

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ -UFPR

EDVALDO DE SOUZA GONÇALVES

**USO DE PERÓXIDO MAGNÉSIO COMO FONTE DE OXIGÊNIO NA
DEGRADAÇÃO DE HPAs EM BIOPILHAS**

CURITIBA

2017

EDVALDO DE SOUZA GONÇALVES

**USO DE PERÓXIDO MAGNÉSIO COMO FONTE DE OXIGÊNIO NA
DEGRADAÇÃO DE HPAs EM BIOPILHAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Ambiental, no curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Froehner

CURITIBA

2017

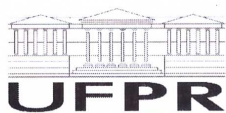
G643u Gonçalves, Edvaldo de Souza
 Uso de peróxido magnésio como fonte de oxigênio na degradação de
 HPAs em biopilhas / Edvaldo de Souza Gonçalves. – Curitiba, 2017.
 72 f. : il. color. ; 30 cm.

 Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2017.

 Orientador: Sandro Froehner.

 1. HPAs. 2. Peróxido de magnésio. 3. Biorremediação. 4. Radical
 hidroxila. I. Universidade Federal do Paraná. II. Froehner, Sandro.
 III. Título.

CDD: 628





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA AMBIENTAL

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **EDVALDO DE SOUZA GONCALVES** intitulada: **USO DE PERÓXIDO MAGNÉSIO COMO FONTE DE OXIGÊNIO NA DEGRADAÇÃO DE HPAs EM BIOPILHAS**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação.

Curitiba, 05 de Abril de 2017.


SANDRO JOSÉ FROEHNER
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA
Avaliador Externo (UFPR)


MICHAEL MANNICH
Avaliador Interno (UFPR)

RESUMO

Foram determinadas as degradações de três HPAs (fenantreno, antraceno e pireno) em pilhas de solo argiloso, com períodos compreendidos entre 1 e 45 dias. As pilhas foram montadas em 4 conjuntos, cada conjunto foi montado da seguinte maneira: O primeiro conjunto era composto por solo natural, o segundo por solo natural e 5% de peróxido de magnésio, o terceiro por solo natural esterilizado, a 180°C, durante 2 horas, e o quarto conjunto foi montado com solo esterilizado e adição de 5% de peróxido de magnésio. Foi caracterizada a formação do radical hidroxila resultado da reação entre o MgO_2 e o $Fe(II)$. O radical acelera a degradação. A pilha de solo natural com 5 % de MgO_2 , apresentou, ao final dos 45 dias, uma redução na concentração dos HPAs em 18,45% comparado com a pilha de solo natural sem o peróxido. Os dois conjuntos de pilhas com peróxido de magnésio em sua composição apresentaram as maiores taxas de degradação para os períodos de 1 e 15 dias para os 3 HPAs analisados. Após o período de 15 dias, as biopilhas que contendo peróxido de magnésio estabilizaram, indicando o declínio da disponibilidade de $Fe(II)$, consumido devido a reação de Fenton modificada.

Palavras-chave: HPAs, Peróxido de magnésio, biorremediação, radical hidroxila

ABSTRACT

It was determined the chemical degradation of three polycyclic aromatic compounds (phenanthrene, anthracene and pyrene) in piles of silt soil amended with magnesium peroxide (MgO₂). The experiment was between 1 and 45 days. The piles were assembled in 4 sets. The first set consisted of natural soil, the second was composed by natural soil and 5% of MgO₂, whilst natural soil sterilized at 180 ° C for 2 hours was used for the third batch. The fourth set was constituted by sterilized soil and 5% MgO₂. The presence of hydroxyl radical, resulted from reaction between MgO₂ and Fe (II), was confirmed by EPR (Electron paramagnetic resonance) analysis the pile, composed by natural soil and 5% of MgO₂, showed 18.45% reduction of PAHs in comparison to the pile composed only with natural soil after 45 days. Sets of experiments, which MgO₂ was added, presented the highest rates of degradation of HPAs. After the 15-day period, pile the degradation process stopped, probably due the lack of limiting reagent, in other words, the lack of Fe (II).

Keyword: HPAs, Magnesium peroxide, remediation, soil treatment, hydroxyl radical

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTRUTURA E NOMENCLATURA DOS 16 HPAS PRIORITÁRIOS	15
FIGURA 2-REPRESENTAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DA ÁGUA NA SUBSUPERFÍCIE, MOSTRANDO AS PRINCIPAIS ZONAS DE UMIDADE.	18
FIGURA 3-CONSTATAÇÕES DE GRUPOS DE CONTAMINANTES - DEZEMBRO DE 2015	20
FIGURA 4-VAZAMENTO NO SISTEMA DE ARMAZENAMENTO SUBTERRÂNEO-PROCESSOS DE TRANSPORTE DO NAPL NA SUBSUPERFÍCIE E DEPOSIÇÃO DO DNAPL.....	22
FIGURA 5 EXEMPLO REPRESENTATIVO DA MONTAGEM DE PILHAS	32
FIGURA 7-FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA ENSAIOS DE HPAs.....	36
FIGURA 8 ESTRUTURA QUÍMICA DO SURROGATE 9,10 DIHIDROANTRACENO FONTE: SIGMA-ALDRICH	38
FIGURA 9-EXEMPLO DE CROMATOGRAMA DAS ESPÉCIES ANALISADAS 9,10-DIHIDROANTRACENO, FENANTRENO, ANTRACENO E PIRENO.	39
FIGURA 10- ESPECTRO EPR MOSTRANDO A DETECÇÃO $\bullet\text{OH}$ FORMADO PELA REAÇÃO ENTRE MgO_2 e Fe(II)	43
Figura 11 - ESPECTRO EPR MOSTRANDO A DETECÇÃO $\bullet\text{OH}$ FORMADO PELA REAÇÃO ENTRE MgO_2 E Fe(III)	44
FIGURA 12 DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs EM BIOPILHA DE SOLO NATURAL. (\blacklozenge)Fenantreno,(\blacksquare) Antraceno, (\blacktriangle) Pireno.....	47
FIGURA 13 DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs EM BIOPILHA DE SOLO NATURAL COM 5% DE MgO_2 . (\blacklozenge)Fenantreno,(\blacksquare) Antraceno, (\blacktriangle) Pireno..	48
FIGURA 14-DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs EM BIOPILHA DE SOLO ESTÉRIL. (\blacklozenge) Fenantreno,(\blacksquare) Antraceno, (\blacktriangle) Pireno.....	48
FIGURA 15-DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs EM BIOPILHA DE SOLO ESTÉRIL COM 5% DE MgO_2 . (\blacklozenge)Fenantreno,(\blacksquare) Antraceno, (\blacktriangle) Pireno....	49
FIGURA 16 PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DO FENANTRENO NAS 4 BIOPILHAS.(\blacklozenge) solo natural, (\blacksquare) solo natural com 5% de MgO_2 , (\blacktriangle) solo estéril, (X) solo estéril com 5% de MgO_2	51

FIGURA 17 PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DO ANTRACENO NAS 4 BIOPILHAS. (♦) solo natural, (■) solo natural com 5% de MgO₂, (▲) solo estéril, (X) solo estéril com 5% de MgO₂.....52

FIGURA 18 PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DO PIRENO NAS 4 BIOPILHAS. (♦) solo natural, (■) solo natural com 5% de MgO₂, (▲) solo estéril, (X) solo estéril com 5% de MgO₂.....52

FIGURA 19- DESDOBRAMENTO DOS NÍVEIS DE ENERGIA DO SPIN ELETRONICO NA PRESENÇA DE UM CAMPO MAGNÉTICO E SINAIS REGISTRADOS COM A TRANSIÇÃO ELETRÔNICA.....68

LISTA DE TABELAS

TABELA 1-VALORES ORIENTADORES PARA PREVENÇÃO PELA RESOLUÇÃO CONAMA Nº460/2013 PARA CONCENTRAÇÃO DE HPAs NO SOLO.....	16
TABELA 2 - ÁREAS CONTAMINADAS NO ESTADO DE SÃO PAULO- DEZEMBRO DE 2015	19
TABELA 3- DADOS DISPONÍVEIS PARA A COMPROVAÇÃO DO EFEITO CARCINOGENICOS, GENOTOXIDADE E MUTAGENICIDADE.....	24
TABELA 4. ANÁLISE QUÍMICA.....	34
Tabela 5 - MEDIDAS E MÉDIAS DE pH DAS PILHAS.....	41
TABELA 6 PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO MÉDIA PARA O FENANTRENO NOS PERÍODOS ANALISADOS	45
TABELA 7 PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO MÉDIA DO ANTRACENO NOS PERIODOS ANALISADOS	45
TABELA 8 PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO MÉDIA DO PIRENO NOS PERIODOS ANALISADOS	46
TABELA 9-DIFERENÇA PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DO FENANTRENO ENTRE AS PILHA SE E PILHA SEP	53
TABELA 10-DIFERENÇA PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DO FENANTRENO ENTRE AS PILHA SNP E PILHA SN.....	54
TABELA 11-DIFERENÇA PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DE ANTRACENO ENTRE AS PILHAS SEP E SE	54
TABELA 12-DIFERENÇA PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DE ANTRACENO ENTRE AS PILHAS SNP E SN.....	54
TABELA 13-DIFERENÇA PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DE PIRENO ENTRE AS PILHAS SEP E SE	54
TABELA 14-DIFERENÇA PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DO PIRENO ENTRE AS PILHAS SNP E SN.....	55

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVO PRINCIPAL	13
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	14
3.2 CONTAMINAÇÃO POR HPAS NO SOLO VIA DERRAMAMENTO DE COMBUSTÍVEIS.....	17
3.2.1 Água subterrânea.....	17
3.2.2 Contaminação dos corpos de água subterrânea.....	18
3.2.3 Vazamentos.....	20
3.2.4 Contaminação da vegetação.....	22
3.2.5 Contaminação humana e seus efeitos.....	23
3.3 BIORREMEDIAÇÃO E BIOPILHAS	25
3.4 REAÇÃO DE FENTON	26
3.5 PERÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO₂)	27
3.6 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA.....	29
ELETRÔNICA.....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 PREPARAÇÃO DO SOLO	31
4.2 PARTE EXPERIMENTAL	31
4.3 ESTERILIZAÇÃO DO SOLO	33
4.4 A CORREÇÃO DOS NUTRIENTES	33

4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SOLO	34
4.6 ANÁLISE QUANTITATIVA DOS HPAS	35
4.6.1 Extração	35
4.6.2 Parâmetros e tempos cromatográficos a serem utilizados para determinação dos HPAs.....	36
4.6.3 Determinação do pH no solo	37
4.6.4 Preparação das amostras para análise EPR.....	37
4.6.5 Ensaio de recuperação.....	38
4.6.6 Tratamento estatístico	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 VALORES DE pH DAS PILHAS	41
5.2 IDENTIFICAÇÃO DO RADICAL HIDROXILA (\cdotOH)	42
5.3 PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO MÉDIA DE CADA HPAS NA PILHA	44
6. CONCLUSÕES	56
REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

Os processos de degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) por biopilha são, em geral, lentos, podendo levar meses ou até mesmo anos (ANDRADE et al., 2010). Entretanto, a técnica é muito utilizada dado à facilidade de construção e implementação, além da diversidade de compostos e produtos que podem ser tratados por esta técnica, tais como petróleo e seus derivados, pesticidas e compostos organoclorados (USEPA 1998e; KHAN et al., 2004). Para melhorar a eficiência e diminuir o tempo de degradação, vários pesquisadores tem se debruçado na tentativa de otimizar a técnica, seja pela introdução de aditivos químicos ou biológicos ou, até mesmo, por adaptações físicas no sistema.

Recentemente, foram testados agentes biológicos específicos, denominados bioaugmentação. A bioaugmentação é o incremento de agentes biológicos adaptados à degradação de compostos ou grupo específicos. Estes agentes são empregados com o objetivo de acelerar o processo de degradação de poluentes. Luo (2014) e colaboradores pesquisaram a utilização de um consórcio de bactérias e micro algas para acelerar a degradação do pireno em 30% comparada com uma degradação com apenas bactérias em uma biopilha.

Alterações físicas também têm sido propostas na tentativa de favorecer a degradação aeróbica de compostos orgânicos. A adição de materiais estruturantes no solo contaminado facilita a aeração e a retenção de água do meio. Geralmente, subprodutos ou rejeitos da produção de alimentos como cascas de cereais, cocos ou até mesmo bagaço de cana de açúcar são usados para esta finalidade (XU; LU 2010; SANTOS et al., 2007).

Os processos de remediação química de HPAs em solo contaminados estão classificados em dois grupos, os convencionais e, ou, processos oxidativos avançados. O processo químico convencional usa íons como agentes oxidantes, exemplo a utilização do KMnO_4 que libera o

íon permanganato. Já o processo oxidativos avançado utilizam diferentes reagentes para produzir o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Exemplos desses métodos são os reagentes de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e fóton-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ /luz ultravioleta artificial ou solar) (USEPA, 1998).

Já a estimulação química, via introdução de oxigênio para incremento aeróbico é conhecida como bioestimulação. A adição de oxigênio nas biopilhas pode ocorrer de duas maneiras; i) pelo insuflamento, via sistema de bombeamento, ii) ou por compostos químicos que liberam gradativamente oxigênio quando em contato com água. Um exemplo é o peróxido de magnésio (MgO_2) que, em contato com água, libera oxigênio. Entretanto, além de liberar oxigênio, o MgO_2 pode produzir água oxigenada, que, por sua vez, pode reagir com ferro II disponível no solo ou nos resíduos a serem tratados, liberando o radical hidroxila. O radical hidroxila é altamente oxidante e sua contribuição na degradação de contaminantes não é mensurada separadamente e sim, computada na degradação biológica. O presente estudo tem como proposta avaliar a contribuição da adição de MgO_2 na degradação dos HPAs no tratamento por biopilhas.

2 OBJETIVO PRINCIPAL

Avaliar o efeito da adição de peróxido de magnésio na degradação de HPAs em biopilhas de solo contaminado.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar, avaliar a produção do radical hidroxila na biopilha.
- Comparar a ação do peróxido de magnésio na degradação de HPAs em solo sem atividade microbiana a fim de avaliar a existência de uma degradação química.
- Avaliar a eficiência de degradação de HPAs em solo argiloso com microrganismos nativos com e sem adição de peróxido de magnésio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

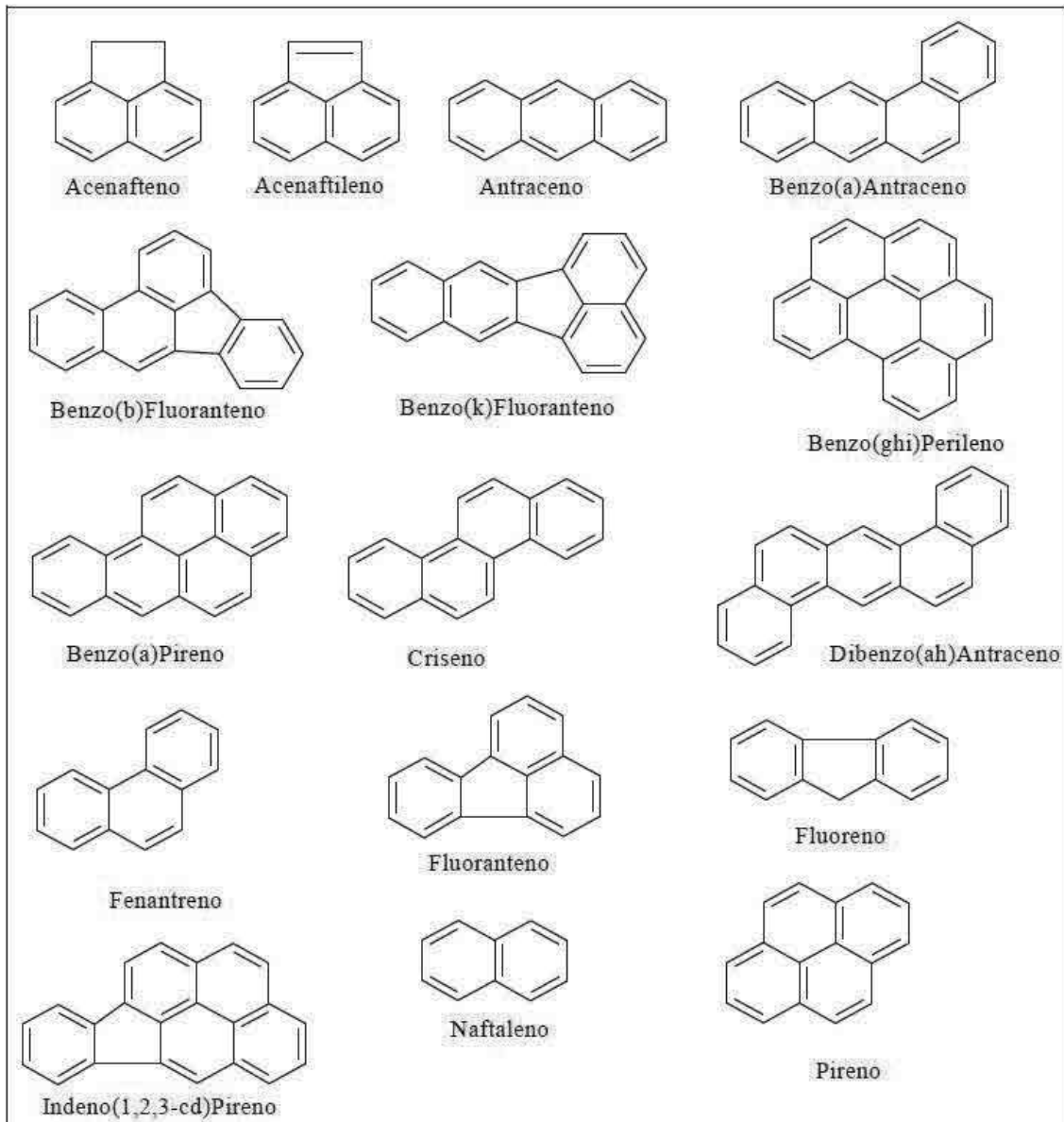
3.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem uma família de compostos caracterizados por 2 ou mais anéis aromáticos condensados. Sua origem pode ser pirogênica ou petrogênica. Os HPAs de origem petrogênica estão relacionados a vazamentos acidentais no transporte, armazenamento e no processamento do petróleo e seus derivados, além de vazamentos crônicos de efluentes industriais. Já os de origem antropogênica são obtidos a partir da combustão incompleta de substâncias orgânicas como madeira, carvão mineral ou vegetal, óleo cru e gás (PRINCE; DRAKE, 1999; GIGER; BLUMER, 1974; LAFLAMME; HITES, 1978).

Os HPAs constituem uma classe de compostos que estão presentes em diversos compartimentos ambientais. No ar são encontrados tanto em ambientes internos quanto externos. A maioria desses compostos apresentam comprovadas propriedades cancerígenas e mutagênicas (IARC, 1997).

A Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S. Environmental Protection Agency - EPA) classifica os HPAs como poluentes prioritários, considerando-os de potencial carcinogênicos e mutagênicos. Outra consideração importante a ser feita é que a lipofilicidade, a persistência no meio ambiente e a genotoxicidade desses elementos são diretamente proporcionais à massa molecular, quando este está na faixa de 4 a 6 anéis aromáticos (RISER; ROBERTS, 1998). Na figura 1 são mostrados os 16 HPAs prioritários segundo a EPA.

FIGURA 1 – ESTRUTURA E NOMENCLATURA DOS 16 HPAS PRIORITÁRIOS



FONTE: USEPA, (1998)

No Brasil a resolução CONAMA 460/2013, que alterou a resolução Nº 420/2009, estabelece o valor de Prevenção-VP dos HPAs, que é a concentração de valor limite de determinada substância no solo. Acima do valor estabelecido, as funções principais de áreas como agrícola, residências e indústrias ficam comprometidas, seja pela contaminação dos alimentos produzidos nesta área, onde os vegetais cultivados podem fixar

estes poluentes na sua estrutura, ou pela contaminação da água disponível e ainda pela possível inalação de vapores e material particulado contendo de HPAs em áreas residenciais ou industriais. Os valores de prevenção para alguns HPAs estão descritos na tabela 1 conforme utilização do solo.

TABELA 1-VALORES ORIENTADORES PARA PREVENÇÃO PELA RESOLUÇÃO CONAMA Nº460/2013 PARA CONCENTRAÇÃO DE HPAs NO SOLO

Substâncias	Poluente em amostra de solo seco[mg/kg]			
	Valor de Prevenção	Agrícola	Residencial	Industrial
Antraceno	0,039	-----	-----	-----
Benzo(a)antraceno	0,025	9	20	65
Benzo(k)fluoranteno	0,38	-----	-----	-----
Benzo(g,h,i)perileno	0,57	-----	-----	-----
Benzo(a)perileno	0,052	0,4	1,5	3,5
Criseno	0,81	-----	-----	-----
Dibenzo(a,h)Antraceno	0,08	0,15	0,6	1,3
Fenantreno	3,3	15	40	95
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,031	2	25	130
Naftaleno	0,12	30	60	90

FONTE: CONAMA, (2013)

A regulamentação da CONAMA sobre limites de prevenção para estes compostos esta vinculada a necessidade de padronização dos órgãos competentes locais e devido aos altos índices de contaminação do solo via vazamentos e derramamento de combustíveis no país. Visando a convergência dos órgãos reguladores e fiscalizadores no país evitando discrepância em regiões de fiscalização entre órgãos fiscalizadores.

3.2 CONTAMINAÇÃO POR HPAS NO SOLO VIA DERRAMAMENTO DE COMBUSTÍVEIS

3.2.1 Água subterrânea

Define-se água subterrânea como aquela que ocorre abaixo do nível de saturação, ou nível freático, e que está presente nas formações aflorantes, nas formações parcialmente saturadas e nas formações geológicas profundas totalmente saturadas. Ao se infiltrar no solo, a água passa pela subsuperfície até atingir o nível de saturação, também chamado de lençol freático. A subsuperfície do solo pode ser dividida em duas zonas principais: zona não saturada e a zona saturada ou freática (FEITOSA; MANUEL FILHO, 2000).

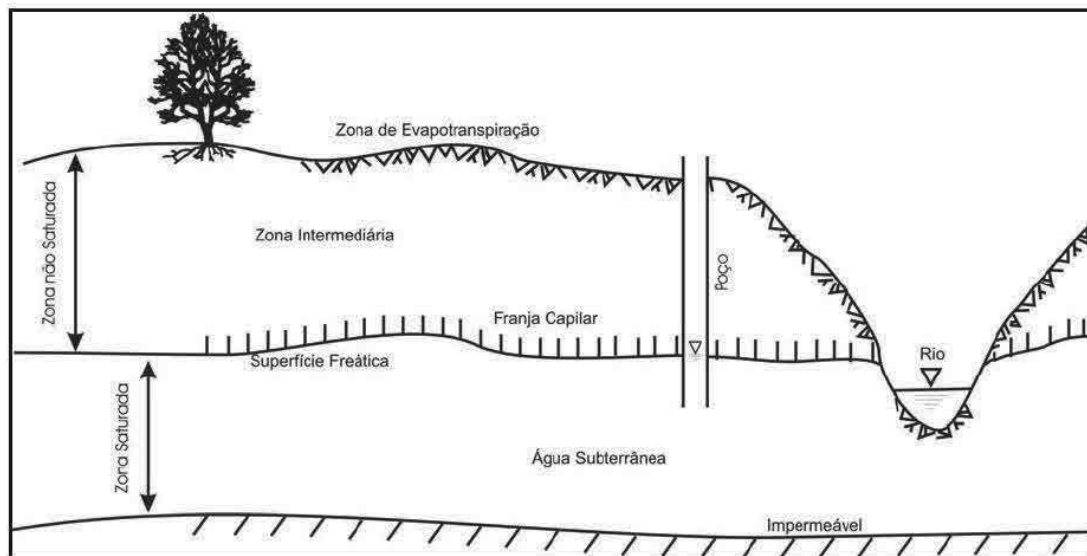
A zona não saturada, também chamada de zona de aeração ou zona vadosa, é aquela que está situada entre a superfície freática e a superfície do terreno. Nela, os poros estão parcialmente preenchidos por gases (ar e vapor d'água) e por água. Essa zona é dividida em três partes:

1. Zona capilar, que se estende da superfície freática até o limite de ascensão capilar da água.
2. Zona intermediária, compreendida entre o limite de ascensão capilar da água e o limite de alcance das raízes das plantas.
3. Zona de evapotranspiração, situada entre os extremos radiculares da vegetação e a superfície do terreno.

A zona saturada inicia-se na superfície freática e segue até a camada de rochas impermeáveis. Nesta região, todos os vazios existentes no terreno estão preenchidos com água.

A figura 2 demonstra a divisão do subsolo quanto à água subterrânea.

FIGURA 2-REPRESENTAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DA ÁGUA NA SUBSUPERFÍCIE, MOSTRANDO AS PRINCIPAIS ZONAS DE UMIDADE.



FONTE: FEITOSA; MANUEL FILHO (2000).

3.2.2 Contaminação dos corpos de água subterrânea

A contaminação de águas subterrâneas geralmente se dá pelo derramamento e vazamentos de petróleo e seus derivados em solo e posteriormente atinge os corpos de água, sendo os postos de combustíveis a principal causa (CETESB 2015). Uma amostragem sobre a contaminação de hidrocarbonetos e, conseqüentemente, de HPAs no Brasil é demonstrada na Tabela 2, que indica o elevado índice de áreas contaminadas a partir de postos de combustíveis em relação aos demais tipos de contaminação (Tabela 2).

Os dados CETESB (2015) demonstram o alto índice de áreas com contaminação por postos de serviços automotivos, com 3.979 registros (74% do total), seguidos das atividades industriais com 917 (17%), das atividades comerciais com 278 (5%), das instalações para destinação de resíduos com 156 (3%) e dos casos de acidentes, agricultura e fonte de contaminação de origem desconhecida com 46 (1%).

TABELA 2 - ÁREAS CONTAMINADAS NO ESTADO DE SÃO PAULO-DEZEMBRO DE 2015

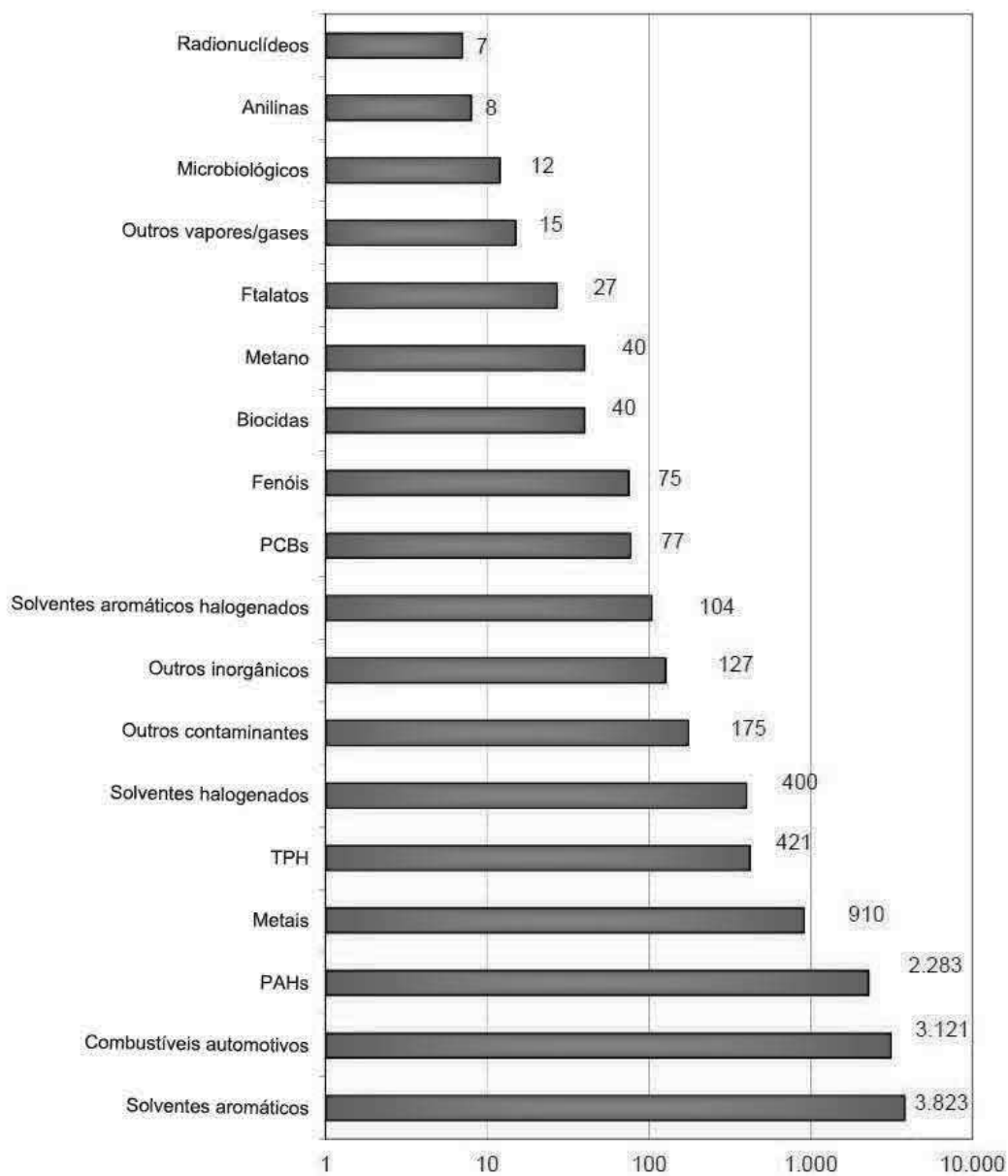
Região	Atividade					Total
	Comercial	Industrial	Resíduos	Postos de combustíveis	Acidente/ Desconhecida/ Agricultura	
São Paulo	97	309	45	1485	14	1950
RMSP-outros	56	223	25	580	10	894
Interior	90	282	55	1447	18	1892
Litoral	30	43	26	257	2	358
Vale do Paraíba	5	60	5	210	2	282
Total	278	917	156	3979	46	5376

FONTE: CETESB (2015)

Os principais grupos de poluentes identificados nas áreas contaminadas refletem o número de áreas contaminadas relacionadas com a atividade de revenda de combustíveis, destacando-se: solventes aromáticos (basicamente representados pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), combustíveis automotivos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), metais e solventes halogenados, conforme figura 3 (CETESB, 2015).

Outros dados importantes da CETESB (2015) são sobre as técnicas aplicadas para remediação do solo nas áreas contaminadas, sendo de um total de 5055 áreas tratadas apenas 12,87% foram tratadas com processos naturais como fitorremediação, biorremediação, atenuação natural monitoradas e deste total de 12,87% apenas 0,02% via biopilhas.

FIGURA 3-CONSTATAÇÕES DE GRUPOS DE CONTAMINANTES - DEZEMBRO DE 2015



FONTE: CETESB (2015)

3.2.3 Vazamentos

De acordo com os dados CETESB (2015), o maior índice de áreas contaminadas no estado de São Paulo é via vazamento de postos de combustíveis, contabilizando 3.979 de um total de 5.376, ou seja, 74%,

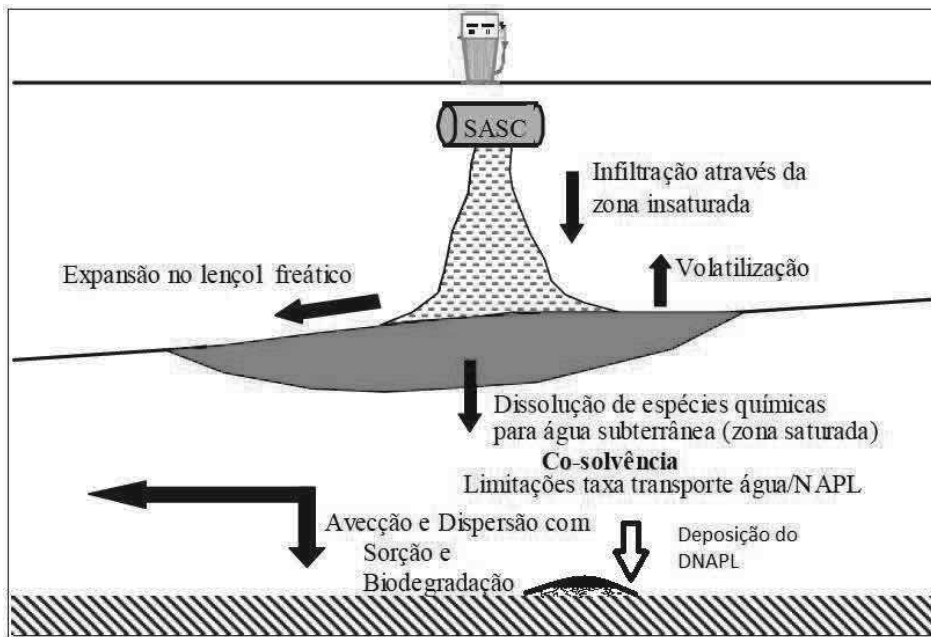
sendo esta a principal causa de contaminação do solo e dos corpos de águas, se considerado somente a poluição pontual.

Após o derramamento, o combustível migra para o subsolo, originando a formação de gânglios de líquido, que ficam retidos nos poros do solo, criando uma fase residual. Outra porção migra para o lençol freático, onde ocorre a separação de seus componentes. Os compostos que possuem densidade menor que a densidade da água são chamados de LNAPLs (Light Non Aqueous Phase Liquids). Estes compostos, ao entrarem em contato com a água subterrânea, ficam na franja capilar e sua expansão segue pela pluma da contaminação, diluindo-se na água ao longo do caminho em direção à jusante, com perdas por vaporização, absorção no solo e biodegradação (POWER et al, 2001). Já os resíduos dos combustíveis de maior densidade DNAPLs (Dense Nonqueous Phase Liquids), migram para a parte inferior do lençol, distribuindo-se pelo mesmo e depositando-se sobre a rocha impermeável, conforme figura 4 (MARANHÃO et al., 2007).

Segundo KAIPPER (2003), a utilização do etanol na gasolina, como substituto do chumbo tetra etila, aumentou sua co-solvência na água, ou seja, há uma maior solubilidade da gasolina nos corpos de água e, conseqüentemente, de outros derivados de petróleo. Esta co-solvência foi demonstrada por Fernandes e Courseuil (1999) para BTEX(benzeno, tolueno, etil-benzeno e orto, meta e para-xileno), aumentando sua miscibilidade em água em 30% para a proporção de etanol na fase aquosa de 10%.

FERNANDES (1997) verificou que apenas 1% de etanol na gasolina aumentou a solubilidade em água, do benzeno em 3,5% para o tolueno em 5% e o orto-xileno em 11,2%. Já para uma adição de 22% de etanol na gasolina este valores sobem 43,3; 82,6 e 161,0% para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente. Mostrando, que o efeito co-solvência foi maior para o composto mais hidrofóbico o o-xileno, seguido pelo tolueno e benzeno.

FIGURA 4-VAZAMENTO NO SISTEMA DE ARMAZENAMENTO SUBTERRÂNEO-PROCESSOS DE TRANSPORTE DO NAPL NA SUBSUPERFÍCIE E DEPOSIÇÃO DO DNAPL



FONTE: KAIPPER (2003)

3.2.4 Contaminação da vegetação

A contaminação de vegetação por HPAs pode estar presente em áreas onde ocorreram derramamentos de óleo/combustíveis ou, então, em regiões de convergência de resíduos de combustíveis, como região portuária, que apresentam altas concentrações de HPAs. Este tipo de contaminação é confirmado pela análise do tecido destas plantas (VIANA, 2008).

Viana (2008) analisou a *Spartina alterniflora*, coletada no estuário do Rio Grande-RS, e a cultivou em solo de landfarming e em solos sem contaminação. O objetivo do estudo era analisar a capacidade de fitorremediação e teores de HPAs em sua estrutura. Viana (2008) observou que, apesar de já ser uma vegetação contaminada por HPAs, visto que foi retirada de uma região portuária, a *Spartina alterniflora* aumentou sua contaminação em 3 ordens de magnitude em relação as plantas que foram cultivadas no solo sem contaminação. Em seu experimento, Viana (2008) também ratifica as considerações feitas anteriormente por Lin (2002) e

Lindau (1999) acerca da influência dos HPAs no retardamento da germinação, altura, densidade e taxa fotossintética das plantas, quando estas estão em solo contaminando, com altas concentrações de hidrocarbonetos.

3.2.5 Contaminação humana e seus efeitos

A contaminação de HPAs por seres humanos ocorre por diversas vias, tais como: a inalação de ar liberado pela queima e liberação de vapores de combustíveis e carvão; na ingestão de águas contaminadas; e em solos, via contato direto, poeiras e alimentos contaminados etc., os quais têm importância relativa diferente (WHO, 1988).

A aplicação cutânea dos HPAs antraceno, fluoranteno e fenantreno induzem reações específicas na pele, como a melanodermia, que é a hiperpigmentação da pele por aumento da melanina (BRASIL, 2006). Já o benzo[a]pireno provoca verrugas regressivas e reversíveis denominadas proliferação neoplásicas. Os efeitos sistêmicos do naftaleno são conhecidos por razão das inúmeras ingestões acidentais, principalmente de crianças. A dose letal para um adulto pode variar entre 5000 a 15000mg por pessoa; já para crianças, 2000mg. Uma exposição cutânea ou oral gradativa do naftaleno desenvolve anemia hemolítica aguda. Em casos de gestações, o contaminante pode chegar ao feto, por meio da placenta (WHO, 1988).

Os primeiros relatos de carcinogenicidade referente à química de produtos de combustão orgânica foi publicado em 1775, quando foi observada uma maior incidência de câncer em limpadores de chaminés. Anos depois, esta atividade carcinogênica foi atribuída à presença de benzo[a]pireno nas amostras (WHO, 1988). A tabela 3 apresenta informações sobre a capacidade carcinogênica, genotoxicidade e mutagênica de alguns HPAs (tabela 3), onde genotoxicidade foi avaliada através dos testes de deterioração do DNA; aberração cromossômica;

mutagenicidade (teste de Ames): Positivo (+), Negativo (-) e Inconclusivo (?).

TABELA 3- DADOS DISPONÍVEIS PARA A COMPROVAÇÃO DO EFEITO CARCINOGENICOS, GENOTOXIDADE E MUTAGENICIDADE

HPA	Carcinogenicidade	Genotoxicidade	Mutagenicidade
Fluoreno	I	L	-
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Fluoranteno	N	L	+
Pireno	N	L	+
Benzofluorenos	I	I	?
Benzofluorantenos	S	I	+
Ciclopenta[dc]pireno	L	S	+
Benzo[a]Antraceno	S	S	+
Criseno	L	L	+
Trifenileno	I	I	+
Benzo[e]pireno	I	L	+
Benzo[a]pireno	S	S	+
Perileno	I	I	+
Indeno[1,2,3-cd]pireno	S	I	+
Dibenz[ac]antraceno	L	S	+
Dibenz[a]Antraceno	S	S	+
Dibenz[aj]antraceno	L	I	+
Benzo[ghi]perileno	I	I	+
Antantreno	L	I	+
Coroneno	I	I	+
Dibenzo[ae]fluoranteno	L	N	
Dibenzopirenos	S	I	+
2-nitronaftaleno	N	L	-

S = SUFICIENTES; I = INSUFICIENTES; L = LIMITADOS; N= NÃO PROVOCA.
 Fonte: NETTO (2000)

3.3 BIORREMEDIAÇÃO E BIOPILHAS

A biorremediação é um processo biológico de remediação que utiliza a atividade microbiana autóctones, alóctones ou a combinação de ambos, para metabolizar e mineralizar compostos orgânicos (MOLINA-BARAHONA, 2004). GAYLARDE, BELLINASSO e MANFIO (2005) acrescentam o uso de plantas e tecnologias apropriadas na definição de biorremediação.

As estratégias tecnológicas usadas pela biorremediação são bioaugmentação, biorremediação passiva, bioestimulação e landfarming. A bioaugmentação é a introdução de culturas de cepas selecionadas de microrganismos com alta capacidade de degradação para poluentes específicos, resultando uma melhor eficiência no tratamento. A biorremediação passiva, ou biodegradação direta, é a degradação do poluente sem estímulos externos, onde apenas microrganismos endógenos, volatilização, diluição e sorção atuam na remediação. Já a bioestimulação recebe nutrientes para estimular crescimento e capacidade de degradação da biota no substrato (SKIPPER, 1999).

A biopilha é uma tecnologia de biorremediação *ex situ*, que consiste no empilhamento de solos contaminados, em um local apropriado, para facilitar a bioestimulação (umidade, aeração, pH e nutrientes) da atividade microbiana responsável pela biodegradação. O empilhamento do solo contaminado facilita o controle, para que a poluição não atinja outras áreas via lixiviação e tráfego sobre área contaminada, além de concentrar o mesmo, facilitando a manipulação do solo contaminado (KHAN *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2004; MORAIS, 2005).

Segundo ALEXANDER (1999), a biopilha é uma variante do landfarming, com a impermeabilização do local onde será depositado o solo contaminado e com sistema de aeração, coleta do lixiviado, e tratamento de gases gerados o que não é contemplado no landfarming tradicional.

O "landfarming" tradicional é uma técnica de biorremediação muito utilizada para o tratamento de resíduos da indústria petroquímica (Sims;

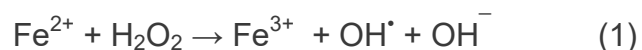
Sims, 1999). A técnica consiste na aplicação e incorporação do resíduo na camada arável do solo, para reduzir as concentrações dos constituintes de petróleo por meio de degradação microbiana. No entanto, não é eficiente para remover todos os contaminantes, especialmente os compostos mais recalcitrantes desses resíduos, os quais necessitam de técnicas complementares para a sua total remoção (ATAGANA, 2004).

A técnica de landfarming pode incorporar as três tecnologias acima citadas em seu processo que são: (i) Aplicação dos resíduos em uma camada superficial do solo, onde se encontra a maior atividade microbiana; (ii) Correção e adição de nutrientes para atividade ótima dos microrganismos; (iii) Revolvimento periódico da camada superficial do solo onde está o resíduo para aeração.

3.4 REAÇÃO DE FENTON

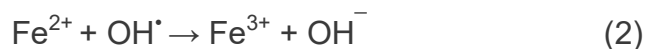
O reagente de Fenton foi descoberto por volta de 100 anos atrás, entretanto, a sua aplicação como um processo de oxidação para a destruição de compostos orgânicos tóxicos não foi aplicada até o final dos anos 1960 (Huang, 1993). A reação de Fenton é reconhecidamente eficaz no tratamento de águas residuais para a remoção de diversos poluentes orgânicos perigosos. A principal vantagem é a destruição completa de contaminantes, gerando compostos inofensivos, como CO₂, água e sais inorgânicos. A reação de Fenton provoca a dissociação do oxidante e formação de radicais hidroxila altamente reativos que destroem os contaminantes.

A reação de Fenton é uma mistura de H₂O₂ e íons ferro Fe²⁺, que geram radicais hidroxila, como é ilustrada na reação (1) (KITIS, 1999):

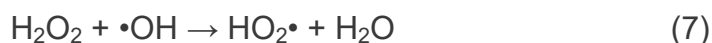
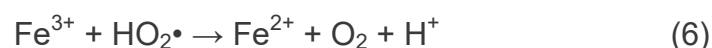
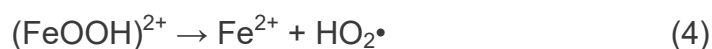
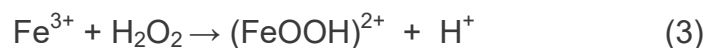


O íon de ferroso (Fe²⁺) catalisa a decomposição de H₂O₂, resultando na geração de radicais hidroxila. A geração dos radicais envolve uma sequência complexa de reações em solução aquosa. Caso não esteja disponível um composto/elemento a ser oxidado, o radical ataca o íons

ferroso Fe^{2+} , originando o Fe^{3+} e transformando o radical hidroxila em íon hidroxila, conforme:



O íon Fe^{3+} pode desencadear uma sequência de reações desfavoráveis, gerando o radical hidroperoxila, que tem potencial de redução menor que o radical hidroxila, conforme reações abaixo (NOGUEIRA *et al.*, 2007; TEIXEIRA E JARDIM, 2004).



A reação de Fenton tradicional, é a reação do peróxido de hidrogênio com Fe(II) em pH entre 2,5 e 3 para produzir o radical hidroxila (KITIS, 1999). Já a reação de Fenton modificada ou Fenton Like são alterações nas condições originais da reação de Fenton. Alterações estas que podem ser: produção do peróxido de hidrogênio no meio reacional, intervalo de pH mais alto, quelantes para estabilizar Fe(II) evitando sua precipitação em pH alto; utilização de outros íons de metais de transição diferentes do ferro, porém toda e qual quer alteração mantém o objetivo de produção do radical hidroxila que irá atuar da destruição do poluente (KARKALA *et al.*, 2002; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

3.5 PERÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO_2)

O peróxido de magnésio é facilmente preparado pela reação de um óxido de magnésio de baixo teor de ferro, ou hidróxido de magnésio, e soluções concentradas de peróxido de hidrogênio (entre 30 à 70%), sendo representado pelas reações (8 e 9) (VANNERBERG, 1959).





O ferro tem a capacidade de catalisar prematuramente a decomposição do MgO_2 . Desta forma, faz-se necessário que óxido de magnésio tenha baixo teor de ferro. A reação é rápida e altamente exotérmica, sendo necessário que o recipiente da reação seja arrefecido, com a temperatura de processamento ótima em torno de 30-40°C. O tempo de mistura é mantido por um curto período, uma vez que quanto mais tempo se realiza a mistura, mais quente a mistura reacional se torna, podendo resultar num produto com menor teor de oxigênio ativo devido à decomposição excessiva do peróxido de hidrogênio. A suspensão pode, então, ser seca utilizando-se um secador por pulverização (DOETSCH et al., 1984, DOETSCH e CASPER, 2001). O peróxido de magnésio com um teor de oxigênio ativo entre 10-18% pode ser produzido utilizando-se este processo, com um rendimento médio de 35% de MgO_2 . Os estabilizadores ativos de oxigênio, tais como silicato de sódio e sais de fosfato solúveis, podem ser adicionados na fase de mistura. Estes estabilizadores ajudam a prevenir a decomposição prematura do peróxido de magnésio.

O peróxido de magnésio é amplamente utilizado como fonte de oxigênio para microrganismos aeróbios durante o tratamento e eliminação de resíduos biológicos conforme reação (10):



Odores que se formam em caixas de compostagem podem ser controlados com peróxido de magnésio, bem como fornecer oxigênio para as bactérias aeróbias, o que pode acelerar o processo de compostagem. O peróxido de magnésio também pode ser utilizado na remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos. Neste processo, a pasta do peróxido é injetada num pequeno furo que penetra na zona de contaminação (KONENIGSBERG, 1997).

A lenta decomposição do composto libera oxigênio para o solo contaminado, o que estimula o crescimento de bactérias metabolizadoras de hidrocarbonetos aeróbicamente (KONENIGSBERG, 1997).

3.6 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A ressonância paramagnética eletrônica é uma técnica espectroscópica que consiste em aplicar sobre a amostra uma radiação eletromagnética classificada como microonda. Esta radiação, por sua vez, é absorvida por átomos, íons ou moléculas que tenham em sua distribuição eletrônica elétrons desemparelhados (POOLE E FARACH, 1972), tendo, portanto, sua aplicabilidade para a detecção de radicais livres em substâncias químicas.

A espectroscopia de ressonância paramagnética é uma técnica utilizada para detectar a presença de elétrons desemparelhados em um sistema químico, medindo a absorção da radiação de micro-ondas correspondente à energia de mudança de nível de energia de um elétron desemparelhado quando ele é posicionado em um campo magnético forte (MIT, 2003). Na ausência de um campo magnético externo, os dois possíveis estados de spin eletrônico (para cima ou para baixo) estão degenerados. Quando um átomo ou molécula é posicionado em um campo magnético, o spin do elétron desemparelhado pode ficar alinhado na mesma direção (spin para cima) ou na direção oposta (spin para baixo) do campo aplicado. Esses dois possíveis alinhamentos de elétrons (estado normal e excitado) têm diferentes energias e são proporcionais à força do campo magnético aplicado. Isso é denominado efeito de Zeeman (MIT, 2003). Quando o campo de energia de micro-ondas é aplicado, a absorção de energia promove o elétron desemparelhado a um nível de energia maior, sendo que a absorção líquida de energia eletromagnética que é detectada e resulta em um espectro característico. A magnitude da

mudança de absorvância corresponde à quantidade de radicais livres na amostra (SHI, 2003).

No entanto, a detecção direta de alguns radicais livres, como o $\text{OH}\cdot$, é muito difícil ou impossível em soluções a temperatura ambiente. Como solução, a captação de spin é uma técnica na qual um composto reage com um radical livre específico para formar um radical livre estável e distinguível para ser detectada pela espectroscopia ressonância paramagnética.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos na sequência são para determinação da degradação do antraceno, pireno e fenantreno em quatro biopilhas compostas da seguinte maneira: i) Solo e HPAs, denominada abreviadamente por pilha SN a qual será o branco; ii) Solo, HPAs e MgO_2 , denominada abreviadamente por pilha SNP, a qual será analisado o aumento da eficiência na degradação dos HPAs pela adição de 5% de peróxido de magnésio no solo; iii) Solo esterilizado e HPAs, denominada abreviadamente por pilha SE a qual será o branco para análise de uma degradação química com a pilha iv, descrita na sequência ; iv) Solo esterilizado, HPAs e MgO_2 , denominada abreviadamente como pilha SEP sua utilizada para verificar a existência de degradação química no solo.

4.1 PREPARAÇÃO DO SOLO

O solo utilizado nos experimentos foi coletado no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná, coordenadas: 25° 27.228' S 049°0,35' O. Na coleta do solo, a parte superior foi descartada, sendo coletado apenas o solo abaixo de 15 cm da superfície.

O solo foi previamente seco em estufa e ao ar, a uma temperatura inferior a 40°C, durante 7 dias. Posteriormente, foi macerado e peneirado em peneira de 2mm para sua homogeneização. O método foi adaptado quanto ao destorroamento, ao invés de usar uma peça de couro e um cilindro para destorroar foi usado um pistilo e um almofariz, conforme Manual de Métodos de Análise Solo (Embrapa, 1997).

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

O solo para a preparação das biopilhas foi umedecido em 15% em relação a sua massa total. Quatro biopilhas foram montadas em triplicatas, todas com 1000g de solo e 250mg de cada HPAs (antraceno , pireno e fenantreno).

A primeira pilha foi montada apenas com solo e os 3 HPAs contaminantes; a segunda pilha foi composta por solo, os 3 HPAs e 5% de MgO_2 ; a terceira pilha foi composta com solo estéril e os 3 HPAs; e, finalmente, a quarta pilha, foi constituída por solo estéril e os 3 HPAs contaminantes.

Para melhor aplicação e incorporação dos contaminantes no solo, os HPAs foram adicionados na forma de uma solução em acetona. Os recipientes, contendo os experimentos (pilhas), foram fechados durante 5 min para permitir que o solvente se disperse, sendo evaporado em seguida. Este protocolo proporciona uma concentração de solvente de 2,5% (vol. / peso), ou seja, 25 ml do solvente com os contaminantes em toda a amostra de solo. Todas as misturas foram realizadas no béquer, com duração de 1 minuto, com uma espátula de metal (BRINCH *et. al.*, 2002). Durante os experimentos, as pilhas ficaram cobertas com plástico filme com pequenos furos para ventilação e umidade das pilhas foram mantidas em 15%.

FIGURA 5 EXEMPLO REPRESENTATIVO DA MONTAGEM DE PILHAS



FONTE: O Autor (2016)

A primeira extração para análise dos HPAs foi realizada antes da contaminação, para verificar a quantidade deste HPAs pré-existente. Após contaminar o solo, foram realizadas extrações com os seguintes intervalos: 24 horas após a contaminação, 7 dias, 15 dias, 30 dias e 45 dias.

4.3 ESTERILIZAÇÃO DO SOLO

O solo foi esterilizado, durante 2 horas, a 180°C, conforme descrito por SINEGANI e HOSSEINPUR (2010), para avaliar a degradação dos HPAs via MgO_2 (agente de degradação radical hidroxila) sem microrganismos no solo.

4.4 A CORREÇÃO DOS NUTRIENTES

Segundo JACQUES, (2005) e ATAGANA, (2003) a concentração de nitrogênio tem pouca influência na degradação dos HPAs, sendo até mesmo negativa quando adicionado ao substrato. O fósforo, como aditivo, também mostrou o mesmo comportamento. Num experimento realizado JACQUES, (2005) e VIÑAS, (2005) não melhorou a eficiência na degradação destes, mesmo com a adição de 50 % de fósforo.

Para o potássio, os valores encontrados na literatura são da ordem 100:15:3 para C:N:K (ALEXANDER, 1999). Mesmo não tendo o valor de nitrogênio, a relação entre carbono e potássio está na ordem de 10:1, não indicando a necessidade de adição deste nutriente.

4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SOLO

O solo foi caracterizado segundo a composição química conforme Manual de Métodos de Análise Solo (Embrapa, 1997). (Tabela 6).

TABELA 4. ANÁLISE QUÍMICA

Elemento/medida	Método	Unidade	Resultados
pH	CaCl ₂		5,7
pH	SMP		6,10
Al ⁺³		Cmol _c /dm ³	0,00
H ⁺ + Al ⁺³		Cmol _c /dm ³	4,60
Ca ⁺²		Cmol _c /dm ³	12,80
Mg ⁺²		Cmol _c /dm ³	4,10
K ⁺		Cmol _c /dm ³	0,79
P		mg/dm ³	6,80
S		mg/dm ³	-----
C		g/dm ³	7,8
Ca/Mg		-----	3,12
Cu		mg/kg	1,30
Mn		mg/kg	77,00
Fe		mg/kg	28,90
Zn		mg/kg	10,60

FONTE: O Autor (2016)

Com os resultados obtidos na análise química, é possível fazer as correções dos nutrientes e do pH para promover o crescimento da biota degradadora do poluente.

A caracterização física do solo revelou um solo do tipo argiloso, com composição física de 53,7% de argila, 23,8% de silte, 16,5% de areia grossa e 6,0% de areia fina. A caracterização física do solo foi executada pelo laboratório de análise física do Solo-UFPR, a classificação do tipo de

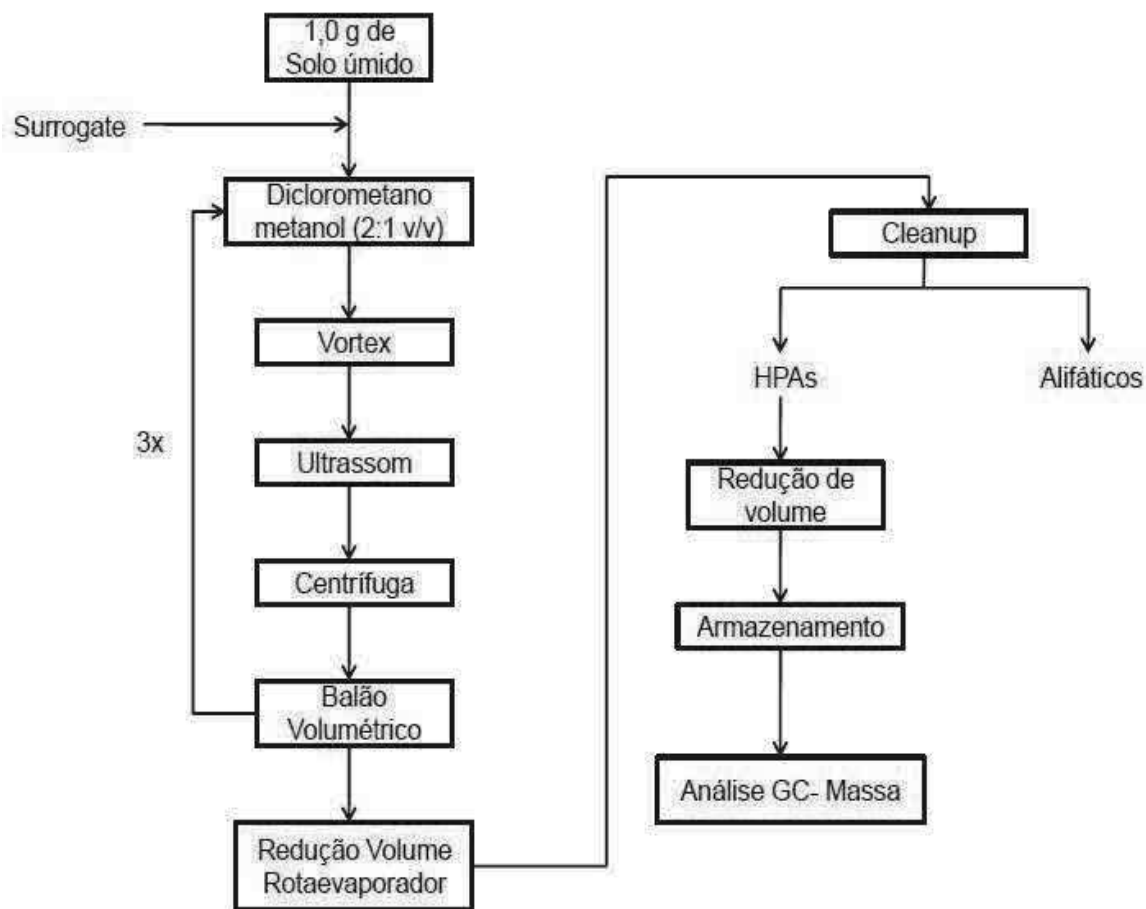
solo foi baseada no diagrama trilinear textural do Bureau of Public Roads-EUA, que é empregado no Brasil para levantamento de solo.

4.6 ANÁLISE QUANTITATIVA DOS HPAS

4.6.1 Extração

As extrações dos HPAs foram realizadas conforme o procedimento descrito por BANJOO e NELSON, (2005) e TABOR, (2015). Partindo-se de aproximadamente 1,0 g de amostra de solo, adição do 20 μ l de uma solução 1000mg/L do Surrogate antes da primeira extração, foram realizadas 3 extrações em série. Cada etapa da extração utilizou 10,0mL de uma mistura 2:1 diclorometano-metanol (v:v). Após a adição da mistura de solvente, os tubos de ensaio foram homogeneizados em vórtex por 1 minuto. Posteriormente, os tubos de ensaio foram postos em banho ultrassônico por 10 minutos, centrifugados por 6 minutos a 3000rpm, para cada extração. As três frações foram combinadas, foi utilizado um rotaevaporador para diminuir o volume das três frações a aproximadamente 1ml, adicionada 0,2g de alumina e seca sob fluxo de nitrogênio. A etapa seguinte consistiu na separação dos compostos de interesse (HPAs). A separação foi realizada a partir de colunas cromatográficas preenchidas com sílica gel ativada (aproximadamente 2 g) e 0,2 g de sulfato de sódio, ambas previamente tratadas. A coluna foi eluída com 4 ml de n-hexano, e os HPAs foram separados pela eluição de 4 mL de uma mistura n-hexano:tolueno (3:1).

FIGURA 6-FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA ENSAIOS DE HPAs



FONTE: O Autor, 2016

4.6.2 Parâmetros e tempos cromatográficos a serem utilizados para determinação dos HPAs

A separação por cromatografia gasosa teve as seguintes condições:

Equipamento Varian, Modelo: GC 431, MS-220. Injetor em modo Splitless, temperatura 250°C, pressão: 6,1545 psi volume de injeção 1,0 uL. Coluna Modelo Zebron ZB-5MS, 30m x 0,25mm x 0,25µm, temperatura máxima 320°C, fluxo de gás na coluna (gás de arraste) em 1,32 mL/min de Nitrogênio, rampa de temperatura, início 45°C por 1 min, elevação da temperatura a 25°C/min até 160°C, elevação da temperatura a 5°C/min até 270°C, permanecendo por 13 min, tempo Total de corrida: 42,0 minutos.

Fluxo de gases no MS 30 mL/min de Hidrogênio, 300 mL/min de Ar, 15 mL/min de Nitrogênio, detector massa (MS), temperatura: 300°C.

4.6.3 Determinação do pH no solo

Foi monitorada a variação do pH durante todas as coletas. A metodologia usada está descrita no Manual de Métodos de Análise de Solo da Embrapa, (1997). O procedimento consiste na imersão do eletrodo em suspensão (água, KCl ou CaCl₂), 10g de solo, 25ml de líquido (água, KCl 1M ou CaCl₂ 0,01 M), em seguida, agita-se a amostra com bastão de vidro e deixa em repouso durante uma hora. Por fim, mergulham os eletrodos na suspensão homogeneizada e realiza-se a leitura do pH.

4.6.4 Preparação das amostras para análise EPR

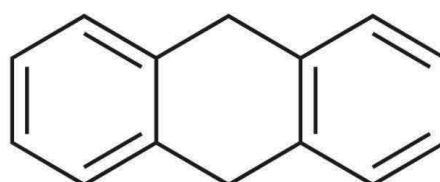
Foi usado 0,25g de solo com 5% de MgO₂, adicionou-se 0,5 mL de água ultra-pura, 1 mL de 0,05M 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-Oxide- DMPO (≥98% ELSD, Enzo Life Science) e 0,5 mL de 0,5M H₂O₂ (p.a., Sigma-Aldrich), ambos preparados em uma solução tampão de fosfato (PBS) Dulbecco livre de cloreto e cálcio (premium, Sigma-Aldrich). Após, os *vials* foram tampados e submetidos a um agitador vortex (Vortex Genie-2, Scientific Industri) por 20 segundos, seguido de serem agitados em banho de água aquecido (“banho maria”) (tipo 1092, GFL) a 150 movimentos por minuto e depois incubados por 15 minutos a 37 °C. Em seguida, os *vials* foram agitados novamente no vortex por 10 segundos. Enfim, eles foram abertos e um tubo capilar inserido na camada superior da mistura, de forma que ele fosse preenchido e assim, transferido para o equipamento de análise.

4.6.5 Ensaio de recuperação

A recuperação (ou fator de Recuperação) é definida pela proporção de substância pré-existente ou adicionada na amostra, que, aplicando a técnica e metodologia de extração e análise na porção analítica, a substância de interesse possa ser quantificada e comparada (RIBANI et al., 2004).

Surrogate, ou substituto, é utilizado como padrão para estimar a recuperação da substância em análise. O substituto é, geralmente, um composto ou elemento puro adicionado na amostra em análise, o qual tem comportamento físico químico semelhante ao composto analisado (QUADROS et al., 2011). O composto é dito substituto porque, do momento em que é transferido para a amostra até o momento de sua extração e análise, este pode não estar no mesmo equilíbrio da substância de interesse com o restante da amostra, tendo, então, sua recuperação percentual geralmente maior, e servindo para correção de recuperação (THOMPSON et al., 1999). Segue figura (5) abaixo com estrutura do Surrogate utilizado (9,10 DihidroAntraceno) fornecido pela Sigma-Aldrich com pureza 97%.

FIGURA 7 ESTRUTURA QUÍMICA DO SURROGATE 9,10 DIHIDROANTRACENO
FONTE: SIGMA-ALDRICH



FONTE: SIGMAALDRICH

Os compostos substitutos, adicionados nas amostras, podem ser: i) padrão adicionado á matriz; ii) substância modificada isotopicamente; iii) composto quimicamente diferente da substância de interesse, mas representativo de seu comportamento.

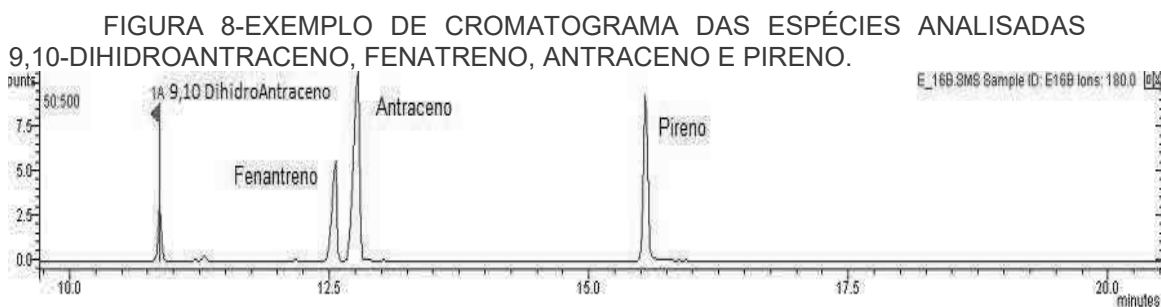
Estes compostos devem ser padrões referenciais, obtidos a partir de fontes certificadas, como USP (United States Pharmacopeia Convention),

denominando-se padrões compendiais; ou ainda podem ser obtidas através de um esforço razoável e devem ser cuidadosamente caracterizados para garantir sua identidade, concentração e pureza, sendo este segundo chamados de padrões de referência não compendiais.

A limitação deste procedimento de recuperação e quantificação esbarra na condição que o substituinte, não está, necessariamente, na mesma forma que os compostos de interesse. Pelo fato de que outros componentes da matriz podem interferir na separação, detecção ou na quantificação da substância, em virtude dos efeitos dos componentes na matriz analisada. A eficiência do método também varia em função da concentração dos compostos, onde o substituinte e o composto de interesse devem estar em concentrações próximas (RIBANI et al., 2004).

Segundo o GARP (Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas), os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120%, com precisão de $\pm 20\%$. Porém, dependendo da complexidade analítica e da amostra, este valor pode ser de 50 a 120%, com precisão de até $\pm 15\%$.

O cromatograma (Figura 9) demonstra a boa seletividade da técnica com picos bem espaçados e simétricos e sem interferentes.



FONTE: AUTOR, 2016

4.6.6 Tratamento estatístico

O tratamento estatístico aplicado foi o teste Q para rejeição de dados, com confiança de 95%. Este teste foi aplicado nas medidas cromatográficas a fim de excluir dados discrepantes das demais medidas. Cada ponto medido ao período de 1, 7, 15, 30 e 45 dias foram gerados por seis leituras de concentração dos HPAs, sendo as pilhas feitas em triplicata e de cada pilha em cada período a análise foi feita em duplicatas.

$$Q = \frac{\textit{medida A-medida B}}{\textit{Amplitude das medidas}} \quad (19)$$

Medidas cromatográficas foram organizadas em ordem crescente e o teste foi aplicado aos dois primeiros valores da extremidade (inferior e superior). O teste consiste em calcular Q e comparar com o valor da tabela de valores críticos para coeficientes de rejeição com confiança de 95%. Quando o valor calculado for maior que o valor da tabela do teste Q, o valor da extremidade é descartado e é novamente aplicado o teste aos dois números da nova extremidade, até que o valor calculado seja menor que o valor crítico tabelado (RORABACHER, 1991).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 VALORES DE pH DAS PILHAS

O pH das pilhas SN (solo natural) e SE (solo estéril) com os três HPAs adicionados durante os 45 dias não apresentaram variação significativa no pH. O pH do solo medido antes da adição dos HPAs era de 6,4 e a média da pilha SN, medida durante os 45 dias do experimento, ficou em 6,3. Já a pilha SE obteve pH de 6,2, demonstrando a baixa atividade microbiana. Conforme Jacques (2005), a degradação microbiana reduz o pH em $0,7 \pm 0,1$, para esta faixa de pH (considerando uma contaminação de 250mg/kg de antraceno, fenantreno e pireno).

As pilhas SNP (solo natural com peróxido) e SEP (solo estéril com peróxido) com adição de 5% peróxido de magnésio aumentaram seu pH de 6,4 para 9,2 e 9,3, respectivamente. A elevação do pH está relacionada à reação do peróxido de magnésio com água, produzindo hidróxido de magnésio. Este, por sua vez, reage com íons H^+ disponíveis, elevando o pH do meio.

Tabela 5 - MEDIDAS E MÉDIAS DE pH DAS PILHAS

Dias	SN	SNP	SE	SEP
1	6,3	9,3	6,3	9,4
7	6,4	9,2	6,2	9,3
15	6,2	9,4	6,0	9,5
30	6,3	9,1	6,1	9,3
45	6,3	9,2	6,3	9,2
Média	6,3	9,2	6,2	9,3

FONTE: O autor, 2016

O pH ótimo encontrado no estudo de NORTHUP E CASSIDY (2008) para o tratamento de solo contaminado com peróxido de magnésio e de cálcio para reação de Fenton modificada foi de pH 8. Abaixo deste pH, a taxa de liberação de peróxido de hidrogênio é elevada, causando a sua desproporção excessiva e diminuindo a remoção de contaminantes no solo. Além disso, a medida que o pH extrapola o ponto ótimo, a quantidade

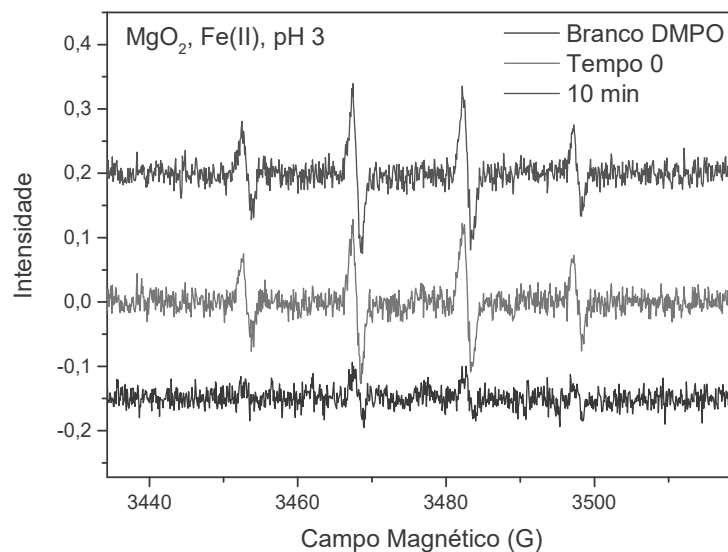
de peróxido de hidrogênio liberada a partir do peróxido de magnésio, diminui rapidamente, tornando o produto químico menos eficaz para o tratamento com Fenton modificado (GOI et al., 2011). Assim, entre as possíveis razões para prolongamento da remoção do contaminante durante o tratamento com 5% de MgO_2 em massa em relação ao solo, poderia ser a decomposição de peróxido de hidrogênio. Isto porque a alta concentração MgO_2 promove a decomposição de oxigênio ao invés dos radicais hidroxila (ARIENZO, 2000; NORTHUP E CASSIDY, 2008).

Outro detalhe quanto ao aumento de pH na pilha é a possibilidade de ocorrer a precipitação de Fe(II) e Fe(III) na forma de hidróxido, impossibilitando a ocorrência da reação de Fenton modificada, esta condição é contornada pela existência de agentes quelantes existentes no solo. Este quelantes são ácidos orgânicos, aminoácidos hidroxomatos sideróforos que ligados a íons de ferro liberam os mesmo em pH acima do pH neutro, disponibilizando íons de ferro para a reação de Fenton modificada (SUN E PIGNATELLO, 1992). Já na condição inicial, mesmo em pH alto, existe um tempo curto em que o Fe(II) e o Fe(III) estão disponíveis no meio antes de ocorrer a precipitação (MORGAN e LAHAV, 2007). Este período, apesar de curto, mostra-se de grande relevância, já que possibilita a ocorrência da reação de Fenton. A reação iniciada nesse período pode se estender ao longo de algumas horas, devido à baixa umidade disponível no meio, que era de 15%, possibilitando, assim, a existência do radical hidroxila.

5.2 IDENTIFICAÇÃO DO RADICAL HIDROXILA ($\bullet OH$)

A identificação da presença do radical hidroxila foi realizada a partir da decomposição de 300 mg/L de MgO_2 (peróxido de magnésio) em meio ácido, pH 3, juntamente com 100 mg/L de catalisador (Fe^{2+} e Fe^{3+}). Esta reação demonstrou a produção deste radical a partir do uso de MgO_2 , corroborando com os estudos que demonstram a degradação de pentaclorofenol em águas subterrâneas com a aplicação de MgO_2 e adição de Fe^{2+} -EDTA em pH 9 (VELOSO e NASCIMENTO, 2013).

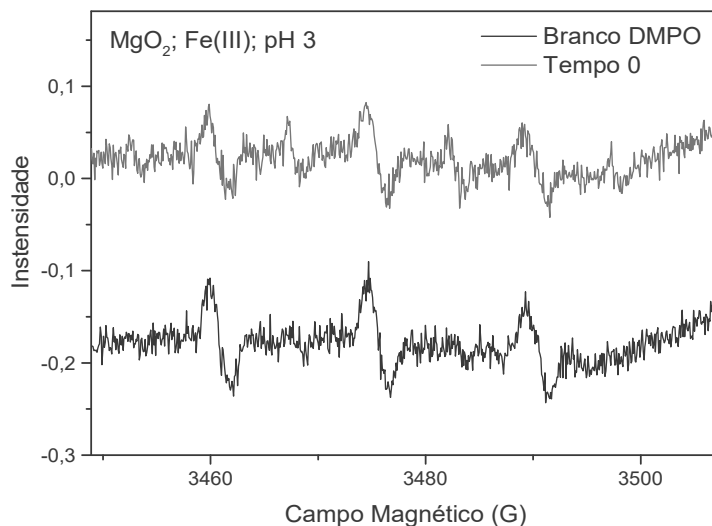
FIGURA 9- ESPECTRO EPR MOSTRANDO A DETECÇÃO •OH FORMADO PELA REAÇÃO ENTRE MgO₂ e Fe(II)



O branco da Figura 10 é o 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-Oxide (DMPO), sem entrar em contato com solo/peróxido ou outro material capaz de alterar sua estrutura por transferência de spin. Já as linhas vermelha e azul foram geradas com DMPO, que sofreu transferência do spin do radical hidroxila, produzido pela reação MgO₂ e Fe(II). Foi lido, primeiramente, em tempo inicial, gerando os 4 picos característicos de detecção de transferência de spin do material analisado para o DMPO. Após 10 minutos, efetuou-se uma nova leitura, para a confirmação da transferência.

A reação do peróxido de hidrogênio com o Fe(III) (Fenton-Like) produz o radical hidroperoxila que, mesmo tendo potencial mais baixo do o radical hidroxila, em alta concentrações de peróxido de hidrogênio catalisa a produção de Fe(II) para a reação de Fenton tradicional (WATTS e TEEL 2005).

Figura 10 - ESPECTRO EPR MOSTRANDO A DETECÇÃO \bullet OH FORMADO PELA REAÇÃO ENTRE MgO_2 E Fe(III)



A formação de radicais \bullet OH é significativamente maior na catálise com Fe^{2+} , indicando que o mecanismo de decomposição do MgO_2 deve se assimilar ao mecanismo da decomposição do H_2O_2 . Como citado anteriormente, o íon Fe^{3+} pode iniciar uma sequência de reações desfavoráveis, gerando o radical hidroperoxila, que tem potencial de redução menor que o radical hidroxila (NOGUEIRA *et al.*; 2007; TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

5.3 PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO MÉDIA DE CADA HPAS NA PILHA

O valor de degradação percentual média obtido aos 45 dias para o fenantreno em todas as pilhas atingiu os maiores valores para os três HPAs analisados. Uma das características que facilita sua degradação é sua maior solubilidade em água (1,1 mg/L) a qual facilita sua reação com o radical hidroxila e sua disponibilidade para os microrganismos degradadores de HPAs, juntamente com sua maior pressão de vapor ($2,0 \times 10^{-2}$ Pa, a 20°C) a qual faz evaporar parte deste HPA do solo. Já a solubilidade

do antraceno é de 0,045 mg/L e do pireno é 0,13mg/L, além das pressões de vapor serem 20 e 100 vezes menores, respectivamente (THE MERCK INDEX, 1996).

Os valores de degradação percentual de fenantreno, amostrados no primeiro, sétimo e décimo quinto dia, nas séries de biopilhas com MgO₂, apresentam os maiores valores de degradação inicial, indicando a possibilidade de um agente inicial na degradação do Fenantreno. No entanto, observou-se que estes valores estão dentro da faixa do desvio padrão dos demais valores das biopilhas sem MgO₂. Outro ponto a ser observado, é que os valores de controle da pilha SE de solo estéril sem a adição de MgO₂, apresentam degradação igual ou até mesmo maior a partir do período de 15 dias.

TABELA 6 PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO MÉDIA PARA O FENANTRENO NOS PERÍODOS ANALISADOS

Dias	SN	SNP	SE	SEP
1	41,15 ± 31,66	54,21 ± 9,35	37,30 ± 22,27	64,17 ± 9,95
7	53,09 ± 13,52	78,71 ± 6,11	35,67 ± 19,97	42,79 ± 15,13
15	44,37 ± 18,98	80,14 ± 8,07	68,42 ± 5,70	70,36 ± 6,54
30	69,35 ± 5,08	81,09 ± 8,73	85,34 ± 2,37	82,58 ± 1,40
45	78,10 ± 18,12	95,44 ± 2,50	96,34 ± 0,94	92,13 ± 5,06

Fonte: O autor, 2016

Os valores mais condizentes com o esperado estão nas biopilhas SNP (biopilha de solo natural +5% de MgO₂), onde a degradação do fenantreno, antraceno e pireno na pilha SNP foi de 17,34%, 18,72% e 19,29%, respectivamente, maior que na biopilha SN controle (biopilha de solo natural).

TABELA 7 PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO MÉDIA DO ANTRACENO NOS PERÍODOS ANALISADOS

Dias	SN	SNP	SE	SEP
1	52,47 ± 33,64	54,99 ± 21,24	46,81 ± 21,63	84,28 ± 5,12
7	63,79 ± 15,46	77,87 ± 6,07	38,68 ± 19,03	54,45 ± 8,06
15	45,21 ± 12,58	75,60 ± 4,96	70,06 ± 5,34	74,82 ± 4,23
30	72,53 ± 5,03	75,13 ± 10,39	78,54 ± 5,99	80,97 ± 5,43
45	64,57 ± 13,60	83,29 ± 3,95	88,31 ± 4,22	79,35 ± 3,61

Fonte: O autor, 2016

JACQUES (2005) também abordou a degradação dos mesmos HPAs, porém com degradação puramente biológica. Seu estudo consistiu em um consórcio de 6 bactérias degradando, em média, 92% dos 3 HPAs, variando suas proporções. JACQUES (2005) apresentou a mesma tendência de degradação dos 3 HPAs, sendo a maior proporção para o Fenantreno, seguido pelo Antraceno e o Pireno, corroborando com os resultados do presente estudo. Conforme mostram os gráficos de decaimento abaixo (figuras 13, 14 e 15) correspondentes as médias de cada conjunto das biopilhas.

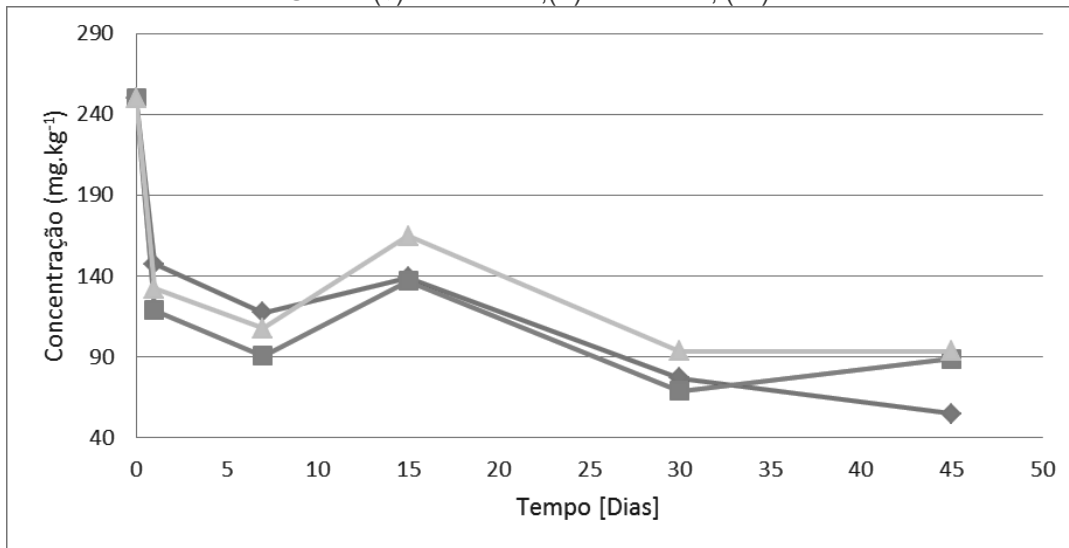
TABELA 8 PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO MÉDIA DO PIRENO NOS PERIODOS ANALISADOS

Dias	SN	SNP	SE	SEP
1	47,10 ± 30,51	48,12 ± 15,02	41,39 ± 22,13	64,93 ± 2,63
7	56,95 ± 8,07	71,61 ± 4,67	31,00 ± 25,67	41,36 ± 16,71
15	34,15 ± 22,32	70,29 ± 5,78	59,95 ± 15,03	64,17 ± 4,91
30	62,59 ± 4,33	66,25 ± 11,56	67,50 ± 10,69	74,39 ± 5,93
45	62,70 ± 13,86	81,99 ± 5,12	78,82 ± 3,73	71,73 ± 4,54

Fonte: O autor, 2016

O decaimento gradual dos poluentes na pilha SN (FIGURA 12), demonstra a estabilização dos poluentes em solo natural e, conseqüentemente, sua diminuição quanto a perdas por evaporação e lixiviação dos poluentes, como será discutido na sequência. A maior concentração dos poluentes aos 15 dias esta relacionado com a dificuldade de dispersar os contaminantes a partir da pequena quantidade de solvente utilizada, a qual gerou um ponto de concentração dos poluentes.

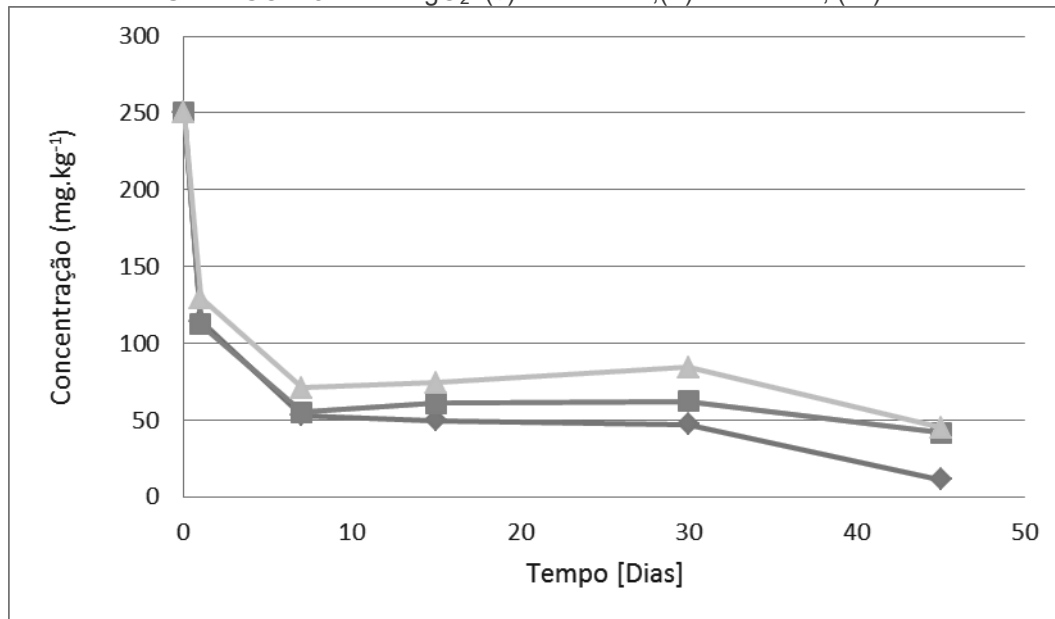
FIGURA 11 DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs EM BIOPILHA DE SOLO NATURAL. (♦)Fenanterno,(■) Antraceno, (▲) Pireno



FONTE: O autor, 2016

Na pilha com solo natural e 5% de peróxido de magnésio (SNP) (FIGURA 13) há um decaimento inicial alto dos três HPAs, entre o período de um e sete dias. Em seguida, há uma estabilização, seguida de outro decaimento, ocorrido após o trigésimo dia. Esse comportamento indica uma degradação química inicial, seguida de uma adaptação e crescimento da biota, desenvolvendo uma degradação biológica auxiliada pela liberação de oxigênio via peróxido.

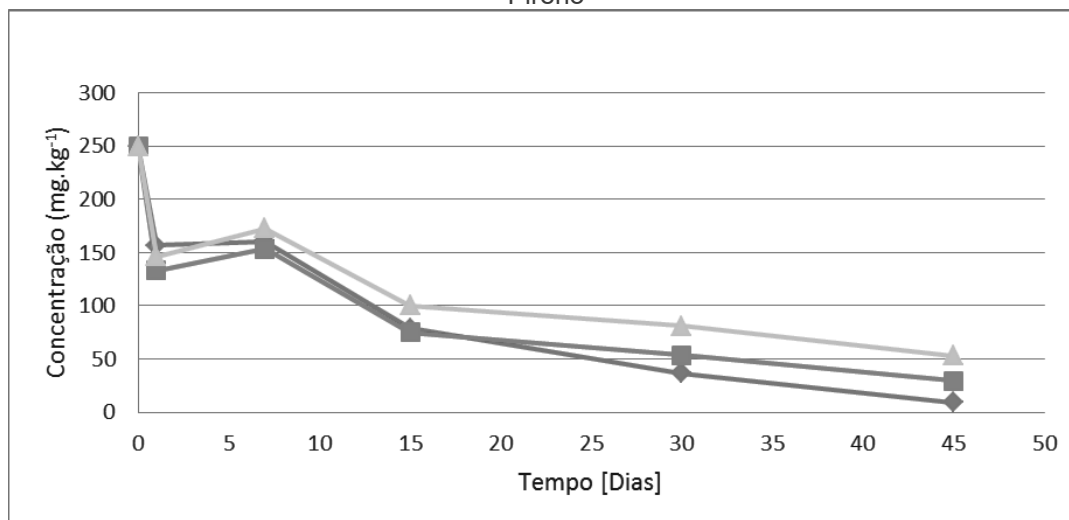
FIGURA 12 DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs EM BIOPILHA DE SOLO NATURAL COM 5% DE MgO₂. (♦)Fenantreno,(■) Antraceno, (▲) Pireno



FONTE: O Autor, 2016

O decaimento dos HPAs na pilha SE de solo estéril sem adição de peróxido é relativamente contínuo, demonstrando a ausência de uma ligação forte entre solo e contaminante. Esse comportamento difere da estabilidade na degradação existente na pilha SN e das pilhas com peróxido, que apresentam um decaimento inicial mais acentuado.

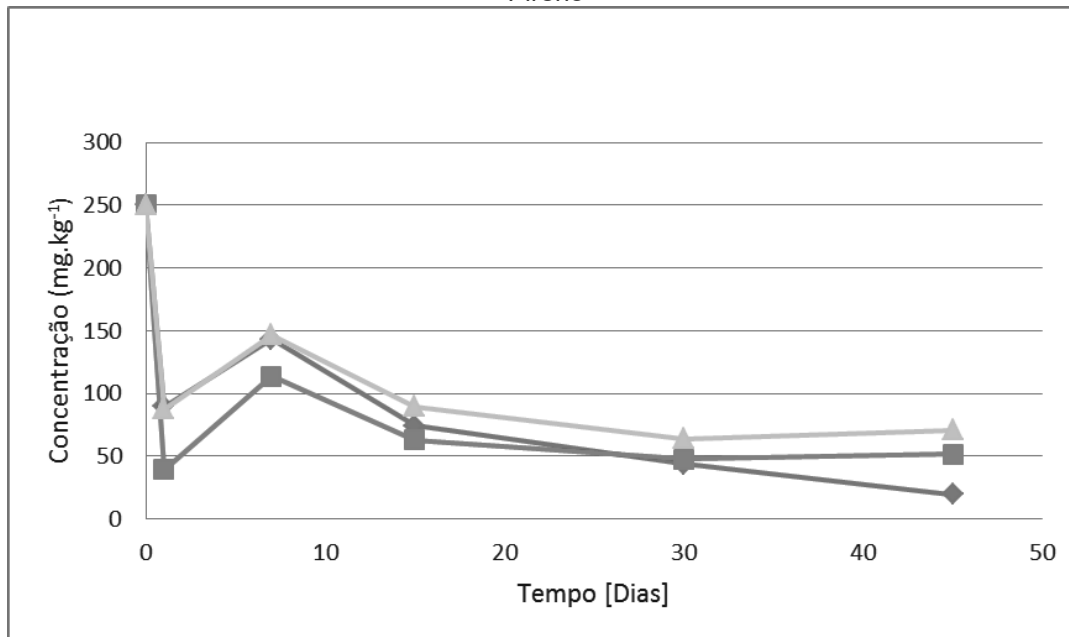
FIGURA 13-DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs EM BIOPILHA DE SOLO ESTÉRIL. (♦) Fenantreno,(■) Antraceno, (▲) Pireno



FONTE: O Autor, 2016

A pilha SEP demonstra um decaimento inicial de degradação química, porém após 15 dias se mantém relativamente estável com decaimento mais acentuado do fenantreno condizente a sua maior pressão de vapor, ou seja, perda de contaminante por evaporação.

FIGURA 14-DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs EM BIOPILHA DE SOLO ESTÉRIL COM 5% DE MgO₂. (◆)Fenantreno,(■) Antraceno, (▲) Pireno



FONTE: O Autor, 2016

Como citado por JACQUES (2005), a menor degradação do Pireno nas biopilhas era esperado, pois o mesmo tem quatro anéis aromáticos na sua estrutura. O anel aromático gera uma grande estabilidade na estrutura, a presença deste anel a mais, em relação aos outros dois compostos, possibilita maior resistência a ataques químicos ou biológicos. A diferença na degradação entre o Fenantreno e o Antraceno esta relacionada com sua geometria, visto que os dois compostos possuem três anéis e mesma massa. No entanto, o Antraceno mostra-se mais simétrico que o Fenantreno, ou seja, mais estável (SOLOMONS E FRYHLE, 2006).

As biopilhas com solo natural, sem adição de peróxido, demonstraram uma degradação lenta e gradual (figuras 16,17 e 18). Esta tendência é confirmada por vários experimentos aplicados em teste de

degradação de HPAs, COVs (compostos orgânicos voláteis) e demais compostos derivados do petróleo (JORGENSEN et al., 2000; SARKAR et al.; 2004; BAPTISTA E RIZZO, 2004; EPA, 2004b). Esta característica de degradação lenta das biopilhas naturais é devida a necessidade de adaptação dos microrganismos para esta nova fonte carbono disponível logo após a contaminação. A contaminação do solo por óleo, em geral, prova a diminuição da atividade microbiana, que resultando na redução da biomassa e causando efeito inibitório sobre as atividades da hidrólise envolvidas nos ciclos do nitrogênio, fósforo e do carbono (LADUD et al., 2007).

As pilhas de solo natural com adição de 5% MgO_2 apresentaram as melhores estabilidades na degradação dos 3 HPAs analisados. Este grupo obteve, inicialmente, uma das maiores médias nas degradações para um dia, sendo: $54,21 \pm 9,35\%$ para Fenantreno, $54,99 \pm 21,24\%$ para o Antraceno e $48,12 \pm 15,02\%$ para o Pireno. Já para o tempo de 7 dias, obteve a maior degradação entre as pilhas: $78,71 \pm 6,11\%$, $77,87 \pm 6,07\%$ e $71,61 \pm 4,67\%$, respectivamente, para os três HPAs.

A alta degradação inicial nas pilhas de solo natural com 5% de MgO_2 era esperada, visto que nesse caso há a formação do radical hidroxila OH^\bullet da reação do MgO_2 com Fe(II), caracterizado na análise de EPR. Desta forma, ocorre a degradação química dos HPAs devido à ação do radical hidroxila. A diminuição da taxa de degradação a partir do 7º dia está relacionada com a baixa concentração de ferro solúvel no solo, $28,9\text{mg/kg}$. Além disso, há uma probabilidade de precipitação do Fe(II), na forma de hidróxidos de ferro, devido ao aumento do pH (MORGAN e LAHAV, 2007).

A diminuição dos HPAs no branco (solo estéril) pode estar relacionada a perda de substâncias húmicas e biomassa do solo. Essa perda de matéria orgânica do solo é devido ao tratamento de esterilização (180°C , durante 2 horas) SINEGANI e HOSSEINPUR, (2010), visto que as substâncias minerais e húmicas estão intimamente ligadas, formando um complexo de adsorção coloidal que favorece a retenção de umidade. Por outro lado, este complexo coloidal dificulta a remoção dos poluentes, já que

sua existência no solo retém eficientemente substâncias orgânicas e inorgânicas por diversos mecanismos, desde adsorção física a formação de ligações químicas relativamente fortes (CADENA, CAZARES, 1996). O ponto de ebulição dos ácidos húmicos é de, aproximadamente, 100°C sendo estes evaporados do solo durante o processo de esterilização. Sendo assim, a ligação e estabilização dos HPAs no solo é prejudicada, e os HPAs ficam mais suscetíveis à evaporação.

FIGURA 15 PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DO FENANTRENO NAS 4 BIOPILHAS. (◆) solo natural, (■) solo natural com 5% de MgO_2 , (▲) solo estéril, (X) solo estéril com 5% de MgO_2

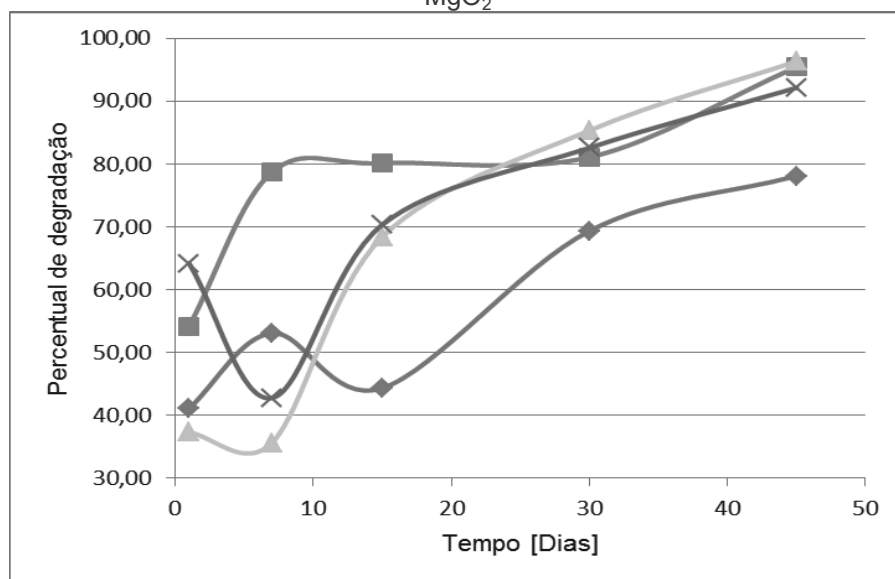


FIGURA 16 PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DO ANTRACENO NAS 4 BIOPILHAS. (◆) solo natural, (■) solo natural com 5% de MgO_2 , (▲) solo estéril, (X) solo estéril com 5% de MgO_2

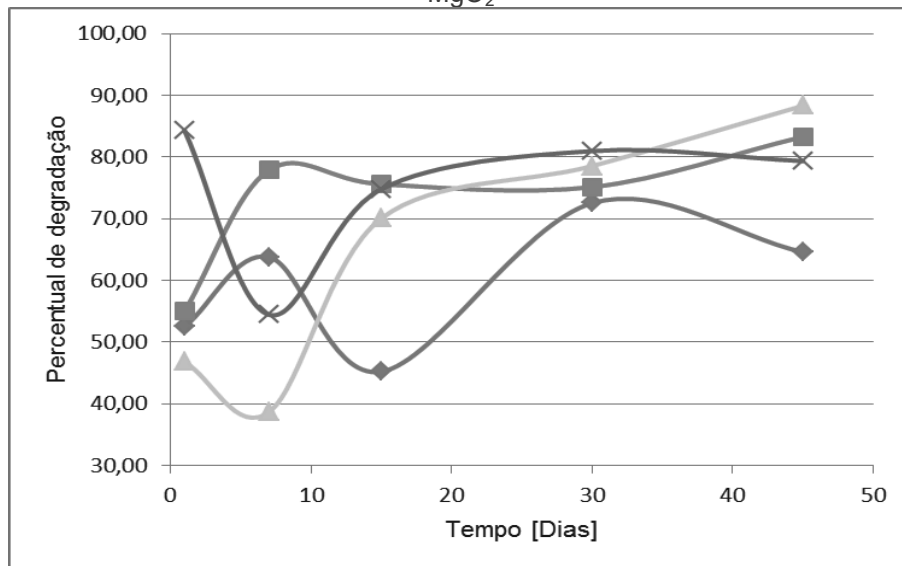
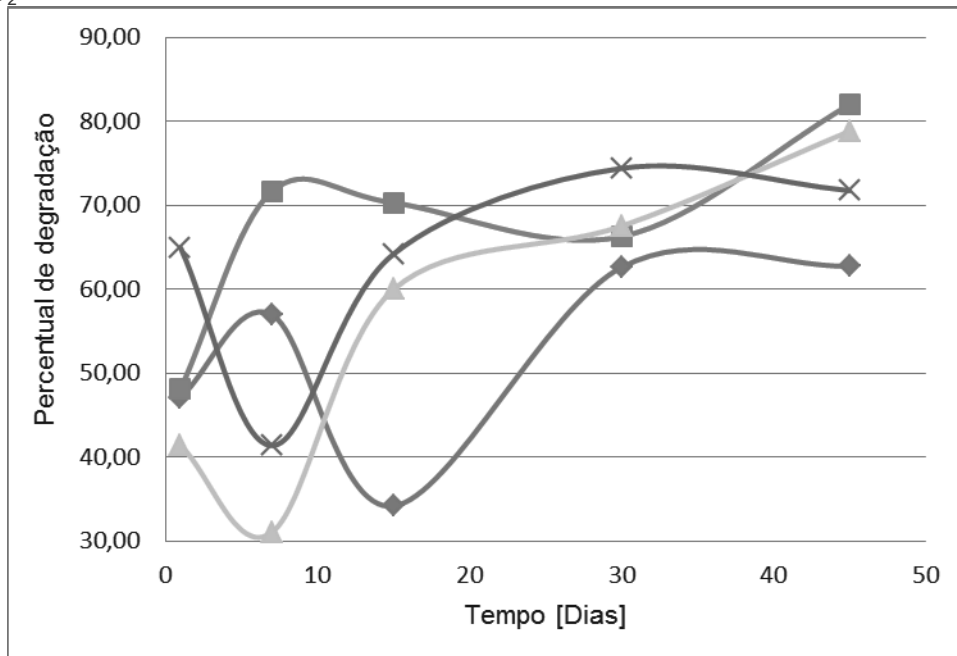


FIGURA 17 PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DO PIRENO NAS 4 BIOPILHAS. (◆) solo natural, (■) solo natural com 5% de MgO_2 , (▲) solo estéril, (X) solo estéril com 5% de MgO_2



As diferenças de degradação entre as pilhas de solo estéril (SE) e as pilhas de solo estéril com 5% de peróxido de magnésio (SEP) apresentam

as maiores diferenças no período de um dia para os 3 HPAs analisados. Sendo a diferenças 26,87% para fenantreno, 37,48% para o antraceno e 23,55% para o pireno. Já para as pilhas de solo natural com peróxido de magnésio (SNP) e solo natural (SN) a diferença entre elas é maior no período de 30 dias para todos os três HPAs analisados, sendo para o fenantreno 35,77%, antraceno 30,38% e para o pireno 36,14%.

Nas pilhas de solo estéril com e sem o peróxido de magnésio temos o ápice de diferença percentual entre as pilhas referência SE e pilha teste SEP no período de um dia, esta diferença cai rapidamente ao período de 7 dias indicando que a partir deste período a perda dos HPAs nas pilhas é predominantemente por evaporação enquanto que inicialmente temos um possível degradação química. Como já citado anteriormente que solos estéreis por processo térmico perde material orgânico fazendo com que nestas pilhas a fixação dos HPAs no solo seja fraca. Já as pilhas SN e nas pilhas SNP a matéria orgânica existente se liga mais fortemente aos HPAs, dificultando sua evaporação e tendo nestas pilhas uma degradação maior na matriz solo via biológica e química e tendo se ápice no período de 30 dias. Outro detalhe é que a estabilização dos HPAs nas pilhas de solo naturais não ocorre da degradação das pilhas referências terem maior degradação que a pilha teste como ocorre nas pilhas de solo estéril.

TABELA 9-DIFERENÇA PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DO FENANTRENO ENTRE AS PILHA SE E PILHA SEP

Dias	SEP	SE	Diferença
1	64,17	37,30	26,87
7	42,79	35,67	7,12
15	70,36	68,42	1,94
30	82,58	85,34	-2,76
45	92,13	96,34	-4,21

TABELA 10-DIFERENÇA PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DO FENANTRENO ENTRE AS PILHA SNP E PILHA SN

Dias	SNP	SN	Diferença
1	54,21	41,15	13,07
7	78,71	53,09	25,62
15	80,14	44,37	35,77
30	81,09	69,35	11,73
45	95,44	78,10	17,34

TABELA 11-DIFERENÇA PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DE ANTRACENO ENTRE AS PILHAS SEP E SE

Dias	SEP	SE	Diferença
1	84,28	46,81	37,48
7	54,45	38,68	15,76
15	74,82	70,06	4,76
30	80,97	78,54	2,43
45	79,35	88,31	-8,97

TABELA 12-DIFERENÇA PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DE ANTRACENO ENTRE AS PILHAS SNP E SN

Dias	SNP	SN	Diferença
1	54,99	52,47	2,51
7	77,87	63,79	14,08
15	75,60	45,21	30,38
30	75,13	72,53	2,59
45	83,29	64,57	18,72

TABELA 13-DIFERENÇA PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DE PIRENO ENTRE AS PILHAS SEP E SE

Dias	SEP	SE	Diferença
1	64,93	41,39	23,55
7	41,36	31,00	10,36
15	64,17	59,95	4,22
30	74,39	67,50	6,88
45	71,73	78,82	-7,09

TABELA 14-DIFERENÇA PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DO PIRENO ENTRE AS PILHAS SNP E SN

Dias	SNP	SN	Diferença
1	48,12	47,10	1,02
7	71,61	56,95	14,66
15	70,29	34,15	36,14
30	66,25	62,59	3,66
45	81,99	62,70	19,29

6. CONCLUSÕES

A avaliação da degradação dos HPAs (Fenantreno, Antraceno e Pireno) em solo siltosos com adição de 5% de MgO_2 foi positiva, tendo degradado maior percentual de HPAs em biopilhas SNP (biopilha de solo natural +5% de MgO_2) se comparadas às biopilhas SN (biopilha de solo natural) controle. A diferença percentual média de degradação do Fenantreno, Antraceno e Pireno na pilha SNP foi 17,34%, 18,72% e 19,29%, respectivamente, maior que na biopilha SN controle.

A identificação da presença do radical hidroxila, produzida a partir da decomposição de MgO_2 (peróxido de magnésio), mesmo que não na amostra, mas sim em uma condição diferente do que a da pilha (meio aquoso ácido), indica a possibilidade de um agente químico na degradação da pilha SNP devido a adição do peróxido. Esta maior degradação demonstra a possível formação do radical hidroxila pela reação de Fenton modificado. Desta forma, cria-se a possibilidade de um novo foco para otimização do MgO_2 na degradação de compostos orgânicos derivados de petróleo, uma vez que, anteriormente, somente tinha o intuito de promover a de liberação de oxigênio, que favorecia a biota aeróbica degradadora de compostos derivados de petróleo.

O uso do peróxido de magnésio para remediação do solo apresenta vantagens pela não liberação de metais tóxicos, além do pós-tratamento não necessitar de neutralização do solo, diferente do tratamento pela reação de Fenton tradicional, o qual acidifica o solo.

A conclusão quanto ao uso do peróxido de magnésio para degradação de HPAs no solo é favorável, pois seu uso melhora a degradação de agentes recalcitrantes como o pireno o qual tem resistência a degradação biológica, como diminui o tempo de degradação de compostos mais leves como o antraceno e fenantreno.

Para uma melhor compreensão sobre a dinâmica da diminuição dos HPAs, há a necessidade de mais análise sobre os brancos, uma vez que o presente estudo e a literatura existente, como Tabor, 2015 e Bragato, 2007,

não conseguiram elucidar a razão dos altos valores encontrados para brancos na degradação de HPAs.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, J. D. A., AUGUSTO, F., & JARDIM, I. C. S. F. (2010). Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. *Eclética química*, 35(3), 17-43.

ALEXANDER, M., *Biodegradation and bioremediation*. California, Academic Press. Inc., 1999

Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas (GARP); *Manual de Resíduos de Pesticidas em Alimentos* (apostila), 1999.

ATAGANA, H.I. Bioremediation of creosote-contaminated soil in South Africa by landfarming. *J. Appl. Microbiol.*, 96:510-520, 2004.

BANJOO, D.R.; NELSON, P. K. Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal of Chromatography A*, v.1066, p.9–18, 2005.

BAPTISTA, PAULA MACHADO; RIZZO, AC DE L. Acompanhamento do processo de atenuação natural de solo contaminado por petróleo. XII Jornada de Iniciação Científica do CETEM/MCT, 2004.

BISSEY, L.L. SMITH, J.L., WATTS, R.J., Soil organic matter–hydrogen peroxide dynamics in the treatment of contaminated soils and groundwater using catalyzed H₂O₂ propagations (modified Fenton's reagent), *Water Research* 40 2477– 2484, 2006.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Ações Programáticas Estratégicas. Dermatoses ocupacionais. Ministério da Saúde, Secretaria de Atenção à Saúde, Departamento de Ações Programáticas Estratégicas. Brasília : Editora do Ministério da Saúde, 2006. 92 p.

BRINCH, U. C.; EKELUND, F.; JACOBSEN, C. S. Method for Spiking Soil Samples with Organic Compounds. *Applied And Environmental Microbiology*, v.68, n.4, p. 1808-1816, 2002.

CADENA, F.; CAZARES, E.; in: SHAWNEY; B. (ed). *Organic Pollutants in the Environment*. Boulder, Colorado: The Clay Minerals Society, 1996, pp 69.

CAPUTO, H. P. *Mecânica dos solos e suas aplicações - Fundamentos - Vol.1* – Rio de Janeiro 6ª Ed. 1996.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Relatório de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo, São Paulo: CETESB, 2015.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE CONAMA Nº 460/2013 - "Altera a Resolução CONAMA n. 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e dá outras providências ". 2013.

CORSEUIL, H.X.; KAIPPER, B.I.A.; FERNANDES, M. Cossolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. *Water Research*, v. 38, n. 6, p. 1449–1456. 2004.

CUADROS-RODRÍGUEZ, L.; GÁMIZ-GRACIA, L.; ALMANSA-LÓPEZ, E. M.; BOSQUE- SENDRA, J. M.; *Trends Anal. Chem.* **2001**, 20, 620.

Estados Unidos da América. US Environmental Protection Agency USEPA 3550C Ultrasonic extraction. Washington DC Revisão 3, Fevereiro, 2007.

Estados Unidos da América. US Environmental Protection Agency. USEPA 3630C Silica Gel Cleanup. Washington DC Revisão 3, dezembro, 1996.

Estados Unidos da América. US Environmental Protection Agency - USEPA. Advanced Photochemical Oxidation Processes (EPA/625/R-98/004). Washington DC, 1998.

Estados Unidos da América. US Environmental Protection Agency,. How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers. Chapter IX - Monitored Natural Attenuation, EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007 and EPA 510-R-04-002, 2004b. 77p.

FEITOSA F. A. C. e MANOEL FILHO F. Hidrogeologia Conceitos e Aplicações. 2 ed. Fortaleza: CPRM, LABHID-UFPE, 2000. 391p.

FERNANDES, M. Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Monoaromáticos em Aquíferos Contaminados com Gasolina. Florianópolis, 1997. Pp 115. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina).

FINE, P.; GRABER, E. R.; YARON, B. Soil interactions with petroleum hydrocarbons: abiotic processes. *Soil Technology*, v. 10, p. 133-153, 1997.

GAILARD, C.C; BELLINASSO, M.L; MANFIO, G.P; Aspectos biológicos e técnicos da biorremediação de xenobióticos. *Biotechnology Ciência & Desenvolvimento* nº 34, 2005.

GIGER W, BLUMER M.; Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment; isolation and characterization by chromatography, visible, ultraviolet and mass spectrometry. *Anal. Chem.* 46:1663-1671. 1974.

GOI, A., VIISIMAA, M., TRAPIDO, M., & MUNTER, R. (2011). Polychlorinated biphenyls-containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides. *Chemosphere*, 82(8), 1196-1201.

GRACIANO, V. A., DE SOUZA PIRES, C., TEIXEIRA, S. C. G., ZIOLLI, R. L., & PÉREZ, D. V. (2012). Remediação de um solo contaminado com petróleo por oxidação química. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 36(5), 1656-1660.

HUANG, C. P.; DONG, Chengdi; TANG, Zhonghung. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste management*, v. 13, n. 5, p. 361-377, 1993.

IARC, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Chemicals. Industrial Processes and Industries Associated with in Humans. 1997, V.69 International Agency Research on Cancer: Lyon.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos - Documento de caráter orientativo. DOQ-CGCRE-008, Revisão 03 - Fevereiro/2010.

JACQUES, R.J.S, Biorremediação de Antraceno, Fenantreno e Pireno em Argissolo. 188 f. tese (Doutorado em Ciência do Solo)- Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

JØRGENSEN, K. S., PUUSTINEN, J., & SUORTTI, A. M. (2000). Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles. *Environmental pollution*, 107(2), 245-254.

KAIPPER, B. I. A. Influência do etanol na solubilidade de Hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel. 179 f. Tese (Doutorado em química). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

KARKALA P.K.C.; ANDREWS T.; GREENBERG R.S.; ZERVAS D.S Modified Fenton's Processes for Effective In-Situ Chemical Oxidation-Laboratory and Field Evaluation. *Remediation Journal of environmental cleanup coasts, Technologies e Techniques.* p.23-36. 2002

KHAN, F. I.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R. An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management*, 71: 95–122. 2004

LABUD, V., GARCIA, C., & HERNANDEZ, T. (2007). Effect of hydrocarbon pollution on the microbial properties of a sandy and a clay soil. *Chemosphere*, 66(10), 1863-1871.

LAFLAMME, Raymond E.; HITES, Ronald A. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et cosmochimica Acta*, v. 42, n. 3, p. 289-303, 1978.

LIN, Q., MENDELSSOHN I. A., SUIDAM, M. T., LEE, K., VENOSA, A. D., 2002. The Dose-response Relationship Between Nº 2 Fuel Oil and the Growth of the Salt Marsh Grass, *Spartina alterniflora*. *Marine Pollution Bulletin*. Vol 44, p 897-902.

LINDAU, C. W., DELAUNE, R. D., JUGSUJINDA A., SAJO, E., 1999. Response of *Spartina alterniflora* Vegetation to Oiling and Burning of Applied Oil. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 38, nº 12 pp. 1216-1220.

LUO, S., CHEN, B., LIN, L., WANG, X., TAM, N. F. Y., & LUAN, T. Pyrene degradation accelerated by constructed consortium of bacterium and microalga: Effects of degradation products on the microalgal growth. *Environmental science & technology*, 48(23), 13917-13924. 2014.

M. KITIS, C.D. ADAMS, G.T. DAIGGER, The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of non-ionic surfactants, *Wat. Res.* 33 (11) 2561–2568. 1999

MARANHÃO, D.; TEIXEIRA, C. A.; TEIXEIRA, T. M. A. Procedimentos de investigação e avaliação da contaminação em postos de combustíveis, utilizando metodologias de análise de risco: aplicação da ACBR em estudo de caso na RMS, 2007. Universidade Federal da Bahia.

MOLINA-BARAHONA, L. *et al.* Diesel removal from contaminated soils by biostimulation and supplementation with crop residues. *Applied Soil Ecology*, 27: 165–175. 2004

MORAIS, E. B.; Biodegradação de Resíduos Oleosos Provenientes de Refinaria de Petróleo Através do Sistema de Biopilhas. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Biociências do Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista. 2005

MORGAN, BARAK; LAHAV, ORI. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe (II) oxidation by O₂ in aqueous solution—basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*, v. 68, n. 11, p. 2080-2084, 2007.

NETTO, A. D. P., MOREIRA, J. C., DIAS, A. E. X. O., ARBILLA, G., FERREIRA, L. F. V., OLIVEIRA, A. S., & BAREK, J. (2000). Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e

seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química nova*, 23(6), 765-773.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v.30, P. 400-408, 2007.

NORTHUP, A., CASSIDY, D., 2008. Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry. *J. Hazard. Mater.* 152, 1164–1170.

PEDROZO, M.F.M, *Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo* 1^a Ed., Salvador-CRA, 2002.

POWERS, S. E.; HUNT, C. S.; HEERMANN, S. E.; CORSEUIL, H. X.; RICE, D.; ALVAREZ, P. J. J. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol. *CRC Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 31 n.1, p. 79-123, 2001.

PRINCE R.C., DRAKE E.N., Transformation and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, in *Bioremediation of Contaminated Soils*, Agronomy Monograph no. 37, 677 S. Segoe Rd., Madison, WI 53711, USA, 89, 1999.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., & MELO, L. F. C. (2004). Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química nova*, 27, 771-780.

RISER-ROBERTS, E.,. *Remediation of Petroleum Contaminated Soil: Biological, Physical, and Chemical Processes*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL 1998

RORABACHER, DAVID B. Statistical treatment for rejection of deviant values: critical values of Dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95% confidence level. *Analytical Chemistry*, v. 63, n. 2, p. 139-146, 1991.

SANTOS, R. M., RIZZO, A. C., & SOBRAL, L. G. (2007). *Remediação de solo contaminado por petróleo em biopilhas—escala piloto*. Campinas: Centro de tecnologia mineral CETEM.

SARKAR, D., FERGUSON, M., DATTA, R., & BIRNBAUM, S. (2005). Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. *Environmental pollution*, 136(1), 187-195.

SIMS, R.C. & SIMS, J.L. Landfarming of petroleum contaminated soils. In: ADRIANO, D.C.; BOLLAG, J.M.; FRANKBERGER JR., W.T. & SIMS, R.C., eds. *Bioremediation of contaminated soils*. Madison, ASA/CSSA/SSSA, p.767-781. 1999

SINEGAN A.A.S.; HOSSEINPUR A. Evaluation of effect of different sterilization methods on soil biomass phosphorus extracted with NaHCO₃, *Plant Soil Environmetal.*, v.56,. p. 156–162 2010

SKIPPER, H.D.,. Bioremediation of contaminated soils. In: Sylvia, D.M. (Ed.), *Principles and Applications of Soil Microbiology*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, pp. 469–481. 1999

SOLOMONS, T. W., & FRYHLE, C. B. (2006). *Química orgânica 1*. LTC.

SUN, J., PIGNATELLO, J.J. Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circum neutral pH. *J. Agric. Food Chem.* 40, 322–327, 1992

TABOR,G.P., Estratégias para a utilização de peróxido de magnésio na remediação de solo contaminado por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 116 f. Dissertação (Mestrado em Eng. Ambiental) Universidade Federal do Paraná. 2015.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. *Caderno temático*, v. 3, p. 83, 2004.

THE (MERCH) INDEX : An Encyclopedia of Chemical, Drugs, Biologicals (1996) 12th edition

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; FAJGELJ, A.; WILLETTS, P.; WOOD, R.; *Pure Appl. Chem.* 1999, 71, 337.

United States Pharmacopeia Convention; *US Pharmacopeia 24, Validation of Compendial Methods <1225>*, Rockville, 1999.

VIÑAS, M.; SABATÉ, J.; ESPUNY,M.J.; SOLANAS, A. M,; *Bacterial Community Dynamics and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation during Bioremediation of Heavily, Applied and Environmental Microbiology*, , p. 7008–7018, nov. 2005

WATTS, R.J., SARASA, J., LOGE, F.J., TEEL, A.L.,. Oxidative and reductive pathways for contaminant degradation in the manganese-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *J. Environ. Engr.* 131, 158–164, 2005.

WATTS, R. J., & TEEL, A. L. (2005). Chemistry of modified Fenton's reagent (catalyzed H₂O₂ propagations–CHP) for in situ soil and groundwater remediation. *Journal of environmental engineering*, 131(4), 612-622.

WHO (World Health Organization), 1988. *Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. IPCS (International Programme on Chemical Safety). Geneva: WHO.

XU, Y., & LU, M. (2010). Bioremediation of crude oil-contaminated soil: comparison of different biostimulation and bioaugmentation treatments. *Journal of hazardous materials*, 183(1), 395-401.

APÉNDICES

APÉNDICE 01- ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	656
APÉNDICE 02- SELETIVIDADE.....	699
APÉNDICE 03- LINEARIDADE E FAIXA DE APLICAÇÃO	70
APÉNDICE 04- REPETITIVIDADE E PRECISÃO.....	711

APÉNDICE 1- ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A ressonância paramagnética eletrônica é uma técnica espectroscópica que consiste em aplicar sobre a amostra uma radiação eletromagnética classificada como microonda. Esta radiação, por sua vez, é absorvida por átomos, íons ou moléculas que tenham em sua distribuição eletrônica elétrons desemparelhados. Estruturas que possuem elétrons desemparelhados são chamadas de paramagnética, enquanto estruturas que não tenham elétrons desemparelhados são denominadas de diamagnéticas. As substâncias paramagnéticas são excitadas e fazem transição dos seus elétrons de um orbital de menor energia para um orbital de maior energia quando irradiadas por micro-ondas. Já as diamagnéticas não são excitadas por este tipo de radiação, ou seja, não são detectadas pelo EPR e não interferem na análise das substância paramagnéticas. Exemplos de substâncias paramagnéticos são radicais livres, íons de metais de transição e moléculas como NO (Poole e Farach, 1972).

A partir do spin (S) da amostra pode-se expressar o momento magnético μ de um elétron pela equação 11:

$$\mu = -g \cdot \beta \cdot S \quad (11)$$

Onde : g = fator giromagnético do elétron

β = magnéton de Bohr

Aplicando um campo magnético H na direção z , o elétron tende a alinhar seu momento magnético na direção do campo aplicado, fenômeno denominado Efeito Zeeman). Já as energias de orientações podem ser calculadas pelas expressões:

$$E = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (12)$$

$$E = -g \cdot \beta \cdot H \cdot M_s \quad (13)$$

Onde : M_s = orientação do spin eletrônico ($S = \frac{1}{2}$) no eixo z

Os valores possíveis para o M_s são $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, que correspondem as duas posições possíveis dos elétrons na direção z, paralelo ou antiparalelo, em relação ao campo magnético, tendo assim dois níveis de energia possíveis ($E = +\frac{1}{2} g \cdot \beta \cdot H$ e $E = -\frac{1}{2} g \cdot \beta \cdot H$). Tendo os dois valores, pode-se calcular a variação entre os estados pela equação:

$$\Delta E = g \cdot \beta \cdot H \quad (14)$$

Aplicando a energia correspondente a um quantum de energia ($h\nu$), que é a diferença de energia entre os dois níveis, promove-se a ressonância, que é a excitação do sistema magnético. A ressonância induz a transição do elétron entre um nível mais baixo para um nível mais alto de energia. Temos, assim, a condição de transição dada por:

$$h \cdot \nu = g \cdot \beta \cdot H_o \quad (15)$$

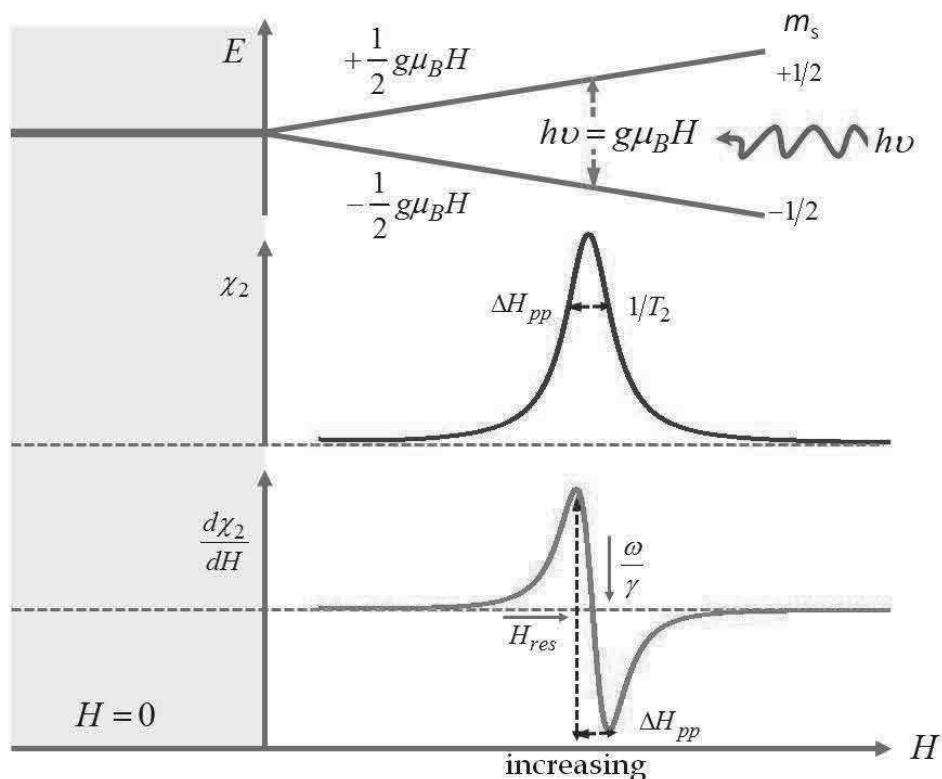
em que : h = constante de Planck

ν = frequência da radiação eletromagnética aplicada;

H_o = valor do campo magnético em que ocorre a transição.

A energia para que ocorra a transição dos elétrons é obtida por meio da exposição da amostra ao campo magnético no EPR, que provoca uma absorção de energia, detectada pelo equipamento. Segue a Figura 7 com a demonstração da transição, absorção e sua derivada.

FIGURA 18- DESDOBRAMENTO DOS NÍVEIS DE ENERGIA DO SPIN ELETRONICO NA PRESENÇA DE UM CAMPO MAGNÉTICO E SINAIS REGISTRADOS COM A TRANSIÇÃO ELETRÔNICA



FONTE: ORHAN YALÇIN (2013, p.10)

Medidas de g-fatores podem nos dar algumas informações úteis, entretanto, não nos dizem muito sobre a estrutura molecular da amostra. Felizmente, o elétron não emparelhado, que nos dá o espectro EPR, é muito sensível ao seu ambiente local. Os núcleos dos átomos de uma molécula ou complexo têm, frequentemente, momento magnético, que produz um campo magnético local no elétron. A interação entre o elétron e os núcleos é chamada interação hiperfina. A técnica nos dá uma riqueza de informações sobre a amostra, tais como a identidade e o número de átomos que compõem uma molécula ou complexo, bem como suas distâncias do elétron não emparelhado (Orhan Yançin, 2013).

APÉNDICE 2- SELETIVIDADE

Conforme metodologia de validação orientativa INMETRO (2010), que recomenda material certificado para construção das curvas padrão assegurando, assim, seletividade do método. Os padrões para elaboração da curva padrão foram fornecidos pela Supelco Analytical, material certificado TRACECERT[®], descrição EPA 525 PAH Mix A 1x1ml 500µg/ml em diclorometano, numero 48953-U lote numero XA12140V, validade janeiro/2018, contendo 16 HPAs, incluído os três HPAs de interesse que são o pireno, fenantreno e antraceno.

APÉNDICE 3- LINEARIDADE E FAIXA DE APLICAÇÃO

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, ou seja, dentro da linearidade da curva analítica e dentro de uma determinada faixa de aplicação. A faixa de aplicação está relacionada diretamente pontos de início e fim da curva, sem utilização extrapolação para possíveis pontos fora dos limites da curva padrão (RIBANI *et al*, 2003).

A metodologia INMETRO (2010) preconiza valores de R^2 maiores de 0,90, ou seja, uma reta construída em que mais de 90% da variável dependente consegue ser explicada pelos regressores presentes no modelo. Segue abaixo a curva de calibração de cada HPA analisado.

CURVA ANALÍTICA E FAIXA DE ACEITAÇÃO

HPA	Equação Linear	R^2	Faixa de aceitação [$\mu\text{g/ml}$]
Antraceno	$y = +6279,7144x$	0,991027	1 – 400
Fenantreno	$y = +5590,6895x$	0,988037	1 – 400
Pireno	$y = +5858,5146x$	0,987408	1 – 400

APÉNDICE 4- REPETITIVIDADE E PRECISÃO

A repetitividade no vocabulário metrológico representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um determinado método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, são elas: o mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; e repetições em um curto intervalo de tempo. Já a precisão representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob as mesmas condições de análise. A precisão é avaliada pelo desvio padrão absoluto (σ), que utiliza um número significativo de medições, normalmente superiores a 20 medições (RIBANI *et al*, 2003).

A repetitividade e precisão do método foram calculadas sobre o Surrogate (9,10 dihidroantraceno) o qual foi adicionado em todas as amostras antes das extrações e resultados segue na tabela nx abaixo:

VALORES DE SURROGATE DAS 125 EXTRAÇÕES DAS AMOSTRAS DE SOLO ANALISADAS

187,0	194,2	185,3	182,9	186,5	184,7	183,4	190,7	183,3	183,5
183,5	184,2	185,3	188,1	183,6	182,6	182,7	182,9	184,8	183,7
182,9	185,3	183,3	183,5	183,6	183,1	182,9	182,4	183,4	183,4
187,9	182,7	183,8	182,6	182,8	184,3	182,7	183,1	186,4	183,6
183,7	186,0	187,4	185,5	184,1	184,6	183,2	185,5	183,5	183,7
184,4	183,6	185,3	182,9	185,1	182,9	183,7	184,6	183,0	182,8
184,0	186,6	187,4	184,8	182,9	182,3	185,8	183,7	184,0	183,4
184,4	183,5	183,0	183,0	185,4	183,2	184,0	182,3	182,3	182,6
184,8	183,3	182,4	183,4	184,7	183,1	184,3	183,2	185,2	
184,8	184,7	182,9	185,1	183,3	183,2	184,0	183,5	182,7	
186,3	183,8	182,8	186,0	185,0	184,0	186,5	183,2	182,6	
190,0	183,5	185,1	185,3	186,0	182,7	182,8	190,3	182,8	
183,7	184,6	182,5	183,7	184,7	183,2	183,1	182,3	182,9	

Média das amostras calculada pela fórmula :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (16)$$

Foi 184,2 µg/ml

O desvio padrão e o coeficiente de variação do Surrogate foram calculados pelas fórmulas abaixo respectivamente:

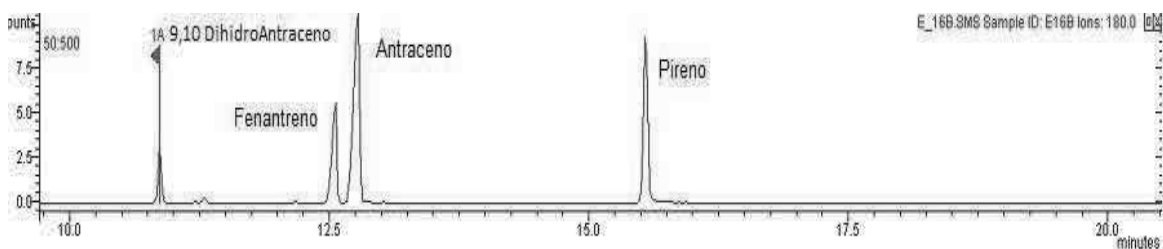
$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}$$

$$C_v = \frac{\sigma}{x} \cdot 100$$

Obtendo os resultados de desvio de padrão igual 1,9 e de coeficiente de variação igual 1,0 indicando que os valores medidos estão próximos à média, e que a precisão da metodologia de extração concentração e análise do Surrogate são homogêneas, não apresentando variações extremas.

O cromatograma abaixo demonstra a boa seletividade da técnica com picos bem espaçados e simétricos e sem interferentes.

FIGURA 20 - AMOSTRA DE CROMATOGRAMA DA ESPÉCIES ANALISADAS 9,10-DIHIIDROANTRACENO, FENANTRENO, ANTRACENO E PIRENO RESPECTIVAMENTE.



FONTE: O Autor, 2016