua potencialidade frente à degradação de BTXs foram realizados, utilizando-se radiação solar. O processo de irradiação se deu da maneira mais simples possível, submetendo-se a mistura reacionante, contida em um béquer, à incidência de radiação do meio dia (radiação UV-A  $\approx 5\text{mWcm}^{-2}$ ).

*Analisando a evolução de fenóis totais durante o processo de degradação (Figura 40), verifica-se uma cinética de degradação mais lenta, quando comparado ao sistema assistido por radiação artificial (Figura 34). Este resultado era esperado, tendo em vista que a intensidade da radiação incidente afeta a significativamente à geração de radicais hidroxilas e, portanto, a eficiência do processo de degradação (Gogate et al., 2003). Apesar disto, a formação de intermediários fenólicos nos primeiros minutos de reação e a sua subsequente degradação são bons indícios da ocorrência de processos degradativos similares aos observados nos sistemas anteriores.*

A persistência de 40% das formas fenólicas, mesmo após 90 minutos de tratamento, evidencia o menor vigor das reações assistidas por radiação solar. Entretanto, é importante salientar que o consumo de peróxido de hidrogênio (Figura 41) se dá de maneira muito rápida, o que provavelmente contribua com a diminuição da eficiência de degradação.

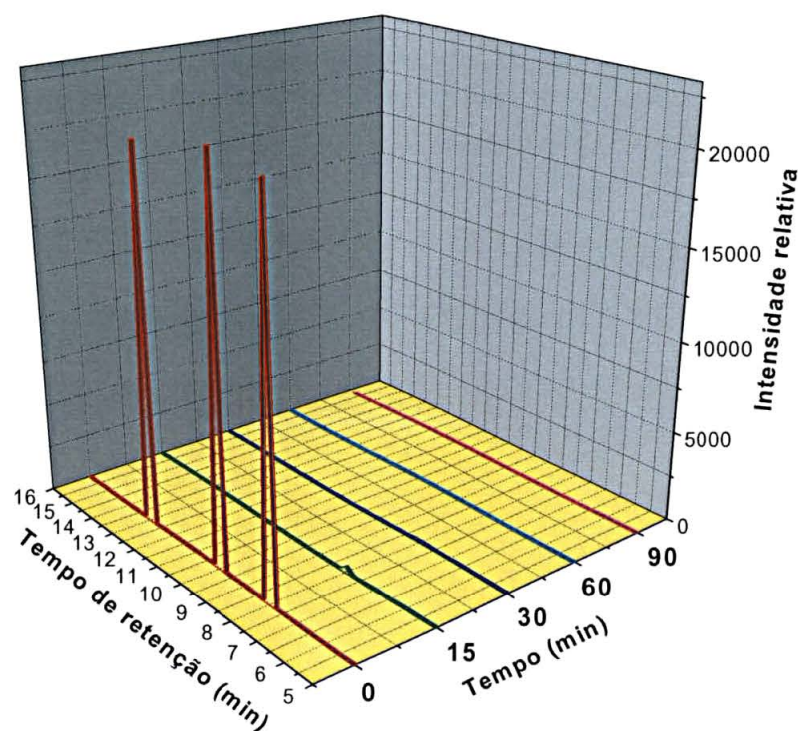


**FIGURA 40.** VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (Abs/Abs<sub>0</sub>) DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS PELO PROCESSO FOTO-FENTON, UTILIZANDO LUZ SOLAR E SISTEMA NÃO-OXIGENADO  
 BTX: 20 mg L<sup>-1</sup>(c/u); Volume: 250mL; Fe<sup>2+</sup>: 10 mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>; pH: 3



**FIGURA 41.** AVALIAÇÃO DO PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXS, UTILIZANDO LUZ SOLAR E SISTEMA NÃO-OXIGENADO  
 BTX: 20 mg L<sup>-1</sup>(c/u); VOLUME: 250mL; Fe<sup>2+</sup>: 10 mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>; pH: 3

Embora os resultados anteriores sugiram uma menor capacidade degradativa do sistema, é interessante salientar que as três espécies em estudo podem ser removidas em uma grande extensão, em tempos de reação de 5 a 15 min (Figura 42). Com concentrações residuais de 20, 7 e 8  $\mu\text{g L}^{-1}$  para benzeno, tolueno e xileno, respectivamente, o processo mostra excelente potencialidade. A este respeito, cabe destacar que a eficiência deste sistema pode ser significativamente aumentada, melhorando-se a geometria do reator (aumento da área irradiada), a eficiência do processo de irradiação (uso de coletoras solares) e utilizando-se sistemas de múltiplas adições de peróxido de hidrogênio.



**FIGURA 42.** CROMATOGRAMA OBTIDO DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DOS BTXs PELO PROCESSO FOTO-FENTON, UTILIZANDO LUZ SOLAR E SISTEMA NÃO-OXIGENADO  
BTX: 20  $\text{mg L}^{-1}$ (c/u); VOLUME: 250mL;  $\text{Fe}^{2+}$ : 10  $\text{mg L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 100  $\text{mg L}^{-1}$ ; pH: 3

#### 4.4. Avaliação da Eficiência dos Sistemas

Uma maneira simples e prática de se avaliar comparativamente os processos oxidativos avançados consiste em se fazer uma relação de custos, associados às necessidades energéticas. Em geral, admite-se que a quantidade de radiação requerida por volume tratado corresponde ao principal parâmetro para os sistemas irradiados (EPA Handbook POAs, 1998). Safaradih-Amiri (1997) sugere a utilização da equação 11, que é definida como energia elétrica, em Kilowatts hora (KWh), necessária para a degradação de 1 m<sup>3</sup> de poluente:

$$EE/O = P \times t \times 1000/V \times \log C_i/C_f \quad (\text{Equação 11})$$

onde :

P: potência da lâmpada

V: volume em litros

t tempo em horas

C<sub>i</sub> e C<sub>f</sub>: concentrações iniciais e finais do poluente

Um baixo valor de EE/O está associado a um processo mais eficiente. Entretanto, cabe lembrar que os EE/O obtidos são usados para comparar diversas propostas de tratamento, mas não podem ser extrapolados para outras concentrações. A Tabela 6 resume de certa maneira a eficiência dos sistemas quando o custo de energia é a principal variável. Podemos verificar que entre os sistemas avaliados, os processos homogêneos são os mais eficientes. A razão desta maior eficiência é sem dúvida, a menor energia necessária para que as concentrações dos poluentes fossem reduzidas a valores menores que o limite de detecção permitido pela técnica instrumental utilizada no controle (5 µg L<sup>-1</sup>). Nestes casos, o íntimo contato da amostras com os reagentes, favorece consideravelmente o processo de degradação, além disso, eliminação de etapas

de separação de semicondutor da solução, favorece a aplicabilidade destes sistemas, ao contrário dos processos heterogêneos.

Dentre os processos homogêneos, podemos observar que o sistema foto-Fenton utilizando luz visível ou ultravioleta são os mais eficientes. Este resultado não é surpreendente como comentando anteriormente, a redução no tempo de tratamento para alcançar concentrações dos contaminantes a níveis desprezíveis certamente diminui significativamente o custo no tratamento.

Observa-se, também, que o sistema Fenton e foto-Fenton solar possuem valores EE/O nulos, isto é em função do critério tomado nesta avaliação, ou seja, a potência da lâmpada utilizada na degradação, quando comparamos as diversas maneiras de tratamento por este critério. Podemos constatar que o emprego de um ou outro método seria uma alternativa bastante viável. Entretanto, outros critérios na avaliação dos processos fotoquímicos são importantes. Neste sentido a capacidade de degradar intermediários é de grande relevância, uma vez que alguns destes podem ser mais tóxicos que as substâncias originais. Apesar de viável economicamente, o sistema Fenton não permite a oxidação de intermediários fenólicos formados em estágios iniciais de degradação, na ausência de oxigênio molecular. Por outro lado, o sistema foto-Fenton solar possibilita a degradação destes intermediários mesmo sem este agente oxidante.

Assim, o sistema foto-Fenton solar pode representar a alternativa mais eficaz para degradação dos BTXs, uma vez que este sistema permite a degradação das espécies presentes com menores custos e numa cinética muito rápida quando comparamos aos processo convencionais de tratamento, como por exemplo a bioremediação.

**TABELA 6. COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA PARA OS DE DIFERENTES SISTEMAS DE TRATAMENTO BASEADA NO CUSTO DE ENERGIA (EE/O)**

Espécie	VALORES DE EE/O PARA OS PROCESSOS (kwh m <sup>-3</sup> )						
	UV/TiO <sub>2</sub>	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Fenton	foto-Fenton		
		Reator convencional	Reator UMEX		UV	Vis	Solar
Benzeno	79,32	127,55	58,37	0	11,52	11,52	0
Tolueno	79,32	120,19	59,32	0	11,52	11,52	0
Xileno	79,71	115,74	60,02	0	11,52	11,52	0

#### 4.5. Estudo da Degradação com Amostra Contaminada por Gasolina

##### 4.5.1 Obtenção e Caracterização da Fração Solúvel da Gasolina

Devido à necessidade de se avaliar o desempenho dos processos oxidativos avançados na degradação de amostras reais e tendo em vista a não disponibilidade destas, a simulação de um derramamento de gasolina pode ser uma alternativa, pois pode produzir amostras mais próximas da realidade. É necessário também salientar que as concentrações de compostos aromáticos dissolvidos em água e as quantidades que se transferem para o sistema de água subterrânea dependem de vários fatores e dentre estes, a profundidade do lençol freático, condutividade hidráulica do solo, valores de recargas pluviométricas, flutuações no lençol freático, velocidade da água subterrânea, solubilidade do produto, temperatura da água e concentrações destes compostos dentro da fase de hidrocarboneto residual. No entanto, os fatores que mais interferem no processo de dissolução são a solubilidade da substância e o grau de mistura entre as fases (Penner, 2000). A fração solúvel em água consiste no enriquecimento orgânico da coluna d'água em contato com a gasolina causada pela dissolução de compostos com baixo peso molecular, principalmente hidrocarbonetos aromáticos. No entanto, a composição qualitativa como quantitativa dependem de interações

complexas entre as propriedades físico-químicas e outros fatores ambientais, os quais torna a fração solúvel uma definição operacional (Ziulli, 1999).

Considerando estes fatores, a simulação do derramamento de gasolina em águas reproduzida em laboratório, pode fornecer amostras mais representativas do problema ambiental abordado. Assim, a obtenção destas amostras possibilita avaliar o desempenho dos processos oxidativos avançados na degradação de águas contaminadas.

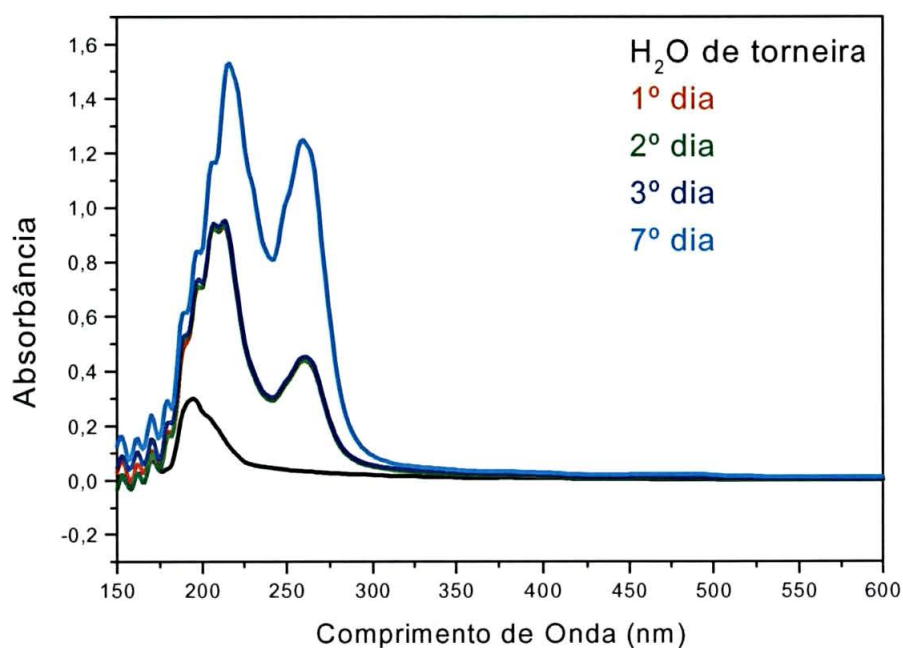
O processo de dissolução dos hidrocarbonetos característicos da gasolina foi acompanhado através da espectroscopia UV-Vis. Podemos observar (Figura 43) que nas primeiras 24 horas de contato houve considerável solubilização de alguns componentes da gasolina na água, e de acordo com que podemos observar esta solubilização atingiu seu máximo no sétimo dia. Dentre os hidrocarbonetos possíveis na fração solúvel podemos citar os BTXs, etilbenzeno, naftaleno, além do etanol que é totalmente miscível em água. Outro aspecto também investigado foi à presença de espécies fenólicas, a partir do monitoramento da evolução de fenóis totais. Verificamos que no início do experimento nenhuma espécie fenólica estava presente. No entanto, após um período de 24 horas pode-se constatar o surgimento destas espécies (Figura 44).

Os resultados da análise por cromatografia demonstraram a rápida solubilização dos BTX no meio aquoso. As concentrações de benzeno, tolueno e xilenos, detectadas através do sistema *headspace*, foram 4497,65  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 5165,26  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 3991,53  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, 24 horas após a contaminação. Porém, 48 horas depois do início do experimento, estas concentrações diminuíram (Tabela 7), muito provavelmente devido ao processo de volatilização.

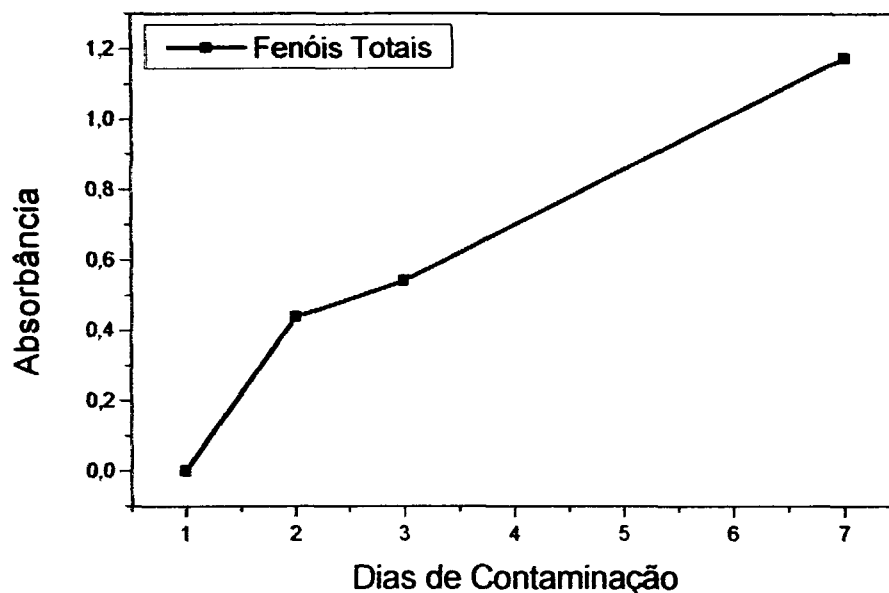
**TABELA 7.** CONCENTRAÇÕES DE BTX ENCONTRADAS NA AMOSTRA DE ÁGUA CONTAMINADA COM GASOLINA

Espécie	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
	24 horas	48 horas
Benzeno	4497,65	4113,39
Tolueno	5165,26	3053,67
Xilenos	3991,53	2621,09

As concentrações de BTX solubilizadas na fase aquosa são relativamente baixas, porém cabe ressaltar que estes valores estão acima dos valores impostos pelo critério de potabilidade.



**FIGURA 43.** ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA OBTIDO DURANTE MONITORAMENTO DA DISSOLUÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PROVENIENTES DE UM FILME DE GASOLINA



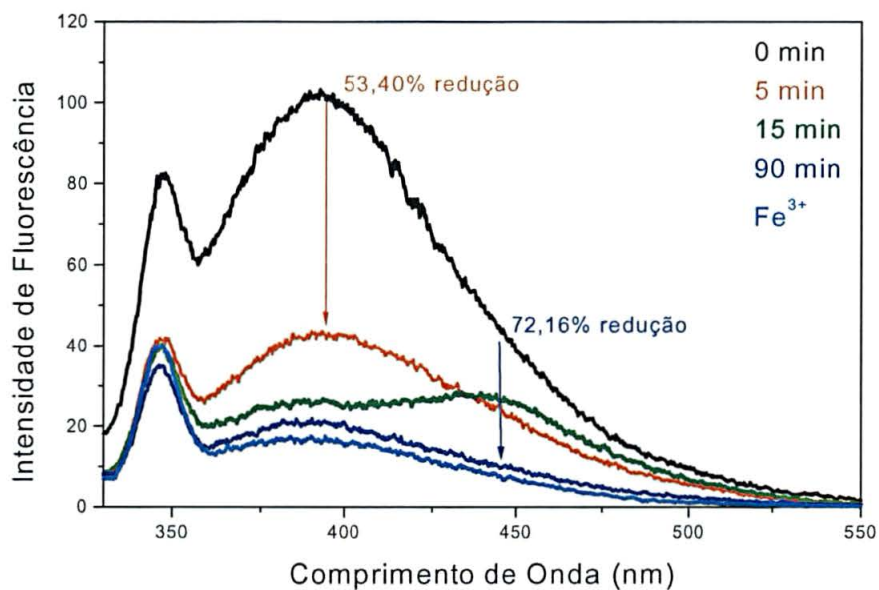
**FIGURA 44.** VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS DURANTE A DISSOLUÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PROVENIENTES DE UM FILME DE GASOLINA

Em vista destes resultados, pode-se demonstrar que a dissolução de hidrocarbonetos constituintes da gasolina em água foi possível. Entretanto, constatou-se que além dos BTXs outros hidrocarbonetos foram transferidos da gasolina para a fase aquosa, tais como: uma série de compostos fenólicos e outros alquil substituídos caracterizados por bandas observadas no espectro (Figura 43) que vão de 200nm a 300 nm, além dos álcoois. Isto faz com que a fase aquosa após a contaminação (24 horas) apresente uma DQO bastante elevada ( $\approx 10000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ ). Este comportamento evidencia que grande parte do problema da contaminação com gasolina não está representada apenas pela presença dos BTXs, compostos de maior toxicidade, mas também por uma carga orgânica bastante elevada.

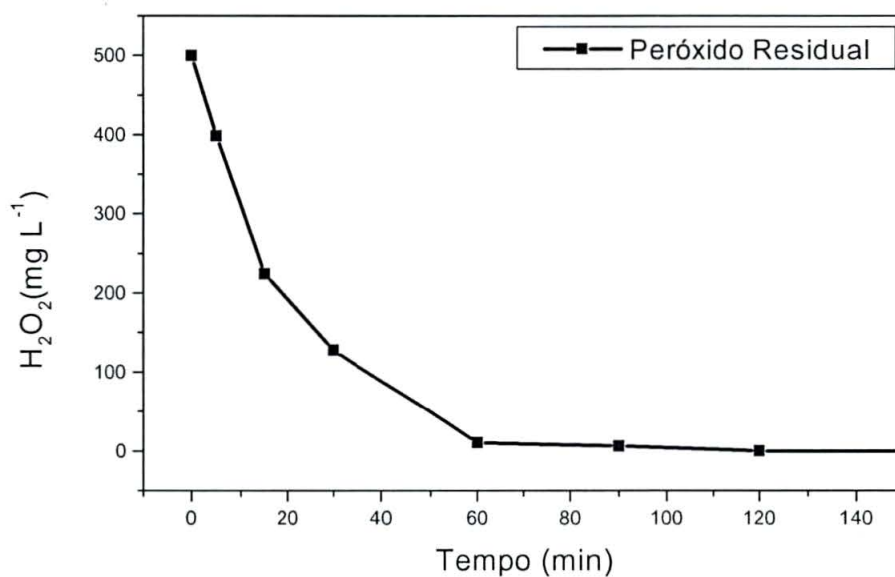
#### 4.5.2. Estudo Cinético de Degradação com Amostra Contaminada

Alguns estudos têm demonstrado que os Processos Oxidativos Avançados são bastante eficazes na degradação de substâncias orgânicas quando a DQO não é superior a  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{O}_2$  (Rodrigues, 2001). Considerando, portanto este fator, faz-se necessário uma pré-diluição das amostras ao serem submetidas ao processo de degradação fotoquímica.

A degradação da amostra de água contaminada foi realizada pelo sistema foto-Fenton visível utilizando luz artificial. Já havíamos comentado anteriormente que o monitoramento do processo de degradação por espectroscopia UV-Vis sofre grande interferência. Para melhor visualizar o comportamento do sistema, recorreremos a espectroscopia de Fluorescência. Podemos observar através do espectro de Fluorescência (Figura 45) que compostos orgânicos transferidos do filme da gasolina para a fase aquosa estão representados por uma larga banda que se localiza entre 320 e 540nm, provavelmente correspondendo a compostos aromáticos e fenólicos. A eficiência de remoção destes compostos pode ser observada pela significativa redução da área total do espectro. Em apenas 5 minutos de tratamento ocorre redução de cerca de 53% da área total do espectro e que em 90 minutos a redução da área atinge 72%, permanecendo constante. A explicação para tal fato pode estar associada à decomposição total do peróxido de hidrogênio (Figura 46). Entretanto, interferências por parte de complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  não pode ser descartada.



**FIGURA 45.** ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA OBTIDO DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO DE GASOLINA SOLUBILIZADA EM H<sub>2</sub>O PELO PROCESSO FOTO-FENTON VIS  
Volume: 250 mL (24 HORAS DE CONTAMINAÇÃO); Fe<sup>2+</sup>: 10 mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 500 mg L<sup>-1</sup>

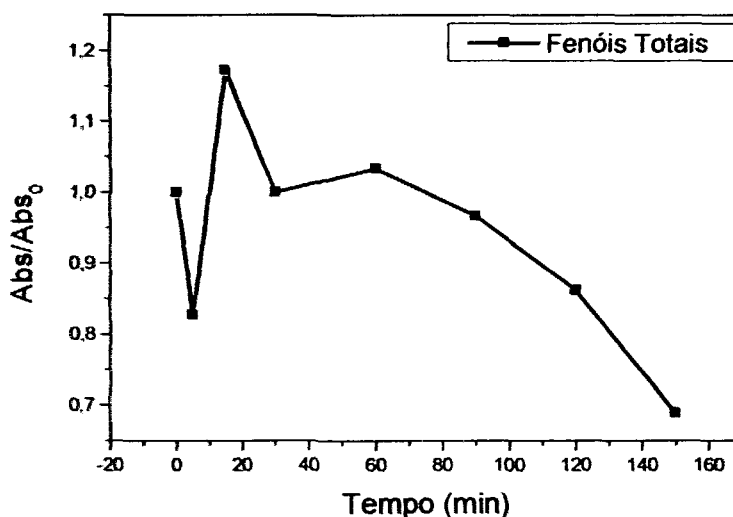


**FIGURA 46.** VARIAÇÃO DO PERÓXIDO RESIDUAL DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO DE GASOLINA SOLUBILIZADA EM H<sub>2</sub>O PELO PROCESSO FOTO-FENTON VIS  
Volume: 250 mL (24 HORAS DE CONTAMINAÇÃO); Fe<sup>2+</sup>=10mgL<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=500mgL<sup>-1</sup>

O monitoramento de fenóis totais indica um comportamento similar a todos os observados até o momento (Figura 47). Isto é, geração de quantidades relevantes, seguida de degradação bastante significativa.

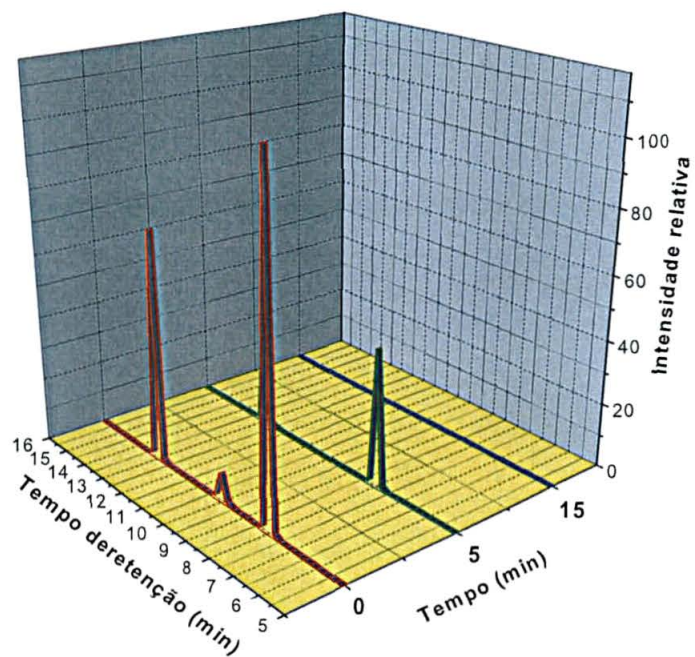
Finalmente, a eficiência do processo de degradação pode ser comprovada pelos resultados da análise cromatográfica apresentados na Figura 48. Observa-se que tempos de reação da ordem de 15 min são suficientes para remover os substratos em estudo até níveis detectados pelo sistema instrumental.

A utilização de amostras contaminadas por dissolução de alguns constituintes da gasolina foi bastante útil para avaliar o desempenho do sistema foto-Fenton visível. O seu mérito foi demonstrado, mesmo na presença de inúmeras outras espécies presentes na matriz. Entretanto, estudos envolvendo amostras reais são ainda necessários, principalmente em escala compatível com as necessidades existentes.



**FIGURA 47.** VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ( $Abs/Abs_0$ ) FENÓIS TOTAIS DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO DE GASOLINA SOLÚVEL EM  $H_2O$  PELO PROCESSO FOTO - FENTON VIS.

Volume: 250 mL(24 HORAS DE CONTAMINAÇÃO);  $Fe^{2+}$ : 10 mg  $L^{-1}$ ;  $H_2O_2$ : 500 mg  $L^{-1}$



**FIGURA 48.** CROMATOGRAMA OBTIDO DURANTE A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO DE GASOLINA SOLÚVEL EM H<sub>2</sub>O PELO PROCESSO FOTO-FENTON VIS  
Volume: 250mL(24 HORAS DE CONTAMINAÇÃO); Fe<sup>2+</sup>: 10 mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 500 mg L<sup>-1</sup>

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de vários Processos Oxidativos Avançados, dentre eles: a fotocatalise heterogênea, o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e os processos Fenton e foto-Fenton, em relação à degradação de soluções aquosas contendo benzeno, tolueno e xilenos (BTXs). A Tabela 8 (página 83) mostra os principais resultados obtidos neste trabalho.

Os estudos de degradação envolvendo fotocatalise heterogênea (ver Tabela 8) permitiram verificar índices de degradação superiores a 80%, em apenas 5 minutos de reação. Embora se trate de um excelente resultado, a natureza heterogênea do processo faz com que a sua aplicabilidade ainda dependa do desenvolvimento de formas suportadas de semicondutor, principalmente quando se objetiva o desenvolvimento de sistemas operando em grande escala.

Podemos também verificar na Tabela 8, que o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permitiu a quase completa degradação dos substratos de interesse em tempos de reação da ordem de 30 min. Ensaios envolvendo o uso de reatores de maior eficiência fotônica (reator UMEX) demonstraram a elevada eficiência do processo, permitindo a completa degradação de BTXs em tempos de 15 min e na ausência de oxigenação. Nestas condições o peróxido de hidrogênio foi rapidamente consumido, eliminando-se a possibilidade de incluir agentes contaminantes externos.

Ainda na Tabela 8 podemos observar que os processos Fenton mostraram-se bastante eficientes na remoção das espécies em estudo, principalmente quando o sistema foi assistido por radiação (ultravioleta ou visível). Nas melhores condições, o sistema permitiu remoção praticamente completa de BTXs e intermediários de degradação, em tempos de reação de 15 min.

É importante ressaltar que, apesar de limitações técnicas particulares apresentadas por cada processo, eficiente degradação de compostos de partida e intermediários foi observada em todos os casos.

**TABELA 8. RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS DURANTE O ESTUDO DE DEGRADAÇÃO PARA TODOS OS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ESTUDADOS NESTE TRABALHO**

	<b>PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS</b>						
	<b>UV/TIO<sub>2</sub></b>	<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>		<b>Fenton</b>	<b>foto-Fenton</b>		
		<b>Reator convencional</b>	<b>Reator UMEX</b>		<b>UV</b>	<b>Vis</b>	<b>Solar</b>
<b>Degradação dos BTXs</b>	> 80% (t=5min)	> 90% (t=30min)	100% (t=30min)	100% (t=15min)	100% (t=5min)	100% (t=5min)	> 90% (t=20min)
<b>Custo (EE/O)</b>	< 80Kw m <sup>-3</sup>	< 130Kw m <sup>-3</sup>	< 60Kw m <sup>-3</sup>	0	< 12Kw m <sup>-3</sup>	< 12Kw m <sup>-3</sup>	0
<b>Degradação de Intermediários</b>	100% (t=90min)	100% (t=90min)	100% (t=90min)	> 80% (t=90min)	> 80% (t=15min)	> 80% (t=15min)	> 60% (t=90min)
<b>Principal vantagem</b>	Degradação em minutos	Fácil implementação	Degradação na ausência de O <sub>2</sub>	Fácil implementação	Fácil implementação	Fácil implementação	Uso da Luz solar
<b>Principal desvantagem</b>	Difícil implementação	Custo energético	Custo energético	Necessidade de O <sub>2</sub>	Custo energético	Custo energético	> tempo de reação

Os ensaios de contaminação com componentes da gasolina permitiram verificar a rápida transferência de hidrocarbonetos para a fase aquosa, quando em regime estático. Em geral, tempos de contato de 24 horas permitiram alcançar concentrações de BTXs da ordem de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , mesmo na presença de inúmeras outras substâncias transferidas para a fase aquosa, o sistema foto-Fenton assistido por radiação visível permitiu a rápida degradação dos BTXs.

Dentre os Processos Oxidativos Avançados investigados neste trabalho, especial destaque deve ser dado ao processo foto-Fenton assistido por luz solar. Estudos preliminares permitiram constatar uma elevada eficiência de degradação, mesmo trabalhando-se em condições bastante brandas e distantes de uma proposta final.

## 6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AN, Y-J, CANAWAY, E. R. PAH degradation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in perfluorinated surfactant solutions. **Water Research**.v.36, p.309-314, 2002

AMBICENTER (PORTAL DE INFORMAÇÕES E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL)

Disponível em: (<http://www.ambicenter.com.br/petrobras24.htm>)

Acesso em: 07 Fev. 2002

ANA (Agência Nacional das Águas)

Disponível em:(<http://www.ana.gov.br/diadaagua/relatórios.pdf>)

Acesso em: 20 Fev. 2002

APHA. Standart Methods For Examination of Water And Wastewater, 19<sup>th</sup> Edition. Ed. Amer. Publ. Ass., 1995

BENITEZ, F. J., ACERO, J. L., GONZALEZ, T., GARCIA, J. Organic matter removal from wastewaters of the black olive industry by chemical and biological procedures. **Process Biochemistry**. v.37, p.257-265, 2001

BILSTAD, T.; ESPEDAL, E.; Membrane of produced water. **Water Science and Technology**.v.34, p.239-246, 1996

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, 107-113, 2001

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, 1995. v., p.779-787

BRUNS, R. E.; SCARMINO, I.S.; BARROS NETO, B.; **Como fazer experimentos- Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª edição, Editora Unicamp. p.83, 2002

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**. v.35, n.4, p.1047-1051, 2001.

CHEN, J.; EBERLEIN, L.; LANGFORD, C. H. Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO<sub>2</sub> supported on a zeolite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.5994, p.1-7, 2002

CHENG,S.; HSIEN,Y-H.;CHANG, C-F. Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO<sub>2</sub> supported on molecular sieves. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.31, p.241-249, 2001

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

CRITTENDEN, J. C.; SURI, R. P. S.; PERAN, D. L.; HAND, D. W. Decontamination of water using adsorption and photocatalysis. **Water Research**. v.31, p.411, 1997

COLIN, B. Química Ambiental 2ª edição. p.485, 2002

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

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. 2002

DOOG, R-A.; CHEN,T-F.; LEI, W-G. Photocatalytic degradation in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersion: the effect of hydrogen peroxide and light. **Water Science Techonology**. v. 37, p.187-194, 1998

EPA HANDBOOK. Advanced Photochemical Oxidation Processes.  
Disponível em:(<http://www.epa.gov/ord/nrmrl/pubs>)  
Acesso em: 15 Jan. 2004

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

FENG, W.; NANSHENG, D.Photochemistry of hydrolytic iron(III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. **Chemosphere**. v.41, p.1137-1147, 2000

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

FUJISHIMA, K.; FUKUOKA, A. ; YAMAGISHI, A. ;INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y.; ICHIKAWA, M. Photooxidatio of benzene to phenol by ruthenium bipyridine

complexes grafted on mesoporous sílica FSM-16. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**.v.166, p.211-218, 2001

GALLARD, H.; DE LAAT, J. Kinets of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). **Chemosphere**. v.42, p.405-413, 2001

GEORGIU, D.; MELIDIS, P.; AVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**. v.52, p.69-78, 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

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**. v.8, p.501-551, 2004

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.

JARDIM, W. F.; NOGUEIRA, R. F. P. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**. v.1, n.21, p.69-72, 1998.

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

JOHNSTON, J. J.; BORDEN, R. C.; BARLAZ, M. A. Anaerobic biodegradation of alkybenzenes and trichloroethylene in aquifer sediment down gradient of a sanitary landfill. **Journal of Contaminant Hydroly**. v.23,p.263-283, 1996

JUANG, L-C.; TSENG, D-H.; YANG, S-C. Treatment of petrochemical wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photodecomposed system. **Water Science and Technology**.v.36, p.357-365, 1997

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

KETKAR, K. W. The Oil Pollution Act of 1990: A Decade Later. **Spill Science & Technology Bulletin**.v.7, p.45-52, 2002

KIM, S. C.; The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal

oxide. **Journal of Hazardous Materials B**. v.91, 285-299, 2002

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 <sup>18</sup>O 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

LANGFORD, C. H.; EBERLEN, L.; CHEN, J. Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO<sub>2</sub> supported on a zeolite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.148, p.183-189, 2002

LEWANDOWSKI, M.; OLLIS, D. F. A two-Site Kinetic model simulating apparent deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics on titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). **Applied Catalysis B: Environmental**. v.43, p.309-327, 2003

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES Jr, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms and selected results. **Chemical Review**. v.95, p.735-758, 1995.

LOU, J. C.; LEE, S.S. Chemical oxidation of BTX using Fenton's reagent. **Hazardous Waste & Hazardous Materials**. v.12, n.2, p.185-192, 1995

INCE, N. H.; "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. **Water Research**. v.33, 1080-1084, 1999

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

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

MANZOCHI, C. De olho nos postos de abastecimento. **Ciência Hoje**. v.29, p.40, 2001

MALETZKY, P.; BAUER, R. The photo-Fenton method degradation of nitrogen containing organic compounds. **Chemosphere**. v.37, n.5, p.899-909, 1998

MARTYANOV, I. N.; SAVINOV, E. N.; PARMON, V. N. A comparative study of

efficiency of photooxidation of organic contaminants in water solutions in various photochemical and 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

MARTRA, S.; COLUCCIA, L.; MARCHESE, V.; AUGUGLIARO, V.; LODDO, L.; PALMISANO, L.; SCIAVELLO, M. The role of H<sub>2</sub>O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapor phase on anatase TiO<sub>2</sub> catalyst: AFTIR study. **Catalysis Today**. v.53, p.695, 1999

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

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

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

MINISTÉRIO DA SAÚDE

Disponível em: ([http://www.funasa.gov.br/legis/pdfs/portarias\\_m/pm1469\\_2000.pdf](http://www.funasa.gov.br/legis/pdfs/portarias_m/pm1469_2000.pdf))  
Acesso em: 17 Fev. 2002

MUGGLI, D. S.; DING, L.; Photocatalytic performance of sulfated TiO<sub>2</sub> and Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> during oxidation of organics. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.32, p. 181-194, 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

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES NETO, J. A. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**. v.24, p.188-190, 2001

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

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

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

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere**. v.48, p.1047-1060, 2002

RELATÓRIO DA COMISSÃO MISTA NOMEADA PARA ANALISAR O ACIDENTE NA PETROBRÁS/REPAR OCORRIDO EM 16/07/2000

Disponível em: (<http://www.inscut.org.br/aurac5c35alria.rtf>)

Acesso em: 14 Jan. 2002

REMAS ( Laboratório de remediação de águas subterrâneas )

Disponível em: ([http://www.remas.ufsc.br/projeto\\_petrobras.htm](http://www.remas.ufsc.br/projeto_petrobras.htm))

Acesso em: 19 Fev. 2002

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

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

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.; BOLTON, R. J.; CATER, R. S. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**. ,v.31, p.787-798,1997

SAFARZEH-AMIRI, A.; O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of methyl-tert-butyl ether(MTBE) in contaminated Waters. **Water Research**. v.35, p.3706-3714, 2001

SCHIANETZ, B. Passivos Ambientais Curitiba: SENAI, p.185, 1999

SHIMIZU, K-I.; KANEKO, T.; FUJISHIMA, T.; KODAMA, T.; YOSHIDA, H.; KITAYAMA, Y. Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO<sub>2</sub> pillared clays **Applied Catalysis. A: Gen.** v.225, p.185, 2002

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

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Environmental Science Technology.** v.29, p.2065-2072, 1995.

TE-FU, L.; BOLTON, J. Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution. **Water Research.** v.32, p.489-497, 1998

UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Replacement of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by O<sub>2</sub> in Fenton and photo-Fenton reactions. **Chemosphere.** v.41, p.1187-1192, 2000.

VENKATRAMAN, S. N.; SCHURING, J. R.; BOLAND, T. M.; BOSSERT, I. D.; KOSSON, D.S. Application of Pneumatic Fracturing to Enhance In Situ Bioremediation. **Journal of Soil Contamination.** v.7, p.143-162, 1999

WANG, Y.; HONG, C. S. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. **Water Research.** v.33, p.2031-2036, 1999

WWF-BRASIL (BOLETIM). Começa finalmente a retirada de óleo do navio Prestige. Nº 32, p.2d, 2003

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, 73-89, 2000

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **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.