

**LUIZ FERNANDO ROCHA CAVALOTTI**

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COMO  
ALTERNATIVA VIÁVEL PARA A REMEDIAÇÃO DE  
ÁREAS CONTAMINADAS POR BTEX**

**CURITIBA  
2006**

**LUIZ FERNANDO ROCHA CAVALOTTI**

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COMO  
ALTERNATIVA VIÁVEL PARA A REMEDIAÇÃO DE  
ÁREAS CONTAMINADAS POR BTEX**

Monografia apresentada para o curso de Especialização em Gestão e Engenharia Ambiental, para obtenção do título de Especialista em Gestão e Engenharia Ambiental, pela Universidade Federal do Paraná / Instituto de Engenharia do Paraná

Orientador: Prof<sup>ª</sup> Luiz Tadeu Cava

**CURITIBA**  
**2006**

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS E TABELAS</b> .....	v
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	vi
<b>RESUMO</b> .....	vii
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	1
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	1
<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	2
<b>HIPÓTESE PRINCIPAL</b> .....	2
<b>HIPÓTESES SECUNDÁRIAS</b> .....	2
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	3
2.1 ÁREAS CONTAMINADAS .....	3
2.1.1 Tipos de Contaminação .....	6
2.1.2 Transporte do Contaminante .....	6
2.1.3 Cálculo da Abrangência do Lançamento .....	8
<b>2.2 OS BTEX's</b> .....	9
<b>2.2.1 LIMITES PERMISSÍVEIS DE BTEX's</b> .....	11
<b>2.3 PROCESSOS TRADICIONAIS DE REMEDIAÇÃO</b> .....	11
2.3.1 Tipos de Técnicas e Ações de Remediação .....	11
2.3.2 Imobilização e Confinamento .....	12
2.3.2.1 Estabilização ou solidificação .....	12
2.3.2.2 Barreiras físicas .....	13
2.3.3 Separação .....	13
2.3.3.1 Lavagem com solvente .....	13
2.3.3.2 Extração com fluido supercrítico .....	14
2.3.3.3 Extração de vapor e extração multifásica (MPE) .....	14
2.3.4 Destruição .....	14
2.3.4.1 Tratamentos térmicos .....	14
2.3.4.2 Biorremediação .....	15
2.3.5 Vantagens e Desvantagens dos Processos Tradicionais .....	15
<b>2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS</b> .....	17
2.4.1 Pioneirismo no Brasil .....	17
2.4.2 Processos Homogêneos .....	18
2.4.3 Processos Heterogêneos .....	19
2.4.4 Processo foto-Fenton .....	21
<b>2.5 APLICAÇÃO DOS POA'S PARA TRATAMENTO</b> .....	23
2.5.1 Aplicabilidades Tecnológicas dos POA's .....	25
<b>2.6 ESTUDOS DE CASO</b> .....	27
2.6.1 Caso 1 Remediação de Água Contaminada por Gasolina (trabalho de bancada) .....	27
2.6.2 Caso 2 Remediação de Água e Solo em Posto de Gasolina .....	28

2.6.3 Caso 3 Remediação de Água Subterrânea Contaminada por BTEX, Utilizando a Reação de Fenton e Fentox.....	29
<b>RESULTADOS</b> .....	29
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	31

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - BTEX .....	12
FIGURA 2 - Representação esquemática do processo de foto-excitação da partícula de titânio .....	22

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - Valores de diversas legislações para BTEX .....	13
QUADRO 2 - Vantagens X Desvantagens .....	18
QUADRO 3 - Classificação dos POA's .....	20
QUADRO 4 - Níveis de POA's .....	28
QUADRO 5 - Processos de tratamento de água contaminada .....	29

## LISTA DE ABREVIATURAS

bar	unidade de pressão
BTEX	benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
°C	graus Celsius
CO <sub>2</sub>	dióxido de carbono
2,4-D	ácido 2,4 diclorofenoxiacético
EPA	Environmental Protection Agency
ETA's	estação de tratamento de águas
Fe <sup>2+</sup>	ferro bivalente
Fe <sup>3+</sup>	ferro trivalente
FeOx	óxido de ferro
FISPQ	ficha de informação de segurança de produtos químicos
h	hora
H <sup>+</sup>	hidrogênio com carga positiva
HO <sup>-</sup>	radical hidróxido
HO•	radical hidroxila
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peróxido de hidrogênio
hv	radiação (luz)
K	potássio
Kg	quilograma
L	litro
LQA	Laboratório de Química Ambiental
m <sup>2</sup>	metro quadrado
m <sup>3</sup>	metro cúbico
mg	miligramas
mm	milímetros
mM	milimol
N	nitrogênio
O <sub>3</sub>	ozônio
P	fósforo
PAH's	hidrocarbonetos poliaromáticos
pH	potencial hidrogeniônico
POA's	processos oxidativos avançados
ppm	partes por milhão
SVE	extração de vapores do solo
TPH's	hidrocarbonetos poliaromáticos totais
TiO <sub>2</sub>	dióxido de titânio
µg	microgramas
UV	ultravioleta
V	volts
VOC's	compostos orgânicos voláteis
ZnO	óxido de zinco

## RESUMO

Como consequência da contaminação que o meio ambiente sofre, temos como resultado um grande dispêndio de recursos para tentar deixar a área o mais próximo de como era. Isso não ocorre, pois o tempo necessário é muito grande e os resultados esperados não se concretizam. É nessa lacuna tecnológica que os Processos Oxidativos Avançados (POA's) surgiram como alternativa para degradação de compostos tóxicos, persistentes e recalcitrantes, como é o caso dos BTEX e outros mais. A tecnologia baseia-se na liberação do radical  $\bullet\text{OH}$  (hidroxila), altamente oxidativo, de potencial de 2,3V, que irá atacar as ligações químicas, chegando em alguns casos, a mineralização ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) dos compostos. Além do alto poder destrutivo, a tecnologia pode ser aplicada *in situ*, o que economizará com o transporte do meio contaminado até local de disposição ou tratamento. Como exemplo de um Processo Oxidativo Avançado cita-se o processo Fenton, que utiliza íons ferrosos e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , amplamente empregado devido a ótimos resultados, ao consumo total de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a liberação de íons ferrosos dentro do permitido. Além do processo Fenton, tem-se o processo foto-Fenton, muito versátil, pois pode-se utilizar a luz UV natural e os processos fotocatalíticos, que empregam catalisadores para a degradação.

Palavras-chave: POA's, radical hidroxila, mineralização, BTEX

## **INTRODUÇÃO**

Com o grande desenvolvimento para suprir as necessidades de nossa sociedade, o ambiente vem sofrendo constantes agressões. Rios poluídos por substâncias tóxicas, emissões de material particulado, contaminação do solo, morte de flora e fauna, e a lista continua, com impactos ainda mais graves, que nós, seres humanos, provocamos para suprir nossos desejos e vontades.

Diante desse cenário, as tecnologias mais usuais para controle e remediação de áreas contaminadas são exigidas ao seu máximo, pois a gama de poluentes existentes hoje é imensa. Devido ao fato destas tecnologias não mostrarem resultados satisfatórios quanto ao tempo para tratamento e custo, há, com urgência, a necessidade de utilizarmos novas tecnologias, já existentes, que possuem melhor desempenho, conhecidas como Processos Oxidativos Avançados (POA's).

Os POA's podem ser utilizados para a degradação de compostos tóxicos e persistentes, tendo ótimos resultados na degradação de pesticidas organoclorados (CAVALOTTI, 2004), pesticidas (HIGARASHI, 1999) e os próprios BTEX (TIBURTIUS, 2005).

## **OBJETIVO GERAL**

Comparar os POA's com os processos tradicionais, apresentando os mesmos como a melhor tecnologia para a remediação de áreas contaminadas por BTEX.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Consultar a legislação vigente para limites de substâncias químicas toleradas no solo e na água;
- Levantamento de estudos de casos já realizados;
- Comparação entre os POA's e os processos tradicionais.



## **JUSTIFICATIVA**

Devido as técnicas tradicionais de remediação de solo serem extremamente caras, demoradas e pouco eficientes, existe a necessidade de implementar processos mais eficazes, de custo mais baixo e de tempo inferior. Outro fator importante é a quantidade de resíduos gerados nos processos de remediação ex-situ, onde, geralmente, o solo é retirado do local para tratamento ou disposição final. Devido ao fato dos POA's serem altamente reativos, a retirada do solo não é necessária, minimizando impactos gerados em outras áreas com a retirada de solo para o local contaminado.

Os POA's, em campo, já são empregados largamente na Europa, com resultados bastante satisfatórios. No Brasil, o uso é ainda em pequena escala, mas com grandes possibilidades para aplicação em escalas maiores. Os POA's são utilizados individualmente e em conjunto com outras técnicas de remediação. Podem ser usados como pré-tratamento ou como polimento final. Essa característica faz com que os POA's sejam diferenciados das outras tecnologias, promovendo, conseqüentemente, melhores resultados, e devolvendo para a sociedade, um ambiente mais próximo do original, em tempo muito mais rápido do que outras tecnologias conseguem fazer.

## **HIPÓTESE PRINCIPAL**

Os POA's são uma alternativa viável para remediação de áreas contaminadas por BTEX.

## **HIPÓTESES SECUNDÁRIAS**

Os POA's são mais eficientes que os processos tradicionais, na remediação de áreas contaminadas por BTEX.

Os POA's são mais rápidos na remediação de áreas contaminadas por BTEX do que os processos tradicionais.

Os POA's sem irradiação são mais facilmente aplicáveis in-situ do que aqueles que utilizam radiação.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Segundo o Banco de Dados de Tecnologias de Remediação e Caracterização da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, até 28 de outubro de 2004 existiam 1294 tecnologias de remediação (STIER, 2004).

O mesmo autor cita, para um estudo de caso de contaminação de solo por determinado solvente para desengraxe, três tecnologias diferentes :

- Extração de Vapores do Solo (SVE) : 250.000 euros, em 6 anos de tratamento
- Escavação e disposição do solo : 550.000 euros
- Fitorremediação com 130 pés de álamo (escolhida) : 12.000 euros, em menos de 6 anos de tratamento

A legislação para os limites de contaminantes nos meios físicos é bem rigorosa na Europa, servindo de modelo para outros países. De acordo com os valores da Nova Lista da Holanda, a concentração permitida de BTEX em solo não pode ultrapassar 0,05 mg/Kg. Já na tabela de Valores Orientativos de Baden-Wurttemberg, a concentração não pode ultrapassar 0,01 mg/Kg (SCHIANETZ, 1999).

Utilizando POA's, mais especificamente, o processo Foto-Fenton, conseguiu-se, em 90 minutos de tratamento, redução de 70% na quantidade de Carbono Orgânico Total (TIBURTIUS, 2005).

### 2.1 ÁREAS CONTAMINADAS

A questão da contaminação do solo e das águas subterrâneas tem sido objeto de grande preocupação nas três últimas décadas em países industrializados, principalmente nos Estados Unidos e na Europa. Esse problema ambiental torna-se cada vez mais grave para centros urbanos industriais, como as regiões metropolitanas das grandes cidades. O encaminhamento de soluções para essas áreas contaminadas por parte dos órgãos que possuem a atribuição de administrar os problemas ambientais deve

contemplar um conjunto de medidas que assegurem tanto o conhecimento de suas características e dos impactos por elas causados, quanto da criação e aplicação de instrumentos necessários à tomada de decisão e às formas e níveis de intervenção mais adequados, sempre com o objetivo de minimizar os riscos à população e ao ambiente, decorrentes da existência das mesmas (CETESB, 2006). Segundo a CETESB, áreas degradadas são: “área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Nessa área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente, como por exemplo no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterrar os terrenos, nas águas subterrâneas ou, de uma forma geral, nas zonas não saturada e saturada, além de poderem concentrar-se nas paredes, nos pisos e nas estruturas de construções. Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados a partir desses meios, propagando-se por diferentes vias, como o ar, o próprio solo, as águas subterrâneas e superficiais, alterando suas características naturais de qualidade e determinando impactos negativos e/ou riscos sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores.”

Nos países europeus e nos Estados Unidos, tem ganhado força, não somente os processos de remediação de áreas contaminadas (solo e água), mas também tecnologias que remediam as instalações físicas que foram contaminadas por anos de processos poluentes. Segundo (SCHIANETZ, 1999), além dos processos produtivos, podem ser fontes de contaminação: inseticidas e produtos de desinfecção, material de limpeza e conservação, chamas abertas, móveis e instalações, material de construção, microrganismos e alergizantes, restos de produção e acidentes com fogo. Ainda segundo o mesmo autor, os prédios contaminados, que não passaram por processos de descontaminação, são fontes potenciais, quando o reaproveitamento de instalações é feito.

Além de causar contaminações do solo e das águas, áreas degradadas podem provocar, segundo (SÁNCHEZ, 2004): risco à saúde humana e dos ecossistemas, à

segurança pública, restrições ao desenvolvimento urbano e redução do valor dos imóveis. Áreas degradadas que não recebem o devido tratamento, afastam novos investidores, tornam o imóvel deteriorado e sem uso futuro e prejudicam o entorno, pois ninguém quer trabalhar ou morar ao lado de uma área, que todos os dias, libera para o ambiente substâncias nocivas.

Segundo a lei estadual de São Paulo 13.564/03, que dispõe sobre o parcelamento do solo, “... áreas contaminadas ou suspeitas de contaminação... só poderão ser utilizadas após investigação de risco ”...

“A análise de risco proporciona uma base de conhecimento comum para os atores de diferentes necessidades poderem racionalizar decisões em situações com incertezas inevitáveis (SONG, 2004)”.

Somente com a realização de um estudo de análise de risco é possível saber até que ponto a remediação se dará, objetivando o fim que aquela área terá depois de tratada.

No tocante as áreas degradadas, elas podem ser classificadas de vários tipos: “instalações industriais e comerciais abandonadas, vagas e subutilizadas cuja reutilização é dificultada por problemas reais ou percebidos de contaminação ambiental (SÁNCHEZ, 2004).” Esta classificação se refere aos “brownfields”, de acordo com terminologia utilizada pelos Estados Unidos e países europeus.

Os objetivos de recuperação de uma área degradada podem ser vários, segundo (SÁNCHEZ, 2004). São eles: restauração ou o retorno do sítio degradado a uma situação idêntica ou quase idêntica àquela que precedeu a degradação ou a reabilitação, ou seja, a transformação da área degradada em um local onde é possível um novo uso do solo ou em uma atividade completamente diferente daquela que existia anteriormente.

Planejando o trabalho de recuperação da área dessa maneira, com um propósito bem definido e tendo-se em mente o que será feito com a área depois de tratada, o custo torna-se bem mais acessível e o trabalho pode ser levado até o final. Isso é muito importante para evitar casos em que a remediação começa, o custo torna-se

inviável durante um certo tempo e o processo emperra bem no meio, sem obtenção de resultados efetivos.

### 2.1.1 Tipos de Contaminação

Um contaminante pode atingir um determinado meio físico direta ou indiretamente. No caso de um derramamento, se o contaminante chegar até um rio, por exemplo, este corpo d'água contaminar-se-á diretamente. Mas este corpo pode sofrer uma contaminação indireta, ou seja, antes de chegar propriamente ao rio, o solo é contaminado por infiltração. Esta atinge um lençol freático, que pelo movimento natural de suas águas, levará o contaminante até o rio. Segundo (SCHIANETZ, 1999), os tipos de contaminação (fontes de contaminação) podem ser puntiformes, liniformes e planas.

A contaminação por fonte puntiforme é aquela que se dá localmente concentrada, diferente da contaminação liniforme, que ocorre em grandes extensões (comprimento) (SCHIANETZ, 1999). Já a contaminação plana, é aquela que se dá em grandes extensões, tanto em largura como em comprimento.

### 2.1.2 Transporte do Contaminante

Quando um contaminante atinge o solo, primeiramente ele deve atravessá-lo. Passando pelos horizontes iniciais, alcança a zona não-saturada (pouca quantidade de água). Nesta zona não-saturada, a dispersão não ocorre tão efetivamente, pois a quantidade de água presente é reduzida, mesmo sendo um contaminante hidrófilo. Atravessando a zona não-saturada, o contaminante chega na zona saturada, rica em água. Nela, ocorre a dissolução (hidrofilia) ou formação de pluma sobrenadante (hidrofobia).

No transporte do contaminante até a zona saturada (lençol freático), tem papel importante a precipitação local, que arrastará da superfície e da zona não-saturada e levará o poluente direto para o lençol. Esse processo de passagem da superfície até o lençol freático pode demorar questões de horas ou até mesmo anos, dependendo do tipo

de solo. Segundo (SCHIANETZ, 1999), em um solo arenoso a percolação se dá numa velocidade de 20 mm/h; em solo arenoso e siltoso, de 10 a 20 mm/h; em argila, de 5 a 10 mm/h e em solos barrentos de 1 a 5 mm/h. Além da permeabilidade do solo, conceitos que devem merecer atenção quando de uma contaminação: porosidade (número de vazios em uma determinada parcela de solo), velocidade do fluxo da água subterrânea, declividade e direção da água subterrânea.

Todos estes fatores poderão nos indicar a extensão do impacto e suas conseqüências locais e regionais.

Um aquífero tem por finalidade armazenar água e transportá-la para áreas de escoamento. Com exceção de rochas cavidadas, vulcânicas e pedregulhos, um determinado aquífero armazena água preferencialmente do que transporta. Caso um contaminante chegue nesse reservatório de água, ele ficará retido e não se movimentará por grandes distâncias. Confinado, o tratamento torna-se mais fácil, cobrindo uma região menor do que aquela que o contaminante é transportado pelo fluxo das águas subterrâneas.

Existem rios que são alimentados pelos aquíferos e vice-versa. No caso de um rio que recebe águas de um aquífero, qualquer contaminação que penetrar ao solo e alcançar a zona saturada, independente do tempo que leve, chegará ao rio. Quanto mais profundo for o aquífero, mais tempo levará para suas águas chegar ao rio, valendo-se do mesmo princípio para uma contaminação. O tempo que o contaminante leva para atingir o aquífero é o mesmo tempo que ele demora para estar presente no rio (SCHIANETZ, 1999). Este comportamento dificulta a identificação do responsável pela contaminação, pois os efluentes descartados de forma indevida podem aparecer a qualquer hora e lugar, sendo o lançador, estar fechado há vários anos.

Segundo (SCHIANETZ, 1999), quanto ao transporte, as substâncias contaminantes podem ser:

- “Substâncias dissolvidas (com dispersão molecular, dispersão iônica ou dispersão coloidal). Substâncias dissolvidas estão ligadas nas partículas de água

e não apresentam nenhum movimento relativo com relação a água. Deve-se distinguir entre substâncias que não alteram ou alteram irrelevantemente a densidade e a viscosidade da água (substâncias hidrodinamicamente neutras) e aquelas que alteram essas qualidades dos fluidos, o que por sua vez produz efeitos sobre a correnteza”;

- “Substâncias em suspensão. Aparecem, via de regra, na água subterrânea em uma forma na qual elas se comportam hidrodinamicamente como substâncias dissolvidas. Isso significa que elas são mantidas em suspensão na água corrente e que a sua respectiva velocidade de submersão é negligenciavelmente reduzida. Isso vale para diâmetros muito pequenos de partículas ou para diferenças muito reduzidas de densidade entre substâncias sólidas e água. No caso de matérias em suspensão correspondentemente grossas ou pesadas ocorrem, via de regra, fenômenos de decantação na estrutura granulométrica, em virtude da gravidade”;
- “Substâncias emulsionadas (líquidos não solúveis na água). Apresentam qualidades que não permitem uma mistura e solução na água subterrânea. Por isso, o transporte de tais substâncias na água subterrânea é fundamentalmente de outra natureza do que nos casos antes mencionados”.

Ainda segundo o mesmo autor, as substâncias contaminantes podem ser perseverantes (de difícil degradação química ou biológica), persistentes ou refratárias (não sofrem degradação química ou biológica, e sim, precipitadas via processos físico-químicos) e degradáveis (sofrem ação de processos químicos e biológicos).

### 2.1.3 Cálculo da Abrangência do Lançamento

Para determinar as consequências do lançamento momentâneo e contínuo pontiforme de substâncias nocivas, existem fórmulas matemáticas que podem auxiliar e nos responder questões como: o tempo para a concentração máxima ser ultrapassada, o

tempo para essa concentração cair para os valores admissíveis, onde encontra-se a concentração máxima depois de determinado tempo.

Resolvidas essas questões, o planejamento para recuperação da área fica mais fácil, pois é conhecida a extensão do contaminante e a abrangência da ação de recuperação pode ser estabelecida.

## 2.2 OS BTEX's

Vazamentos em postos e em locais onde se armazenam combustíveis provocam graves problemas ao meio ambiente, sendo as águas subterrâneas e o solo, os mais afetados. Para se ter uma idéia do problema, a EPA estima que existam mais de 1,5 milhões de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina nos Estados Unidos. Destes, 400.000 já foram substituídos ou adaptados de acordo com as legislações federais. Mesmo assim, mais de 250.000 casos de vazamentos já foram identificados e mais de 97.000 ações remediadoras foram implementadas. No Brasil, existem cerca de 25.000 postos de combustíveis, potenciais poluidores das águas subterrâneas e do solo, ainda não existindo dados estatísticos sobre a magnitude do problema da contaminação por BTX (TIBURTIUS, 2004). Levando em conta que a maioria dos tanques não recebem manutenção e que são tanques antigos, imagina-se a quantidade de rachaduras que devem existir.

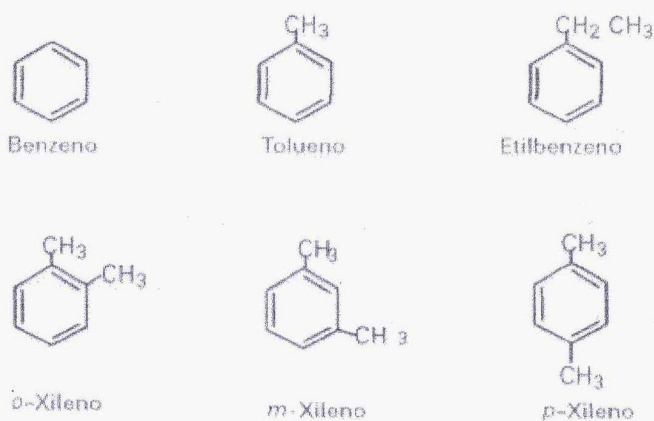
Outro fator importante levantado por TIBURTIUS (2004), é a quantidade de etanol presente na gasolina. Por um lado, eliminou-se o chumbo da gasolina, que contribuiu com a melhora da qualidade do ar, mas por outro lado, aumentou-se a solubilidade da gasolina em água, pelo efeito do co-solvente. Isto quer dizer que o etanol facilita a solubilização dos BTEX's na água e no solo, potencializando o impacto destas substâncias no meio ambiente.

Quanto ao caráter tóxico dos BTEX's, TIBURTIUS (2004) expõe que são tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos. Quando inalados, podem induzir distúrbios no modo de falar, na visão, audição, no controle dos músculos e outros, além de sugerirem a associação entre benzeno e xilenos e o surgimento de tumores cerebrais. Causam



cânceres, sendo o mais conhecido, as leucemias agudas. Danos cromossômicos e à medula óssea já foram comprovados em animais e em trabalhadores expostos.

Figura 1 - BTEX



FONTE: ALVAREZ, 2004.

São classificados no grupo de substâncias mais perigosas ao meio ambiente, devido a sua alta mobilidade, tanto em água como no solo, e a sua extrema toxicidade aguda e crônica (TIBURTIUS; EMMEL, 2005).

### 2.2.1 LIMITES PERMISSÍVEIS DE BTEX's

No Quadro 1, segue valores de diferentes legislações, de diferentes países, referente à concentração de BTEX no meio ambiente e limites de imissão para humanos.

Quadro 1 - Valores de diversas legislações para os BTEX

Limites Permissíveis	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno
Nova Lista da Holanda	0,05 mg/kg (solo) <sup>1</sup> 0,2 µg/L (água) <sup>1</sup>	0,05 mg/kg (solo) <sup>1</sup> 0,2 µg/L (água) <sup>1</sup>	0,05 mg/kg (solo) <sup>1</sup> 0,2 µg/L (água) <sup>1</sup>	0,05 mg/kg (solo) <sup>1</sup> 0,2 µg/L (água) <sup>1</sup>
Valores orientativos de Baden-Wurttemberg	0,01 mg/kg (solo) 10 µg/L (água) <sup>2</sup>	0,01 mg/kg (solo) 10 µg/L (água) <sup>2</sup>	0,01 mg/kg (solo) 10 µg/L (água) <sup>2</sup>	0,01 mg/kg (solo) 10 µg/L (água) <sup>2</sup>
CONAMA 357	0,005 mg/L (água) <sup>3</sup>		90 µg/L (água) <sup>3</sup>	
Decreto N° 1190/04	1,5 mg/kg (solo) <sup>4</sup> 5 µg/L (água) <sup>4</sup>	40 mg/kg (solo) <sup>4</sup> 170 µg/L (água) <sup>4</sup>	1,2 mg/kg (solo) <sup>4</sup> 150 µg/L (água) <sup>4</sup>	6 mg/kg (solo) <sup>4</sup> 70 µg/L (água) <sup>4</sup>
FISPQ (CETESB)	< 78 ppm <sup>5</sup>	78 ppm <sup>5</sup>	78 ppm <sup>5</sup>	78 ppm <sup>5</sup>

NOTA: <sup>1</sup> concentração abaixo da qual já existe risco tolerável para pessoas, plantas, animais e ecossistemas

<sup>2</sup> concentrações para uso de água subterrânea

<sup>3</sup> concentrações para água doce Classe I

<sup>4</sup> concentrações para área residencial

<sup>5</sup> limites de tolerância para exposição de 48 horas

## 2.3 PROCESSOS TRADICIONAIS DE REMEDIAÇÃO

### 2.3.1 Tipos de Técnicas e Ações de Remediação

Os processos tradicionais de remediação de solos contaminados são de uma grande variedade, compreendendo, segundo (HIGARASHI, 1999) em três grandes categorias:

- Processos de imobilização do solo contaminado;
- Processos de separação do contaminante do solo;

- Processos de destruição do contaminante.

Dependendo do tipo de técnica utilizada para a remediação do solo contaminado, as ações de recuperação podem ser, segundo (SCHIANETZ, 1999):

- Em ações in-site, ou seja, o processo de remediação é feito no local, sem a necessidade de remoção do solo;
- Em ações on-site, ou seja, o processo de remediação é feito no local, mas a remoção do solo é necessária, e;
- Em ações off-site, ou seja, o processo de remediação é feito fora do local, com a remoção do solo.

### 2.3.2 Imobilização e Confinamento

Este grupo de técnicas utiliza o princípio de isolamento do contaminante através da mistura do resíduo com algum material ou simplesmente da existência de uma barreira física. Como seu princípio se baseia no isolamento, o contaminante não é degradado, tendo o problema resolvido muito parcial e superficialmente.

#### 2.3.2.1 Estabilização ou solidificação

Esta técnica consiste de misturar o solo contaminado com alguma substância que faça com que a massa resultante solidifique, isolando os contaminantes do solo do meio externo. Segundo (ROCCA, 1993), o processo pode ser feito com várias substâncias, incluindo: cimento, cal e materiais pozolânicos, cimento e materiais pozolânicos, polímeros, polímeros orgânicos. Além destes materiais, existem técnicas de encapsulamento superficial, auto-solidificação e vitrificação.

O resíduo que passa por esse processo deve mostrar resistência física e não gerar lixiviados, pois ficará disposto em aterro, suscetível ao clima do local. O material

utilizado para imobilização deve, ainda, ser resistente ao ataque biológico e compatível com o resíduo a ser imobilizado.

A técnica se mostra falha, pois não trata o resíduo, somente o isola do meio externo. Em contato com outros resíduos, em um aterro industrial, pode sofrer ataques ácidos e alcalinos, comprometendo o isolamento do resíduo. Ocupa muito volume dentro de uma vala de um aterro, sendo inviável em grandes quantidades.

### 2.3.2.2 Barreiras físicas

Consiste na construção de muros ao redor da região onde o contaminante está presente. As paredes podem ser de aço, siltes e argilas. Dependendo do grau de exigência do isolamento, podem ser acrescentados materiais como bentonita ou cimento. As barreiras físicas são utilizadas como processo auxiliar para conter plumas de contaminantes, sendo o processo de degradação realizado posteriormente. É utilizada também quando o tratamento in-site não pode ser aplicado ou quando o processo de remediação se torna inviável (SCHIANETZ, 1999).

### 2.3.3 Separação

Consiste na separação do contaminante e do solo, com posterior tratamento do contaminante, permitindo a devolução do solo bem perto de suas características naturais.

#### 2.3.3.1 Lavagem com solvente

O processo consiste na semelhança de polaridade entre o solvente e o contaminante, onde o contaminante se solubilizará no solvente, passando da fase sólida (solo) para a líquida (solvente). Eventualmente pode ocorrer contaminação do solo com os solventes utilizados (SCHIANETZ, 1999).

### 2.3.3.2 Extração com fluido supercrítico

Baseia-se na passagem pelo solo de CO<sub>2</sub> a pressão de 400 bar e 150°C de temperatura ou de vapor d'água a altas temperaturas, arrastando os contaminantes do solo, levando-os até a superfície através de tubulações enterradas em determinada profundidade.

### 2.3.3.3 Extração de vapor e extração multifásica (MPE)

As duas técnicas se baseiam na injeção de ar ou de vácuo nos poços, removendo os contaminantes voláteis e ainda promovendo uma estimulação da biodegradação, através da concentração do meio com ar. Os vapores extraídos, são em seguida tratados, mediante passagem por filtros de carvão ativado ou filtros biológicos.

## 2.3.4 Destruição

### 2.3.4.1 Tratamentos térmicos

O tratamento térmico mais conhecido é a incineração e o co-processamento, onde o resíduo sólido é introduzido em um alto forno, como carga do processo ou parte do material combustível, dependendo de seu poder calorífico. Como a maior parte do resíduo é solo, o poder calorífico do resíduo em si deve ser muito elevado, para compensar o tratamento. A massa residual que se obtém ao final do processo é várias vezes menor que a inicial, sendo a redução do volume muito grande. Apesar da grande redução de volume, existem inconvenientes, como: grande controle do material particulado emitido e formação de substâncias tóxicas (dioxinas e furanos) durante o resfriamento das cinzas ou quando não se tem o devido controle da temperatura do processo. A eficiência dos processos térmicos é grande, mas devido às exigências ambientais relacionadas as substâncias tóxicas é o custo da aquisição da tecnologia para controle da temperatura, vem deixando de ser usada em alguns lugares.

#### 2.3.4.2 Biorremediação

Consiste na ação de degradação de microrganismos (bactérias e fungos), utilizando como substrato os poluentes presentes no solo, passando a incorporá-los em sua cadeia alimentar. Dependendo da toxicidade do poluente que está presente no solo, ocorre a inibição dos microrganismos que poderiam utilizá-lo como substrato, não havendo a degradação e levando a fauna microbiana à morte. No processo de biodegradação de um determinado poluente, pode-se gerar subprodutos mais tóxicos, piorando ainda mais a contaminação do local.

A biorremediação pode ocorrer naturalmente com os microrganismos do solo local, pode haver a inoculação dos mesmos ou um estímulo para seu crescimento, com a adição de nutrientes (N, P, K) e a de ar ou de oxigênio. Em processos de injeção de oxigênio nas águas subterrâneas, obteve-se, em dois meses de tratamento, uma redução de até 85% nas concentrações de BTEX (COUTO, 2001).

#### 2.3.5 Vantagens e Desvantagens dos Processos Tradicionais

De acordo com o Quadro 2, podemos visualizar resumidamente, as vantagens e desvantagens dos processos tradicionais de remediação, entendendo o motivo dos altos custos e do elevado tempo que necessitam para apresentarem um resultado satisfatório.

Quadro 2 - Vantagens X Desvantagens

Técnicas de remediação	Vantagens	Desvantagens
Estabilização/solidificação	Fixação dos constituintes perigosos Melhora as características físicas e o manuseio do resíduo	Geração de grande volume de resíduo Altos custos com disposição Grande possibilidade de lixiviação do resíduo por ataques biológicos, ácidos e alcalinos Técnica utilizada somente para resíduos inorgânicos (aceitável até 20% de orgânicos) Não trata o resíduo, somente ocorre o isolamento Processo off-site
Barreiras físicas	Contenção de contaminantes na fase livre Ideal para contaminantes menos densos que a água Processo in-site	Para resíduos mais densos que a água não é recomendável Não trata o resíduo, somente ocorre o isolamento
Lavagem com solvente	Fácil remoção dos contaminantes pela afinidade com o solvente utilizado Técnica simples	Pequena contaminação do solo pelos solventes Solo tratado está microbiologicamente morto Processo on-site (2 a 3 vezes mais caro que processos in-site)
Extração com fluido supercrítico	Fácil remoção da fase volátil Processo in-site	Tecnologia muito cara Demanda muito grande de energia
Extração de vapor e MPE	Fácil remoção da fase volátil Mais barato que a extração com fluido supercrítico, pois utiliza ar no lugar de vapor d'água ou CO <sub>2</sub> Processo in-site	O processo se torna complicado para solos de pouca permeabilidade (solos muito argilosos)
Incineração e co-processamento	Grande redução da massa inicial de resíduo Destruição de compostos tóxicos Utilização de resíduos com alto poder calorífico como combustível	Altos custos Geração de dioxinas e furanos em temperaturas mais baixas que a do processo Emissão de muito material particulado Processo off-site
Biorremediação	Ocorre naturalmente no solo Degrada diversas classes de compostos Processo in-site	Em alguns casos, os resultados só aparecem em alguns anos Geração de subprodutos mais tóxicos que o poluente inicial Alguns poluentes podem inibir a ação microbiológica Necessita de acréscimos de nutrientes e ar para estimular o crescimento microbiano

## 2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

### 2.4.1 Pioneirismo no Brasil

Os POA's, com o intuito de serem utilizados no mundo, na área ambiental, surgiram a partir da década de 80. No Brasil, os pioneiros foram os integrantes do LQA, do Instituto de Química da UNICAMP, no final da década de 80. Dentro da UNICAMP, os primeiros trabalhos voltaram-se para o uso do  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  na destruição de compostos fenólicos e uréia. Nos anos 90, começou-se a trabalhar com a fotocatalise heterogênea, utilizando o  $\text{ZnO}$ , para foto e bio-branqueio de efluentes Kraft. Deste trabalho com o efluente Kraft, surgiu a parceria dos processos fotocatalíticos com os processos biológicos. Em 1997, foi a vez dos efluentes têxteis, que começaram a ser tratados com o processo de fotocatalise heterogênea, tanto com o  $\text{TiO}_2$  como com o  $\text{ZnO}$ , livres e imobilizados em vidro pyrex. Em 1999, o  $\text{O}_3$  começou a ser utilizado, sendo comparado com o tratamento biológico e fotocatalítico. Posteriormente, parcerias começam a ser efetuadas. Primeiro os chilenos, do grupo do professor Mansilla, depois paulistas, do grupo da professora A. R. de Andrade, da USP de Ribeirão Preto.

O emprego dos POA's é diversificado, podendo ser empregado na destruição de compostos orgânicos, compostos tóxicos e perigosos, esterilização de materiais e/ou efluentes, controle microbiológico de unidades componentes de ETA's, refinamento de um efluente em um sistema integrado de tratamento, participante no tratamento de água para abastecimento. Os POA's têm várias aplicações e várias variantes, dividindo-se em processos homogêneos e heterogêneos (MACHADO, 2004) de acordo com quadro 3 abaixo



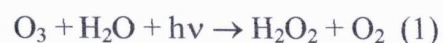
Quadro 3 - Classificação dos POA's

Homogêneos		Heterogêneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Catalisador/UV	Eletro-Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	Catalisador/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>		

#### 2.4.2 Processos Homogêneos

Os processos homogêneos, como o próprio nome indica, caracterizam-se por ocorrerem numa fase única. Dentro destes processos, tem-se a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio e do reagente de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) como geradores de radicais, na presença ou na ausência de irradiação luminosa.

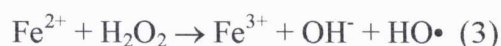
Os processos que utilizam o ozônio têm sido muito estudados para o tratamento de efluentes industriais e águas potáveis, uma vez que este tratamento, além de destruir as moléculas de contaminantes, possui um alto poder de desinfecção, sendo também capazes de eliminar os microorganismos presentes. Nestes processos os radicais hidroxila são gerados pela decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> através da fotólise do ozônio segundo as reações



A adição de peróxido pode melhorar o desempenho do método, atuando como fonte adicional de radicais. A principal desvantagem apontada para estes processos é a dificuldade de transferência de uma massa significativa de ozônio gasoso para a fase líquida, fato este que faz com que haja grande probabilidade do processo ser ineficiente no tratamento de matrizes sólidas. Além disso, a geração de ozônio deve ser muito bem controlada para que o mesmo seja totalmente consumido no processo ou

realizado em sistema fechado, uma vez que o ozônio pode causar danos ao meio ambiente e/ou a saúde humana devido ao seu alto poder oxidante.

O poder oxidante do reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) é atribuído aos radicais hidroxila provenientes da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido, cuja reação geral é representada abaixo



Este reagente tem sido estudado no tratamento de efluentes contendo pesticidas não voláteis na presença e na ausência de iluminação, sendo que tem sido observado um forte aumento no poder oxidante quando combinado à radiação UV ou UV-visível, chamado de foto-Fenton. A desvantagem do processo reside no fato de ele não possuir uma ação prolongada, cessando tão logo quando todo o peróxido se tenha decomposto. Isto pode levar à formação de muitos intermediários que podem persistir no meio. Além disso, o processo requer um pH específico (ácido  $\text{pH} < 3,0$ ) para que ele ocorra com eficiência, o que muitas vezes é difícil de ser obtido em matrizes ambientais ou pode causar perturbações ainda mais graves que a própria contaminação em si.

### 2.4.3 Processos Heterogêneos

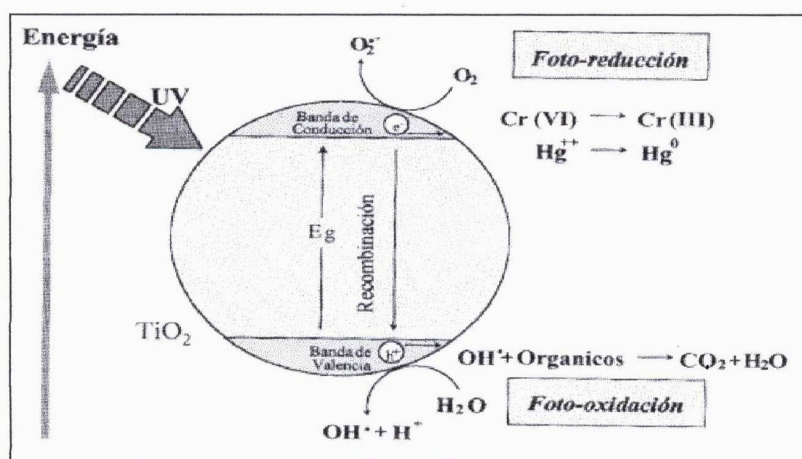
Vários semicondutores têm sido utilizados como catalisadores nos POA's heterogêneos, dentre os quais o dióxido de titânio tem demonstrado ser o mais adequado pela sua eficiência, estabilidade, atoxicidade e insolubilidade em água.

A fotocatalise heterogênea utilizando o semiconductor  $\text{TiO}_2$  tem sido amplamente estudada para a descontaminação ambiental e o tratamento de efluentes industriais líquidos ou gasosos. O mecanismo de ação baseia-se na absorção pelo  $\text{TiO}_2$  de fótons de energia suficiente para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução do semiconductor ( $E_{\text{abs.}} \geq E_{\text{band-gap}}$ ), gerando sítios oxidantes (lacunas) na banda de valência. Estas lacunas possuem potenciais capazes de

oxidar a água adsorvida na superfície do semicondutor produzindo radicais hidroxila, que por sua vez desencadeiam as reações de oxidação que resultam na destruição dos compostos orgânicos presentes no meio. Os elétrons promovidos para a banda de condução podem migrar para a superfície do catalisador gerando sítios redutores capazes de reduzir o oxigênio a radicais superóxidos.

O esquema que descreve o processo fotocatalítico que desencadeia as degradações pode ser visto na Figura 2

Figura 2 - Processo de foto-excitação da partícula de dióxido de titânio



FONTE: RICHTER, 1998

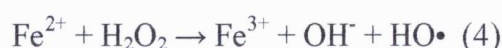
As limitações no uso do  $\text{TiO}_2$  advêm da dificuldade da sua remoção após o tratamento, da sua eficiência exigir contato com a substância a ser degradada (o que pode ser difícil e caro em várias situações) e do fato da oxidação do material orgânico ser inespecífica. Devido ao seu elevado potencial redox, o radical  $\text{HO}\cdot$  é capaz de oxidar (mineralizar) virtualmente qualquer matéria orgânica com o qual entre em contato, e isto pode, eventualmente, alterar algumas características do meio tratado. Por exemplo, no caso de tratamento de solos contaminados, pode ocorrer a modificação de algumas propriedades físico-químicas dependentes do teor de matéria orgânica e produzir problemas para o normal desenvolvimento da biota.

A utilização do óxido de zinco tem fundamentação semelhante ao do dióxido de titânio. Nos últimos anos, a maioria dos trabalhos de descontaminação ambiental fotocatalítica tem se concentrado na utilização de  $\text{TiO}_2$ , entretanto existem alguns trabalhos que estudam o  $\text{ZnO}$  como uma outra alternativa nos POA's heterogêneos, para destruição de compostos orgânicos clorados voláteis como o tricloroetileno ou corantes como o Laranja G.

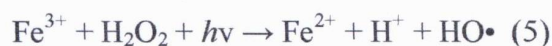
#### 2.4.4 Processo foto-Fenton

A reação de foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) tem atraído grande interesse no tratamento de efluentes, pois é um processo altamente oxidante, devido a geração de radicais hidroxila, os quais são capazes de destruir elevada gama de compostos orgânicos (OLIVEIRA *et al*, 2001). No caso do ácido dicloroacético, na concentração de 1mM, a destruição total dos carbonos orgânicos se dá em apenas 10 minutos (NOGUEIRA, 2000).

O processo foto-Fenton engloba o reagente de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) juntamente com a luz UV. Primeiramente, a reação de degradação se dá pelo reagente de Fenton, no qual o  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ , gerando os radicais  $\text{OH}^-$  e  $\text{HO}\cdot$  (potencial de 2,3 V)

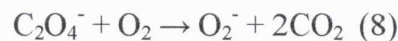
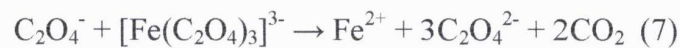
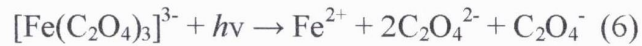


Em contato com a radiação UV, o  $\text{Fe}^{3+}$ , gerado pela oxidação, é fotorreduzido a  $\text{Fe}^{2+}$ , sendo o meio enriquecido com  $\text{H}^+$



Nota-se que o meio reacional, nas duas reações, é suprido pelo radical  $\text{HO}\cdot$ , fazendo com que a degradação se de em termos mais elevados, pela geração adicional do mesmo. Fator determinante para o rendimento da reação é a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pois é ela que determinará a quantidade de radical  $\text{HO}\cdot$  gerada no meio. Uma vez

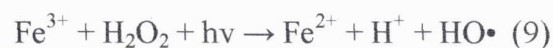
consumido todo o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a reação não prosseguirá mais, sendo necessário a sua reposição (OLIVEIRA *et al*, 2001). Outro meio utilizado para geração de  $\text{Fe}^{2+}$  é por meio dos complexos carboxilados, os quais formam fortes complexos com o  $\text{Fe}^{3+}$  e geram rapidamente o íon  $\text{Fe}^{2+}$ , via reação fotoquímica utilizando luz solar



Altos níveis de degradação foram observados utilizando  $\text{FeOx}$  ao invés de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na degradação de tolueno e tricloroetileno.

Como o processo é dependente da luz, podendo ser ela artificial ou solar, seu poder de penetração no interior da solução é fundamental para conseguir altos níveis de degradação. No caso de se utilizar luz artificial irradiando a solução superficialmente, é importante levar-se em conta a distância até a superfície da solução e a profundidade do reator. Reatores muito profundos podem não receber luz no fundo, sendo parte da solução não atingida pela luz, conseqüentemente, não tendo os mesmos níveis de degradação que a superfície. O mesmo se aplica para o processo foto-Fenton utilizando a luz solar. No processo foto-Fenton com irradiação artificial interna, o problema da distância da luz até a solução é suprimido, pois a fonte de energia fica no centro do reator, proporcionando uma irradiação mais igualitária para toda a solução.

Níveis insuficientes de irradiação proporcionarão perdas no rendimento, devido a problemas de geração de radicais  $\text{HO}\cdot$ , de acordo com a reação que possibilita a passagem do reagente de Fenton para o foto-Fenton



Não só a concentração de radicais  $\text{HO}\cdot$  será prejudicada, como também a fotorredução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  estará comprometida (NOGUEIRA, 2000).

Um dos problemas que o processo foto-Fenton enfrenta é a quantidade de energia consumida, agravada ainda mais se for empregado para tratamento de grandes concentrações. No caso de nosso país, privilegiado por grande irradiação solar quase o ano inteiro, o processo foto-Fenton utilizando luz solar tem grandes possibilidades de crescimento, pois apresenta resultados tão bons quanto o processo que utiliza luz artificial, podendo ser tratado grandes quantidades de efluentes, variando de 80 m<sup>3</sup>/dia (no inverno, com 8 horas de luz solar) até 200 m<sup>3</sup>/dia (no verão, com pelo menos 10 horas de luz solar) em área de mais ou menos 10 m<sup>2</sup>, caso válido para ácido dicloroacético e 2,4-diclorofenol (NOGUEIRA, 2000).

## 2.5 APLICAÇÃO DOS POA'S PARA TRATAMENTO

A utilização de ozônio na desinfecção de águas de abastecimento nos Estados Unidos é uma das raras exceções de utilização de POA's em escala de campo. Os relatos disponíveis na literatura dessa área descrevem experiências realizadas, predominantemente em meio aquoso, nos quais se obtém uma eficiência próxima de 100% na destruição de compostos altamente tóxicos e persistentes como organoclorados e fenóis, em poucos minutos (Fenton) ou poucas horas (fotocatálise).

Por outro lado, comparativamente, poucos trabalhos relatam a utilização destes processos na descontaminação de matrizes sólidas, como o solo. Este fato deve-se à dificuldade de transferência de massa no meio sólido e, no caso dos processos que envolvem a presença de luz, à baixa permeabilidade da luz nestas matrizes. O foto-Fenton tem tido bastante sucesso na destruição e mineralização de pesticidas em meio aquoso e em solos, pois embora a luz não penetre além de alguns milímetros no solo, o reagente de Fenton gera radicais hidroxila mesmo em sua ausência. Apesar da já citada dificuldade de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a sólida, estudos recentes relatam o uso do ozônio nos tratamentos de solos contaminados com PAH's (MACHADO, 2004).

A fotocatalise heterogênea tem sido bastante estudada para eliminar compostos tóxicos em matrizes ambientais líquidas como águas contaminadas e

efluentes industriais nos quais se obtêm a total mineralização dos compostos alvos, com o catalisador utilizado tanto em suspensão como suportado. Da mesma forma, têm-se obtido resultados bastante promissores na destruição de VOC's em fase gasosa utilizando reatores tubulares de vidro com o  $\text{TiO}_2$  suportado na sua parede e lâmpada adequada (que emite comprimentos de onda com energia do “*band-gap*” instalada no seu interior. Existem poucos estudos da aplicação de fotocatalise em meio sólido, em geral, os trabalhos existentes nesta área relatam experiências realizadas com suspensões aquosas de solo e  $\text{TiO}_2$ , iluminadas em reatores e constantemente homogeneizadas por agitação. O processo sugere, portanto, um tratamento que envolveria a remoção e a transferência do solo para um reator aberto ou com iluminação artificial (tratamento ex-situ) (MACHADO, 2004).

Recentemente, foram realizados estudos nos quais foram avaliadas as possibilidades de utilização do semicondutor incorporado diretamente ao solo contaminado, com aproveitamento de luz solar como fonte de energia para a promoção da fotocatalise de pesticidas organoclorados. Estas experiências demonstraram que o semicondutor aumenta grandemente a velocidade de degradação, mesmo para compostos persistentes como o pentaclorofenol e o 2,4-diclorofenol (principal metabólito de degradação do 2,4-D), apresentando tempo de meia-vida de 20 a 30 horas de irradiação. Na ausência do catalisador, após 120 horas de irradiação apenas cerca de 20% dos clorofenóis haviam desaparecido do solo. Este tipo de tratamento só tem validade para contaminações de superfície, uma vez que ele é efetivo somente nos primeiros centímetros do solo, entretanto, a sua importância é relevante, visto que muitos pesticidas possuem baixa mobilidade no meio, podendo permanecer na superfície do solo por tempo suficiente para que o mesmo possa ser totalmente degradado.

Os estudos em que se utiliza o reagente de Fenton no tratamento de solos (bastante utilizado para tratamento de BTEX) são mais abundantes do que a fotocatalise heterogênea, pois, comparativamente, este processo tem-se mostrado mais rápido na avaliação feita em meio aquoso. Além disso, neste processo, a geração dos radicais  $\text{HO}\cdot$  ocorre mesmo na ausência de luz, fato que não é observado na fotocatalise. Por outro

lado, no solo a degradação ocorre mais lentamente e, além disso, existe uma grande quantidade de matéria orgânica no meio que pode consumir todo o peróxido, deixando o contaminante intocado. Isto faz com que seja interessante avaliar o procedimento utilizando semicondutores, pois a ação destes é mais prolongada que a do Fenton que cessa assim que todo o peróxido é consumido. O semicondutor, por sua vez, pode permanecer gerando radicais indefinidamente, tendo assim maior probabilidade de mineralizar os contaminantes. O manejo utilizando o semicondutor é bem mais simples, uma vez que o mesmo é atóxico, não corrosivo e pode ser facilmente incorporado no solo utilizando os equipamentos freqüentemente existentes nas propriedades rurais, num procedimento semelhante à incorporação de calcário ou adubo no solo.

Estudos recentes vêm apontando para a utilização de tratamentos associados, ou seja a utilização de processos integrados que reúnem as vantagens de dois ou mais tipos de tratamentos, como por exemplo, utilizar o reagente de Fenton para degradar moléculas persistentes e gerar intermediários menos tóxicos que podem ser, posteriormente, destruídos por tratamentos biológicos. Outra alternativa que poderia ser avaliada é a utilização de dois tipos de POA's, como a utilização do reagente de Fenton que degradaria rapidamente os compostos alvos e a seguir utilizar a fotocatalise como um "polimento" do tratamento, ou seja, degradar qualquer intermediário que porventura possa ter restado no meio.

### 2.5.1 Aplicabilidades Tecnológicas dos POA's

As maiores dificuldades existentes para a real aplicabilidade de qualquer tecnologia consistem nas transições tecnológicas. Neste sentido, os maiores avanços acontecem quando os trabalhos são realizados por grupos de características heterogêneas que utilizam da interdisciplinaridade como ferramenta.

Muitos POA's estão atualmente situados nestas fases de transição, alguns já ultrapassaram as fases piloto e já se encontram disponíveis comercialmente. O Quadro 4 apresenta algum destes estados em função do tipo de contaminante.



Quadro 4 - Níveis dos Processos Oxidativos Avançados

GRUPO CONTAMINANTE	FASES DOS POA'S DESENVOLVIDOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA			
	UV/ fotólise	UV/oxidação	foto-Fenton	Fotocatálise Heterogênea
Compostos orgânicos voláteis (VOC)	1	4	4	4
Compostos orgânicos semivoláteis (SVOC)	1	4	4	2
Bifenilas Policloradas (PCP)	1	1	1	2
Pesticidas e Herbicidas	1	3	2	2
Dioxinas e Furanos	2	1	2	1
Substâncias Húmicas	1	1	1	2
Inorgânicos	1	1	1	2
Corantes	1	3	1	2

FONTE: EPA, 2006

NOTA: 4 – Escala comercial

3 – Escala piloto

2 – Escala de bancada

1 – Estudos em desenvolvimento

Quadro 5 - Processos de tratamento de água contaminada

PROCESSOS DE OXIDAÇÃO COM UV							
Matriz contaminante	Grupo contaminante	Processo	Sistema	Dados do desempenho			Custo (1998)
				Contaminante	Conc.	Remoção	
Lençol de d'água	SVOC	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Calgon perox-pure™	Pentaclorofenol (PCP)	15 mg/L	99,3%	\$1,20/m <sup>3</sup>
			Calgon Rayox®	Fenol	2 mg/L	>99,9%	\$0,10/m <sup>3</sup>
	VOC's	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Magnum CAV-OX®	Benzeno	250 a 5 µg/L	99,9%	\$0,32 a \$1,50/m <sup>3</sup>
PROCESSOS FOTO-FENTON							
Matriz contaminante	Grupo contaminante	Processo	Sistema	Dados do desempenho			Custo (1998)
				Contaminante	Conc.	Remoção	
Lençol de d'água	SVOC	Foto-Fenton	Calgon Rayox® ENOX	Pentaclorofenol (PCP)	1,000 µg/L	Reinjeção água: 90% Descarga água: 99%	\$0,36/m <sup>3</sup>
Água residual da indústria	VOC's		Calgon Rayox® ENOX	COD	3,000 mg/L	>98,4%	\$44,00/m <sup>3</sup>

FONTE: EPA, 2006

## 2.6 ESTUDOS DE CASO

### 2.6.1 Caso 1 Remediação de Água Contaminada por Gasolina (trabalho de bancada)

Devido ao grande número de postos de gasolina espalhados pelo país (25000), existem muitos casos de contaminação do solo e do lençol freático por vazamentos, pois esses 25000 tanques operam há mais de 25 anos. Preocupando-se com esse grave problema, buscou-se alternativas mais eficazes às utilizadas normalmente, empregando-se os POA's (UV/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, reação de Fenton e foto-Fenton). Com

um trabalho de otimização com o benzeno, chegou-se que o processo utilizado para degradar a amostra de interesse seria o processo foto-Fenton, nas condições de 250mL de BTX 20mg/L, 10mg/L de  $Fe^{2+}$ , 100mg/L de  $H_2O_2$  em pH 3.

Durante o processo de degradação do BTX, benzeno, tolueno e xileno são consumidos, havendo a quebra do anel aromático, obtendo-se diversos intermediários, prevalecendo os ácidos carboxílicos de cadeia pequena, como o ácido maleico, oxálico, acético e malônico. Conseguiu-se degradar quase que totalmente os BTX's em 5min de reação, chegando-se a uma concentração de 5mg/L, e os intermediários fenólicos em 30min. A quantidade de  $H_2O_2$  adicionada a reação foi consumida em 30min. Devido a presença dos ácidos carboxílicos, a remoção do carbono orgânico total foi de apenas 30%.

O processo foto-Fenton, no geral, obteve 75% de degradação para a quantidade total de hidrocarbonetos presentes na gasolina em apenas 90min de reação (TIBURTIUS; EMMEL, 2005).

#### 2.6.2 Caso 2 Remediação de Água e Solo em Posto de Gasolina

Este trabalho foi realizado na cidade do Rio de Janeiro, pela empresa ENSR Internacional Brasil, em um posto de gasolina desativado, onde tanques de armazenamento subterrâneos de combustíveis vazaram. Com o objetivo de realizar um trabalho mais rápido e barato, a empresa escolheu usar os processos oxidativos avançados, mais especificamente, a reação de Fenton, no lugar dos tradicionais processos *pump & treat*, MPE e *bioslurping*. Sendo assim, foram feitos poços pela área contaminada do posto, por onde foram injetados os reagentes da reação de Fenton (cloreto férrico e  $H_2O_2$ ). Tanto as águas subterrâneas quanto o solo estavam contaminados, principalmente, com benzeno, em concentrações de até 18000  $\mu\text{g/L}$ , de acordo com estudo de análise de risco. Estavam presentes também os TPH's. Em cinco meses de trabalho realizado, conseguiu-se reduções da ordem de 81% na concentração de TPH's e de até 100% na concentração de benzeno, passando de 18000 para até 360  $\mu\text{g/L}$  (COUTO, 2001).

### 2.6.3 Caso 3 Remediação de Água Subterrânea Contaminada por BTEX, Utilizando a Reação de Fenton e Fentox

Águas subterrâneas contaminadas por BTEX, proveniente de um posto de gasolina, foram tratadas com o reagente de Fenton e o Fentox, fazendo-se assim, uma comparação entre os dois processos. O BTEX estava presente na água na concentração de 439 mg/L. conseguiu-se resultados de degradação da ordem de 99,9%, em torno de 20 min de tratamento, utilizando o Fentox, e de 20%, no mesmo tempo de reação, para o reagente de Fenton. Concluiu-se que o Fentox é bem superior ao reagente de Fenton na degradação de BTEX, e que a ordem de reação se dá, primeiramente, com a degradação do benzeno, seguida de tolueno, etilbenzeno e xileno. Em três horas de tratamento com o Fentox, a concentração de benzeno foi dada como não detectável, e para os outros compostos, variando de 0,3 a 5 µg/L (ANDRADE, 2005).

## RESULTADOS

Conseguimos entender através deste, que os processos tradicionais de remediação de áreas contaminadas já são bem fundamentados e de vasta aplicação em diversas situações. Apesar dessa tradição, os processos tradicionais não conseguem mais suportar sozinhos a vasta gama de poluentes, que hoje, comprometem a qualidade de nosso planeta. Por isso, há a necessidade de processos mais eficientes, os processos oxidativos avançados, que podem muito bem incrementar as tecnologias tradicionais utilizadas, transformando aquele velho processo tradicional em uma tecnologia mais moderna, eficiente, graças ao acoplamento de um processo oxidativo.

Pelos resultados levantados, os processos oxidativos avançados mostraram-se muito mais eficientes e rápidos, mais baratos e mais seguros para os

envolvidos direta e indiretamente e também para o ambiente, que não sofre tantas agressões como nos processos tradicionais.

## REFERÊNCIAS

ALVAREZ, I. Princípios e aplicações da biorremediação de BTEX. In: *Remediação e Revitalização de Áreas Contaminadas*. Editora Signus, pg 93-107, 2004.

ANDRADE, J.; JARDIM, W. Perspectivas do uso do reagente Fentox na degradação de poluentes em diferentes matrizes. In: *III Encontro Sobre Aplicações Ambientais de POA's*. Livro de Resumos. Campinas, outubro de 2005.

BRASIL, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 9800: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. 1987.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução N° 357: Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, 17 de março de 2005.

CASTRO, G.; *et al.* Comparação de POA's na descontaminação de um solo contaminado por HPA's. In: *III Encontro Sobre Aplicações Ambientais de POA's*. Livro de Resumos. Campinas, outubro de 2005.

CAVALOTTI, L.; MACHADO, A. Degradação do herbicida 2,4-D através do sistema Foto-Fenton. Monografia de conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Química Ambiental, do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Unidade de Curitiba. Curitiba, 2004.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB), site [www.cetesb.usp.gov.br](http://www.cetesb.usp.gov.br), visitado em 23 de junho de 2006.

COUTO, F.; MULICA, W.; NADER, T. Remediação de águas subterrâneas impactadas por hidrocarbonetos (BTEX) utilizando super saturação de oxigênio dissolvido para otimização da biodegradação. In: II Workshop sobre Biorremediação. Campinas, 18 a 20 de junho de 2001.

COUTO, F.; NADER, T. Remediação de águas subterrâneas impactadas por hidrocarbonetos utilizando POA's (Reação de Fenton). In: I Encontro Sobre Aplicações Ambientais de POA's. Livro de Resumos. Águas de São Pedro, outubro de 2001.

COUTRIM, M.; CARVALHO, L.; AREURI, A. Avaliação dos métodos analíticos para a determinação de metabólicos do benzeno no ar. *Química Nova*, vol 23, nº 5, pg 653-663, 2000.

CURITIBA, PREFEITURA MUNICIPAL DE CURITIBA. Decreto Nº 1190, da Lei Nº 7671, Lei Orgânica do Município de Curitiba, 10 de junho de 1991: Ficam definidos no Município de Curitiba, os parâmetros de referência para qualidade de solo e água subterrânea, 14 de dezembro de 2004.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), site [www.epa.gov](http://www.epa.gov), visitado em 17 de julho de 2006.

FERREIRA, P.; MENDONÇA-HAGLER, L. Perspectivas da biorremediação natural de um aquífero urbano contaminado com gasolina. In: II Workshop sobre Biorremediação. Campinas, 18 a 20 de junho de 2001.

GIODA, A.; NETO, F. Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil. *Química Nova*, vol 26, nº 3, pg 359-365, 2003.

HIGARASHI, M. Processos oxidativos avançados aplicados à remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas. Tese de doutorado, Março, 1999.

MACHADO, A. Degradação do herbicida 2,4-D por processos oxidativos avançados. Exame de qualificação para o mestrado, 2004.

MORRISON, R.; BOYD, R. Química Orgânica. Fundação Calouste Gulbenkian, 13ª edição, 1510 p, 1996.

NOGUEIRA, R.; TROVÓ, G.; MODÉ, D. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4 dichlorophenol using an enhanced Photo-Fenton process. Environmental Magazine, vol 10, nº 2, pg 97-105, 2000.

OLIVEIRA, M.; *et al.* Sistema de injeção de fluxo espectrométrico para monitorar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em processo de fotodegradação por reação de Foto-Fenton. Química Nova, vol 24, nº 2, pg 188-190, 2001.

PIRES, C.; *et al.* Fotodegradação de petróleo e derivados em solos. In: III Encontro Sobre Aplicações Ambientais de POA's. Livro de Resumos. Campinas, outubro de 2005.

RICHTER, C; *et al.* Tratamiento de plaguicidas de la agricultura intensive almeriense mediante la tecnologia de detoxificación solar. Encuentro Medioambiental Almeriense, 1998.

ROCCA, A.; IACOVONE, A.; BARROTTI, A. Resíduos Sólidos Industriais. CETESB, 2ª edição, 233 p, 1993.

SÃO PAULO, COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Lei Nº 195: Aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo, 23 de novembro de 2005.



SÁNCHEZ, L. Revitalização de áreas contaminadas. In: *Remediação e Revitalização de Áreas Contaminadas*. Editora Signus, pg 79-90, 2004.

SCHENK, T. Desenvolvimento e aplicação de técnicas microbiológicas progressivas para a remediação de contaminantes orgânicos no solo e nas águas subterrâneas. In: *Remediação e Revitalização de Áreas Contaminadas*. Editora Signus, pg 123-137, 2004.

SCHIANETZ, B. *Passivos Ambientais*. ABES, 205 p. Curitiba, 1999.

SEABRA, P. Uso da biorremediação em áreas impactadas pela indústria de petróleo. In: *II Workshop sobre Biorremediação*. Campinas, 18 a 20 de junho de 2001.

SONG, S. O papel da análise de risco na remediação de áreas contaminadas. In: *Remediação e Revitalização de Áreas Contaminadas*. Editora Signus, pg 65-78, 2004.

STIER, T. Seguindo as tendências das tecnologias de remediação. Será que às vezes não escolhemos a abordagem errada? In: *Remediação e Revitalização de Áreas Contaminadas*. Editora Signus, pg 53-64, 2004.

SZYTKO, V. *Passivos Ambientais*. Monografia de conclusão do Curso de Especialização em Gestão e Engenharia Ambiental, da Universidade Federal do Paraná e do Instituto de Engenharia do Paraná. Curitiba, 2004.

TENÓRIO, I.; *et al.* Aplicação do processo Foto-Fenton na degradação de HPA's em dois solos de características diferentes no estado de Pernambuco. In: *III Encontro Sobre Aplicações Ambientais de POA's*. Livro de Resumos. Campinas, outubro de 2005.

TIBURTIUS, E.; ZAMORA, P.; EMMEL, A. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, vol 126, pg 86-90, 2005.

TIBURTIUS, E.; ZAMORA, P.; LEAL, E. Contaminação de águas por BTX's e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, vol 27, nº 3, pg 441-446, 2004.

TIBURTIUS, E.; *et al.* Estudo da mineralização de BTEX pelo processo Foto-Fenton. In: III Encontro Sobre Aplicações Ambientais de POA's. Livro de Resumos. Campinas, outubro de 2005.

ZAMORA, P. Potencialidade dos POA's em relação ao tratamento de resíduos de matrizes contaminadas. In: III Encontro Sobre Aplicações Ambientais de POA's. Livro de Resumos. Campinas, outubro de 2005.