



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**Estudo dos Processos Oxidativos Avançados
para o Tratamento dos Solos Contaminados por
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**

Paula Tereza de Souza e Silva

Recife-PE Brasil

Março / 2007



*UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA*

Estudo dos Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento dos Solos Contaminados por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Paula Tereza de Souza e Silva

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dra. Valdinete Lins da Silva

Prof.Dra. Marie Odile Simonnot

Prof. Dr. Benício de Barros Neto

***Bolsista CNPq**

Recife-PE Brasil

Março / 2007

Silva, Paula Tereza de Souza e

Estudo dos processos oxidativos avançados para o tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos / Paula Tereza de Souza e Silva. - Recife : O autor, 2007.

199 folhas : il., fig., tab.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2007

Inclui bibliografia e anexos.

1. Química analítica. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos I. Título.

543

CDD (22.ed.)

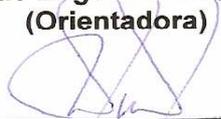
FQ2007-0024

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:



Profa. Valdinete Lins da Silva
Departamento de Engenharia Química da UFPE
(Orientadora)

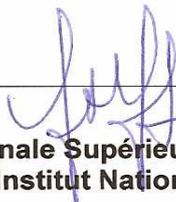


Prof.º Wilson Figueiredo Jardim
Instituto de Química da UNICAMP



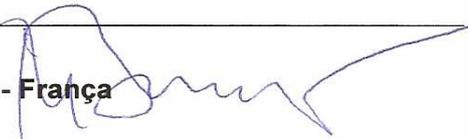
Prof. Fernando Hallwass
Departamento de Química Fundamental da UFPE

Profa. Marie-Odile Nicolas épouse Simonnot
Ecole Européenne d'Ingénieurs em Génie dès Matériaux
Institut National Polytechnique de Lorraine – INPL - França



Prof. Jean Louis Morel
Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et dès Industries Alimentaires (ENSAIA)
Institut National Polytechnique de Lorraine – INPL - França

Prof. Radu Barna
Ecole dès Mines d'Albi-Carmaux - França



"Estudo dos Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento dos Solos Contaminados por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos"

por

Paula Tereza de Souza e Silva

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
06 de março de 2007

Tese em cotutela

Este trabalho se trata de uma tese em cotutela entre a **Universidade Federal de Pernambuco** (Brasil) e o **Institut National Polytechnique de Lorraine** (França).

A tese em cotutela permite ao doutorando realizar sua tese sob a responsabilidade de dois orientadores em países diferentes. Neste trabalho, a doutoranda teve a orientação das professoras **Valdinete LINS DA SILVA** do Brasil e **Marie Odile SIMONNOT** da França. As duas orientadoras exerceram suas competências em relação à tese. A tese será defendida uma única vez, no Brasil, e serão atribuídos à doutoranda, caso a tese seja aprovada, diplomas de doutorado nos dois países.

“Sonhos são gratuitos. Transformá-los em realidade tem um preço.”

E. J. Gibs.

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a três pessoas mais importantes da minha vida

O meu eterno Deus

A Minha mãe, Luzinete

A minha irmã, Daniella

AGRADECIMENTO

- A **DEUS**, toda Honra, Glória e Louvor. Agradeço ao meu Deus pelas maravilhas incontáveis que tem realizado em minha vida;
- A minha querida **mãe Luzinete**, diante de seu esforço, sacrifício, investimento e apoio pude transformar esse sonho em realidade;
- A minha **irmã Daniella** e a toda minha família pelo constante incentivo;
- A **Prof^ª. Valdinete Lins da Silva**, nesses sete anos de convivência graças a sua: orientação, amizade, profissionalismo, incentivo, dedicação e crédito pude alcançar meu objetivo;
- Ao **prof. Benício Barros Neto**, pelo exemplo de dedicação, profissionalismo, incentivo, atenção, muita paciência e grandes cooperações para com esse trabalho;
- A todos professores do DQF, DEQ e a coordenação da pós-graduação. Em especial ao **prof. Arnóbio de Souza Gama** que vem me acompanhando desde a graduação, **prof. Fernando Halwass**, que além de um excelente professor é um grande amigo, ao **prof. Maurício Motta** por ter se interessado em me ajudar no doutorado sanduiche, a profa. **Ieda Medeiros** pelos constantes incentivos, a profa. **Fernanda Pimentel** a qual contribuiu bastante para minha vida acadêmica com suas dicas valiosas;
- Ao prof. **Wilson Jardim** pioneiro nos estudos dos processos oxidativos avançados no Brasil, pelo seu grande interesse em ajudar, ensinar e contribuir de forma importante nesse trabalho;
- Agradeço aos membros da banca, professor **Wilson Jardim** e professor **Fernando Hallwass** por terem aceito avaliar esta tese;
- Aos meus amigos (**irmãos**) pela constante força, estímulo, paciência, ajuda nos meus momentos de estresse, muitos desânimos, ensinamentos e momentos de descontração dos quais tenho uma inesquecível consideração: **Adriana, Aninha, Claudete, Cláudio, Elisa, Edén, Fátima, Glória, Jackson, Joselice, Maria, Mary, Maryene, Patrícia, Ronaldo, Rosane, Sara, Suênia, Tatty, Val e Wilma**;
- Agradeço aos meus três amigos e alunos de iniciação científica: **Carlos, Idayanne e Gabriela** (especialmente) que na minha ausência para o doutorado sanduíche na França assumiu toda pesquisa;
- Aos meus **amigos do DQF** pelos momentos de descontração e companheirismo;
- Aos amigos do laboratório de **Engenharia Ambiental e Combustíveis**, UFPE;

- A Central Analítica do DQF, pelos serviços prestados principalmente a **Eliete e Ricardo**;
- Aos amigos do LQA e GIA, UNICAMP especialmente: **Anderson, Juliano, Heron e Marco**;
- Aos meus amigos da igreja pelas constantes orações especialmente: a **Silvio** pelos constantes conselhos;
- Ao secretário da pós-graduação **Maurílio** pelas inúmeras ajudas prestadas;
- As bibliotecárias **Ana e Joana**;
- Ao **CNPQ**, pela bolsa concedida;
- A **Facepe**, pela bolsa de finalização de doutorado;
- **Muito obrigada, a todos que me ajudaram direta ou indiretamente a concretizar esse sonho.**

REMERCIEMENTS

- Je tiens tout d'abord à remercier Madame **Marie Noëlle PONS** (directeur de recherche CNRS au LSGC) pour m'avoir entourée de son aide et de m'avoir soutenue dans mon doctorat en cotutelle effectué au sein du groupe GP2E ;
- Je remercie Monsieur **Michel SARDIN** (directeur du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique) de m'avoir si bien accueillie pour réaliser ce travail et pour sa confiance ;
- Mon profond remerciement à ma directrice de thèse **Marie-Odile SIMONNOT** (professeur à l'INPL), directrice admirable et amie, pour sa compréhension sans faille et la confiance qu'elle m'a accordée, ainsi que pour son encadrement scientifique très formateur, sans oublier la qualité de ses conseils. Merci encore pour sa gentillesse et pour tout;
- Je remercie les membre du jury, le professeur **Radu BARNA**, rapporteur et le professeur **Jean Louis MOREL** d'avoir accepté d'évaluer ce travail ;
- Mes remerciements vont également à tout le groupe du **GISFI**, et tout spécialement aux laboratoires suivants : Laboratoire Sols et Environnement (ENSAIA-INPL-INRA); Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (CNRS-UHP) et G2R Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques (CNRS-UHP) ;
- A vous tous du LSGC, particulièrement aux secrétaires: **Annie, Claudine, Corinne, Josiane, Muriel, Nelly, et Véronique**, l'informaticien **Fabrice Bénard** pour sa patience sans limite et son aide ainsi que les techniciens **Gérard Paternotte, Stéphanie Pacault, Steve Pontvianne et Xavier Framboisier** ;
- A mes amis du GP2E: **Ali, Denis, Ouadiaa, Karim, Frédérique, Julien, Lavinia, Valérie et Viet** et GRC: **Barbara** pour votre éternelle gentillesse ;
- **Catherine Sirguy** et **Christophe Schwartz** pour leur participation à la direction de la partie de croissance et germination après le traitement par les procédés d'oxydation avancés ;
- A ma famille en France: **Francisquinha, Lydia, Marcia, Maria, João et Rodrigo** pour leur aide constante et tendresse;
- Je voudrais remercier l'**EGIDE** pour avoir financé ma bourse;
- **A tous que m'ont aidée à réaliser mon rêve en particulier ma famille.**

RESUMO

Remediação de solos contaminados por poluentes orgânicos persistentes como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) tem sido bastante estudado após a descoberta de milhares de áreas contaminadas em todo o mundo. Dentre os poluentes orgânicos, os HPA são considerados compostos biorefratários, relativamente imóveis no solo, tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos. Várias técnicas vêm sendo estudadas a fim de remover esses poluentes dos solos, dentre elas, os Processos Oxidativos Avançados (POA) que têm sido propostos recentemente. Os POA são considerados um tratamento alternativo capaz de degradar as matrizes contaminadas pelas substâncias refratárias. Neste trabalho, os POA foram estudados para avaliar sua eficiência na oxidação dos HPA em quatro amostras de solos, originados do Brasil e da França, que representam uma antiga e recente contaminação. Os POA estudados foram: (i) processo de Fenton, (ii) processo de Fenton *modificado* (iii) processo Foto-Fenton e (iv) processo Foto-Fenton *modificado* e (v) Permanganato de Potássio. Em cada caso, as melhores condições foram determinadas, utilizando planejamento fatorial. A seletividade do tratamento foi investigada, comparando a oxidação dos HPA de baixo e alto peso molecular. A formação de subprodutos foi também avaliada. No final, a qualidade do solo tratado foi avaliada pelas propriedades físico-químicas e sobre tudo pelos ensaios de germinação e crescimento de uma planta modelo, conhecida como azevém. O objetivo foi avaliar se os POA permitem a revegetalização. De uma maneira geral, resultados satisfatórios foram alcançados em todos os solos estudados para a oxidação dos HPA pelos POA. Em relação à qualidade dos solos, após o tratamento, foi mostrado que o tratamento por KMnO_4 não foi compatível com o processo de revegetalização. Os processos de Fenton têm um bom efeito na qualidade do solo para o processo de revegetalização.

Palavras chaves: POA, solo, HPA e remediação.

ABSTRACT

Remediation of soils contaminated by persistent organic pollutants modificado Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) have been widely developed after the discovery of thousands of contaminated sites all over the world. Among the organic pollutants, PAH are considered as biorefractory compounds, relatively immobile in soils, toxic, carcinogenic and mutagenic. Several techniques have been studied to remove these pollutants from soils, as the Advanced Oxidation Processes (AOP) that have been proposed in recent years. AOP are considered as an attractive alternative able to clean up matrices contaminated by refractory substances. In this work, AOP have been studied to assess their efficacy in the oxidation of PAH contained in four soil samples from Brazil and France, in relation to ancient and recent contamination. These AOP were: (i) treatment by Fenton's reagents, (ii) Fenton-modificado, (iii) Photo and (iv) the same treatment with UV radiation, so-called photo-Fenton and photo-Fenton modificado reactions, and eventually (v) potassium permanganate. In each case, the optimal conditions were determined following factorial designs. Moreover, treatment selectivity was investigated, comparing the oxidation of lower and higher molecular weight PAH. The formation of oxidation by-products was also assessed. To finish, the quality of treated soils was evaluated, by measuring the physico-chemical properties and above all by germination and growth experiments with ray grass chosen as a model plant. The objective was to assess if the treatments allowed further revegetation. In all cases, good oxidation results were reached. Concerning the evaluation of soil quality, it was shown that the treatment by KMnO_4 , was not compatible with further revegetation. Fenton's process had a good effect on soil quality for further revegetation.

Keywords: AOP, soil, PAH and remediation.

RESUMÉ

La remédiation des sols contaminés par les polluants organiques persistants comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) s'est largement développée après la découverte de milliers de sites pollués partout dans le monde. Parmi les polluants organiques, les HAP méritent l'attention, car ils sont, pour la plupart, considérés comme persistants, « bioréfractaires », relativement immobiles dans les sols, toxiques, carcinogènes et mutagènes. Plusieurs techniques ont été étudiées pour éliminer ces polluants des sols, et, parmi elles, les Procédés d'Oxydation Avancés (POA) ont été proposés récemment. Les POA sont considérés comme une méthode alternative pour traiter les matrices contaminées par des substances bioréfractaires. Dans ce travail, les POA ont été étudiés pour évaluer leur efficacité pour l'oxydation de HAP contenus dans quatre types d'échantillons de sol d'origines brésilienne et française, portant des contaminations récentes ou anciennes. Ces POA étaient : (i) le traitement par réactif de Fenton (ii) *Fenton-modificado*, (iii) et (iv) *photo-Fenton modificado*, et enfin (v) le permanganate de potassium. Dans chaque cas conditions optimales de traitement ont été déterminées par la méthode des plans d'expériences. De plus, on a étudié la sélectivité du traitement en comparant la dégradation de HAP de différents poids moléculaire inférieur et on a cherché à mettre en évidence la formation ou non de sous-produits d'oxydation. Enfin, la qualité des sols après traitement a été évaluée, par mesure des propriétés physico-chimiques des sols, et surtout par des expériences de germination et croissance d'une plante modèle, le ray grass, en vue de savoir si le traitement par POA permet une revégétalisation ultérieure des terrains traités. D'une manière générale, des résultats satisfaisants ont été atteints dans tous les cas pour l'oxydation du HAP par POA. Quant à la qualité des sols après traitement, on a montré que le traitement par KMnO_4 n'était pas compatible avec la revégétalisation. Par contre le traitement par le procès de Fenton favorise la revégétalisation des sols traités.

Mots clés : POA, sol, HAP et remédiation.

LISTA DE TABELA

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1- Fontes de poluição do solo | 8 |
| (http://www.ambientebrasil.com.br)..... | 8 |
| Tabela 2.2 – Número de regiões contaminadas na França..... | 12 |
| (http://basol.environnement.gouv.fr)..... | 12 |
| Tabela 2.3- Pontos de ebulição dos derivados do petróleo..... | 15 |
| Tabela 2.4 – Propriedades dos 16 HPA – USEPA (The Merck Index, 1996) | 18 |
| Tabela 2.5 – Concentração de HPA no solo contaminado de acordo com a atividade industrial (RIVM, 1989)..... | 19 |
| Tabela 2.6 – Dados relativos aos efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPA (Bouchez <i>et al.</i> , 1996)..... | 21 |
| Tabela 2.7 – Classificação IARC para os 16 HPA (Locatelli, 2006)..... | 22 |
| Tabela 2.8 – Valores de referência para solos segundo o Québec para os HPA (Ministère de l’Environnement du Québec, 1988) | 24 |
| Tabela 2.9 – Valores de referência para solos segundo a Norma Holandesa para o somatório dos HPA (Mesquita, 2004; VROM, 1983)..... | 25 |
| Tabela 2.10 – Valores de referência para solos segundo CETESB (Brasil) para os HPA (http://www.cetesb.sp.gov.br) | 25 |
| Tabela 2.11 – Tecnologias de tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos em solo | 27 |
| Tabela 2.12- Compostos oxidáveis pelo radical hidroxila | 29 |
| (Bigda, 1995, Rodrigues, 2003; Fares <i>et al.</i> , 2003) | 29 |
| Tabela 2.13- Potencial padrão de redução para alguns oxidantes | 30 |
| (Béltran <i>et al.</i> , 1997) | 30 |
| Tabela 2.14 – Classificação dos processos oxidativos avançados Homogêneos e Heterogêneos (Higarashi, 1999)..... | 32 |
| Tabela 2.15- Vantagens e desvantagens do uso do ozônio..... | 34 |
| Tabela 2.16- Vantagens e desvantagens do uso do dióxido de titânio | 36 |
| (Andreozzi <i>et al.</i> , 1999; Rodriguez, 2003)..... | 36 |
| Tabela 2.17- Vantagens e desvantagens do uso do H ₂ O ₂ / UV | 38 |
| (Rodriguez, 2003)..... | 38 |
| Tabela 2.18- Vantagens e desvantagens do uso do Reagente de Fenton | 42 |
| (Huang <i>et al.</i> , 1993; Arnold <i>et al.</i> , 1995; Benatti <i>et al.</i> , 2006)..... | 42 |
| Tabela 2.19- Reações redox e seu potencial padrão referentes a mudanças do pH | 43 |
| (Yan & Schwartz, 1999) | 43 |
| Tabela 2.20- Vantagens e desvantagens do uso do Permanganato (Lee <i>et al.</i> , 2003; Vella & Veronda, 1992) | 44 |
| Tabela 2.21- Vantagens e desvantagens do uso do Persulfato (Block <i>et al.</i> , 2004; Brown, 2003; Huang <i>et al.</i> , 2005)..... | 45 |
| Tabela 2.22- Indicadores da qualidade do solo em relação às propriedades físicas, químicas e biológicas (Doran <i>et al.</i> , 1996; Larson & Pierce, 1994) | 47 |
| Tabela 2.23- Técnicas apropriadas de remediação em função do contaminante (NA-geralmente não apropriado, AR- apropriado com restrições, A- geralmente apropriado e CC- decisão caso a caso) (http://www.cetesb.sp.gov.br) | 49 |
| Tabela 2.24- Trabalhos realizados por Watts e colaboradores, utilizando planejamento fatorial para degradação dos contaminantes em solo empregando Reagente de Fenton | 50 |
| Tabela 3.1 - Parâmetros cromatográficos utilizados para a identificação dos HPA..... | 58 |
| Tabela 3.2 - Matriz do planejamento fatorial fracionário 2 ⁴⁻¹ para o primeiro experimento, utilizando o processo Foto-Fenton | 59 |
| Tabela 3.3 - Matriz do planejamento fatorial 2 ² para o segundo experimento utilizando processo Foto-Fenton..... | 60 |
| Tabela 3.4 – Caracterização físico-química das duas amostras de solos virgens e contaminados do estado de Pernambuco | 61 |
| Tabela 3.5 - Concentrações dos 16 HPA nos solos S1 e S2, após contaminação com óleo diesel comparada com as normas Holandesa e Brasileira | 63 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 3.6 – Concentração residual e % degradação dos HPA obtidos a partir dos ensaios do planejamento fatorial 2 ⁴⁻¹ da Tabela 3.2 para os solos S1 e S2 após o processo Foto-Fenton..... | 65 |
| Tabela 3.7– Contrastes calculados a partir dos valores de (HPA) residuais em mg kg ⁻¹ nos dados obtidos da Tabela 3.6. Os valores dos contrastes estatisticamente significativos no nível de 95% de confiança estão em negrito..... | 66 |
| Tabela 3.8– Concentração dos HPA individual de cada ensaio do primeiro planejamento comparado com o limite de prevenção da CETESB | 67 |
| Tabela 3.9 – Concentração residual e % degradação dos HPA obtidos a partir dos ensaios do planejamento fatorial 2 ² da Tabela 3.3 para os solos S1 e S2 após o processo Foto-Fenton..... | 69 |
| Tabela 3.10 – Comparação da degradação dos HPA em diferentes tipos de solo, utilizando processo de Fenton..... | 72 |
| Tabela 4.1.1- Concentração de fenantreno e pireno nos solos contaminados..... | 78 |
| Tabela 4.1.2- Parâmetros cromatográficos para analisar os HPA | 80 |
| Tabela 4.1.3 – Matrizes dos planejamentos fatoriais para os experimentos 1, 2 e 3, utilizando Processo Fenton, Foto-Fenton, Fenton <i>modificado</i> e Foto Fenton <i>modificado</i> | 83 |
| Tabela 4.1.4 - Parâmetros cromatográficos das análises de HPA | 84 |
| Table 4.1.5 – Concentração e % degradação residual do fenantreno obtidos a partir dos ensaios do planejamento fatorial 2 ⁵ da Tabela 4.1.3. O melhor e pior resultado são colocados em negrito e itálico, respectivamente | 86 |
| Table 4.1.6 – Degradação de fenantreno e pireno obtidos do segundo experimento. As repostas são as concentrações residuais do fenantreno e pireno nas amostras dos solos após o tratamento..... | 91 |
| Tabela 4.1.7 – Degradação de Fenantreno e pireno resultados obtidos no terceiro experimento. As repostas são os valores residuais de fenantreno e pireno depois do tratamento..... | 93 |
| Tabela 4.2.1- Matrizes dos planejamentos fatoriais para os experimentos 1, 2 e 3 utilizando KMnO ₄ | 102 |
| Tabela 4.2.2- Resultados da degradação de fenantreno obtidos no primeiro e segundo planejamento para o solo S1. A resposta é a concentração residual de fenantreno no solo depois do tratamento | 104 |
| Tabela 4.2.3 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2 ² da Tabela 4.2.2 para os planejamentos 1 e 2 e seu erro padrão | 105 |
| Tabela 4.2.4- Degradação de fenantreno e pireno para os resultados obtidos no terceiro planejamento (Tabela 4.2.1). As repostas são os valores residuais de fenantreno e pireno depois do tratamento.. | 106 |
| Tabela 4.3.1- Características Físico-Químicas do solo de Homécourt..... | 115 |
| Tabela 4.3.2- Matriz do planejamento fatorial 2 ³ usado para avaliar a degradação dos HPA pelo reagente Foto-Fenton..... | 116 |
| Tabela 4.3.3 – Matriz do planejamento fatorial 2 ² usado para avaliar a degradação dos HPA pelo Permanganato de Potássio..... | 117 |
| Table 4.3.4- Concentrações individuais dos HPA nos solos estudados e encontrados na literatura provenientes da Indústria de produção de gás..... | 118 |
| Tabela 4.3.5 – Degradação dos HPA (%) referentes aos ensaios realizados da Tabela 4.3.2..... | 122 |
| Tabela 4.3.6 - Análise do planejamento fatorial 2 ³ , correspondendo aos ensaios F1-F10 encontrados na Tabela 4.3.2 | 123 |
| Tabela 4.3.7– Degradação dos HPA (%) referentes aos ensaios realizados na Tabela 4.3.3..... | 126 |
| Tabela 4.3.8 - Análise do planejamento fatorial 2 ² correspondendo aos ensaios K1-K4, encontrados na Tabela 4.3.3..... | 128 |
| Tabela 4.3.9- Comparação dos POA na degradação dos HPA em solo contaminado, proveniente da indústria de produção de gás natural | 131 |
| Tabela 4.1 anexo 4- Limite de quantificação para os 16 HPA obtidos pelo CLAE..... | 195 |
| Tabela 5.1 anexo 5- Dados dos números de sementes germinadas..... | 196 |
| Tabela 5.2 anexo 5- Determinação do comprimento da raiz para cada solo | 197 |
| Tabela 5.3 - Medida da bioamassa aérea para cada modalidade do solo | 199 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----|
| Figura 2.1- Estrutura do benzo[a]pireno mostrando a região que favorece o câncer ----- | 23 |
| Figura 2.2 – Esquema representativo de um semicondutor (Herrmann, 1999; Yamazaki <i>et al.</i> , 2001) ----- | 35 |
| Figura 2.3- Etapas para definir as técnicas de remediação de acordo com os contaminantes ----- | 48 |
| Figura 2.4-Representação de como pode se estabelecer um planejamento fatorial ----- | 49 |
| Figura 3.1 – Representa a contaminação do solo por óleo diesel----- | 53 |
| Figura 3.2 – Sistema de aquecimento para oxidação do carbono orgânico total no solo ----- | 55 |
| Figura 3.3 – Extrator <i>soxhlet</i> utilizado para remoção dos HPA no solo----- | 57 |
| Figura 3.4 – Exposição dos experimentos à luz solar----- | 59 |
| Figura 3.5 – Comparação do HPA total residual em mg kg^{-1} para ambos os solos obtidos do planejamento da Tabela 3.9. As linhas tracejadas significam o limite estabelecido pela legislação Holandesa. O número identifica a combinação dos níveis para o respectivos ensaios dados na Tabela 3.9----- | 68 |
| Figura 3.6 - Comparação dos HPA residuais em mg kg^{-1} para ambos os solos obtidos do planejamento da Tabela 3.10. A linha tracejada significa o limite estabelecido pela legislação Holandesa. O número identifica a combinação dos níveis para o respectivos ensaios dados na Tabela 3.10 ----- | 70 |
| Figura 4.1.1- Exposição dos experimentos expostos à luz UV e sem exposição à luz UV----- | 81 |
| Figura 4.1.2 – Gráfico normal para os efeitos principais e de interação do modelo de terceira ordem para as concentrações residuais de Fenantreno (mg kg^{-1}) obtidas da Tabela 4.1.5 ----- | 88 |
| Figura 4.1.3 – Concentração residual de fenantreno e pireno para os solos S3 e S4 obtidos do planejamento da Tabela 4.1.7. A linha tracejada significa o limite estabelecido pela legislação Holandesa. O número identifica a combinação dos níveis para os respectivos ensaios dados na Tabela 4.1.7 ----- | 94 |
| Figura 4.1.4- Representa a avaliação da seletividade entre fenantreno e pireno nos solos (S2, S3 e S4) pelo tratamento Foto-Fenton----- | 95 |
| Figura 4.15 e 4.16 – Cromatograma usado para identificar formação dos subprodutos a) antes b) depois dos processos oxidativos para as melhores condições dos solos S1 e S2 de fenantreno e fenantreno e pireno ----- | 97 |
| Figura 4.2.1- Representa a avaliação da seletividade entre fenantreno e pireno nos solos S2, S3 e S4 por Permanganato de Potássio----- | 108 |
| Figura 4.2.2 – Concentração residual de fenantreno e pireno para os solos S3 e S4. A linha tracejada indica o limite máximo aceito pela legislação Holandesa ----- | 109 |
| Figura 4.2.4 e 4.2.5 – Cromatograma usado para identificar os subprodutos a)antes b) depois dos processos oxidativos (KMnO_4) para as melhores condições de S1 e S2 de fenantreno e fenantreno e pireno ----- | 110 |
| Figura 4.2.5– Ilustra a comparação do processo Foto-Fenton e do Permanganato de Potássio na degradação dos HPA no solo----- | 112 |
| Figura 4.3.1- Gráfico das razões usados para inferir a origem da contaminação dos solos ----- | 119 |
| Onde: 1- Este trabalho; 2- Joner <i>et al.</i> , 2006; 3- Lundstedt <i>et al.</i> , 2006; 4-Viglianti <i>et al.</i> , 2005 ----- | 119 |
| Figura 4.3.2 - Concentrações dos HPA antes e após o tratamento do solo pelo processo Foto-Fenton --- | 121 |
| Figura 4.3.3- - Concentrações dos HPA antes e após o tratamento do solo por Permanganato de Potássio ----- | 127 |
| Figura 4.3.4- Escores das variáveis nas duas primeiras componentes principais para as amostras do solo tratado por reagente Foto Fenton e Permanganato de Potássio ----- | 132 |
| Figura 4.3.5- Peso das variáveis nas duas primeira componentes principais das amostras dos solos. Os pesos são referentes aos 16 HPA e HPA total----- | 132 |
| Figura 5.1 - Foto da semente e planta azevém----- | 141 |
| Figura 5.2 – Germinação e crescimento do azevém ----- | 143 |
| Figura 5.3- Germinação do azevém num solo agrícola artificialmente contaminado tcf, tcfp ou não tc e th antes e após os POA----- | 158 |

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1- INTRODUÇÃO / OBJETIVOS | 1 |
| 1.1 – <i>INTRODUÇÃO</i> | 1 |
| 1.2 – <i>OBJETIVO</i> | 3 |
| 1.2.1 – <i>Objetivos específicos</i> | 3 |
| 2- Capítulo 2 – Revisão da Literatura..... | 4 |
| 2.1 – <i>SOLO</i> | 4 |
| 2.1.1- <i>Definição e classificação de solos</i> | 4 |
| 2.1.2- <i>Contaminação dos solos</i> | 6 |
| 2.1.3- <i>Petróleo e seus derivados como fontes de contaminação</i> | 9 |
| 2.1.4- <i>Casos de contaminação do solo no Brasil</i> | 9 |
| 2.1.5- <i>Casos de contaminação do solo na França</i> | 10 |
| 2.1.6- <i>Sorção dos contaminantes</i> | 13 |
| 2.2- <i>FONTES DE CONTAMINAÇÃO - DERIVADOS DO PETRÓLEO</i> | 15 |
| 2.2.1- <i>HPA</i> | 16 |
| 2.2.2.1 <i>Origem dos HPA</i> | 19 |
| 2.2.2.2 <i>Toxicidade dos HPA</i> | 20 |
| 2.2.2.3- <i>Valores de Referência que indicam quando o solo está contaminado por HPA</i> | 23 |
| 2.3 – <i>REMEDIAÇÃO</i> | 26 |
| 2.3.1 – <i>Processos Oxidativos Avançados</i> | 28 |
| 2.3.1.1- <i>Ozônio</i> | 33 |
| 2.3.1.2- <i>Fotocatálise Heterogênea utilizando TiO₂</i> | 34 |
| 2.3.1.3- <i>Processos Oxidativos avançados envolvendo H₂O₂</i> | 36 |
| 2.3.1.3.1- <i>H₂O₂ / UV</i> | 36 |
| 2.3.1.3.2- <i>Reagente de Fenton</i> | 38 |
| 2.3.1.4- <i>Permanganato de Potássio</i> | 42 |
| 2.3.1.5 – <i>Persulfato de sódio</i> | 44 |
| 2.3.1.6 – <i>POA combinado com tratamento biológico</i> | 45 |
| 2.4- <i>CINÉTICA</i> | 46 |
| 2.5- <i>CONSEQUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE REMEDIAÇÃO SOBRE A QUALIDADE DO SOLO</i> | 47 |
| 2.6- <i>PLANEJAMENTO FATORIAL</i> | 49 |
| 3- Capítulo 3- Avaliação do processo Foto-Fenton na remediação de solos contaminados artificialmente por óleo diesel do estado de Pernambuco (Brasil) | 51 |
| 3.1- <i>OBJETIVO</i> | 51 |
| 3.1.1– <i>Objetivos específicos</i> | 52 |
| 3.2- <i>MATERIAIS E MÉTODOS</i> | 52 |
| 3.2.1 – <i>Amostragem</i> | 52 |
| 3.2.2– <i>Caracterização do solo</i> | 52 |
| 3.2.3– <i>Preparo e contaminação das amostras</i> | 52 |
| 3.2.4– <i>Determinação do carbono orgânico total (COT)</i> | 53 |
| 3.2.4.1– <i>COT- método Walkey-Black modificado</i> | 54 |
| 3.2.5- <i>Extração e quantificação dos HPA nos solos</i> | 55 |
| 3.2.5.1– <i>Método EPA 3540</i> | 55 |
| 3.2.5.2 – <i>Método EPA 8270</i> | 57 |
| 3.2.6 – <i>Estudo da degradação dos HPA pelo Processo Foto- Fenton</i> | 58 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3- <i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i> | 60 |
| 3.3.1- Caracterização Físico-química dos solos..... | 60 |
| 3.3.2- Caracterização dos solos quanto aos HPA | 61 |
| 3.3.3 – Resultados da degradação dos HPA pelo Processo Foto-Fenton aplicados aos solos contaminados | 63 |
| 3.3.4- Relação entre a concentração de HPA nos solos com COT | 73 |
| 3.4- <i>CONCLUSÃO</i> | 73 |
| 4- Capítulo 4- Estudo dos Processos Oxidativos Avançados aplicados à degradação dos HPA: num solo agrícola artificialmente contaminado e num solo contaminado, proveniente de uma indústria de gás na Região da Lorraine (França) | 75 |
| 4.1 - <i>Parte I- Degradação de fenantreno e pireno, em solo contaminado artificialmente,</i> | 75 |
| <i>utilizando reagente de Fenton, Foto-Fenton, Fenton-modificado e Foto-Fenton modificado</i> | 75 |
| 4.1.1- OBJETIVO..... | 76 |
| 4.1.1.1– Objetivos específicos | 76 |
| 4.1.2 - MATERIAIS E MÉTODOS | 77 |
| 4.1.2.1– Amostragem e Caracterização do solo..... | 77 |
| 4.1.2.2– Preparo e contaminação das amostras | 77 |
| 4.1.2.3- Extração e quantificação dos HPA nos solos | 78 |
| 4.1.2.3.1– Método EPA 3540 | 79 |
| 4.1.2.4 – Estudo da degradação do Fenantreno e Pireno no solo, utilizando: reagente de Fenton, Fenton- <i>modificado</i> , Foto-Fenton e Foto-Fenton <i>modificado</i> | 80 |
| 4.2.1.6- Identificação dos subprodutos de oxidação..... | 84 |
| 4.1.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO | 85 |
| 4.1.3.1 – Caracterização Físico-Química do solo | 85 |
| 4.1.3.2 – Experimento 1: Degradação do Fenantreno no solo S1 pelo processo de Fenton, Foto-Fenton, Fenton- <i>modificado</i> e Foto-Fenton <i>modificado</i> | 85 |
| 4.1.3.3 - Experimento 2 e 3- Eficiência da oxidação pelo tratamento Foto Fenton para solos contaminados com fenantreno e pireno | 89 |
| 4.1.3.4 – Identificação dos subprodutos da oxidação do fenantreno e pireno | 95 |
| 4.1.5 - CONCLUSÃO | 98 |
| 4.2 - <i>Parte II- Degradação de fenantreno e pireno em solo contaminado artificialmente, utilizando Permanganato de Potássio</i> | 99 |
| 4.2.1 - OBJETIVO..... | 99 |
| 4.2.1.2 – Objetivos específicos..... | 99 |
| 4.2.2 - MATERIAIS E MÉTODOS | 100 |
| 4.2.2.1– Amostragem e Caracterização do solo..... | 100 |
| 4.2.2.2 – Estudo da degradação do Fenantreno e Pireno por Permanganato de..... | 101 |
| Potássio..... | 101 |
| 4.2.2.3- Identificação dos subprodutos da oxidação..... | 103 |
| 4.2.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO | 103 |
| 4.2.3.1 – Experimento 1 e 2: Degradação de Fenantreno no solo S1 por Permanganato de Potássio | 103 |
| 4.2.3.2- Experimento 2 e 3 – Eficiência da oxidação por Permanganato de Potássio para solos contaminados por fenantreno e pireno..... | 105 |
| 4.2.3.3– Identificação dos subprodutos da oxidação do fenantreno e pireno por Permanganato de Potássio | 109 |
| 4.2.3.4- Comparação entre o processo Foto-Fenton e Permanganato de Potássio para a degradação de fenantreno, pireno e HPA total..... | 111 |
| 4.2.4- CONCLUSÃO | 112 |
| 4.3 - <i>Parte III- Degradação dos HPA num solo contaminado proveniente de uma indústria de gás da região Lorraine, utilizando os Processos oxidativos avançados (Foto- Fenton e Permanganato de Potássio)</i> | 113 |
| 4.3.1 - OBJETIVO..... | 114 |
| 4.3.1.1 - Objetivos específicos..... | 114 |
| 4.3.2 - MATERIAIS E MÉTODOS | 115 |
| 4.3.2.1- Reagentes | 115 |
| 4.3.2.2- Origem e Caracterização do Solo de Homécourt | 115 |

| | |
|---|------------|
| 4.3.2.5 – Identificação dos grupos funcionais pela técnica Infravermelho (IV) no solo Homécourt antes e após o tratamento pelos POA | 117 |
| 4.3.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO | 118 |
| 4.3.3.1- Concentração dos HPA no solo e identificação da fonte de contaminação | 118 |
| 4.3.3.2- Degradação dos HPA pelo processo Foto-Fenton | 120 |
| 4.3.3.3- Degradação dos HPA pelo Permanganato de Potássio..... | 125 |
| 4.3.3.4 - Comparação entre o tratamento de degradação dos HPA por reagente Foto Fenton vs Permanganato de potássio | 129 |
| 4.3.4- CONCLUSÃO | 135 |
| 5- Capítulo 5 – Impacto dos Processos Oxidativos Avançados na qualidade agronômica dos solos | 136 |
| 5.1- OBJETIVO | 137 |
| 5.1.1– Objetivos específicos | 137 |
| 5.2- MATERIAIS E MÉTODOS..... | 138 |
| 5.2.1 – Solos remediados..... | 138 |
| 5.2.2– Caracterização físico-química dos solos..... | 139 |
| 5.2.3- Caracterização dos solos após o tratamento pelos POA..... | 139 |
| 5.2.4- Ensaios de germinação e crescimento do azevém nos solos | 140 |
| 5.2.6- Análise estatística..... | 143 |
| 5.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 144 |
| 5.3.1- Impacto dos processos oxidativos avançados na remediação dos solos..... | 144 |
| 5.3.2- Impacto dos processos oxidativos nas propriedades agronômicas dos solos | 145 |
| 5.3.3- Impacto dos processos oxidativos na germinação e crescimento das plantas | 152 |
| 5.4- CONCLUSÃO | 159 |
| 6- CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS | 161 |
| 6.1- CONCLUSÃO GERAL..... | 161 |
| 6.2- PERSPECTIVAS | 163 |
| 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 164 |
| 8- ANEXO | 195 |

1- INTRODUÇÃO / OBJETIVOS

1.1 – INTRODUÇÃO

As indústrias de petróleo lidam com problemas de difícil solução concernentes as atividades voltadas para a proteção ambiental em todo mundo, principalmente, as que estão ligadas à água superficial, subterrânea, ar e solo. Isso acontece em virtude de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e armazenamento do petróleo e seus derivados: gás natural, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, parafinas, asfalto, alcatrão de hulha, gasolina, querosene, óleo diesel, óleo combustível e óleo lubrificante.

No Brasil, um relatório da comissão mista, que tinha como objetivo analisar o acidente da Petrobrás/Repar (CREA-PR), cita 33 acidentes ocorridos com derramamento de petróleo e seus derivados, no período de 1975-2001, perfazendo um total de bilhões de litros que contaminaram solos, rios e mar. Um dos acidentes mais recentes ocorreu em julho de 2000 em São Francisco do Sul, litoral de Santa Catarina, na refinaria de Araucária. Cerca de 4 milhões de litros de petróleo atingiram os rios Barigui e Iguaçu. Após o evento, concentrações elevadas de hidrocarbonetos aromáticos foram detectados, o que provocou significativos danos à flora e fauna aquática, assim como sérios riscos à população humana ali residente (Freire *et al.*, 2000).

Na década de 80 na Europa, o principal problema ambiental foi em relação à formação do subproduto conhecido como alcatrão de hulha, produzido pelas indústrias de produção de gás e coque. Este subproduto gerou danos ao solo, águas subterrâneas e ar.

No período de 1923-1981, uma grande quantidade de solo foi contaminado em toda a França por metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos provenientes de indústrias de produção de gás e coque (<http://basol.environnement.gouv.fr>). Recentemente, houve na França um vazamento de 14000 toneladas de óleo pesado como resultado, 25000 toneladas de areia contaminada (Anthony & Wang, 2006). Na região da Lorraine (Nordeste da França), em razão das questões científicas em relação aos solos contaminados, criou-se um grupo de interesse científico: o GISFI “Groupement d’Intérêt Scientifique sur les

Friches Industrielles” (www.gisfi.prd.fr). O GISFI é composto de 13 laboratórios universitários de temáticas diferentes, merecendo destaque: ciência do solo, geociência, engenharia agrônoma e dos processos, química, ecotoxicologia e ciências humanas e parceiros industriais e institucionais. Objetivo global do GISFI é estudar os problemas originados dos solos poluídos e da transferência dos poluentes pela água, vegetais e microorganismos e desenvolver processos de remediação inovadores.

Dentre os poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no petróleo e em seus derivados, merecem destaque os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Esses hidrocarbonetos são biorefratários, hidrofóbicos e recalcitrantes, sendo conhecidos como tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Devido a sua hidrofobicidade, os HPA tendem a ser adsorvidos fortemente na matéria orgânica do solo por muitos anos, tornando-se reservatórios desses compostos (Ennel *et al.*, 2004; Gao *et al.*, 2006). Para esta problemática, técnicas de remediação são requeridas como: extração de vapores do solo (SVE), bioventilação, extração com solventes, desorção térmica, torres de aeração, fitorremediação, biorremediação e aterros controlados têm sido usados (Kong *et al.*, 1998; Higarashi, *et al.*, 2000; Simonnot & Croze, 2007). Muitos desses processos apresentam longos períodos de tratamentos e altos custos, tornando muitas vezes o processo inviável.

Como uma nova alternativa, Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm sendo estudados (Tiburtius *et al.*, 2004), com o objetivo de degradar compostos orgânicos recalcitrantes em solo. A grande vantagem é que se trata de um processo destrutivo, dentro do qual o contaminante é degradado através de reações químicas. Dentre os POA, destacam-se reagente de Fenton (Lundstedt *et al.*, 2006; Watts *et al.*, 2002; Rivas, 2006, Yu *et al.*, 2006; O’Mahony *et al.*, 2006), Persulfato de Potássio (Huang *et al.*, 2005), Permanganato de Potássio (Huang *et al.*, 2001) e Fotocatálise Heterogênea (TiO₂) (Nogueira & Jardim, 1998; Higaraschi & Jardim, 2002).

1.2 – OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar a degradação de contaminantes orgânicos recalcitrantes (HPA) nos solos e, em seguida, avaliar a qualidade destes após a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados.

1.2.1 – Objetivos específicos

- Caracterização Físico-Química dos Solos: dois Solos Virgens Típicos do Estado de Pernambuco, Solo Agrícola de Chenevières (Nordeste da França) e um Solo Contaminado proveniente de uma Indústria de Gás na Região da Lorraine, Homécourt (Nordeste da França);
- Estudo dos diferentes tipos de Processos Oxidativos Avançados, como H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ e KMnO_4 frente à descontaminação dos diferentes tipos de solos;
- Emprego da luz solar como fonte de radiação dos Processos Oxidativos Avançados nos estudos realizados no Brasil;
- Avaliação da degradação dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nos solos, comparando com as legislações pertinentes;
- Pesquisar as melhores condições de degradação dos Hidrocarbonetos nos Solos (Brasil e França), utilizando planejamento fatorial;
- Avaliação do impacto dos Processos Oxidativos Avançados na qualidade dos Solos estudados na França.

2- Capítulo 2 – Revisão da Literatura

2.1 – SOLO

2.1.1- Definição e classificação de solos

O solo pode ser considerado um material mineral e orgânico não consolidado na superfície imediata da terra. Sendo assim, ele serve como meio natural para o crescimento das plantas terrestres. O solo representa não somente um agregado de água, ar, matérias orgânicas e minerais, mas também um conjunto de fenômenos naturais organizados que proporcionam um equilíbrio dinâmico (Calvet, 2003).

A formação do solo depende de seu material de origem (orgânico ou mineral, intemperizado ou não), sofrendo influência do clima (temperatura e umidade), dos organismos nele presentes, do relevo, do tempo entre outros fatores. Após todo o processo formador de um solo, propriedades específicas poderão ser identificadas, tais como sua constituição, coloração, textura, estrutura, cerosidade, porosidade, consistência, cimentação, pedoclima e pedoforma.

Sua organização por vezes é complexa, podendo num curto espaço, no que se refere à distância, haver a ocorrência de solos diferentes, dependendo do tipo de relevo presente no local. Esta diferença pode ser notada pelos horizontes do solo, isto é, pela maneira como ele está organizado formando um perfil, ou seja, uma sobreposição de camadas.

A matéria mineral do solo pode incluir, em proporções variáveis, fragmentos de rocha e minerais primários, como resultado da fragmentação da rocha-mãe, e minerais de origem secundária, os quais são resultantes da alteração dos primários (os minerais de argila, óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro, carbonato de cálcio e magnésio, entre outros) (http://planeta.clix.pt/osolo/formacao_do_solo.htm).

A matéria orgânica presente no solo é um sistema complexo de substâncias compostas por detritos vegetais, microorganismos, compostos orgânicos dissolvidos e húmus. O húmus é definido como sendo a matéria orgânica presente nos solos, turfas e sedimentos que consiste em uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição. Este processo é resultante da degradação química e biológica de resíduos vegetais/animais e da atividade de síntese dos microorganismos (Rocha *et al.*, 2004).

Devido à grande diversidade dos solos encontrados em climas tropicais como os existentes no Brasil, numa mesma região pode ocorrer variação de pH, composição mineral, capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica, dentre outros fatores. Estes fatores contribuem para que os solos sejam considerados matrizes complexas (Higarashi, 1999).

Numa visão ecológica, o solo, além de suportar os ecossistemas característicos, possui vida própria, não esquecendo que dele depende a integridade do habitat dos animais e de toda forma de vida.

Existem diversos critérios para a classificação dos solos. A mais genérica é a que diferencia os solos de acordo com as proporções entre: areia (diâmetro de partículas de 0,02 a 2 mm), silte (diâmetro de 0,02 a 0,002 mm) e argila (diâmetro < 0,002 mm) (Higarashi, 1999). Na maior parte do mundo, é utilizado atualmente o sistema de classificação denominado genético-natural, que está baseado nas características e nos fatores que levaram à formação do solo (Rocha *et al.*, 2004):

1. Latossolos: solos formados sob ação de lixiviação alcalina que ocasiona a perda de parte de sílica do material original (eluviação), permanecendo os óxidos de ferro e alumínio em regiões quentes e úmidas florestadas.
2. Litossolos: solos jovens, pouco desenvolvidos e de pequena espessura, assentados diretamente sobre rochas consolidadas, ou aflorando à superfície.
3. Regossolos: solos profundos, ainda que em início de formação arenosa e, portanto, com drenagem excessiva. Apresentam camada superficial mais escurecida, devido à presença de matéria orgânica.
4. Hidromórficos: solos formados sob excesso de água em condições de aeração deficiente. Esses solos, quando acinzentados, geralmente são ácidos, pobres em cálcio e magnésio e possuem acúmulo de matéria orgânica nas camadas superficiais.
5. Podzólicos e podzolizados: solos formados sob processo de lavagens ácidas sobre material de origem arenosa, em regiões úmidas e florestadas. Como consequência de tais lavagens, as argilas são arrastadas para o interior do solo, tornando as camadas superficiais mais arenosas.

2.1.2- Contaminação dos solos

Para que o solo mantenha a múltipla capacidade de suporte do sistema natural e agrícola, é fundamental que as suas características estruturais permaneçam em equilíbrio com os diversos sistemas ecológicos. Este condicionamento é tanto mais determinante quanto mais frágil e pouco estável dependendo do tipo do solo.

A contaminação do solo pode ser pontual e difusa. A contaminação pontual se caracteriza pelas altas concentrações do contaminante em pequenas áreas (geralmente industriais). A difusa é caracterizada pelas baixas concentrações dos contaminantes em vastas áreas, na maioria das vezes, resultantes dos processos agrícolas. Essa contaminação dificilmente pode ser medida. Por outro lado, levantamentos feitos em diversos países têm revelado um enorme número de sítios pontuais contaminados, que constituem uma grave ameaça à saúde humana e à integração do meio ambiente (Higarashi, 1999).

O processo de contaminação pode ainda ser definido como a adição ao solo de compostos que, qualitativamente e/ou quantitativamente, podem modificar as suas características naturais e utilizações, produzindo então efeitos negativos.

A preocupação com os processos de degradação do solo vem sendo crescente. A degradação pode ocorrer por meio de desertificação, uso de tecnologias inadequadas, falta de conservação e destruição da vegetação, pelo desmatamento ou pelas queimadas. A degradação pode ocorrer através de diversas maneiras, de acordo com o que se encontra abaixo detalhado:

- Resíduos sólidos, líquidos e gasosos provenientes de aglomerados urbanos e áreas industriais, depositados no solo sem qualquer controle, contribuindo para que os lixiviados produzidos e não recolhidos para posterior tratamento contaminem facilmente solos e águas. Além disto, o metano produzido pela degradação anaeróbia da fração orgânica dos resíduos pode acumular-se em bolsas, no solo, criando riscos de explosão.
- Águas contaminadas, efluentes sólidos e líquidos lançados diretamente sobre os solos e/ou deposição de partículas sólidas, cujas descargas continuam a ser, na maioria das vezes, não controladas. Nessa modalidade, pode-se destacar a indústria química, destilarias, a indústria de celulose, curtumes, cimenteira, centrais termoelétricas e atividades de mineração e siderúrgica.
- Efluentes provenientes de atividades agrícolas, com grande contribuição dos pesticidas e adubos, que podem provocar a acidez dos solos e facilitar a mobilidade dos metais pesados. Assim como podem provocar a salinização do

solo e/ou a toxicidade das plantas com excesso de nutrientes. Pode-se ainda citar o uso desmedido de lamas de depuração e de águas residuais na agricultura. Esses materiais têm elevado teor de matéria orgânica e apresentam elementos biocidas que devem ser controlados para reduzir os riscos de acumulação.

- Destruição do manto florestal, devido a incêndios ambientais ou provocados, sobrepastoreio e obras de urbanização, que aceleram os processos erosivos e têm destruído, ao longo dos anos, enormes áreas de solos cultivados. Milhões de toneladas de solos perdem-se todos os anos devido à erosão.

Os produtos tóxicos, principalmente pesticidas que se acumulam nos solos, podem permanecer ativos durante longos anos, sendo chamados por isso de substâncias recalcitrantes. As plantas cultivadas em terrenos infectados podem absorver essas substâncias tóxicas e passá-las para nossos alimentos principais, como o leite e a carne. A Tabela 2.1 mostra as principais fontes e efeitos da poluição tóxica do solo ao homem.

Tabela 2.1- Fontes de poluição do solo
(<http://www.ambientebrasil.com.br>)

| Fonte Poluidora | Produto Químico | Efeitos |
|--|--|--|
| Inseticidas | DDT e BHC | Câncer, danos ao fígado, embriões e ovos de aves. |
| Solventes, farmacêuticos e detergentes | Eter de petróleo | Dor de cabeça, náusea, perda de coordenação dos músculos e leucemia. |
| Plásticos | Cloreto de vinila | Câncer do fígado e do pulmão e atinge o sistema nervoso central. |
| Herbicidas e incineração do lixo | Dioxina | Câncer, defeitos congênitos e doenças de pele. |
| Componentes eletrônicos e luzes fluorescentes | PCB | Danos à pele e ao sistema gastrointestinal. |
| Gasolina, óleo diesel, isolante, alcatrão etc; | BTEX, HPA | Caráter carcinogênico e mutagênico. |
| Metais pesados | Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Hg | Caráter carcinogênico e mutagênico |

A contaminação do solo por compostos de fase líquida não aquosa (NAPL), especificamente hidrocarbonetos de petróleo, tem sido motivo de grande preocupação, porque esses hidrocarbonetos, principalmente os aromáticos e poliaromáticos, apresentam risco à saúde humana, por conta do seu caráter carcinogênico e mutagênico (Cerniglia, 1992; Benhabib *et al.*, 2006).

2.1.3- Petróleo e seus derivados como fontes de contaminação

Dados estatísticos das agências de proteção ambiental vêm demonstrando que o solo tem sido contaminado frequentemente por derivados de petróleo decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refino, transporte e armazenamento do petróleo e seus derivados como gás natural, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, parafina, asfalto, alcatrão de hulha, gasolina, querosene, óleo diesel, óleo combustível e óleo lubrificante.

Vazamentos em postos de combustíveis provocam graves problemas ao meio ambiente, principalmente no que diz respeito à contaminação de solos e águas subterrâneas (Prommer *et al.*, 1999). A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA) estima que existem 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 entanto, mais de 1000 novos vazamentos estão sendo encontrados semanalmente em todo o território norte-americano (Mohammed and Allayla., 1997; Corseuil, *et al.*, 1997).

2.1.4- Casos de contaminação do solo no Brasil

Normalmente, uma importante parcela do processo de contaminação do solo pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo e seus derivados (Freire *et al.*, 2000).

No Brasil, no período de 1975 a 2001, ocorreram 33 acidentes por derramamento de petróleo e seus derivados, somando milhões de litros que contaminaram solos, rios e mares. Um dos acidentes mais recentes ocorreu em julho de 2000, durante a operação de transferência de petróleo do terminal São Francisco do Sul, litoral de Santa Catarina, para a refinaria de Araucária. Cerca de 4 milhões de litros de petróleo atingiram os rios Barigui e Iguaçu. Após esse incidente, concentrações elevadas de benzeno, tolueno, etil-benzeno, xilenos e naftaleno foram detectadas no solo e na água, o que provocou danos importantes à flora e à fauna aquáticas e sério risco à população humana ali residente (Tiburtius, *et al.*, 2004).

A preocupação com acidentes em postos de gasolina tem crescido no Brasil. As principais causas apontadas para esses vazamentos são provenientes da falha humana durante a descarga do combustível e defeitos na estrutura do tanque. Segundo Petrick, o percentual de

postos que apresentaram problemas varia de 20 a 30% no Brasil e, na maioria dos casos, só se perceberam os vazamentos depois da descoberta dos efeitos (Manzochi, 2001),.

No ano de 2002 no estado de Pernambuco, ocorreu um grande vazamento de gasolina que invadiu a galeria de águas pluviais e o solo no Bairro da Imbiribeira, em Recife, causado por vazamentos dos tanques e da tubulação subterrânea.

Em Santa Catarina, Manzochi (Nakhla, 2003) acompanhou as atividades operacionais de abastecimento e descarga de combustíveis, troca de óleo e lavagem de veículos em um posto de abastecimento de combustíveis de Florianópolis (Santa Catarina). Ele alerta que, carregado pela chuva, o material derramado pode contaminar o solo e a água, atingindo rios, lençóis freáticos e galerias pluviais. Considerando-se um vazamento de 10 ml por dia, durante um ano, estima-se que pode haver comprometimento de cerca de 3 milhões de litros de água. Entre os exemplos citados encontra-se o ocorrido em 2001, quando o abastecimento de água foi suspenso, devido à contaminação dos mananciais pelos postos de combustíveis da região.

A CETESB (Companhia de Saneamento Básico e Ambiental do Estado de São Paulo) publicou, em Maio de 2006, um relatório de áreas contaminadas no estado de São Paulo (<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios.asp>). Esse relatório nos dá um retrato da situação do subsolo de uma das regiões mais industrializadas do país. Dos 1664 casos registrados, 73% estão relacionados à contaminação por postos de combustíveis, 16% por atividades industriais, 10% decorrentes de atividades comerciais e 1% de acidentes. Os principais grupos de contaminantes nessas áreas foram: solventes aromáticos, combustíveis líquidos, HPA, metais, solventes halogenados, outros contaminantes, outros inorgânicos, fenóis halogenados, solventes aromáticos halogenados, biocidas, PCB, ftalatos, microbiológicos, dioxinas, furanos e radionuclídeos. Somente 662 áreas estão sendo submetidas às técnicas de remediação como: bombardeamento, recuperação em fase livre, extração de vapores, *air sparging*, barreira hidráulica, biorremediação, oxidação/redução química, bioventilação, lavagem do solo, biopilhas e fitorremediação.

2.1.5- Casos de contaminação do solo na França

Na França, encontram-se 3735 áreas industriais contaminadas (<http://basol.environnement.gouv.fr>). Desse total, 326 foram tratadas e sem restrições, 1671 foram tratadas com restrição, 268 necessitam ainda de diagnóstico e 1470 estão ainda em

processo de avaliação. Essa contaminação abrange praticamente todas as regiões da França como pode ser observado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Número de regiões contaminadas na França
(<http://basol.environnement.gouv.fr>)

| Regiões Francesas | Número de áreas contaminadas |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <i>Alsace</i> | 249 |
| <i>Aquitaine</i> | 187 |
| <i>Auvergne</i> | 74 |
| <i>Bourgogne</i> | 76 |
| <i>Basse Normandie</i> | 59 |
| <i>Bretagne</i> | 60 |
| <i>Centre</i> | 146 |
| <i>Champagne Ardenne</i> | 152 |
| <i>Corse</i> | 5 |
| <i>Franche Comté</i> | 81 |
| <i>Guadeloupe Guyane Martinique</i> | 16 |
| <i>Haute Normandie</i> | 194 |
| <i>Ile de France</i> | 376 |
| <i>Limousin</i> | 48 |
| <i>Lorraine</i> | 288 |
| <i>Languedoc Roussillon</i> | 76 |
| <i>Midi Pyrenées</i> | 173 |
| <i>Nord Pas de Calais</i> | 518 |
| <i>Provence Alpes Cote d'Azur</i> | 157 |
| <i>Pays de la Loire</i> | 92 |
| <i>Picardie</i> | 178 |
| <i>Poitou Charentes</i> | 60 |
| <i>La Réunion</i> | 13 |
| <i>Rhone Alpes</i> | 540 |
| <i>Tom</i> | 1 |
| Total | 3819 |

As principais fontes de contaminação para essas áreas foram provenientes de: 40,0% hidrocarbonetos dos quais 17,4% HPA, 17,5% Pb, 10,4% Zn, 14,4% solventes halogenados, 15,1% Cr, 14,2% Cu, 12,0% As, 9,6% Ni e 6,1% Cd. Para os hidrocarbonetos e HPA, as indústrias de produção de gás e coque são as principais responsáveis por essa poluição.

Essas indústrias funcionaram no período de 1800 a 1900 e, após esse período, todas elas foram fechadas. Apesar disto, a poluição continua influenciando até hoje, resultando em grandes áreas contaminadas.

Na região da Lorraine, existem cerca de 288 áreas poluídas. Dentre elas, merece destaque a vila de Homécourt, localizada na Meurthe Moselle nordeste da França. Nessa cidade, no período de 1923-1980, encontrava-se uma indústria de produção do coque. Nessa área, grande parte do solo vem sendo tratada por desorção térmica.

2.1.6- Sorção dos contaminantes

O conhecimento dos processos de sorção é importante porque pode ajudar no entendimento das interações que ocorrem entre os compostos orgânicos e o solo. As cinéticas das reações que representam estas interações também são fundamentais, pois determinam a mobilidade desses compostos no meio ambiente. Estes fenômenos afetam o transporte de um poluente em sistemas aquáticos e terrestres, bem como sua disponibilidade e possível degradação (Ramos *et al.*, 2000; Pignatello, 1989, Ghiselli, 2002).

Os poluentes orgânicos persistentes (POP) no solo são substâncias químicas que se bioacumulam e representam risco à saúde humana e ambiental. O Conselho Governamental do Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP), na sua 19^o sessão, realizada em Fevereiro de 1997, determinou que 12 substâncias (POP) deverão ser banidas, a fim de reduzir riscos à saúde humana e ambiental: aldrin, clordano, DDT, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno, mirex e bifenilos policlorados (PCB). Posteriormente, foram acrescentadas mais a lista dos POP: HPA (Hidrocarbonetos Poliaromáticos), hexabromobifenila, lindano e os seus isômeros (HCA) e clorodecona.

A persistência dos poluentes orgânicos no solo se dá pela interação da matéria orgânica com o contaminante. Essa interação pode ocorrer por:

- Forças atrativas de van der Waals;
- Transferência de cargas que podem ser ligações π ou ligações de hidrogênio (interações íon-dipolo ou dipolo-dipolo);
- Forças eletrostáticas;
- Troca de ligantes, mais importantes para espécies orgânicas polares, na presença de grupos funcionais capazes de complexar ligantes específicos que tendem a aumentar a solubilidade em água;
- Dipolo induzido, ocorre uma ligação química, geralmente covalente, que é formada entre a molécula e a superfície dos átomos.

Todos esses fenômenos estão relacionados à entalpia do sistema. As forças de adsorção relacionadas com a entropia do sistema podem ser descritas como sendo basicamente sorções hidrofóbicas. Este tipo de sorção é devido principalmente ao teor de matéria orgânica do solo, mas também pode incluir ligações do tipo -Si-O-Si- na superfície dos minerais (Hasset *et al.*, 1981; Walter *et al.*, 2000).

Moléculas orgânicas altamente hidrofóbicas, como os hidrocarbonetos de petróleo, podem ser sorvidas em ácidos húmicos e fúlvicos dissolvidos, polissacarídeos e uma

variedade de moléculas presentes no solo. As interações das substâncias húmicas com compostos de origem antrópicas (por exemplo os hidrocarbonetos aromáticos) estão relacionadas com efeito de adsorção e efeitos solubilizantes, hidrólises, processos microbiológicos e fotossensibilizantes. O efeito solubilizante do material húmico sobre compostos orgânicos pode desempenhar importante função na dispersão, mobilidade e transporte desses produtos no ambiente aquático (Toscano, 1999; Martin Neto, *et al.* 1994; Benhabib, 2005; Kogel-Knaber & Totshe, 1998).

Vários modelos matemáticos têm sido utilizados para descrever a distribuição dos POP entre a fase aquosa e o solo. O coeficiente de distribuição, determinado experimentalmente, é o parâmetro mais importante nas equações de transporte de solutos nesse meio poroso (Freijer, *et al.*, 1998; Ghiselli, 2002).

Uma das primeiras aproximações matemáticas da sorção dos contaminantes pela matéria orgânica consideram por exemplo que os HPA são distribuídos entre a matéria orgânica e a solução aquosa do solo. A lei de Karickhoff (Karickhoff *et al.*, 1979; 1981; Benhabib *et al.*, 2005) indica que essa distribuição é linear e o coeficiente de distribuição (K_d) do HPA entre a amostra do solo e a solução aquosa é proporcional ou controlada pela massa do carbono orgânico do solo como pode ser visto na equação (1).

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (1)$$

onde: K_d : coeficiente de distribuição $l\ kg^{-1}(\text{solo})$;

K_{oc} : coeficiente de distribuição de um dado HPA entre o solo e a solução aquosa $l\ kg^{-1}(\text{carbono orgânico})$;

f_{oc} : concentração do carbono orgânico no solo; $kg\ (\text{carbono orgânico})\ kg^{-1}(\text{solo})$;

Um outro fator de grande importância na sorção de contaminantes é a questão da idade da contaminação. Os solos contaminados por muito tempo apresentam dificuldades de serem descontaminados devido à baixa difusão por partes dos contaminantes pela matéria orgânica (Hatzinger & Alexander, 1995; Ennel *et al.*, 2005; Cornelissen & Vanoort, 1997; Cornelissen *et al.*, 1998, 1999). Além do fato de que a baixa difusão ocasiona o aprisionamento do contaminante nos pequenos poros do solo. A sorção e a idade da contaminação se por um lado dificulta os tratamentos de remediação, por outro, reduz a toxicidade do solo, pois diminui a

fração disponível para os microorganismos (Pignatello & Xing, 1996; Allard *et al.*, 2000; Lundstedt *et al.*, 2006).

2.2- FONTES DE CONTAMINAÇÃO - DERIVADOS DO PETRÓLEO

Tal como é produzido o petróleo tem muito poucas aplicações práticas. Para que seja melhor aproveitado, faz-se necessário o seu desdobramento em cortes de diversas faixas de ebulição, como mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3- Pontos de ebulição dos derivados do petróleo

| Derivados do petróleo | Intervalo de temperatura |
|-----------------------|--------------------------|
| GLP | -165 a 30 °C |
| Éter de petróleo | 30 a 90 °C |
| Gasolina | 30 a 200°C |
| Querosene | 175 a 275 °C |
| Óleo diesel | 30 a 420 °C |
| Parafina | 350 °C |
| Alcatrão | Resíduo |

A maioria dos compostos encontrados no petróleo e seus derivados são hidrocarbonetos, merecendo destaque os alcanos, cicloalcanos, aromáticos e poliaromáticos. Dentre esses hidrocarbonetos, a maior fonte de contaminação para o meio ambiente são os aromáticos, merecendo destaque os BTEX e os poliaromáticos (HPA).

Quando acontece um vazamento, uma boa parte do material fica adsorvida no solo (matéria orgânica), especialmente, a fração hidrofóbica. Esses compostos desorvem vagarosamente e atingem o lençol freático, promovendo ao longo do tempo níveis consideráveis de contaminação (Robinson *et al.*, 1990).

O óleo diesel é um combustível de composição complexa e mais pesado que a gasolina, constituído por hidrocarbonetos com moléculas de 8 a 40 átomos de carbono. Os hidrocarbonetos do óleo diesel são basicamente parafínicos, olefínicos e aromáticos. Substâncias contendo enxofre, nitrogênio, metais e oxigênio também estão presentes, porém

em menor quantidade (REFAP, 2004). Quando presente no meio ambiente, o óleo diesel pode afetar a qualidade das águas superficiais, provocando mortandade de organismos aquáticos, solos e águas subterrâneas.

Alcatrão de hulha é subproduto da usina de gás e coque formado a partir da carbonização do carvão, encontrado na Europa e Estados Unidos no período de 1800-1900 (Brown *et al.*, 2006; Taylor & Jones, 2001; Erickson *et al.*, 1993; Luthy *et al.*, 1994). Trata-se de um resíduo de cor negra, viscoso, com um odor característico de naftaleno (ATSDR, 2002). São ligeiramente solúveis em água, solúveis em benzeno, nitrobenzeno e parcialmente solúvel em acetona, clorofórmio, etanol, metano, éter de petróleo e hidróxido de sódio. O alcatrão é altamente inflamável, corrosivo, gases tóxicos podem ser liberados da queima e seus vapores podem formar misturas explosivas com o ar. Sua composição é constituída por uma complexa mistura de hidrocarbonetos, fenóis e compostos heterocíclicos (oxigenados, sulfurosos e nitrogenados) entre os quais 400 compostos têm sido identificados. Sua composição depende de alguns fatores principalmente da temperatura do processo de gaseificação e também da natureza do carvão utilizado como matéria prima (antracita versus betuminoso) (Iarc, 1984). A quantidade de HPA no alcatrão depende do aumento da temperatura de carbonização, temperaturas abaixo de 700°C contém de 40 a 50% menos HPA que a altas temperaturas acima de 700°C.

Em relação às indústrias que mais contribuem com emissão de HPA para o meio ambiente pode-se citar: usina de gás, produção de coque, processo de preservação da madeira, produção de asfalto e produção de combustíveis.

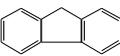
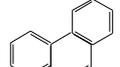
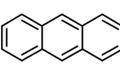
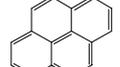
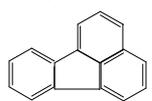
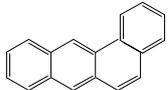
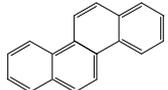
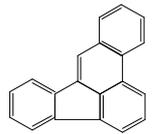
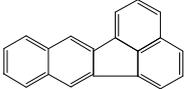
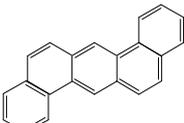
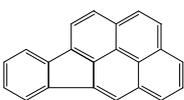
2.2.1- HPA

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) constituem uma família caracterizada por compostos, contendo 2 ou mais anéis aromáticos condensados (Blumer, 1976; Sim & Overcash, 1983; Bence *et al.*, 1996). Existem também outros grupos de HPA os substituídos por grupos alquilas ou apresentam no anel aromático um heteroátomo (O, N e S). Estruturas e propriedades físico-químicas para os 16 HPA representativos na lista USEPA encontram-se na Tabela 2.4 (Schwarzenbach *et al.*, 1992; Bjorseth & Ramdahl, 1996). Os HPA podem ser classificados em três grupos:

-
- I- HPA de baixo peso molecular ($152-178\text{g mol}^{-1}$, 2 a 3 anéis): naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, antraceno e fenantreno.
 - II- HPA de pesos moleculares intermediários (202g mol^{-1} , 4 anéis): fluoranteno e pireno.
 - III- HPA de pesos moleculares elevados ($228-278\text{g mol}^{-1}$ de 4 a 6 anéis): benzo(a) antraceno, criseno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, dibenzo(ah)antraceno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e indeno(123-cd)pireno.

Os HPA são compostos lipofílicos que mostram alta afinidade pela matéria orgânica contudo diferem em suas propriedades físico-químicas como mostra na Tabela 2.4. Eles apresentam baixa solubilidade em água e alto coeficiente de partição octanol-água (Mackay *et al.*, 1992; The (Merck) Index, 1996). Devido a essa hidrofobicidade natural, os HPA se acumulam nas partículas finas e na matéria orgânica dos sedimentos marinhos, tornando-se assim, em reservatórios.

Tabela 2.4 – Propriedades dos 16 HPA – USEPA (The Merck Index, 1996)

| HPA | | Estrutura | Nº de anéis | Peso molecular (g mol ⁻¹) | Solubilidade em água (mg l ⁻¹) | Pvapor a 20° C (Pa) | Log K _{ow} |
|------------------------|----------|---|-------------|---------------------------------------|--|-----------------------|---------------------|
| Naftaleno | Naf |  | 2 | 128 | 31 | 1x10 ² | 3,37 |
| Acenafteleno | Ace |  | 3 | 152 | 16 | 9,0x10 ⁻¹ | 4,00 |
| Acenafteno | Acn |  | 3 | 154 | 3,8 | 3,0x10 ⁻¹ | 3,92 |
| Fluoreno | Fl |  | 3 | 166 | 1,9 | 9,0x10 ⁻² | 4,18 |
| Fenantreno | Fe |  | 3 | 178 | 1.1 | 2.0x10 ⁻² | 4.57 |
| Antraceno | An |  | 3 | 178 | 0.045 | 1.0x10 ⁻³ | 4.54 |
| Pireno | Pi |  | 4 | 202 | 0.13 | 6.0x10 ⁻⁴ | 5.18 |
| Fluoranteno | Fl |  | 4 | 202 | 0.26 | 1.2x10 ⁻³ | 5.22 |
| Benzo[a]antraceno | B[a]a |  | 4 | 228 | 0.011 | 2.8x10 ⁻⁵ | 5.91 |
| Criseno | Cr |  | 4 | 228 | 0.006 | 5.7x10 ⁻⁷ | 5.91 |
| Benzo[b]fluoranteno | B[b]f |  | 5 | 252 | 0,0015 | - | 5,8 |
| Benzo[k]fluoranteno | B[k]f |  | 5 | 252 | 0,0008 | 5,2x10 ⁻⁸ | 6,00 |
| Benzo[a]pireno | B[a]p |  | 5 | 252 | 0,0038 | 7,0x10 ⁻⁷ | 5,91 |
| Dibenzo[a,h]antraceno | DB[a,h]a |  | 6 | 278 | 0,0006 | 3,7x10 ⁻¹⁰ | 6,75 |
| Indeno[1,2,3-cd]pireno | I(c,d)p |  | 6 | 276 | 0,00019 | - | 6,5 |
| Benzo[ghi]perileno | B[ghi]p |  | 6 | 276 | 0,00026 | 1,4x10 ⁻⁸ | 6,5 |

A concentração de HPA nos sedimentos marinhos varia de algumas ng kg^{-1} até g kg^{-1} , dependendo da proximidade de áreas industriais e correntes marítimas. A concentração de HPA em solos contaminados de áreas industriais varia em função da atividade (Tabela 2.5), do tipo de solo, constituintes do solo e grau de saturação do local.

Tabela 2.5 – Concentração de HPA no solo contaminado de acordo com a atividade industrial (RIVM, 1989)

| HPA | Concentração de HPA no solo (mg kg^{-1}) das indústrias | | | | | |
|-----------------------|--|------------------------|----------------|--------------|---------------------|------------------------|
| | Produção de creosoto | Preservação da madeira | Fábrica de gás | Petroquímica | Produção de gás EUA | Produção de gás França |
| Naftaleno | 1131 | 3925 | - | 186 | 97 | - |
| Fluoreno | 650 | 1792 | 225 | 87 | 14 | 4 |
| Fenantreno | 1595 | 4434 | 379 | 156 | 26 | 51 |
| Antraceno | 334 | 3307 | 156 | 33 | 11 | 58 |
| Fluoranteno | 682 | 1629 | 491 | 137 | 73 | 195 |
| Pireno | 642 | 1303 | 345 | 99 | 47 | 173 |
| Criseno | 614 | 481 | 317 | - | 15 | 52 |
| Benzo[a]antraceno | - | 171 | 317 | 33 | 16 | 88 |
| Benzo[a]pireno | - | 82 | 92 | 15 | 14 | 106 |
| Dibenzo[a,h]antraceno | - | - | 2451 | 12 | 33 | - |

2.2.2.1 Origem dos HPA

Os HPA são introduzidos no meio ambiente por fontes naturais e antropogênicas. As fontes naturais são as bactérias, plantas e fungos, além das combustões decorrentes de incêndios florestais ou emissões vulcânicas. Já as fontes antrópicas incluem queima de combustíveis fósseis, efluentes industriais e esgoto doméstico, vazamento de petróleo e incineração do lixo. Tais fontes são muito ligadas às usinas de gás, coqueria e indústrias carboquímicas (Baumard *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2005; Volkman *et al.*, 1992).

As fontes naturais de HPA são insignificantes quando comparados às antrópicas (Silva, 2002; Flotron *et al.*, 2005). Em solos e sedimentos podemos detectar se as fontes dos HPA foram de origem pirolítica, petrogênica ou natural.

Para a identificação da origem dos HPA, algumas regras foram estudadas, porém as mais utilizadas são: Fenantreno/antraceno < 10 e Fluoranteno/pireno > 1 indica contaminação dos solos e sedimentos por origem pirolítica enquanto Fenantreno/antraceno > 10 e Fluoranteno/pireno < 1 origem petrogênica (Budzinski *et al.*, 1997; Soclo *et al.*, 2000; Zheng *et al.*, 2002; Baumard *et al.*, 1999). Esses dois critérios são suficientes, porque a utilização de um grande número de critérios pode levar a resultados conflitantes (Benlahcen *et al.*, 1997; Almeida, 2003).

2.2.2.2 Toxicidade dos HPA

Os HPA causam danos à saúde humana. Indivíduos expostos à mistura de HPA através da respiração e do contato com a pele, durante longos períodos de tempo, podem desenvolver câncer (ATSDR, 1997; www.ineris.fr).

Estudos de laboratório mostram que ratos que foram alimentados com alta concentração de HPA tiveram dificuldades de se reproduzir. Além disso, sua prole apresentou uma alta taxa de filhotes com defeitos de formação e baixo peso corporal. Outro aspecto é que esses animais, quando em contato com HPA, podem desenvolver diversos tipos de câncer: por via respiratória – câncer de pulmão, por ingestão – câncer de estômago, ou quando aplicados sobre a pele – câncer de pele (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1996).

Em relação a humanos, a exposição pré e pós-natal a HPA poderia produzir efeitos adversos na reprodução e no desenvolvimento dos fetos. A maioria dos HPA e seus metabólitos atravessam a placenta, devido à sua solubilidade em lipídios (ATSDR 1997). A exposição a grandes quantidades de HPA pode também danificar ou destruir algumas células vermelhas do sangue humano (ATSDR, 1997). Na Tabela 2.6, encontram-se dados da carcinogenicidade, genotoxicidade e mutagenicidade de alguns HPA (Bouchez *et al.*, 1996).

Tabela 2.6 – Dados relativos aos efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPA (Bouchez *et al.*, 1996)

| HPA | Carcinogenicidade | Genotoxicidade | Mutagenicidade |
|---------------------|-------------------|----------------|----------------|
| Fluoreno | I | L | - |
| Fenantreno | I | L | + |
| Fluoranteno | N | L | + |
| Pireno | N | L | + |
| Benzofluorantenos | S | I | + |
| Benzo[a]antraceno | S | S | + |
| Criseno | L | L | + |
| Benzo[e]pireno | I | I | + |
| Perileno | I | I | + |
| Dibenz[ac]antraceno | L | S | + |
| Antraceno | L | I | + |

Obs- Dados disponíveis para a comprovação do efeito S= Suficientes; I= insuficientes; L= limitado; N= não carcinogenicidade. A genotoxicidade foi avaliada através dos testes de deterioração do DNA, aberração cromossômica e mutagenicidade. Enquanto que esta última foi avaliada pelo teste de Ames: + positivo; - negativo.

Na Tabela 2.7, encontram-se as 5 classificações do IARC (2005) para os 16 HPA (Locatelli, 2006):

- grupo 1- substâncias cancerígenas ao homem;
- grupo 2A - substâncias provavelmente cancerígenas ao homem;
- grupo 2B - substâncias possivelmente cancerígenas ao homem;
- grupo 3 - substâncias não cancerígenas ao homem;
- grupo 4 - substâncias que não são provavelmente cancerígenas ao homem.

Tabela 2.7 – Classificação IARC para os 16 HPA (Locatelli, 2006)

| Compostos | Classificação IARC |
|----------------------|---------------------------|
| Naftaleno | 2B |
| Acenafteno | Não classificado |
| Acenaftleno | Não classificado |
| Fluoreno | 3 |
| Fenantreno | 3 |
| Antraceno | 3 |
| Fluoranteno | 3 |
| Pireno | 3 |
| Benzo[a]antraceno | 2A |
| Criseno | 3 |
| Benzo[k]fluoranteno | 2B |
| Benzo[b]fluoranteno | 2B |
| Benzo[a]pireno | 2A |
| Indeno[123-cd]pireno | 2B |
| Dibenzo[ah]antraceno | 2A |
| Benzo[ghi]perileno | 3 |

As toxicidades dos HPA estão relacionadas com as estruturas dos compostos. Por exemplo, benzo[a]pireno apresenta uma estrutura química típica de compostos cancerígenos, pois possui uma região chamada baía, como pode ser visto na Figura 2.1. Nessa região, podem ocorrer sucessivas reações finalizadas pela ligação dos HPA oxigenados após sua metabolização com uma base nitrogenada do DNA (Locatelli, 2006; Aina *et al.*, 2006). Devido a sua lipofilicidade, os HPA podem ser acumulados na membrana celular, podendo permanecer no corpo por tempo indeterminado (Aina *et al.*, 2006).

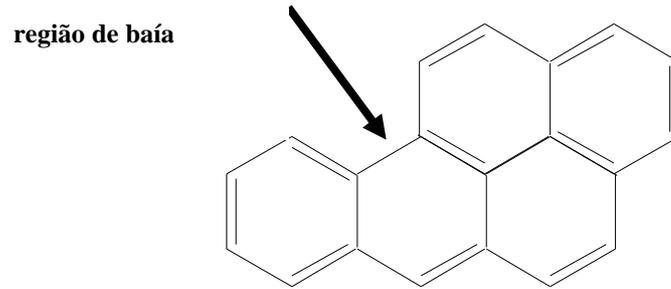


Figura 2.1- Estrutura do benzo[a]pireno mostrando a região que favorece o câncer

2.2.2.3- Valores de Referência que indicam quando o solo está contaminado por HPA

A França não dispõe de valores normativos para concentrações de HPA em solo (Appert-Collin *et al.*, 1999), mas utiliza valores de referência do Québec (Ministère de l'Environnement du Québec, 1988) (Tabela 2.8) e Holanda (Mesquita, 2004; VROM, 1983) (Tabela 2.9). O Brasil ainda não dispõe de uma política ou legislação a nível federal para proteção e remediação de solos. Em 2005, a CETESB adotou valores de intervenção e prevenção para HPA nos solos do estado de São Paulo (<http://www.cetesb.sp.gov.br>) (Tabela 2.10).

**Tabela 2.8 – Valores de referência para solos segundo o Québec para os HPA
(Ministère de l'Environnement du Québec, 1988)**

| Concentração em peso seco (mg kg⁻¹) | | |
|---|----------------|----------------|
| HPA | Nível B | Nível C |
| Naftaleno | 5 | 50 |
| Acenafteno | 10 | 100 |
| Acenaftleno | 10 | 100 |
| Fluoreno | 10 | 100 |
| Fenantreno | 5 | 50 |
| Antraceno | 10 | 100 |
| Fluoranteno | 10 | 100 |
| Pireno | 10 | 100 |
| Benzo[a]antraceno | 1 | 10 |
| Criseno | 1 | 10 |
| Benzo[k]fluoranteno | 1 | 10 |
| Benzo[b]fluoranteno | 1 | 10 |
| Benzo[a]pireno | 1 | 10 |
| Indeno[123-cd]pireno | 1 | 10 |
| Dibenzo[ah]antraceno | 1 | 10 |
| Benzo[ghi]perileno | 1 | 10 |

onde: nível B: limite máximo aceitável para áreas residenciais

nível C: limite máximo aceitável para áreas comerciais

Tabela 2.9 – Valores de referência para solos segundo a Norma Holandesa para o somatório dos HPA (Mesquita, 2004; VROM, 1983)

| Tipo de solo | Concentração em peso seco (mg kg ⁻¹) | | |
|--|--|--------|-------------|
| | Referência | Alerta | Intervenção |
| 0% Teor de argila e 0% matéria orgânica | 0,2 | 4,1 | 8,0 |
| 25% Teor de argila e 10% matéria orgânica | 1,0 | 20,5 | 40,0 |

Tabela 2.10 – Valores de referência para solos segundo CETESB (Brasil) para os HPA (<http://www.cetesb.sp.gov.br>)

| HPA | Prevenção | Concentração em peso seco (mg kg ⁻¹) | | |
|----------------------|-----------|--|-------------|------------|
| | | Agrícola | Residencial | Industrial |
| Antraceno | 0,039 | - | - | - |
| Benzo[a]antraceno | 0,025 | 9 | 20 | 1,75 |
| Benzo[k]fluoranteno | 0,38 | - | - | - |
| Benzo[ghi]perileno | 0,57 | - | - | - |
| Benzo[a]pireno | 0,052 | 0,4 | 1,5 | 0,7 |
| Criseno | 8,1 | - | - | - |
| Dibenzo[ah]antraceno | 0,08 | 0,15 | 0,6 | 0,18 |
| Fenantreno | 3,3 | 15 | 40 | 140 |
| Indeno[123-cd]pireno | 0,031 | 2 | 25 | 0,17 |
| Naftaleno | 0,12 | 30 | 60 | 140 |

2.3 – REMEDIAÇÃO

A prática de remediação de solos é normalmente uma tarefa complexa, que exige o envolvimento de profissionais qualificados e experientes na elaboração de diagnósticos precisos e definição da alternativa mais adequada para cumprimento dos padrões preestabelecidos em projeto. O conhecimento das principais tecnologias de remediação atuais, de suas limitações, relações custo-benefício e aplicabilidade quanto às questões hidrogeológicas e de natureza dos contaminantes são determinantes no sucesso de um programa de remediação (Higarashi, 1999).

Alternativas que utilizam soluções mais naturais e com menores impactos no subsolo vêm ganhando maior destaque nos últimos anos. Porém, vale lembrar que essas soluções, devido ao maior tempo requerido na remediação, nem sempre são suficientes para atingir os objetivos do projeto e devem, na maioria dos casos, ser aplicadas em complemento às tecnologias convencionais já existentes.

Dependendo do tipo de contaminante, da área contaminada, e dos recursos e tecnologias disponíveis, pode-se optar pelo uso de técnicas de remediação *in situ* (aplica-se o tratamento no local da contaminação) ou *ex situ* (remove-se o material contaminado para outro local e aplica-se o tratamento). Deste modo, o tratamento *ex-situ* apresenta um alto custo financeiro em relação ao *in-situ*.

A remediação de solos contaminados pode ser realizada, utilizando-se vários processos, que podem ser divididos basicamente em duas classes (Rulkens, 1998; USEPA, 2001):

- Convencionais: envolvem tecnologias já estabelecidas e bastante conhecidas, como a desorção térmica e a biorremediação.
- Alternativos: envolvem tecnologias inovadoras, que vêm sendo recentemente estudadas e utilizadas, principalmente pela USEPA e, portanto ainda não são totalmente conhecidas. É o caso, por exemplo, dos Processos Oxidativos Avançados (POA) e da Oxidação Química *In Situ*.

Existem algumas tecnologias que permitem a recuperação ou remediação de solos contaminados e/ ou degradados. Tais tecnologias se baseiam nas propriedades químicas de substâncias e/ ou processos físicos que serão utilizados para retenção, mobilização ou destruição de um determinado contaminante presente no solo (Moeri & Salvador, 2003). Essas técnicas se encontram na Tabela 2.11.

Tabela 2.11 – Tecnologias de tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos em solo

| Tecnologias | Tipo | Processo | Descrição | Contaminantes | Referências |
|-----------------------------|-------------------------|-----------------|--|--------------------------------------|--|
| Biorremediação | <i>In situ</i> | Biológico | Altera as condições bioquímicas naturais do solo para acelerar a degradação por microorganismos. | CHC e BTEX | Betangur-Galvis <i>et al.</i> , 2005; Taylor & Jones, 2001; Guerin, 1999 |
| Atenuação natural | <i>In situ</i> | Biológico | Monitoramento inteligente de parâmetros indicadores de atenuação natural para validar a estabilização ou redução de plumas dissolvidas. | CHC, BTEX e HPA | Guerin, 2002 |
| Desorção térmica | <i>Ex situ</i> | Térmico | Materiais escavados são incinerados para extração de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis. | HPA, PCB e pesticidas | Pinã <i>et al.</i> , 2002; Anthony & Wang, 2006; |
| Lavagem do solo | <i>In situ/ ex situ</i> | Físico-químico | A lavagem do solo através de fluídos apropriados promove a extirpagem e a biodegradação. Compostos químicos como surfactantes podem ser adicionados para acelerar a transferência de fase dos contaminantes. | CHC e BTEX | Paterson <i>et al.</i> , 1999; Ouyang <i>et al.</i> , 1996; Simonnot & Croze, 2007 |
| Fitorremediação | <i>In situ</i> | Biológico | Plantas apropriadas são utilizadas para promover a extração/biodegradação de compostos orgânicos e metais do solo. | HPA, pesticidas e metais pesados | Schwartz <i>et al.</i> , 2006; Ouvrard <i>et al.</i> , 2006 ; Joner <i>et al.</i> , 2006 |
| Bioventilação | <i>In situ</i> | Biológico | Acelera a remoção de compostos orgânicos voláteis através da aeração da zona vadosa. | CHC e BTEX | Moreira, 2002 |
| <i>Air Sparging</i> | <i>In situ</i> | Físico | Remoção física de contaminates voláteis e semi-voláteis através de processos de aeração do solo na zona saturada. | CHC, BTEX e HPA | Marley <i>et al.</i> , 1992 |
| Solidificação/estabilização | <i>In situ/ ex situ</i> | Químico/físico | São processos que promovem a imobilização do resíduo através de processo químicos e ou térmicos. | CHC, metais pesados e radionuclídeos | Moeri & Salvador, 2003 ; Barna <i>et al.</i> , 2006 |
| Extração por solvente | <i>Ex situ</i> | Químico/físico | Remove a porção afetada do solo e lavagem do mesmo com solventes adequados tais como detergentes, tensoativos, ou solventes orgânicos para óleos ou petróleos. | CHCs, BTEX e HPA | Silva <i>et al.</i> , 2005; |

2.3.1 – Processos Oxidativos Avançados

Nos últimos 10-15 anos, várias técnicas de remediação têm sido desenvolvidas, como pode ser visto na Tabela 2.11, buscando sempre melhorar as relações custo/eficiência e risco/benefício.

Em 1987, surge uma tecnologia conhecida como Processos Oxidativos Avançados (POA) proposta por Glaze *et al.* (1987). Esses processos têm se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa para o tratamento de várias matrizes ambientais. A sua grande vantagem reside no fato de serem concebidos como um tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação por carvão ativo, filtração, injeção de vapor e desorção térmica, mas sim degradado através de uma série de reações químicas, resumidas na equação 2 (Pandiyan *et al.*, 2002).



Em 1998, a USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) reconheceu a importância desse processo, ao publicar o Handbook of Advanced Oxidation Processes (Ghiselli, 2002).

Os POA baseiam-se na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidantes e capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, como pode ser observado na Tabela 2.12 (Bigda, 1995, Rodrigues *et al.*, 2003). Estes processos vêm sendo utilizados como alternativas promissoras no tratamento de efluentes e/ ou na remediação de solos contaminados com substâncias altamente tóxicas e recalcitrantes (Legrini, 1993; Ghlay *et al.*, 2001; Beltrán, *et al.*, 1993; Kanel *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2006; Flotron *et al.*, 2005; Lundstedt *et al.*, 2006).

**Tabela 2.12- Compostos oxidáveis pelo radical hidroxila
(Bigda, 1995, Rodrigues, 2003; Fares *et al.*, 2003)**

| Compostos | |
|------------------|--|
| Ácidos | Fórmico, glucônico, láctico, propiônico e tartárico |
| Álcoois | Benzil, ter-butil, etanol, etileno glicol, glicerol, isopropanol, metanol e propenodiol |
| Aldeídos | Acetaldeído, benzaldeído, formaldeído, isobutaraldeído e tricloroacetaldeído |
| Aromáticos | Benzeno, clorobenzeno, clorofenol, diclorofenol, hidroquinona, p-nitrofenol, fenol, tolueno, triclorofenol, xileno e trinitrotolueno |
| Aminas | Anilina, dietil amina, dimetil formamida, EDTA e n-propil amina |
| Corantes | Antraquinona, diazo e monoazo |
| Éteres | Tetrahidrofurano |
| Cetonas | Dihidroxi acetona e metil etil cetona |

Em relação a outros agentes oxidantes, o radical hidroxila apresenta alto potencial de oxidação termodinâmico, conforme mostra a Tabela 2.13 (Béltran *et al.*, 1997b;). Além disso, a maioria dos contaminantes ambientais reage de 10^6 a 10^9 vezes mais rápido com o radical hidroxila do que com o ozônio (Beltrán *et al.*, 1997a; Oussi *et al.*, 1997).

**Tabela 2.13- Potencial padrão de redução para alguns oxidantes
(Béltran *et al.*, 1997)**

| Agente oxidante | Potencial de redução (V) |
|---|---------------------------------|
| Radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) | 2,80 |
| Ozônio (O_3) | 2,07 |
| $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ | 2,01 |
| O_2 | 1,23 |
| Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) | 1,77 |
| Radical peroxila($\bullet\text{OOH}$) | 1,70 |
| Permanganato (KMnO_4) | 1,67 |
| $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ | 1,40 |
| $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ | 1,36 |
| Bromo $_{(\text{aq})}$ | 1,09 |
| Iodo | 0,54 |

O radical ($\bullet\text{OH}$) é um dos principais intermediário reativo, que é responsável pela oxidação da maioria dos compostos orgânicos. Os radicais ($\bullet\text{OOH}$) e O_2^- também estão envolvidos nestes processos de degradação, porém são menos reativos (Chiron *et al.*, 2000). O radical hidroxila reage por adição nas duplas ligações dos compostos orgânicos, pela retirada de hidrogênio de um grupo alquila ou grupo hidroxila ou por transferência de elétrons. Também reagem com o oxigênio molecular, gerando radical peroxila e iniciando uma seqüência de reações de degradação que podem levar à completa mineralização do contaminante ou à formação de intermediários mais biodegradáveis (Bossmann *et al.*, 1998).

Os radicais ($\bullet\text{OH}$) podem atacar anéis aromáticos em posições ocupadas por um grupo de halogênios, gerando fenóis substituídos. Embora seja um radical muito reativo, a hidroxila reage lentamente com alguns compostos, como acético, maléico e oxálico (Chiron *et al.*, 2000).

A eficiência dos POA depende basicamente de três parâmetros: produção e reatividade do radical gerado, capacidade de reação entre o substrato radicalar formado e o oxigênio molecular presente no meio (Chiron *et al.*, 2000).

Os POA apresentam as seguintes vantagens (Teixeira & Jardim, 2004):

- Mineralizam o poluente e não somente se transferem de fase;
- São muito usados para compostos orgânicos recalcitrantes;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento);
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Usando oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- Não apresentam seletividade; Aspecto negativo de não ter seletividade é que poderá oxidar espécies indesejadas como a matéria orgânica do solo e mudar estados de oxidação dos metais (Cr(III)→VI);
- Possibilitam tratamento *in-situ*.

Em relação à seletividade, estudos realizados por Taylor & Jones (2001), Xu *et al.*,(2005) e Park *et al.*,(1990) mostram que HPA de alto peso molecular são mais resistentes ao processo de biotransformação e fitorremediação. Um outro problema também encontrado por conta da não especificidade, refere-se à matéria orgânica composta por ácidos húmicos, fúlvicos e colóides orgânicos, que geralmente compete com os contaminantes, o que exigirá maior quantidade do reagente aplicado (Rivas, 2006; Sedlak & Andren, 1994).

Os POA podem ser classificados em dois grandes grupos (Tabela 2.14) (Higarashi, 1999): sistemas homogêneos ou heterogêneos. Os sistemas homogêneos podem envolver reações com ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com ou sem luz UV. Denominam-se sistemas heterogêneos aqueles que utilizam semicondutores fotossensíveis no estado sólido que, em contato com a massa líquida, catalisam a reação de geração do radical (•OH).

Tabela 2.14 – Classificação dos processos oxidativos avançados Homogêneos e Heterogêneos (Higarashi, 1999)

| Homogêneo | | Heterogêneo | |
|---|--|---|---------------|
| Com radiação | Sem radiação | Com radiação | Sem radiação |
| O ₃ /UV | O ₃ / H ₂ O ₂ | TiO ₂ /UV | Eletro-Fenton |
| H ₂ O ₂ /UV | O ₃ / OH ⁻ | TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV | - |
| O ₃ /H ₂ O ₂ /UV | H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ - Reagente de Fenton | - | - |
| Foto-Fenton | S ₂ O ₈ ²⁻ | - | - |
| - | ClO ₂ | - | - |
| - | KMnO ₄ | - | - |

Os POA que mais se destacam no processo de oxidação são: reagente de Fenton (Lundstedt *et al.*, 2006; Watts *et al.*, 2002; Rivas, 2006, Yu *et al.*, 2006; O'Mahony *et al.*, 2005), persulfato de potássio (Huang *et al.*, 2005), permanganato de potássio (Huang *et al.*, 2001) e fotocatalise heterogênea (TiO₂) (Nogueira & Jardim, 1998; Higarashi & Jardim, 2002). Algumas dessas técnicas precisam empregar a radiação UV, tornando o custo do processo muitas vezes alto, por exemplo, o O₃ em que a fonte de radiação precisa de energia elétrica e lâmpada UV. Uma possibilidade de reduzir esses custos é utilizar luz solar no lugar da lâmpada UV (Krutzler *et al.*, 1999; Bauer, 1994; Minero *et al.*, 1993; Malato *et al.*, 2002; Higarashi, 1999a; Nogueira *et al.*, 2002; 2005).

Estudos recentes vêm apontando para a utilização de processos de tratamentos combinados. Estes processos reúnem as vantagens de dois ou mais tipos de tratamento, como por exemplo, utilizar processo de Fenton para degradar moléculas persistentes e gerar intermediários menos tóxicos que podem ser, posteriormente, destruídos por tratamentos biológicos (Adams *et al.*, 1997). Outra alternativa que poderia ser avaliada é a

utilização de dois tipos de POA: o reagente de Fenton e a fotocatalise. O primeiro degradaria rapidamente os compostos alvos, enquanto o segundo agiria como um polimento do tratamento, degradando qualquer intermediário que porventura possa ser gerado no meio (Higarashi, 1999). Pode-se combinar os POA com algumas técnicas de remediação clássica, como a extração por solvente. Esta combinação, muitas vezes melhora a eficiência do tratamento de remoção do contaminante.

2.3.1.1- Ozônio

Trata-se de um poderoso oxidante que tem sido utilizado no tratamento de efluentes industriais e águas potáveis que, além de destruir as moléculas contaminantes, possui um alto poder de desinfecção, podendo eliminar microorganismos como vírus e bactérias (Legrini *et al.*, 1993; Higarashi, 1999; Yu *et al.*, 2006).

O ozônio pode ser aplicado na fase líquida ou gasosa, dependendo das condições da área e pode também ser decomposto por via catalítica, produzindo o radical OH[•] (Choi *et al.*, 1998). Quando associado à radiação ultravioleta, o poder oxidante do ozônio aumenta significativamente, em função da geração do forte oxidante radical hidroxila (Equações 3 e 4) (Legrini *et al.*, 1993; Shen *et al.*, 1999).



Em alguns casos, combina-se peróxido de hidrogênio com o O₃ para melhorar o desempenho do método, gerando ainda mais radicais.

Alguns estudos têm demonstrado a eficiência do ozônio para a remediação do solo contaminado por HPA e solventes orgânicos clorados (TCE, PCE) (Rivas, 2006; Goi & Trapido, 2004; Hsu & Masten, 1997; Choi *et al.*, 2001; Kulik *et al.*, 2006; Masten & Davies, 1997; O'Mahony *et al.*, 2006).

Na Tabela 2.15, encontram-se as vantagens e desvantagens do uso do ozônio (Legube and Karpel, 1999; Andreozzi *et al.*, 2003, Zhou and Smith, 2002) nos estudos de água e solo.

Tabela 2.15- Vantagens e desvantagens do uso do ozônio
(Legube *et al.*, 1999; Andreozzi *et al.*, 2003, Zhou *et al.*, 2002)

| Vantagens | Desvantagens |
|---|--|
| Alto potencial de oxidação | Alto custo |
| Aplicável a uma grande variedade de compostos orgânicos | Alta instabilidade |
| Facilmente aplicável como oxidante líquido na zona vadosa | Curto tempo de vida |
| Decompõem-se em O ₂ , podendo ser aproveitado na biodegradação aeróbia | Dificuldade da transferência de massa de ozônio gasoso para a fase líquida |

2.3.1.2- Fotocatálise Heterogênea utilizando TiO₂

A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada, principalmente, em matrizes ambientais líquidas e tem apresentado grande eficiência na destruição de várias classes de compostos orgânicos voláteis. Em relação à matriz sólida (solo), existem ainda poucos estudos (Nogueira *et al.*, 1997; Tiburtius *et al.*, 2004).

A fotocatalise heterogênea é passível de degradar uma grande variedade de compostos orgânicos (alcanos, organoclorados, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes). Na maior parte das vezes, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes, gerando CO₂, H₂O e íons do heteroátomo presente.

A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez no trabalho de Pruden & Ollis (1983 a, b), que demonstraram a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno em íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO₂. Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo, devido à sua alta possibilidade de aplicação como método de destruição de poluentes.

A fotocatalise heterogênea requer a ativação de um semicondutor (geralmente TiO₂) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. A representação esquemática de um semicondutor encontra-se na Figura 2.2 (Herrmann, 1999; Yamazaki *et al.*, 2001). A absorção de fótons com energia superior à energia de *bandgap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h⁺) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais

bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5V, os quais são medidos contra um eletrodo de calomelano saturado. Tal potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $\bullet\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (Equação 5-7), posteriormente, podendo oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par de elétron/lacuna, o que resulta na liberação de calor (Equação 4) (Higarashi,1999).

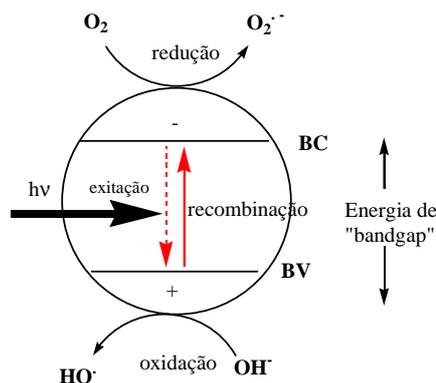
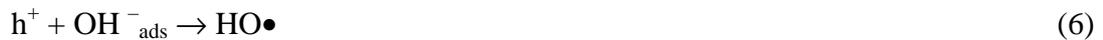
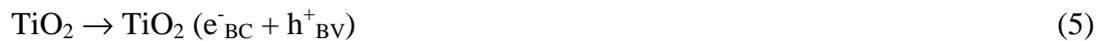
$$h\nu$$


Figura 2.2 – Esquema representativo de um semiconductor (Herrmann, 1999; Yamazaki *et al.*, 2001)

Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio (O₂⁻, HO₂⁻ etc;), formadas pela captura de elétrons foto gerados.

Na Tabela 2.16, apresentam-se as vantagens e desvantagens do uso do TiO₂ (Andreozzi *et al.*, 1999; Rodriguez, 2003).

**Tabela 2.16- Vantagens e desvantagens do uso do dióxido de titânio
(Andreozzi *et al.*, 1999; Rodriguez, 2003)**

| Vantagens | Desvantagens |
|--|---|
| <p>Baixo Custo</p> <p>Aplicável a uma grande variedade de compostos orgânicos</p> <p>Alta estabilidade</p> <p>Decompõe-se em O₂, podendo ser aproveitado na biodegradação aeróbia</p> | <p>Uso limitado, pois atende apenas à contaminação superficial</p> <p>Dificuldade de separação do catalisador da solução e da matéria orgânica em solo</p> <p>Dificuldade da degradação de contaminantes orgânicos em solo</p> <p>-</p> |

2.3.1.3- Processos Oxidativos avançados envolvendo H₂O₂

O H₂O₂ tem sido usado como agente oxidante para alguns compostos orgânicos, por ser adequado a uma série de aplicações na prevenção de contaminação. Sozinho, o H₂O₂ não é um bom oxidante para a maioria das substâncias orgânicas, mas se torna um bom oxidante, quando combinado com H₂O₂ / UV; Fenton (Fe²⁺ + H₂O₂); Foto- Fenton (Fe²⁺ + H₂O₂+UV). Destas combinações, as mais empregadas e eficientes são Fenton e Foto-Fenton (Rodrigues, 2003).

2.3.1.3.1- H₂O₂ / UV

O radical hidroxila, principal agente oxidante dos POA, pode ser gerado com eficiência a partir de sistemas que envolvam radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio (H₂O₂ / UV) quando comparado ao uso do H₂O₂. O sucesso deste processo tem sido geralmente atribuído à estequiometria da formação dos radicais hidroxilas, pois a combinação de H₂O₂ / UV é uma das maneiras mais fáceis de produzir radicais hidroxilas.

Este processo H₂O₂ / UV envolve a fotólise de H₂O₂. O mecanismo que é aceito para a fotólise é a ruptura da ligação O-O pela luz ultravioleta, formando dois radicais hidroxilas (Equação 8) (Beltrán *et al.*, 1997b). Outras reações também podem ocorrer (Equações 9, 10, 11).



Alguns problemas que influenciam a eficiência deste processo são discriminados a seguir (Rodrigues, 2003):

- Comprimento de onda abaixo de 200 nm. O processo só se torna eficiente com comprimentos de onda de 200-400 nm (Tachiev, 1998);
- Efluentes turvos contendo fortes absorvedores UV, como compostos orgânicos aromáticos, requerem alta incidência de luz, o que aumenta o custo do processo;
- Esse sistema não é aplicado em tratamento *in situ*;
- O processo requer pH ácido.

Os radicais hidroxilas gerados na presença de compostos orgânicos podem reagir de três diferentes maneiras, conforme mostram as Equações 12, 13, 14 (Legrini *et al.*, 1993).

- retirada do hidrogênio



- adição eletrofílica



- transferência de elétrons



A elevada eficiência da degradação dos sistemas fotoquímicos, auxiliada por H_2O_2 tem sido bastante documentada. Dentre os resultados importantes, encontra-se a completa e rápida degradação de 1,4- dioxano (Stefan & Bolton., 1998), pentaclorofenol (TE-FU & James, 1998), 2-clorobifenil (Wang *et al.*, 1999) e fenol (Martyanov *et al.*, 1997) em meio aquoso.

A degradação eficiente de espécies orgânicas presentes em águas residuais de refinarias e em outros efluentes da indústria petroquímica foi relatada recentemente (Stepnowski *et al.*, 2002.; Siedlecka, 1997). Em geral admite-se que o sistema UV/ H_2O_2 apresenta uma excelente potencialidade como tratamento terciário, promovendo a fragmentação de espécies recalcitrantes.

Na Tabela 2.17, apresentam-se as vantagens e desvantagens do uso do H₂O₂ / UV (Rodriguez, 2003).

**Tabela 2.17- Vantagens e desvantagens do uso do H₂O₂ / UV
(Rodriguez, 2003)**

| Vantagens | Desvantagens |
|---|----------------------------------|
| Baixo Custo | Aquecimento |
| Aplicável a uma grande variedade de compostos orgânicos | Ajuste do pH 3-5 |
| Alto potencial de oxidação | Ineficiente em ambiente alcalino |
| Cinética rápida | Pode ser explosivo |

2.3.1.3.2- Reagente de Fenton

O Reagente de Fenton é composto de uma solução de peróxido de hidrogênio e um sal de Ferro (Fe²⁺ ou Fe³⁺) em meio ácido, e produz radicais hidroxila com grande poder oxidante na degradação de contaminantes tóxicos (Ghiselli, 2002; Chamarro *et al.*, 2001; Watts *et al.*, 2002; Lundstedt *et al.*, 2006). Os reagentes de Fenton podem ser classificados em: reagente de Fenton, reagente Foto-Fenton, Fenton *modificado* e Foto-Fenton *modificado*.

Reações de Fenton têm sido largamente utilizadas na destruição de contaminantes orgânicos, incluindo compostos organoclorados (Sedlack *et al.*, 1991; Watts *et al.*, 1990; Tyre *et al.*, 1991), vários herbicidas (Pignatello, 1992; Arnold *et al.*, 1995; Bier *et al.*, 1999), pesticidas (Higarashi, 1999; Ghiselli, 2002), nitrobenzenos e nitrofenol (Li *et al.*, 1997), BTEX (Watts *et al.*, 2000) e HPA (Watts *et al.*, 2002; Rivas, 2006, N'Guessan *et al.*, 2004; Flotron *et al.* 2005) em solução aquosa ou em solos.

Em 1894, H.J.H. Fenton relatou que íons ferrosos, na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico. Quarenta anos mais tarde, o mecanismo da decomposição do peróxido catalisada pelo ferro foi postulado por Haber-Weiss (1934), (Equações 15, 16).



Além destas, uma série de outras reações podem ocorrer como as descritas pelas Equações 17 - 23 (Walling, 1975).



A taxa de remoção inicial do poluente orgânico pelo reagente $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é muito mais lenta que para o reagente $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Talvez isto ocorra devido à baixa reatividade do íon Fe^{3+} com o peróxido.

O radical hidroxila é gerado por uma cadeia de mecanismos e reage de maneira rápida e não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos pela retirada de hidrogênio ou adição a ligação insaturada $\text{C} = \text{C}$. No ataque, as ligações $\text{C} - \text{H}$ por radicais hidroxila, a ordem de seletividade é carbono terciário > carbono secundário > carbono primário, porém a reatividade pode aumentar com grupos doadores de elétrons ($-\text{OH}$, $-\text{OR}$, amidas). Assim como pode diminuir com a presença de grupos eletronegativos (ácido acético, acetona, halo álcoois). O carbânion, gerado pelo ataque do radical hidroxila, reage com o O_2 para formar organo-peróxidos ($\text{ROO}\bullet$) que pode se decompor, formando $\text{HO}_2\bullet$, ou um produto oxigenado (Fares, 2003).

Para o sucesso das reações de Fenton, devem ser estudados os seguintes parâmetros: concentração de peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e férricos e o pH do sistema. A concentração de peróxido e de íons ferro vai variar em função do tipo e concentração do contaminante. Tang & Huang (1996) encontraram uma razão molar eficiente entre $10\text{H}_2\text{O}_2:1 \text{ Fe}$ que permitiu uma melhor degradação do 2,4-diclorofenol. Nam *et al.* (2001) estudaram também essa razão para degradação dos HPA e Mecozzi *et al.* (2006) confirmaram a eficiência da razão $10\text{H}_2\text{O}_2:1 \text{ Fe}$ para a degradação de atrazina em solo.

Os valores de pH influenciam na geração de radicais hidroxila e, também, na eficiência da oxidação. Para valores de pH acima de quatro, a degradação diminui, porque o ferro precipita na forma de hidróxido. Um excesso de peróxido pode provocar autodecomposição, formando água e oxigênio e a recombinação dos radicais hidroxila, portanto o peróxido deve ser adicionado à mistura numa concentração ótima, a fim de alcançar as maiores taxas de degradação. Lu (2000) observaram que a condição ótima das reações ferro-catalisadas ocorre em pH 3. Segundo Utset *et al.* (2000) a formação de radicais hidroxila no pH > 3 tem sido questionada, apontando-se a existência de complexos Fe(II)-H₂O₂ como responsáveis pelo ataque de moléculas orgânicas. Em soluções ácidas, a adição a uma ligação dupla ou a extração de um hidrogênio é admitida como o primeiro passo do ataque do radical hidroxila às espécies orgânicas. Ghaly *et al.* (2001) avaliaram o efeito do pH na degradação do p-clorofenol. Em pH 3, houve 100% de degradação com o Fe (III) e 98% com o Fe (II) e para o pH 5 a taxa de degradação caiu para 74% com Fe (II) e 68% com Fe (III). As condições de baixo pH limitam o uso dos Reagentes de Fenton na remediação de solos.

O processo que utiliza os Reagentes de Fenton combinados com radiação UV de fonte artificial ou fonte natural (luz solar) é chamado de reação Foto-Fenton. Este processo é capaz de aumentar a eficiência na degradação dos compostos orgânicos, devido à contínua regeneração do ferro (II) via foto-redução do ferro (III) (Equação 24) diferente do processo realizado na ausência de luz. Os comprimentos de onda mais importantes nas reações Foto-fenton ficam entre 300 e 400nm (Kruzler *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2001). A possibilidade de usar a luz solar como fonte de radiação favorece um processo simples de operação o que reduz consideravelmente o custo (Nogueira *et al.*, 2002; Malato *et al.*, 2002)



No caso de descontaminação de solo, deve-se verificar se ele não apresenta naturalmente altos teores de ferro, de modo que este ferro seja a fonte geradora para a reação de Fenton. Alguns trabalhos encontrados na literatura relatam o uso do próprio mineral inorgânico presente no solo, principalmente magnetita, hematita e geotita com exceção da ferriidrita como fonte de ferro para o H₂O₂, de modo a gerar o radical hidroxila (Watts & Dilley, 1996; Kanel *et al.*, 2003; Baciochi *et al.*, 2004; Flotron *et al.*, 2005; Kawara *et al.*, 1995; Kong *et al.*, 1998; Watts *et al.*, 2000; Park *et al.*, 2005). Uma das

vantagens do reagente Fenton-*modificado* é não haver necessidade de ajuste do pH, o que reduz mais ainda o custo do processo.

Inúmeros íons metálicos, nas suas formas reduzidas (Cu(I), Ti(III), Co(II), Cr(II), V(IV) e Mn (II)) também possuem características oxidantes nas reações de Fenton. Por isso, as misturas desses metais com peróxido de hidrogênio são denominadas de reagentes Tipo-Fenton (Ghiselli *et al.*, 2004; Esplugas *et al.*, 2002).

Alguns problemas são enfrentados, quando o Reagente de Fenton é aplicado em matrizes sólidas (Rivas, 2006):

- Competição entre a matéria orgânica (ácidos fúlvicos e húmicos) com os contaminantes pelo radical hidroxila, pois se trata de um radical não seletivo;
- Solos, com menos de 5% de matéria orgânica, tendem a adsorver HPA através de seus microporos, dificultando o contato do radical com o contaminante.
- Outro fator que dificulta também é a idade da contaminação (antiga ou recente) (Lundstedt *et al.*, 2006). Esse efeito pode ser compensado pelo uso de altas concentrações de H₂O₂ e Fe (Bogan & Trbovic, 2003) ou pelo uso de co-solventes tais como: etanol (Lee & Hosoni, 2001; Lundstedt *et al.*, 2006), óleos vegetais (Bogan *et al.*, 2003), surfactantes (Sedlak & Andren, 1994) e quelantes (ciclodextrina) (Viglianti *et al.*, 2006).
- Alta concentração de H₂O₂ melhora a eficiência do tratamento, mas, por outro lado, o radical formado é o hidroperoxila que tem o poder de oxidação menor do que peroxila (Tabela 2.13) (Watts *et al.*, 2002; Watts *et al.*, 1994).
- O uso do H₂O₂ diluído poderá acarretar na mineralização incompleta do contaminante como no caso do ácido β cetona (Watts *et al.*, 2002; Buxton *et al.*, 1987). Kanel *et al.* (2003) verificaram a formação do ácido salicílico no processo de degradação do fenantreno em solo. Beltrán *et al.*, (1997a; 1997b) detectaram também subprodutos provenientes da degradação de HPA em água.

Na Tabela 2.18, apresentam-se as vantagens e desvantagens do uso do Reagente de Fenton (Huang *et al.*, 1993; Arnold *et al.*, 1995; Benatti *et al.*, 2006).

Tabela 2.18- Vantagens e desvantagens do uso do Reagente de Fenton
(Huang *et al.*, 1993; Arnold *et al.*, 1995; Benatti *et al.*, 2006)

| Vantagens | Desvantagens |
|---|--|
| Baixo Custo | Ajuste do pH 3-5 |
| Simplicidade na produção dos radicais hidroxilas | Ineficiente em ambiente alcalino |
| Reagentes de fácil aquisição | Pode ser explosivo |
| Produtos da reação não agridem o meio ambiente (H ₂ O +CO ₂) | Liberação de calor pois se trata de uma reação exotérmica |
| Aplicável a uma grande variedade de compostos orgânicos | Contaminantes orgânicos sorvidos requer alta concentração dos reagente |
| Alto potencial de oxidação | - |
| Cinética rápida | - |
| Em matriz sólida, possibilidade do uso dos óxidos de ferro da matriz | - |

2.3.1.4- Permanganato de Potássio

O permanganato é um tipo de oxidante químico que pode ser usado para destruir compostos inorgânicos e orgânicos em efluentes, águas subterrâneas e solos tais como: Fe, CN, S²⁻, sabor e odor produzidos pelos compostos, alcenos, organo clorados (tricloroeteno-TCE, tetracloroeteno-PCE, cloreto de vinila-VC e dicloroeteno-DCE), fenóis, inseticidas, HPA, ácidos orgânicos e éter metil-terc-butílico- MTBE (Xu *et al.*, 2006). O uso do KMnO₄ como oxidante para degradação tem sido relatado para TCE, MTBE, PCE em águas subterrâneas (Li *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 1999; Vella & Veronda, 1992). No que se refere a tratamentos de solos, poucos trabalhos são encontrados na literatura. Gates (1995) estudou a oxidação de TCE, PCE e tricloroetano-TCA por permanganato. Trata-se, no entanto, de um oxidante fraco, quando comparado ao peróxido de hidrogênio (Tabela 2.13) e pode ser aplicado sobre duas formas KMnO₄ e NaMnO₄ (Mesquita, 2004).

Reações de KMnO₄ com compostos orgânicos produzem dióxido de manganês (MnO₂) e também CO₂ ou intermediários orgânicos, equação 25 (Vella *et al.*, 1990).



onde ROX representa compostos orgânicos intermediário.

A introdução de KMnO_4 no solo, bem como do subproduto de oxidação MnO_2 , não deverá ser um problema ambiental, mas há uma preocupação, se houver excesso de precipitação do MnO_2 , pois poderá reduzir a permeabilidade do solo (Scroth *et al.*, 2001).

No Brasil, Nobre & Nobre (1999) avaliaram a eficiência do KMnO_4 na remediação *in situ* e *ex situ* de diferentes DNAPL. Os resultados indicaram grande potencial para oxidação de alcenos clorados. Porém, para alcanos halogenados, a taxa de destruição observada foi de menor intensidade. O íon permanganato é capaz de oxidar compostos orgânicos através de diferentes caminhos de reação. O caminho escolhido pela reação vai depender da estrutura do substrato e acidez da solução.

Na oxidação por permanganato, o pH é considerado uma variável que tem uma certa importância, porque influencia fortemente no potencial redox do sistema (Tabela 2.19) (Yan & Schwartz, 1999).

**Tabela 2.19- Reações redox e seu potencial padrão referentes a mudanças do pH
(Yan & Schwartz, 1999)**

| Reações | E° (V) | pH |
|--|-----------------|-------------------|
| $\text{MnO}_4^- + e \leftrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ | +0.56 | >12 |
| $\text{MnO}_4^- + 3e + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ | +0.59 | 3.5-12 (pH alto) |
| $\text{MnO}_4^- + 3e + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.7 | 3.5-12 (pH baixo) |
| $\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | +1.51 | <3.5 |

Na Tabela 2.20, apresentam-se as vantagens e desvantagens do uso do Permanganato de potássio (Lee *et al.*, 2003; Vella & Veronda, 1992).

Tabela 2.20- Vantagens e desvantagens do uso do Permanganato (Lee *et al.*, 2003; Vella & Veronda, 1992)

| Vantagens | Desvantagens |
|--|---|
| Capaz de oxidar solventes halogenados, HPA e hidrocarbonetos totais de petróleo (http) | Pode alterar a porosidade do solo pela formação do MnO ₂ |
| Nenhum gás e aquecimento é gerado, ou seja, menos danos à saúde e segurança | Cinética lenta quando comparado ao peróxido de hidrogênio |
| Aplicação sobre uma ampla variação de pH | - |
| Sucesso em aplicação in-situ | - |

2.3.1.5 –Persulfato de sódio

O persulfato de sódio (Na₂S₂O₈) é um forte oxidante (Tabela 2.13) e tem sido utilizado em muitas indústrias para inicialização das reações de emulsão de polímeros, clarificação de piscinas, clareamento de cabelos e análises de COT (carbono orgânico total) (Block *et al.*, 2004). O persulfato pode ser encontrado na forma de sódio, potássio e sais amônio. A forma mais comumente usada em aplicações ambientais é na forma de sódio.

Recentemente, o Na₂S₂O₈ tem sido testado para oxidação química de contaminantes orgânicos em solos e águas subterrâneas, sendo capaz de degradar BTEX, clorobenzeno, diclorobenzeno, DCE, TCE e PCE. Seu potencial de oxidação é maior que o do H₂O₂ e KMnO₄ e praticamente similar ao radical OH[•]. O sal de Na₂S₂O₈ pode ser ativado para formar radicais livres através do aquecimento, radiação UV ou pelo uso de metal de transição (íons de Fe ou Fe²⁺) como pode ser visto nas equações (26 e 27) (Liang *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2005).

oxidação direta



formação de radicais livres



Na Tabela 2.21, apresentam-se as vantagens e desvantagens do uso do Persulfato de sódio (Block *et al.*, 2004; Brown, 2003; Huang *et al.*, 2005).

Tabela 2.21- Vantagens e desvantagens do uso do Persulfato (Block *et al.*, 2004; Brown, 2003; Huang *et al.*, 2005)

| Vantagens | Desvantagens |
|---|--|
| Alto potencial de oxidação | Tecnologia nova que só existe em escala piloto |
| Aplicável a uma grande variedade de compostos orgânicos | Os catalisadores para a ativação de persulfato encontram-se ainda em desenvolvimento |
| Pode ser usado combinando com permanganato de potássio | - |
| Cinética rápida | - |
| Mais estável que os radicais hidroxilas sendo capaz de ser transportado a uma maior distância da superfície | - |
| Tem menos afinidade pela matéria orgânica que o íon permanganato | - |

2.3.1.6 – POA combinado com tratamento biológico

Os tratamentos biológicos como biorremediação e fitorremediação empregados na descontaminação de efluentes, águas subterrâneas e solos são alternativas economicamente viáveis, quando comparadas com outras opções de tratamento. A habilidade da degradação biológica ou da extração do contaminante por plantas depende de alguns fatores, o que pode, muitas vezes, limitar a técnica, como por exemplo: concentração e estrutura do contaminante, pH ou presença de compostos inibitórios e toxicidade. Estes fatores podem afetar a degradação biológica ou a extração por vegetais (Cerniglia, 1992). Geralmente, quando isso acontece aplica-se um POA que produz compostos orgânicos oxigenados e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, os quais são mais biodegradáveis (Marco *et al.*, 1977; Ledakowicz, 1998). No caso dos HPA que dificultam a biodegradação, este problema pode ser inibido aplicando-se inicialmente a pré-oxidação (reagente de Fenton ou ozônio), tornando os HPA numa forma mais biodegradável e facilmente degradados por

microorganismos (Lee & Hosomi, 2001; Goi *et al.*, 2006). Portanto, oxidação por Fenton é considerado um método potencial para aumentar a biorremediação em solos contaminados. Goi *et al.* (2006), estudaram a combinação química entre ozônio e fenton-*modificado* ao tratamento biológico para descontaminar solos contaminados por óleo.

Uma vantagem desse processo reside no pré-tratamento de peróxido de hidrogênio, que, sendo seguido por biodegradação, resulta numa diminuição substancial da dosagem de oxidante requerida e aumenta a velocidade de biodegradação dos contaminantes (Martens & Frankenberg, 1995). Este estudo também é capaz de investigar dois aspectos muito importantes: investigar o efeito do POA sob a biodisponibilidade bacteriana e, também, se existe a possibilidade de se cultivar plantas após aplicação dos POA.

Alguns trabalhos podem ser vistos acoplando reagente de Fenton, ozônio com biorremediação, mas nenhum deles tem sido estudado, acoplando reagente de Fenton, ozônio e permanganato de potássio com a fitorremediação.

2.4- CINÉTICA

Alguns mecanismos foram propostos na literatura, para caracterizar a decomposição do H_2O_2 , $KMnO_4$ e a oxidação de compostos orgânicos em matrizes líquidas (Yan & Schwartz, 1999; Lee *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2005; Beltrán *et al.*, 1997 a e b). Já, para matrizes sólidas, nas quais o contaminante é sorvido, encontram-se poucos trabalhos. Isto ocorre face às dificuldades de se levar em consideração os parâmetros de dessorção, superfície de reação, difusão etc; o que tornará complexo prever a ordem cinética (Rivas, 2006; Flotron *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2002; Kanel *et al.* 2003).

Kanel *et al.* (2003), relataram uma reação de pseudo- primeira ordem para remoção dos HPA da areia pela decomposição do H_2O_2 na presença de geotita. Andrade (2005) também observou uma cinética de pseudo primeira ordem para a degradação de BTEX em água por H_2O_2 . Rodriguez (2003) realizaram um estudo cinético de degradação do para-nitrobenzeno pelo reagente de Fenton, em que a cinética também foi caracterizada como pseudo primeira ordem.

2.5- CONSEQUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE REMEDIAÇÃO SOBRE A QUALIDADE DO SOLO

Na literatura não se encontra nada referente à qualidade do solo após a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados. As pesquisas feitas nesta área divulgaram bons resultados, enfocando apenas a eficiência da degradação dos contaminantes no solo. No entanto, tais pesquisas não foram além nas suas investigações, a fim de avaliar a qualidade final do solo tratado, por exemplo, no que se refere a sua capacidade de revegetalização.

A qualidade do solo está relacionada com as propriedades físicas, químicas e biológicas em equilíbrio de modo a se ter sucesso no crescimento de vegetais. Esses indicadores estão descritos na Tabela 2.22 (Doran *et al.*, 1996; Larson & Pierce, 1994).

Tabela 2.22- Indicadores da qualidade do solo em relação às propriedades físicas, químicas e biológicas (Doran *et al.*, 1996; Larson & Pierce, 1994)

| Propriedades físicas | Propriedades químicas | Propriedades biológicas |
|---|--|--|
| Textura do solo, condutividade hidráulica, densidade (partículas do solo), umidade, estrutura do solo e perda de solo por erosão. | pH, condutividade elétrica, capacidade de troca iônica, matéria orgânica, macro e micronutrientes no solo. | Percentual de recobrimento do solo, peso seco, raízes distribuídas no perfil, população, bioamassa microbiana e caracterização da mesofauna. |

Um problema comumente encontrado é o de acidificação de solo que reduz significativamente a sua fertilidade, pois afeta, principalmente, a comunidade biológica, pela degradação da matéria orgânica, dificultando a liberação dos nutrientes as plantas. Existe, ainda, o risco de alguns metais pesados serem liberados, pois o pH é baixo (Francaviglia *et al.*, 2004).

Ao se efetuar um tratamento de remediação é importante verificar, primeiramente, o estado atual do solo ,ou seja, sua qualidade. Isto deve ser feito de modo identificar a sua destinação adequada.

Na Figura 2.3, observa-se um fluxograma, contendo estratégias a serem adotadas quando se tem suspeita de que uma área está contaminada. Na primeira etapa, recomenda-se verificar, primeiramente, o tipo de contaminação. Dados este passo, propõe-se escolher a técnica de remediação mais adequada para o solo e, no final do tratamento, sugere-se devolvê-lo ao meio ambiente de preferência com qualidade.

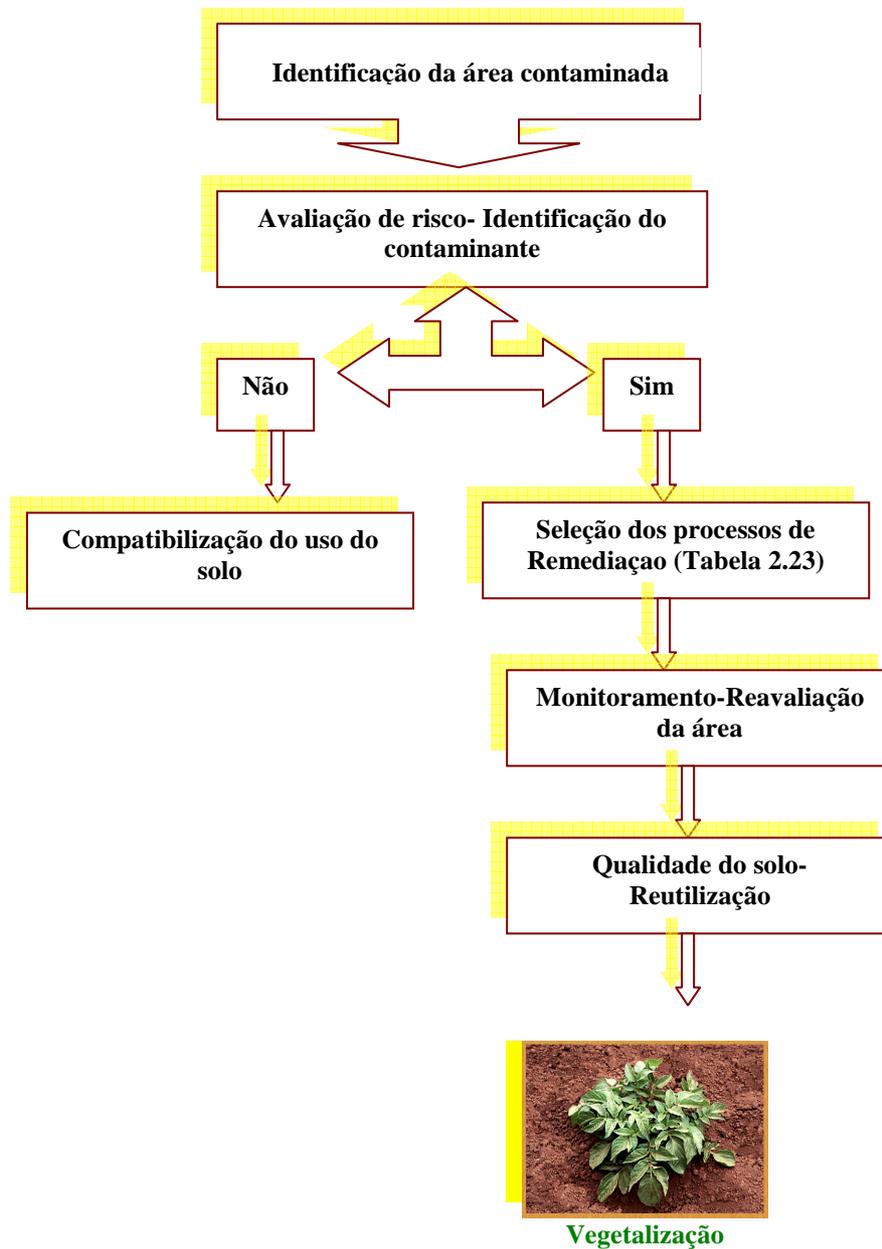


Figura 2.3- Etapas para definir as técnicas de remediação de acordo com os contaminantes

Tabela 2.23- Técnicas apropriadas de remediação em função do contaminante (NA-geralmente não apropriado, AR- apropriado com restrições, A- geralmente apropriado e CC- decisão caso a caso) (<http://www.cetesb.sp.gov.br>)

| Contaminantes | Técnicas de Remediação | | | |
|-----------------------------|------------------------|--------------------|----------------------|------------------------------|
| | Processos térmicos | Processos químicos | Processos biológicos | Lixiviação e Lavagem do solo |
| Metais pesados | NA | A | AR | A |
| Cianuretos | CC | A | NA | A |
| HPA | A | A | A | A |
| Hidrocarbonetos halogenados | A | A | AR | A |
| BTEX | A | A | AR | A |
| Hidrocarbonetos alifáticos | A | AR | CC | A |

2.6- PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial pode ser empregado quando se deseja: determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse. Na Figura 2.4, podemos entender melhor quem poderá ser essas variáveis. Pelo uso do planejamento fatorial, pode-se entender melhor a natureza da reação em estudo e ainda facilita a encontrar condições eficientes e econômicas de operação (Bruns *et al.*, 2006).

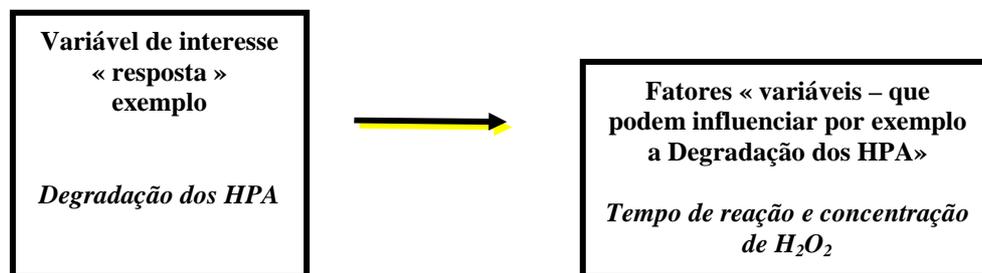


Figura 2.4-Representação de como pode se estabelecer um planejamento fatorial

No caso de trabalhos de degradação de contaminantes em solos por POA o planejamento fatorial poderá ser bastante útil para encontrar melhores condições de degradação dos contaminantes. Visto que é difícil de entender e quantificar a influência de todas as variáveis pois se tem dificuldade de se conhecer todas as equações e também as constantes cinéticas principalmente nos casos, em estudo, referentes a solos (Rivas *et al.*, 2006).

Na maioria dos trabalhos realizados por Watts e colaboradores, empregou-se o planejamento fatorial para otimizar a oxidação de vários tipos dos contaminantes pelos POA (Tabela 2.24).

Tabela 2.24- Trabalhos realizados por Watts e colaboradores, utilizando planejamento fatorial para degradação dos contaminantes em solo empregando

| Reagente de Fenton | | |
|----------------------------|---|-------------------------------|
| Artigo | Variáveis | Contaminantes |
| Watts <i>et al.</i> , 1994 | Concentração de H ₂ O ₂ e volume de H ₂ O para formação da lama | Hexaclorobenzeno |
| Watts & Dilley, 1996 | Concentração de H ₂ O ₂ e volume de H ₂ O para formação da lama e Concentração de Fe | Óleo diesel |
| Watts & Stanton, 1999 | Concentração de H ₂ O ₂ e volume de H ₂ O para formação da lama e Concentração de Fe | Hexadecano |
| Watts <i>et al.</i> , 2000 | Concentração de H ₂ O ₂ , Concentração de Fe e pH | Gasolina |
| Teel <i>et al.</i> , 2001 | Concentração de H ₂ O ₂ e Concentração de Fe | Tricloroetileno |
| Watts <i>et al.</i> , 2002 | Concentração de H ₂ O ₂ e volume de H ₂ O para formação da lama | Benzo[a]pireno |
| Quan <i>et al.</i> , 2003 | Concentração de H ₂ O ₂ e Concentração de Fe | Hex, hept, oct, non, dec+anol |

3- Capítulo 3- Avaliação do processo Foto-Fenton na remediação de solos contaminados artificialmente por óleo diesel do estado de Pernambuco (Brasil)

Este trabalho foi realizado no Brasil, avaliando o processo Foto-Fenton na degradação dos HPA em dois solos do estado de Pernambuco. Como fonte de radiação utilizou-se a luz solar. Esta já vem sendo empregada em alguns trabalhos, tornando-se um processo mais prático e eficiente, quando comparada à luz artificial, trazendo uma considerável redução dos custos.

Higarashi (1999) mostrou a eficiência da luz solar na degradação de pesticidas em solos brasileiros por processos oxidativos avançados. Um outro trabalho foi realizado por Sanchez-Prado *et al.*(2006), que estudaram a degradação do triclosan em água pela luz solar. Nogueira *et al.* (2002) utilizaram a luz solar acoplada ao reagente de Fenton para degradação de organoclorados em água.

A luz solar é uma energia natural abundante, principalmente na região nordeste do Brasil, o que contribui para a fotodegradação dos compostos orgânicos em solo e em água.

Na remediação de solos contaminados, aplicando o processo de Fenton, deve-se levar em consideração algumas variáveis: pH do solo, teor de CO_3 , matéria orgânica e a quantidade de Fe disponível. Dentre essas variáveis, o teor de Fe do solo, também pode trazer uma economia ao processo. O Fe disponível poderá reagir com H_2O_2 , obtendo-se o processo Fenton-modificado (Flotron *et al.*, 2005; Watts *et al.*; 2000).

3.1- OBJETIVO

Este segmento do trabalho tem como objetivo estudar o Processo Foto-Fenton para remover os HPA do solo proveniente de uma contaminação artificial por óleo diesel.

3.1.1– Objetivos específicos

- Caracterizar química e fisicamente dois solos virgens típicos do Estado de Pernambuco;
- Avaliar a eficiência da luz solar acoplada ao processo de Fenton;
- Empregar o planejamento fatorial a fim de encontrar de maneira mais fácil condições eficientes e econômicas para degradação dos HPA no solo;
- Avaliar a degradação dos HPA e comparar as concentrações destes nos solos através da legislação Holandesa e Brasileira (referente a CETESB).

3.2- MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 – Amostragem

Neste trabalho foi realizado um estudo em dois solos coletados em duas áreas distintas do Estado de Pernambuco, denominados: S1 (originado da zona metropolitana) e S2 (originado da zona da mata).

3.2.2– Caracterização do solo

Os ensaios de caracterização dos solos foram realizados de acordo com a metodologia da EMBRAPA, 1997.

Foram levantadas, inicialmente, as características físicas e químicas dos solos, como granulometria, pH, condutividade elétrica (dS m^{-1}), carbono orgânico (g kg^{-1}), matéria orgânica (g kg^{-1}), nitrogênio (g kg^{-1}), relação C/N, fósforo assimilável (g kg^{-1}) e complexo sortivo (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} , H^+ (cmol (+) kg^{-1})) e Fe (g kg^{-1}).

3.2.3– Preparo e contaminação das amostras

Reagentes e Materiais

- *Oleo diesel*
- *Prato de vidro*
- *Espátulas*

Nessa etapa, contaminou-se o solo com o óleo diesel fornecido pelo Laboratório de Combustíveis da UFPE.

A quantidade de óleo diesel, adicionada aos solos, foi definida de maneira a simular um caso real de contaminação, atingindo níveis de intervenção indicados pela legislação.

As amostras dos solos a serem contaminadas pelo óleo diesel, foram separadas e espalhadas em pratos para garantir uma contaminação homogênea como mostra a Figura 3.1. Para cada kg do solo foram adicionados 300 ml do óleo diesel. Ao adicionar o contaminante, homogenizava-se o sistema com uma espátula. Após a contaminação, ambas as amostras foram armazenadas em depósitos de vidro e levadas à geladeira para serem efetuados os estudos de remediação.



Figura 3.1 – Representa a contaminação do solo por óleo diesel

3.2.4– Determinação do carbono orgânico total (COT)

Reagentes e Materiais

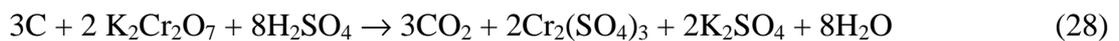
- $K_2Cr_2O_7$ (Merck, 99%) $0,8 \text{ mol l}^{-1}$
- H_2SO_4 (Vetec, P.A)
- Difenilamina (Merck)
- $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$ (Synth, $0,2 \text{ mol}^{-1}$)
- H_3PO_4 (Vetec, P.A)
- Chapa aquecedora
- Bureta

- *Agitador magnético*
- *Condensador*
- *Balão de fundo chato de 250 ml*

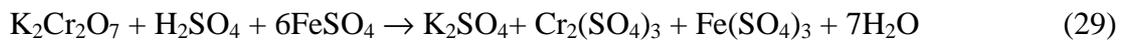
A determinação do carbono orgânico total foi realizada pelo método de *Walkey-modificado*.

3.2.4.1– COT- método *Walkey-Black* modificado

O método *Walkey-Black* modificado foi utilizado para determinação do COT no solo. Tal método foi descrito por Embrapa, 1997. Ele consiste em oxidar o carbono orgânico do solo pelo dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio sulfúrico, formando gás carbônico e água, conforme a Equação 28.



O dicromato de potássio, que não é utilizado na oxidação do carbono orgânico, é titulado com sulfato ferroso ($FeSO_4$), segundo a Equação 29.



Pesou-se 0,5 g do solo num balão de fundo chato de 250 ml e adicionou-se 10 ml da solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,8 mol l^{-1} . Em seguida, este balão foi levado à chapa durante 5 minutos, até alcançar a fervura branda (Figura 3.2). Deixou-se esfriar e adicionou-se 80 ml de água destilada, 2 ml de H_3PO_4 e 3 gotas de difenilamina. Titulou-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal até o aparecimento de uma coloração verde, indicando o ponto final da titulação.

Observação: Para teores maiores que 2% de carbono, deve-se adicionar crescentes quantidades de $K_2Cr_2O_7$: 20, 30, 40 ou 50 ml até que a coloração amarela apareça sem traços verdes. Proceder à fervura e, em seguida, espera-se esfriar para diluir a solução 1:5 em volumes de 100, 150, 200 e 250 ml, respectivamente. Pipetar 50 ml da solução, diluir com 80 ml de água e titular com o $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$.



Figura 3.2 – Sistema de aquecimento para oxidação do carbono orgânico total no solo

3.2.5- Extração e quantificação dos HPA nos solos

Nesta etapa, foi determinado o índice de contaminação dos solos com relação aos 16 HPA listados pela EPA.

A extração dos HPA no solo, foi realizada por sistema *soxhlet*, baseando-se na EPA 3540 – *Soxhlet extraction method* e Almeida (2003).

Para a quantificação, usou-se a norma EPA 8270 – *Semi volatile organic compounds by gas chromatography / mass spectrometry (CG/MS)* e Almeida, 2003.

3.2.5.1– Método EPA 3540

Reagentes e Materiais

- *Sistema soxhlet de extração*
- *Manta de aquecimento*
- *Balança analítica*
- *Rotoevaporador*
- *Coluna*
- *Sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), calcinado a 400°C durante 4 h (Merck)*
- *Hexano (Merck)*

- *Acetona (Merck)*
- *Diclorometano (Merck)*
- *Lã de vidro*
- *Sílica básica KS*
- *Sílica lavada com CH₂Cl₂*

Pesaram-se 5 g do solo, transferindo-se para o envelope de papel de filtro, sendo este então envolvido com o tecido musseline, visando impedir a passagem de areia para o balão. Montou-se o sistema *soxhlet* sobre um balão de fundo redondo de 250 ml, adicionou-se 150 ml da mistura (V:V) hexano e cetona (Figura 3.3). Feito isto, controlou-se a temperatura e extraiu-se o contaminante por um período de 8h. Ao final da extração, levou-se o balão para o rotoevaporador até atingir cerca de 2ml do extrato. Montou-se a coluna de *clean-up*, adicionando-se a lã de vidro, 2 cm aproximadamente de Na₂SO₄, 5 g de sílica lavada com CH₂Cl₂, 3 g sílica básica KS e, novamente, 2 cm aproximadamente de Na₂SO₄. Adicionou-se 10 ml da solução de eluição (70% v/v de hexano + 30%v/v diclorometano). Em seguida, lavou-se o balão 2 vezes com 2 ml da mesma solução de eluição e essa mistura foi colocada na coluna. Lavou-se o balão mais vezes com a solução de eluição, até que todo o resíduo do balão tivesse passado para a coluna. Este novo extrato foi colhido em outro balão. Continuou-se a adicionar mais solução de eluição, até perceber que todo material passou para o balão. Isto ocorre com aproximadamente a adição de 150 ml da solução de eluição. O balão foi levado com este extrato para o rotoevaporador até um volume de 1 ml. O extrato foi então aferido numa proveta para um volume de 5 ml, com iso-octano. Ao final dessa etapa, o extrato foi colocado num recipiente apropriado e levado à geladeira para, posteriormente, ser analisado, seguindo-se o método EPA 8270.



Figura 3.3 – Extrator *soxhlet* utilizado para remoção dos HPA no solo

3.2.5.2 – Método EPA 8270

As determinações de HPA foram realizadas por CG/MS, utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu – QP5050A, pela técnica de monitoramento de íon seletivo (SIM) e modo de varredura (SCAN). A obtenção dos tempos de retenção foi feita através da injeção do padrão em modo de varredura (SCAN), enquanto a curva foi realizada no modo SIM, por ser o mais sensível. As condições de operação do cromatógrafo são apresentadas na Tabela 3.1. Estas análises foram realizadas nas dependências do Laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (LQA/IQ/UNICAMP).

Tabela 3.1 - Parâmetros cromatográficos utilizados para a identificação dos HPA

| Parâmetros | Método HPA |
|----------------------|--|
| Coluna | DB-5; 25 m; 0,20 mm d.i; 0,33 µm filme |
| Rampa programação | T ₀ =80 °C por 1 min, 25 °C min ⁻¹ até 110 °C, 3 °C min ⁻¹ até 285 °C por 5 min |
| Modo de injeção | Splitless por 1 min, seguido de split 1:20 |
| Volume de injeção | 1 µl |
| Modo de detecção | SIM |
| Faixa de varredura | 45-350 u |
| Energia de ionização | 70 eV |
| Gás de arraste | Hélio a 2 ml min ⁻¹ a 80 °C |
| Temperaturas | 280 °C (interface injetor) |

3.2.6 – Estudo da degradação dos HPA pelo Processo Foto- Fenton

Reagentes e Materiais

- Béquer de 600 ml
- H₂O₂ (Degussa, 17,04 mol l⁻¹)
- FeSO₄ (0,18mol l⁻¹)
- H₂SO₄ (Merck) (4,5 mol l⁻¹)
- NaOH (Vetec) (4,5 mol l⁻¹)

Realizou-se um planejamento fatorial fracionário 2⁴⁺¹ com ponto central para os dois tipos de solo. Esses experimentos foram baseados em estudos de Kong *et al.*(1998); Watts *et al.* (2002) e Higarashi *et al.* (1999). Quatro variáveis foram escolhidas a fim, de se verificar a sua influência na degradação dos HPA: pH, o tempo de reação em exposição ao sol, concentração de Ferro e concentração H₂O₂. A matriz do primeiro planejamento encontra-se na Tabela 3.2. Pesaram-se 5g do solo num béquer de 600 ml e, em seguida, fizeram-se os ensaios de acordo com as condições da Tabela 3.2. Em todos os ensaios foram adicionados 10 ml de H₂O de modo a melhorar o contato do H₂O₂ com o solo. Os experimentos eram expostos ao sol das 9h às 17 h e são mostrados na Figura 3.4. O pH, caso necessário, foi ajustado com gotas de H₂SO₄ ou NaOH 4,5 mol l⁻¹.

Tabela 3.2 - Matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} para o primeiro experimento, utilizando o processo Foto-Fenton

| Variáveis | Níveis | | |
|--------------------------------------|------------|------|------|
| | -1 | 0 | +1 |
| t (h) | 4 | 6 | 8 |
| H ₂ O ₂ (mmol) | 34,0 | 51,0 | 68,0 |
| Fe (mmol) | Endógeno | 0,17 | 0,34 |
| pH | Sem ajuste | 5-6 | 3-4 |

Ao final do experimento, a amostra foi filtrada e lavada várias vezes com água destilada, visando remover todo o peróxido remanescente no solo. Para saber se todo o H₂O₂ tinha sido removido do solo, realizou-se um teste qualitativo com KMnO₄, pois o peróxido é um interferente na análise do COT. Em seguida, realizou-se o teste preliminar na amostra através da análise de COT, para verificar a percentagem de degradação do carbono, baseando-se na hipótese de que o contaminante teria sido ou não degradado. Em função deste resultado, verificou-se a degradação dos HPA.



Figura 3.4 – Exposição dos experimentos à luz solar

Na Tabela 3.3, encontra-se segundo experimento em que foi aplicado um planejamento fatorial 2^2 . Neste planejamento foi reduzida a concentração de H₂O₂, permanecendo com o mesmo tempo de exposição ao sol e eliminando o ajuste do pH e da adição de Fe.

Tabela 3.3 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 para o segundo experimento utilizando processo Foto-Fenton

| Variáveis | Níveis | | |
|--------------------------------------|--------|------|----|
| | -1 | 0 | +1 |
| H ₂ O ₂ (mmol) | 17 | 25,5 | 34 |
| t (h) | 4 | 6 | 8 |

3.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1- Caracterização Físico-química dos solos

Na Tabela 3.4, encontram-se os resultados das propriedades físicas e químicas dos solos virgens e contaminados do estado de Pernambuco (S₁ e S₂). Os solos foram de caráter arenoso e franco arenoso. A análise de complexo sortivo é útil, principalmente, após o estudo de remoção dos contaminantes do solo, pois apresenta relação com a fertilidade do solo, assim como o fósforo assimilável e o carbono orgânico. Os solos estudados têm caráter levemente ácido, apresentando pH entre 5,0 e 6,0. Após a contaminação, observamos um aumento do teor de carbono orgânico e, conseqüentemente, da matéria orgânica.

Tabela 3.4 – Caracterização físico-química das duas amostras de solos virgens e contaminados do estado de Pernambuco

| Propriedades | Valores | |
|--|----------------|---------|
| | S1 | S2 |
| pH | 6,0 | 5,1 |
| Condutividade elétrica (dS m ⁻¹) | 0,3 | - |
| Carbono (g kg ⁻¹) | 4,1 | 7,8 |
| Matéria orgânica (g kg ⁻¹) | 7,1 | 13,4 |
| Nitrogênio (g kg ⁻¹) | 0,3 | 0,5 |
| Relação C/N | 2,5 | 15,6 |
| Areia (%) | 78 | 89,5 |
| Silte (%) | 12 | 4,00 |
| Argila (%) | 10 | 6,5 |
| Classificação textural | Franco arenoso | Arenoso |
| Fósforo assimilável (mg kg ⁻¹) | 8,0 | 1,0 |
| CTC a pH 7.0 | 3,8 | - |
| Fe facilmente extraível (g kg ⁻¹) | 9,1 | 0,6 |
| Complexo Sortivo (cmol (+) kg⁻¹) | | |
| Ca | 1,6 | 0,2 |
| Mg | 0,8 | 0,9 |
| K | 0,03 | 0,03 |
| Na | 0,05 | 0,03 |
| H | 1,4 | 4,3 |
| Al | 0,2 | 0,9 |
| Solo contaminado | | |
| Carbono (g kg ⁻¹) | 23,6 | 31,6 |
| Matéria orgânica (g kg ⁻¹) | 40,7 | 54,5 |

3.3.2- Caracterização dos solos quanto aos HPA

As concentrações de cada HPA dos solos S1 e S2 são apresentadas na Tabela 3.5. Os HPA que mais contribuíram para a contaminação de ambos os solos foram: naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e pireno. Os demais HPA encontram-se abaixo de 2 mg kg⁻¹.

Apesar da contaminação ser artificial, o nível atingido dos HPA, após a contaminação por óleo diesel nos solos, foi comparado aos limites permitidos pela legislação Brasileira da CETESB (Agência Ambiental do Estado de São Paulo) e Holandesa. Pois o objetivo dessa contaminação foi ultrapassar os níveis aceitos pela legislação para posteriormente, estudar o tratamento pelo processo Foto-Fenton.

Na Tabela 3.5, as concentrações dos HPA que se encontram acima da legislação Brasileira e Holandesa são apresentadas em negrito. Para ambos os solos, a concentração total de HPA, encontra-se acima do limite de intervenção da legislação Holandesa, ou seja, maior que 40 mg kg^{-1} . Esse nível de intervenção indica risco potencial à saúde humana e ao ecossistema, requerendo processos de remediação. Em relação à legislação Brasileira adotada pela CETESB (Agência Ambiental do Estado de São Paulo). Os HPA que ultrapassaram o nível de prevenção para os solos S1 e S2 são mostrados abaixo e também na Tabela 3.5:

- naftaleno, fenantreno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno e indeno [123-cd]pireno em relação a S1 e S2;
- benzo[k]fluoranteno para S1;
- dibenzo(ah) antraceno para S2;
- criseno e benzo[ghi]perileno em ambos os solos, encontram-se abaixo do limite aceitável.

Segundo a legislação adotada pela CETESB, o valor de prevenção é a concentração de determinada substância, acima de determinadas concentrações que podem ser prejudiciais à qualidade do solo. Em relação aos valores de intervenção residencial todos os valores dos HPA estão abaixo do limite permitido pela norma. Valores de intervenção residencial foram escolhidos porque os principais responsáveis pela poluição por parte do óleo diesel encontram-se em zonas residenciais, destacando-se os postos de combustíveis e as oficinas. O valor de intervenção é a concentração de determinada substância no solo que, dependendo do teor, poderá ocasionar riscos potenciais, diretos ou indiretos, indicando necessidade de uma ação remediadora no caso do solo.

Tabela 3.5 - Concentrações dos 16 HPA nos solos S1 e S2, após contaminação com óleo diesel comparada com as normas Holandesa e Brasileira

| HPA (mg kg ⁻¹) | S1 | S2 | Legislação Holandesa | | Legislação Brasileira | |
|----------------------------|--------------|-------------|----------------------|-------------|-----------------------|-------------------------|
| | | | Alerta | Intervenção | Prevenção | Intervenção residencial |
| Naftaleno | 52,1 | 26,2 | - | - | 0,12 | 60 |
| Acenafteno | 1,6 | 2,4 | - | - | - | - |
| Acenafteleno | 4,7 | 3,5 | - | - | - | - |
| Fluoreno | 12,5 | 10,2 | - | - | - | - |
| Fenantreno | 28,9 | 30,5 | - | - | 3,3 | 40 |
| Antraceno | 1,4 | 1,7 | - | - | 0,039 | - |
| Fluoranteno | 0,9 | 0,33 | - | - | - | - |
| Pireno | 4,8 | 3,1 | - | - | - | - |
| Benzo[a]antraceno | 0,9 | 0,32 | - | - | 0,025 | 20 |
| Criseno | 1,9 | 3,13 | - | - | 8,1 | - |
| Benzo[k]fluoranteno | 0,8 | 0,24 | - | - | 0,038 | - |
| Benzo[b]fluoranteno | 0,8 | 2,2 | - | - | - | - |
| Benzo[a]pireno | 0,5 | 0,32 | - | - | 0,052 | 1,5 |
| Indeno[123-cd]pireno | 0,8 | 0,28 | - | - | 0,031 | 25 |
| Dibenzo[ah]antraceno | <lq | 0,22 | - | - | 0,08 | 0,6 |
| Benzo[ghi]perileno | 0,5 | 0,13 | - | - | 0,57 | - |
| HPA total | 118,0 | 84,8 | 20,5 | 40 | - | - |

3.3.3 – Resultados da degradação dos HPA pelo Processo Foto-Fenton aplicados aos solos contaminados

Neste trabalho, utilizou-se a luz solar como fonte de radiação para o reagente de Fenton. Este processo tem merecido atenção, devido a sua alta eficiência em relação ao processo sem iluminação, na remoção dos compostos orgânicos tóxicos, pois a velocidade de degradação do contaminante pode ser aumentada (Oeller *et al.*, 2006; Nogueira *et al.*, 2005). A possibilidade do uso da luz solar, ao invés do uso da artificial, obviamente

contribui para reduzir os custos operacionais (Malato *et al.*, 2002 a,b; Nogueira *et al.*, 2002; Higarashi & Jardim, 2002).

Os resultados obtidos, no primeiro planejamento, estão apresentados na Tabela 3.6. Como se trata de um planejamento fracionário, não é possível calcular os efeitos puros, e sim contrastes, que são somas de dois efeitos, escolhidas de modo a confundir em menor grau os efeitos de ordem superior. A significância estatística desses contrastes é determinada a partir das repetições realizadas nos pontos centrais de cada planejamento. A Tabela 3.7 mostra os valores dos contrastes calculados para cada tipo de solo, bem como seus padrões de confundimento.

Os valores estatisticamente significativos (95% de confiança) são mostrados em negrito. No entanto, é preciso cautela na análise dessa significância, porque, como os pontos centrais foram realizados apenas em duplicata, o teste envolve um único grau de liberdade. Para os dois tipos de solo, os contrastes associados aos efeitos principais do peróxido, do ferro e do tempo de reação são negativos, podendo-se concluir que os valores dos (HPA) residuais tendem a ser menores, quando estes três fatores estão em seus níveis superiores. O contraste associado ao pH é positivo para o solo S1, e negativo em relação ao solo S2, mas nenhum dos dois valores são significativos. O aparecimento de dois contrastes significativos é correspondente a soma das interações 14+23 para o solo S1, e o correspondente a 13+24 para S2. Isto significa que dois efeitos de mesma ordem estão confundidos, sua interpretação se torna complexa e, provavelmente, irrelevante no presente planejamento.

Antes de analisar a variável Fe é importante conhecer o teor de Fe endógeno presente nos solos. O S1 apresenta $9,1 \text{ g kg}^{-1}$ enquanto o S2 $0,6 \text{ g kg}^{-1}$. Em seguida, observaremos, se este Fe endógeno é suficiente para participar da reação de Fenton sem precisar a adição do ferro suplementar. Os ensaios realizados com amostra S2 demonstraram que a adição de Fe suplementar influenciou mais a degradação dos HPA que para os ensaios da amostras S1. Isto pode ser claramente explicado pela concentração de Ferro endógeno presente no solo. O teor de Fe endógeno presente no S1 é 15 vezes maior que o encontrado no S2. Comparando os ensaios 1 ($22,3 \text{ mg kg}^{-1}$) e 5 ($13,3 \text{ mg kg}^{-1}$) do S1 e com os ensaios 2 (12 mg kg^{-1}) e 5 ($5,7 \text{ mg kg}^{-1}$) do S2 é observado que, nos dois solos, houve uma diminuição na concentração residual dos HPA quando o Fe suplementar foi adicionado. Estes resultados estão apresentados na Tabela 3.6. Estudos realizados por Kulik *et al.* (2006), Flotron *et al.* (2005), Watts *et al.* (2002) e Kong *et al.* (1998)

comprovaram a importância da questão da concentração do Fe endógeno. Tyre *et al.* (1991) observaram uma alta degradação de pentaclorofenol e dieldrin sem adição de ferro exógeno para o solo que contém $4,4 \text{ g kg}^{-1}$ ferro mineral.

Tabela 3.6 – Concentração residual e % degradação dos HPA obtidos a partir dos ensaios do planejamento fatorial 2^{4-1} da Tabela 3.2 para os solos S1 e S2 após o processo Foto-Fenton

| Solo | Ensaio | t | Variáveis | | | HPA total | |
|------|--------|----|-------------------------------|----|----|------------------------|---------------|
| | | | H ₂ O ₂ | Fe | pH | (mg kg ⁻¹) | (%) |
| S1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 22,3 | 81,1 |
| | 2 | 1 | -1 | -1 | 1 | 18,3 | 84,5 |
| | 3 | -1 | 1 | -1 | 1 | 14,1 | 88,0 |
| | 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 6,1 | 94,8 |
| | 5 | -1 | -1 | 1 | 1 | 13,3 | 88,7 |
| | 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 7,2 | 94,0 |
| | 7 | -1 | 1 | 1 | -1 | 13,0 | 89,0 |
| | 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 9,1 | 92,3 |
| | 9, 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 11,3;12,0 | 90,4;89,8 |
| S2 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 31,2 | 63,2 |
| | 2 | 1 | -1 | -1 | 1 | 12,0 | 89,6 |
| | 3 | -1 | 1 | -1 | 1 | 12,1 | 85,8 |
| | 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 14,4 | 83,0 |
| | 5 | -1 | -1 | 1 | 1 | 5,7 | 93,3 |
| | 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 12,3 | 85,5 |
| | 7 | -1 | 1 | 1 | -1 | 3,7 | 95,6 |
| | 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 7,5 | 91,1 |
| | 9, 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 9,2 ; 10,4 | 89,1; 91,2 |

Tabela 3.7– Contrastes calculados a partir dos valores de (HPA) residuais em mg kg⁻¹ nos dados obtidos da Tabela 3.6. Os valores dos contrastes estatisticamente significativos no nível de 95% de confiança estão em negrito

| Contraste | Padrão de Confundimento | Solo S1 | Solo S2 |
|-----------------------------------|-------------------------|--------------|--------------|
| 1 - t | 1 + 234 | -5,50 | -3,83 |
| 2 - H ₂ O ₂ | 2 + 134 | -4,70 | -7,92 |
| 3 - Fe | 3 + 124 | -4,55 | -8,07 |
| 4 - pH | 4 + 123 | 1,55 | -3,68 |
| 12 | 12 + 34 | -0,45 | 1,32 |
| 13 | 13 + 24 | 0,50 | 10,17 |
| 14 | 14 + 23 | 5,50 | 3,58 |

Na Tabela 3.8, encontram-se 7 HPA dos 10 adotados pela CETESB que apresentaram seus níveis acima do limite de prevenção aceito por essa legislação. Estes HPA que encontram-se acima da legislação estão em negrito. Em relação ao poder recalcitrante, os HPA que foram difíceis de serem degradados, levando-se em consideração a todos os ensaios, foram benzo[a]pireno (5 anéis aromáticos) > benzo[a] antraceno (4 anéis aromáticos) > fenantreno (3 anéis aromáticos) > naftaleno (1 anel aromático). Isto é claramente explicado pela quantidade de anéis aromáticos, quanto maior o número mais difícil o radical hidroxila degradar o composto.

Tabela 3.8– Concentração dos HPA individual de cada ensaio do primeiro planejamento comparado com o limite de prevenção da CETESB

| Solo | Ensaio | Naf | Fe | An | B[a]a | Cr | B[K]f | B[a]p |
|------|--------|-------------|-------------|-------------|-------|------|-------|-------------|
| S1 | 1 | 0,31 | 13,6 | 0,3 | 0,30 | 0,60 | 0,20 | 0,2 |
| | 2 | 0,24 | 4,7 | 0,45 | 0,54 | 0,20 | <lq | <lq |
| | 3 | 0,19 | 8,6 | <lq | 0,41 | <lq | <lq | <lq |
| | 4 | 0,17 | 3,7 | 0,31 | <lq | 0,28 | 0,23 | <lq |
| | 5 | 0,37 | 7,8 | <lq | 0,27 | 0,50 | <lq | <lq |
| | 6 | 0,13 | 4,8 | <lq | <lq | 0,45 | <lq | <lq |
| | 7 | 0,60 | 8,8 | <lq | 0,26 | 0,44 | <lq | 0,15 |
| | 8 | 0,50 | 3,5 | 0,6 | 0,70 | 0,60 | <lq | 0,40 |
| | 9 | 0,14 | 8,6 | <lq | 0,50 | 0,41 | <lq | 0,18 |
| | 10 | 0,13 | 8,7 | <lq | 0,53 | 0,56 | <lq | 0,20 |
| S2 | 1 | 0,34 | 21,7 | 1,7 | 0,30 | 0,25 | <lq | 0,27 |
| | 2 | 0,13 | 9,5 | <lq | 0,30 | 0,38 | <lq | 0,19 |
| | 3 | 0,16 | 10,6 | <lq | 0,28 | 0,30 | <lq | 0,19 |
| | 4 | 0,14 | 4,0 | <lq | <lq | 0,21 | <lq | 0,16 |
| | 5 | 0,13 | 7,7 | <lq | 0,27 | 0,25 | <lq | 0,18 |
| | 6 | 0,13 | 1,9 | <lq | 0,31 | 0,22 | <lq | 0,16 |
| | 7 | 0,13 | 4,8 | <lq | 0,30 | 0,21 | <lq | 0,18 |
| | 8 | 0,13 | 6,2 | <lq | 0,30 | 0,21 | <lq | 0,18 |
| | 9 | 0,14 | 5,3 | <lq | 0,31 | 0,28 | <lq | 0,19 |
| | 10 | 0,18 | 4,7 | <lq | 0,29 | 0,25 | <lq | 0,15 |

Na Figura 3.5, pode-se identificar que, em todos os ensaios, para ambos os solos, foram obtidas concentração do HPA total inferiores aos limites estabelecidos pela legislação Holandesa.

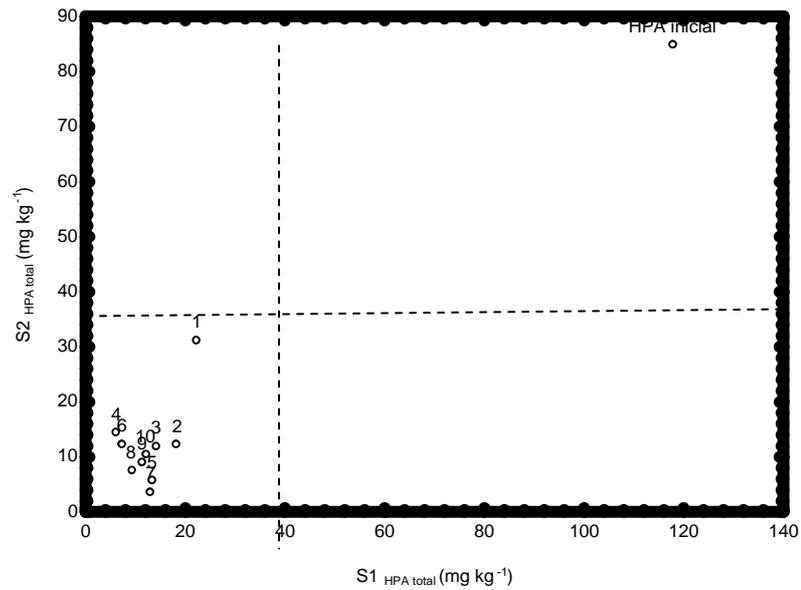


Figura 3.5 – Comparação do HPA total residual em mg kg^{-1} para ambos os solos obtidos do planejamento da Tabela 3.9. As linhas tracejadas significam o limite estabelecido pela legislação Holandesa. O número identifica a combinação dos níveis para o respectivos ensaios dados na Tabela 3.9

Um segundo planejamento foi realizado devido aos bons resultados obtidos no primeiro planejamento. Para esse segundo planejamento, manteve-se os níveis de tempo de reação, mas se reduziram consideravelmente as concentrações de peróxido. No entanto, só nos preocupamos apenas com limite de intervenção da legislação Holandesa. Nestes ensaios, o pH não foi ajustado nem foi acrescentado ferro ao solo, deixando-se, essa ação, a cargo do ferro endógeno. O uso desse tipo de combinação é importante, porque possibilita o uso do pH natural (Goi *et al.*, 2006s) pois o ajuste do pH pode causar, muitas vezes, danos ambientais.

Os resultados do segundo planejamento são mostrados na Tabela 3.9. Neste segundo planejamento, nenhum efeito foi estatisticamente significativo ao nível de 95% de confiança, provavelmente por causa da variância relativamente alta dos ensaios dos respectivos pontos centrais.

Tabela 3.9 – Concentração residual e % degradação dos HPA obtidos a partir dos ensaios do planejamento fatorial 2² da Tabela 3.3 para os solos S1 e S2 após o processo Foto-Fenton

| Solo | Ensaio | Variáveis | | HPA total | |
|------|--------|-------------------------------|----|--------------------|------------|
| | | H ₂ O ₂ | T | mgkg ⁻¹ | % |
| S1 | 1 | -1 | -1 | 50,4 | 57,3 |
| | 2 | 1 | -1 | 27,5 | 76,7 |
| | 3 | -1 | 1 | 36,0 | 69,5 |
| | 4 | 1 | 1 | 33,9 | 63,0 |
| | 5, 6 | 0 | 0 | 42,4; 35,7 | 64,1; 70,0 |
| S2 | 1 | -1 | -1 | 19,1 | 77,5 |
| | 2 | 1 | -1 | 18,7 | 77,9 |
| | 3 | -1 | 1 | 20,7 | 75,6 |
| | 4 | 1 | 1 | 25,4 | 70,0 |
| | 5, 6 | 0 | 0 | 29,1; 16,4 | 65,7; 80,6 |

Na Figura 3.6, é interessante notar que a legislação não foi violada para a amostra S2, mas claramente ultrapassou para amostra S1, nos ensaios 1 e 5. No ensaio 1, as duas variáveis estão em seu mais baixo (17 mmol de H₂O₂ e 4h) e no ensaio 5 trata-se de uma das duplicatas do ponto central. Na outra duplicata observou-se que a concentração foi menor embora isto tenha ocorrido por uma estreita margem dentro do limite para S1. Entre as duplicatas observou-se uma grande variância. As melhores degradação foram alcançadas para o ensaio 2 que corresponde a concentração de 34 mmol e o tempo de reação de 4 h.

Trabalhando com essas duas variáveis em condições mais econômicas que no primeiro planejamento, observou-se um resultado satisfatório, ou seja, uma redução da concentração dos HPA, chegando em alguns casos a alcançar níveis abaixo de 40 mg kg⁻¹. A facilidade dessa degradação é por se tratar de uma contaminação recente, o que facilita a degradação desses HPA, tornando- os mais disponíveis, enquanto, numa contaminação antiga tornam-se menos disponíveis que se caracteriza por uma forte interação em relação aos contaminantes (Alexander, 2000; Bogan & Trbovic, 2003).

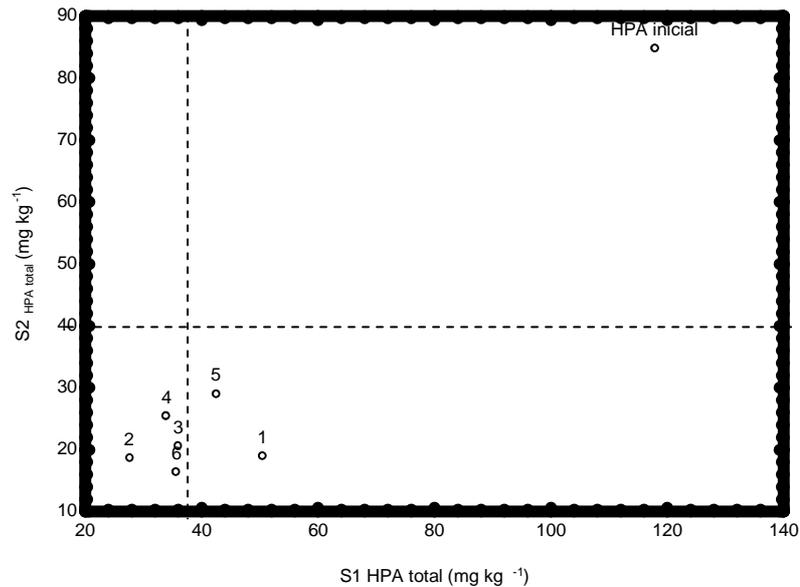


Figura 3.6 - Comparação dos HPA residuais em mg kg⁻¹ para ambos os solos obtidos do planejamento da Tabela 3.10. A linha tracejada significa o limite estabelecido pela legislação Holandesa. O número identifica a combinação dos níveis para o respectivos ensaios dados na Tabela 3.10

A tabela 3.10 compara os resultados obtidos por alguns pesquisadores (Nam *et al.*, 2001, Watts *et al.*, 2002, Goi & Trapido, 2004 e Flotron *et al.*, 2005) em relação à degradação dos HPA em solo. Analisando os resultados obtidos pelos pesquisadores citados acima, pode-se afirmar que:

Nam *et al.* (2001) estudaram a possibilidade de combinar o processo de biodegradação com a reação de Fenton para degradar os HPA no solo. Em relação à degradação dos HPA pelo processo de Fenton conseguiu atingir 77%, utilizando a razão 10:1 H₂O₂: FeSO₄ (2 g: 0,2 g) num tempo de 24h.

Goi & Trapido (2004) avaliaram a eficiência da degradação dos HPA no solo pelo técnica de ozonização e reagente de Fenton combinado com a biodegradação. O estudo realizado pelo reagente de Fenton alcançou 60% de degradação dos HPA, utilizando a razão em massa de 0,004 H₂O₂: 1 solo: 0,0004 Fe²⁺.

Watts *et al.* (2002) utilizaram o processo Fenton *modificado* para degradar o HPA (benzo[a]pireno) em duas amostras de solos: um de característica siltoso e outro silício arenoso. 85% de degradação do HPA foi alcançado para o solo siltoso, utilizando 14 mmol

l^{-1} H_2O_2 , enquanto a degradação para o solo silício arenoso atingiu 59%, aplicando 12,3 $mmol l^{-1}$ de H_2O_2 num tempo de 24h. Esses experimentos foram realizados com pH próximo da neutralidade.

Flotron *et al.*(2005) estudaram a degradação dos HPA em três diferentes matrizes sólidas: lodo, solo de origem agrícola e sedimento marinho pelo reagente de Fenton. As concentrações de H_2O_2 e Fe utilizadas para promover uma degradação de 85% HPA no solo agrícola foram 4,9 $mol l^{-1}$ e $10^{-2} mol l^{-1}$, respectivamente. O tempo de degradação foi de 24h.

Neste trabalho, foi utilizada radiação solar, cujo custo é zero quando comparado à radiação UV. O uso da radiação favorece o aumento da velocidade da reação levando a uma remoção de 76% para ambos os solos em apenas 4h de exposição à luz solar, enquanto os demais trabalhos uma boa degradação só ocorreu com 24h de tratamento.

Tabela 3.10 – Comparação da degradação dos HPA em diferentes tipos de solo, utilizando processo de Fenton

| Concentração inicial HPA (mg kg ⁻¹) | pH | Carbono orgânico (%) | Ferro disponível (gkg ⁻¹) | Tratamento | Tempo de Reação (h) | HPA residual (mg kg ⁻¹) | Degradação dos HPA (%) | Referências |
|---|-----|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------------|
| 600 | 5,9 | 2,94 | ¹ n.d | Fenton | 24h | 138,3 | 77,0 | Nam <i>et al.</i> , 2001 |
| 0,22 | 7,1 | 1,7 | 94 | Fenton | 24h | 0,028 | 87,2 | Flotron <i>et al.</i> , 2005 |
| 32,46 | 6,7 | 0,47 | 0,27 | Fenton | 24h | 12,9 | 60 | Goi & Trapido, 2004 |
| 25,22 | 7,2 | 0,11 | 0,04 | Fenton | 24h | 7,6 | 59 – 85% | Watts <i>et al.</i> , 2002 |
| 118 | 6,0 | 0,41 | 9,1 | Foto-Fenton <i>modificado</i> | 4 | 27,5 | 76,7 | Este trabalho |
| 84,8 | 5,1 | 0,78 | 0,6 | Foto-Fenton <i>modificado</i> | 4 | 20,7 | 75,6 | Este trabalho |

OBS: 1- n.d não disponível

3.3.4- Relação entre a concentração de HPA nos solos com COT

Analisando o trabalho de Tavares *et al.* (2002), constatou-se que existe a possibilidade de correlacionar os níveis de HPA com o COT ($r=0,63$). A correlação apesar de fraca, mostra-se significativa, sugerindo que altas concentrações de HPA ocorrem em sedimentos com altos níveis de COT (Witt, 1995). Pode-se dizer que existe uma forte evidência do COT no controle do nível de HPA quando estes são sorvidos na matéria orgânica (Yang, 2000; Mai *et al.*, 2003). Os HPA são preferencialmente sorvidos na matéria orgânica natural do solo, o que comprova a boa correlação encontrado neste trabalho para os dois solos estudados S1 ($r=0,99$) e S2 ($r=0,92$). Chen *et al.*, (2005) encontraram uma correlação entre HPA e COT de 0,75 num solo vegetal na China. Witt (1995) encontrou uma correlação entre HPA e COT de 0,8965 para um sedimento do mar Báltico. Com a análise de COT podemos prever se o tratamento Foto-Fenton conseguiu degradar os HPA, pois se obteve uma boa correlação para esses solos.

3.4- CONCLUSÃO

- Os solos utilizados neste trabalho são do tipo franco-arenoso e arenoso, o que, provavelmente, irá facilitar a técnica de remediação;
- O teor de COT apresentou um alto nível para os solos contaminados por óleo diesel: S1 ($23,6 \text{ g kg}^{-1}$) e S2 ($31,6 \text{ g kg}^{-1}$);
- A concentração total de HPA em ambos os solos ultrapassam o limite de intervenção permitido pela legislação holandesa ($>40 \text{ mg kg}^{-1}$): S1 (118 mg kg^{-1}) e S2 ($84,8 \text{ mg kg}^{-1}$), o que torna necessário aplicar técnicas de remediação. Para a legislação Brasileira, a da CETESB, todos os valores dos HPA encontram-se abaixo do limite de intervenção residencial enquanto para o limite de prevenção foram: naftaleno, fenantreno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno e indeno [123-cd]pireno. Para amostra S1, o teor de benzo[k]fluoranteno e na amostra S1 o teor de dibenzo(ah) antraceno se encontravam acima da legislação adotada pela CETESB;
- No planejamento fatorial fracionário (2^{4-1}), conseguimos, em todas as condições estudadas obter concentrações dos HPA total abaixo de 40 mg kg^{-1} para os S1 e S2. Para o S1, a melhor e pior concentração dos HPA

foram respectivamente: 6,1 e 22,3 mg kg⁻¹. Já para o S2 obteve-se 3,7 e 31,4 mg kg⁻¹. Diante dos bons resultados obtidos, um novo planejamento foi realizado de modo que se pudessem encontrar condições mais econômicas;

- No último planejamento estudado, obteve-se também sucesso, pois encontraram-se condições ainda mais econômicas, ou seja, utilizou-se o próprio Fe do solo, sem ajuste do pH e, ainda, houve a redução da concentração de H₂O₂. Nesse planejamento, a melhor concentração dos HPA remanescentes nos solos foram: S1 (27,5 mg kg⁻¹) e S2 (18,1 mg kg⁻¹), embora tenha sido maior que a concentração encontrada no primeiro planejamento, mas mesmo assim os níveis estão abaixo da legislação Holandesa;
- A correlação entre HPA e COT foram significativas para os dois solos (S1r²- 0,9879 e S2r²-0,9129);
- O uso da luz solar nos proporcionou uma eficiente fonte de radiação UV;
- O processo Foto Fento *modificado* demonstrou ser eficiente em degradar de maneira significativa os HPA nesses dois solos.

4- Capítulo 4- Estudo dos Processos Oxidativos Avançados aplicados à degradação dos HPA: num solo agrícola artificialmente contaminado e num solo contaminado, proveniente de uma indústria de gás na Região da Lorraine (França)

Este capítulo será dividido em três partes:

Parte I- Degradação de fenantreno e pireno, em solo contaminado artificialmente, utilizando reagente de Fenton, Foto-Fenton, Fenton-*modificado* e Foto-Fenton *modificado*;

Parte II- Degradação de fenantreno e pireno, em solo contaminado artificialmente, utilizando Permanganato de Potássio;

Parte III- Degradação dos HPA num solo contaminado, proveniente de uma indústria de gás da região Lorraine, utilizando os Processos oxidativos avançados (reagente Foto Fenton e Permanganato de Potássio).

4.1 - Parte I- Degradação de fenantreno e pireno, em solo contaminado artificialmente, utilizando reagente de Fenton, Foto-Fenton, Fenton-*modificado* e Foto-Fenton *modificado*

Diferentes técnicas são disponíveis para a degradação dos HPA em solos contaminados, tais como desorção térmica, extração por solvente, biorremediação, fitorremediação, dentre outras (Kong *et al.*, 1998; Kanel *et al.*, 2003; N'Guessan *et al.*, 2004; Schwartz *et al.*, 2006). A maioria dessas técnicas tem sua aplicação limitada, porque apresentam alto custo de operação ou necessidade de equipamentos especiais (Baldrian *et al.*, 2005).

Processos oxidativos avançados (POA) são considerados alternativas promissoras para o tratamento de solo convencional, devido a sua eficiência em oxidar uma grande variedade de contaminantes orgânicos recalcitrantes pela geração de radicais hidroxilas (HO•) (Nogueira *et al.*, 2002; Baciocchi *et al.*, 2004). Dentre os POA mais conhecidos,

destaca-se a Fotocatálise Heterogênea (Higarashi & Jardim, 2002), Fenton e Foto-Fenton reagente (Chamarro *et al.*, 2001) e Permanganato de Potássio (Huang *et al.*, 2001).

Este trabalho mostra uma avaliação comparativa da eficiência dos POA na degradação de fenantreno e pireno num solo agrícola contaminado artificialmente.

4.1.1- OBJETIVO

Avaliar a eficiência do reagente de Fenton, reagente Foto-Fenton, reagente Fenton *modificado* e Foto Fenton *modificado* na oxidação do fenantreno e pireno no solo artificialmente contaminado.

4.1.1.1– Objetivos específicos

- Utilizar o planejamento fatorial a fim de encontrar condições eficientes e econômicas para a degradação do contaminante no solo e verificar quais das variáveis influenciam mais o experimento, tais como: pH, tempo de reação, exposição ou não à luz UV, concentração de H₂O₂ e adição ou não de Fe;
- Comparar a concentração de fenantreno residual no solo com a legislação Holandesa;
- Avaliar se existe seletividade entre fenantreno e pireno pelo processo Foto-Fenton;
- Identificar se existe formação de intermediários no processo de degradação de fenantreno e pireno.

4.1.2 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.2.1– Amostragem e Caracterização do solo

O solo foi coletado de uma área agrícola de Chenevières, localizada na região do Nordeste da França (horizonte Ap, 0-15 cm).

Os ensaios de caracterização dos solos foram realizados de acordo com a metodologia padrão Francesa (AFNOR, 1999).

Foram analisadas as seguintes características dos solos: análise da distribuição de tamanho de partículas de solo (método da pipeta; NF[norma francesa] X31-107), pH em água e KCl (NF X31-103), carbono orgânico total (Método de oxidação por dicromato de potássio; NF X31-109), nitrogênio total (método Kjeldahl; NF X31-111), o ferro, que é facilmente trocável, foi extraído pelo método citrato-bicarbonato-ditionito de sódio (Jackson *et al.*, 1986) e o total foi extraído por digestão ácida (EPA 3050B- USEPA, 1986). Esse elemento foi analisado por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

4.1.2.2– Preparo e contaminação das amostras

Reagentes e Materiais

- *Fenantreno 98% (Aldrich)*
- *Pireno 98% (Aldrich)*
- *Acetona (Merck)*
- *Metanol (Merck)*
- *Espátulas*
- *Prato de vidro*

Nessa etapa, 4 kg do solo de Chenevières foi secado a temperatura ambiente, durante dois dias e peneirado a 2 mm. Esses 4 kg de solo foram contaminados com 2,8 g de fenantreno diluídos em 160 ml de metanol para atingir um nível de contaminação de 700 mg kg⁻¹. A solução de fenantreno foi espalhada uniformemente sobre o prato com o solo e por 48h foi esperado o solvente evaporar. Após este tempo, armazenou-se 1kg deste solo em depósito de vidro e foi levado à geladeira para ser efetuado o estudo de remediação.

Esta amostra foi denominada S1. Este mesmo procedimento foi descrito para os solos mostrados abaixo.

Os 3 kg do solo contaminado por fenantreno foram divididos em três partes para ser contaminado por pireno:

- S2 – 1,4 g de pireno foi dissolvido em 40 ml de acetona e adicionado a 1 kg do solo pelo mesmo procedimento realizado para a contaminação do solo por fenantreno;

- S3 – 0,3 g de pireno foi dissolvido em 40 ml de acetona;

- S4 – 0,7 g de pireno foi dissolvido em 40 ml de acetona.

Na Tabela 4.1.1, encontra-se a concentração final desses HPA, após a contaminação.

Tabela 4.1.1- Concentração de fenantreno e pireno nos solos contaminados

| Solos | Fenantreno (mg kg^{-1}) | Pireno (mg kg^{-1}) |
|-------|------------------------------------|--------------------------------|
| S1 | 700,9± 0,9 | 0 |
| S2 | 700,9± 0,9 | 1406,3±2,7 |
| S3 | 700,9± 0,9 | 271,2±28,2 |
| S4 | 700,9± 0,9 | 614,9±18,5 |

4.1.2.3- Extração e quantificação dos HPA nos solos

A extração dos HPA do solo foi realizada pelo sistema *soxhlet*, baseada na EPA 3540 – *Soxhlet extraction method*, Almeida (2003) e Locatelli (2006). Os HPA foram quantificados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com Detecção por Ultravioleta (UV).

4.1.2.3.1– Método EPA 3540

Reagentes e Materiais

- *Sistema soxhlet de extração*
- *Manta de aquecimento*
- *Balança analítica*
- *Rotoevaporador*
- *Coluna*
- *Sulfato de sódio anidro(Na_2SO_4), calcinado a 400°C durante 4 h (Merck)*
- *Hexano (Merck)*
- *Acetona (Merck)*
- *Diclorometano (Merck)*
- *Lã de vidro*
- *sílica básica KS*
- *sílica lavada com CH_2Cl_2*
- *Rotoevaporador*

Pesou-se 5 g do solo, transferiu-se para o *thimbles* e levou-se ao sistema *soxhlet* num balão de fundo redondo de 250 ml, adicionando-se 150 ml da mistura (1:1) hexano e acetona. Após este procedimento, controlou-se a temperatura e extraiu-se por um período de 8h. Ao final da extração, levou-se o balão para o rotoevaporador até restar cerca de 2ml do extrato. Montou-se a coluna de *clean-up*, adicionando-se a lã de vidro, 2 cm aproximadamente de Na_2SO_4 , 5 g de sílica lavada com CH_2Cl_2 , 3 g sílica básica KS e novamente 2 cm, aproximadamente, de Na_2SO_4 . Adicionou-se 10 ml da solução de eluição (70% v/v de hexano + 30%v/v diclorometano). Em seguida, lavou-se o balão 2 vezes com 2 ml da mesma solução e essa mistura foi colocada na coluna. Lavou-se o balão mais vezes com a solução de eluição até que todo o resíduo do balão tivesse passado para a coluna. Este novo extrato foi colhido em outro balão. Continuou-se a adicionar mais solução de eluição até perceber que todo material passou para o balão cerca de 150 ml da solução de eluição. O balão com esse extrato foi levado novamente para o rotoevaporador até um volume de 1 ml. O extrato foi então aferido numa proveta para um volume de 5 ml com acetonitrila. Ao final dessa etapa, o extrato foi colocado num recipiente apropriado e levado à geladeira para, posteriormente, ser analisado pelo CLAE.

4.1.2.3.2– Determinação dos HPA por CLAE

As determinações de HPA foram realizadas com cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector Ultravioleta (Kontron- biosciences, munida de degaseificador), bomba, amostrador automático, coluna Prosphere PAH 300 A (250x46mm diâmetro interno de 5µm, Alltech), pré-coluna com C18-sílica e detector UV. As condições operacionais do cromatógrafo são apresentadas na Tabela 4. 1.2.

Tabela 4.1.2- Parâmetros cromatográficos para analisar os HPA

| Parâmetros | Método HPA |
|-----------------------|--|
| Pré-coluna | C18 Prosphere allguard (Alltech, 150x4.6 mm) |
| Coluna | C18 Prosphere (Alltech, 250x46 mm, d.i 5µm) |
| Rampa de programação | 10 min em regime isocrático 50/50 acetonitrila-água, 30 min de 50/50 à 90/10, 15 min a 90/10 e, no fim, 7 min de estabilização 50/50 |
| Volume de injeção | 10 µl |
| Velocidade de injeção | 1,2 ml min ⁻¹ |
| UV-Vis | 254 nm |

4.1.2.4 – Estudo da degradação do Fenantreno e Pireno no solo, utilizando: reagente de Fenton, Fenton-modificado, Foto-Fenton e Foto-Fenton modificado

Reagentes e Materiais

- Béquer de 600 ml
- H_2O_2 (17,04 mol l⁻¹) VWR
- $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,18mol l⁻¹) ACS
- H_2SO_4 (4,5 mol l⁻¹)
- $NaOH$ (4,5 mol l⁻¹)

Três planejamentos fatoriais foram realizados consecutivamente. O primeiro planejamento foi realizado com o solo S1. O segundo aplicou-se para S2 e o terceiro no S2, S3 e S4. As concentrações dos HPA nos solos são apresentadas na Tabela 4.1.1.

No primeiro planejamento, os efeitos das 5 variáveis ou fatores foram avaliados na degradação de fenantreno. As cinco variáveis escolhidas foram: pH, tempo de reação, exposição ou não à luz ultravioleta, concentração de H_2O_2 e concentração de Fe^{2+} . Altos e baixos níveis foram escolhidos para estes fatores de acordo com estudos realizados por Kong *et al.* (1998); Higarashi (1999); Watts *et al.* (2000). O planejamento fatorial 2^5 foi realizado e expandido com ponto central em duplicata (Bruns *et al.*, 2006). O atual nível escolhido e seus códigos são apresentados na Tabela 4.1.3 (Experimento 1). A disposição destes experimentos pode ser observada na Figura 4.1.1.

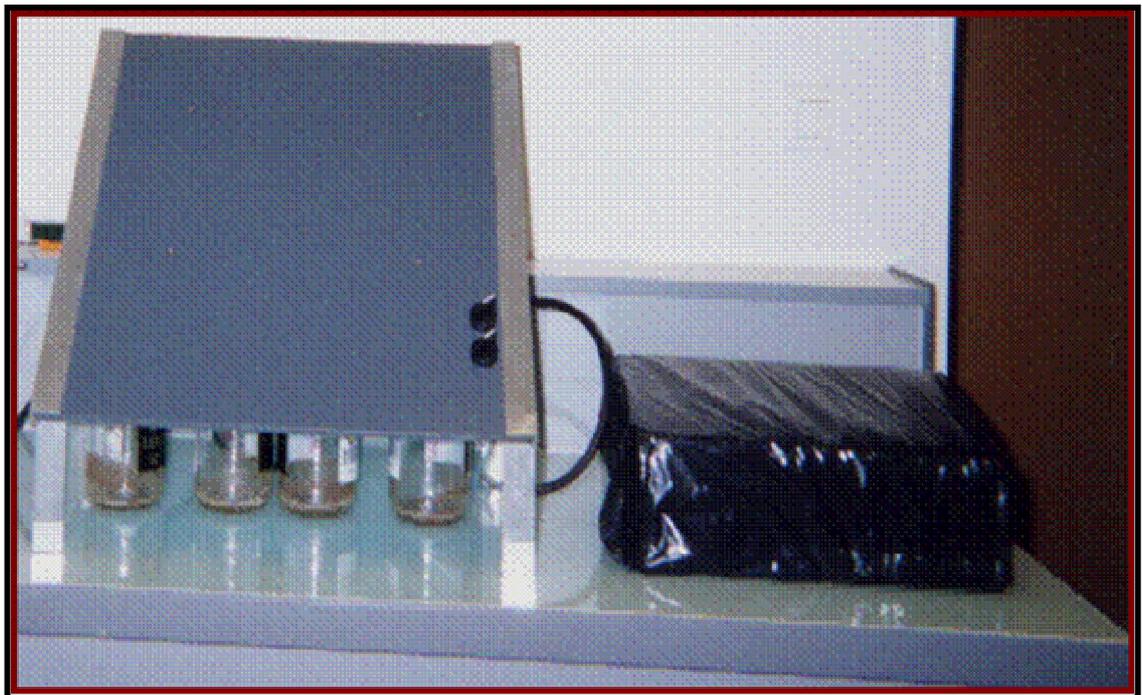


Figura 4.1.1- Exposição dos experimentos expostos à luz UV e sem exposição à luz UV

No planejamento 2^5 , os experimentos foram realizados segundo 32 possibilidades de combinações de altos e baixos níveis. Isto vai permitir calcular os principais efeitos e suas interações. O objetivo deste primeiro planejamento foi encontrar condições

experimentais econômicas e obter a concentração residual de fenantreno menor que 40 mg kg^{-1} (que é o limite de intervenção descrito pela legislação Holandesa).

O primeiro planejamento foi seguido dos experimentos 2 e 3. Neles, o pH e a radiação UV foram fixados e encontram-se na Tabela 4.1.3. Estes dois experimentos foram realizados com o solo contaminado por fenantreno e pireno. O ajuste do pH foi excluído, pois não apresentou um efeito significativo no experimento 1 e a exposição à radiação UV foi mantida, porque fornece um efeito significativo no aumento da degradação do fenantreno.

No experimento 2, o objetivo foi avaliar a eficiência do tratamento pelo reagente de Fenton na degradação do Fenantreno e Pireno. Diante do aumento da concentração de ambos os HPA nos solos, a concentração de H_2O_2 e do Fe foi aumentada. O tempo permaneceu constante de modo a minimizar os custos do processo, ou seja, quanto maior o tempo, maior será a quantidade de horas de radiação utilizadas. A matriz deste experimento se encontra na Tabela 4.1.3. No que se refere à degradação de pireno esperou-se alcançar dificuldade, porque este HPA apresenta quatro anéis aromáticos, enquanto o fenantreno possui apenas três.

Para o experimento 3, foram utilizados três diferentes razões de fenantreno e pireno, para identificar a seletividade entre fenantreno e pireno:

- S2 (concentração de pireno = 2 x concentração de fenantreno);
- S3 (concentração de pireno = concentração de fenantreno /2);
- S4 (concentração de pireno = concentração de fenantreno).

Nos três experimentos, a oxidação foi conduzida, utilizando 5 g de solos contaminados, 10 ml de água e determinadas concentrações de H_2O_2 e do FeSO_4 , que foram colocados num béquer. A quantidade de H_2O_2 e do FeSO_4 adicionada fazem referência aos níveis da Tabela 4.1.3. O pH foi ajustado adicionando, se necessário, à solução $4,5 \text{ mol l}^{-1}$ de H_2SO_4 ou NaOH. No final de cada experimento, o sobrenadante foi removido por filtração a $45 \mu\text{m}$. Para o solo S1, analisou-se o fenantreno no solo e no sobrenadante. Nos solos S2, S3 e S4, analisou-se o fenantreno e pireno apenas no solo.

Tabela 4.1.3 – Matrizes dos planejamentos fatoriais para os experimentos 1, 2 e 3, utilizando Processo Fenton, Foto-Fenton, Fenton *modificado* e Foto Fenton *modificado*

| Planejamento | Variáveis | Níveis | | |
|---------------------------------|--|------------|----------------------------|--------|
| | | -1 | 0 | +1 |
| 1 (amostra do solo S1) | 1 – tempo de reação (h) | 4 | 6 | 8 |
| | 2 – H ₂ O ₂ (mmol) | 34 | 51 | 140 |
| | 3 – Fe ²⁺ (mmol) | Endógeno | 1,7 | 3,4 |
| | 4 – pH | Sem ajuste | 5-6 | 3-4 |
| | 5 – exposição à luz UV | Escuro | 365 nm (3 h) + escuro (3h) | 365 nm |
| 2 (amostra do solo S2) | 1 – tempo de reação (h) | 4 | 6 | 8 |
| | 2 – H ₂ O ₂ (mmol) | 140 | 210 | 280 |
| | 3 – Fe ²⁺ (mmol) | Endógeno | 7 | 14 |
| 3 (amostra do solos S2, S3, S4) | 1 – tempo de reação (h) | 12 | 18 | 24 |
| | 2 – H ₂ O ₂ (mmol) | 280 | 420 | 560 |
| | 3 – Fe ²⁺ (mmol) | Endógeno | 14 | 28 |

4.2.1.6- Identificação dos subprodutos de oxidação

Esta etapa foi realizada com o objetivo de identificar a existência da formação de intermediários após o tratamento Foto-Fenton. Os produtos de oxidação foram analisados para o ensaio 32 da Tabela 4.1.5 e o ensaio 8, encontra-se na Tabela 4.1.6.

Uma pequena alíquota do solo foi extraída com diclorometano, utilizando a técnica de extração por *soxhlet* durante 8h e analisada por GC-MS. Foram injetados 5 μ l dentro de um cromatógrafo Hewlett-Packard 5890, acoplado pela técnica de monitoramento no modo de varredura (SCAN). As condições de operação do cromatógrafo são apresentadas na Tabela 4.1.4.

Tabela 4.1.4 - Parâmetros cromatográficos das análises de HPA

| Parâmetros | Método HPA |
|----------------------|--|
| Coluna | DB-5; 60m; 0,25 mm d.i; 0,1 μ m filme |
| Rampa programação | T ₀ = 70 °C por 2 min, 25 °C min ⁻¹ até 110 °C, 8 °C min ⁻¹ até 250°C e 250 °C por 15 min |
| Modo de injeção | Splitless por 1 min, seguido de split 1:20 |
| Volume de injeção | 5 μ l |
| Modo de detecção | SCAN |
| Faixa de varredura | 45-350 u |
| Energia de ionização | 70 eV |
| Gás de arraste | Hélio a 2 ml min ⁻¹ a 70 °C |
| Temperaturas | 280 °C (interface injetor) |

4.1.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.3.1 – Caracterização Físico-Química do solo

O solo agrícola de Chenevières, apresenta característica franco-arenosa (68,9% areia, 22,9% silte e 8,2% argila). Contém 8,8 g kg⁻¹ de carbono orgânico, razão de C:N 11,4, pH em água 7,2, pH em KCl 7,0 e o teor de Fe extraível e total foram respectivamente (4,6 e 12,6 g kg⁻¹).

4.1.3.2 – Experimento 1: Degradação do Fenantreno no solo S1 pelo processo de Fenton, Foto-Fenton, Fenton-modificado e Foto-Fenton modificado

As condições experimentais e os resultados para a oxidação de fenantreno no solo S1 são mostrados na Tabela 4.1.5. Estes resultados mostram que a degradação do fenantreno é incompleta, com a fração residual de fenantreno no solo entre 2,6% (ensaio 32) e 66,5% (ensaio 9). O ensaio 32 foi o que atingiu menor concentração residual de fenantreno (18,2 mg kg⁻¹), sendo o único a alcançar concentração de fenantreno menor que o limite de intervenção de 40 mg kg⁻¹, estabelecido pela legislação Holandesa.

Table 4.1.5 – Concentração e % degradação residual do fenantreno obtidos a partir dos ensaios do planejamento fatorial 2⁵ da Tabela 4.1.3. O melhor e pior resultado são colocados em negrito e itálico, respectivamente

| Ensaio | T | Variáveis | | | | Fenantreno residual | |
|-----------|----|-------------------------------|----|----|----|------------------------|------------|
| | | H ₂ O ₂ | Fe | pH | UV | (mg kg ⁻¹) | (%) |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 323,9 | 46,3 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 275,3 | 39,3 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 320,0 | 45,7 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 257,6 | 36,8 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 325,7 | 46,5 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 151,0 | 21,6 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 266,0 | 27,0 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 137,9 | 19,7 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | <i>466,1</i> | 66,5 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 101,5 | 14,5 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 275,6 | 31,1 |
| 12 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 154,4 | 22,0 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 264,2 | 37,4 |
| 14 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 136,0 | 19,4 |
| 15 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 157,5 | 22,5 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 100,3 | 14,4 |
| 17 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 335,7 | 48,0 |
| 18 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 133,0 | 19,0 |
| 19 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 214,0 | 30,6 |
| 20 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 96,1 | 13,7 |
| 21 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 200,0 | 28,6 |
| 22 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 112,2 | 16,0 |
| 23 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 189,0 | 27,0 |
| 24 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 56,0 | 8,0 |
| 25 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 218,1 | 31,1 |
| 26 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 102,7 | 14,7 |
| 27 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 231,0 | 33,0 |
| 28 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 91,0 | 13,0 |
| 29 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 247,2 | 35,3 |
| 30 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 103,7 | 15,0 |
| 31 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 127,5 | 18,2 |
| 32 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 18,2 | 2,6 |
| 33, 34 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 157,7, 160,1 | 22,5, 22,9 |

Para o planejamento fatorial 2^5 , é possível ajustar-se um modelo de 5ª ordem para as respostas. Neste modelo, as altas ordens de interação podem ser negligenciadas, a fim de obter um modelo truncado de 3ª ordem. Estes efeitos são, então, combinados, para fornecer uma estimativa do erro experimental de um dado efeito com grande número de graus de liberdade. Com este erro estimado, pode-se calcular qual efeito foi considerado estatisticamente significativo ou não.

O erro estimado, quando o modelo é de terceira ordem, é ajustado a um valor absoluto residual de fenantreno, de acordo com a Tabela 4.1.5. Tal erro é de 20 mg kg^{-1} calculado para 8 graus de liberdade. Isso demonstra que somente os efeitos com valor absoluto maior que $t_8 \times 20 \text{ mg kg}^{-1} = 46.1 \text{ mg kg}^{-1}$ deverão ser considerados estatisticamente significativos, a um nível de 95% de confiança. Nesse caso, os efeitos que somente satisfazem a este critério, são os efeitos principais: tempos de reação, UV, Fe^{2+} e H_2O_2 , cujos valores são respectivamente 133,4, -77,4, -62,7 e -50,3 mg kg^{-1} . Nenhum dos efeitos de interação nem o efeito principal pH são estatisticamente significativos. Deverá ser notado, contudo, que o efeito principal pH é também negativo (-37,4 mg kg^{-1}) e está na margem de ser significante.

A relativa importância de ambos os efeitos principais e de interação podem ser visualizados no gráfico normal dos efeitos mostrados na Figura 4.1.2. No gráfico normal, a escala da ordenada é escolhida de maneira que os efeitos, que não são significativos, se ajustem razoavelmente bem a uma linha reta, passando através da origem. O contrário é observado para os efeitos mais significativos, ou seja, eles encontram-se mais afastados desta linha (Bruns *et al.*, 2006). Na Figura 4.1.2, observa-se que os fatores mais importantes são tempo de reação, UV, Fe^{2+} , H_2O_2 e pH. O pH como já foi dito, encontra-se no limiar de não ser significativo.

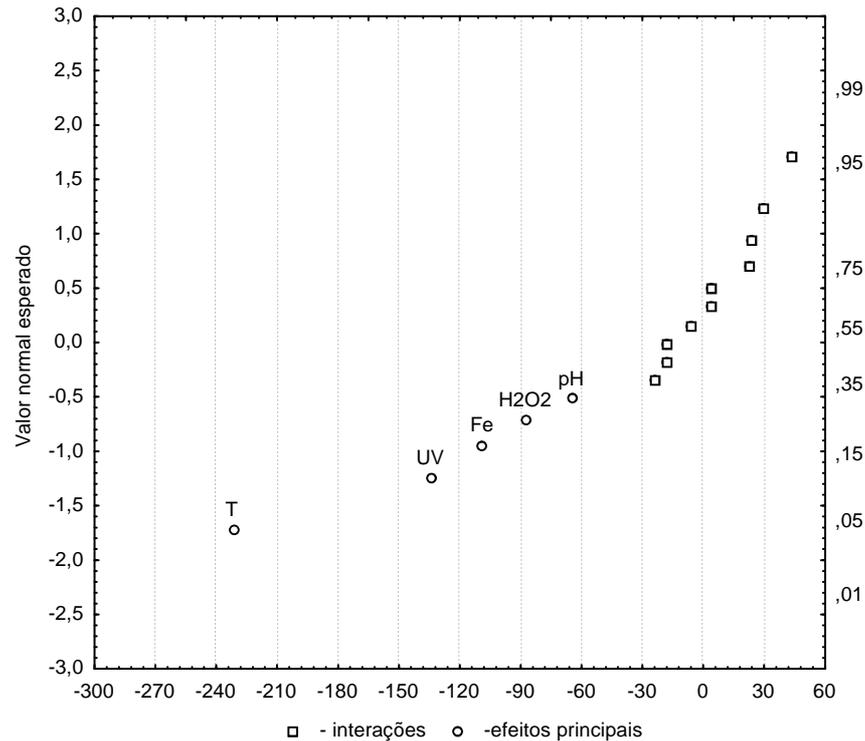


Figura 4.1.2 – Gráfico normal para os efeitos principais e de interação do modelo de terceira ordem para as concentrações residuais de Fenantreno (mg kg^{-1}) obtidas da Tabela 4.1.5

Todos os efeitos principais têm valores negativos, indicando que, aumentando o nível de todos eles, deverá alcançar menor resposta, ou seja, menor concentração residual de fenantreno no solo. Isto é precisamente o que acontece no ensaio 32, no qual todos os 5 fatores estão no alto nível. O pH deverá ser lembrado que, no alto nível, seu valor é ácido. O melhor resultado obtido da oxidação já era esperado em relação ao maior tempo de reação.

Os outros 4 fatores se encontram de acordo com os resultados de trabalhos existentes na literatura. O efeito da radiação UV pode ser explicado pela foto-redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , que age como fonte adicional de radical hidroxila (Ghiselli *et al.*, 2004; Nogueira *et al.*, 2002). O efeito principal associado ao Fe^{2+} indica que a quantidade de Fe endógeno no solo não é suficiente para alcançar a formação de radicais hidroxilas e subsequente oxidação de fenantreno. Os ensaios 28 e 32, por exemplo, diferem somente na fonte de Fe^{2+} (endógeno vs 3,4 mmol adicionado respectivamente), e isto causa mudança da fração residual de fenantreno, que baixa de 13,0 para 2,6%. Os ensaios 12 e 16,

confirmam que a adição de Fe aumenta a eficiência do tratamento. A mesma consequência da adição de íons ferrosos foram observadas por Kulik *et al.* (2005). Eles demonstraram que a oxidação de HPA aumentou de 55 para 88,5%. Nam *et al.* (2001) observaram que a oxidação de fenantreno variou de 21,7 para 100%. Similares resultados têm sido observados para outros hidrocarbonetos, como por exemplo, pentaclorofenol e tricloroetileno (Ravikumar & Gurol, 1994) e tolueno (Kang & Hua, 2005). Assim, a adição de ferro exógeno é geralmente a melhor opção para obter alta taxa de oxidação. O efeito do aumento da quantidade de H₂O₂ pode também ser entendido como fonte do aumento de radical hidroxila (Zhao *et al.*, 2004).

A média de acidificação tem frequentemente sido usada para aumentar os resultados de oxidação em solo e água (Watts *et al.*, 1990). No presente trabalho, contudo, a oxidação de Fenton a pH natural do solo tem sido viável, como foi demonstrado pelo pequeno efeito principal do pH. De fato, o segundo melhor resultado foi obtido no ensaio 24, corresponde a 8% (56 mg kg⁻¹) de fenantreno residual, cujos níveis são os mesmos do ensaio 32, exceto para o ajuste do pH.

Estes resultados ressaltam o poder oxidante do reagente de Fenton em relação a uma recente contaminação causada pelo fenantreno no solo.

4.1.3.3 - Experimento 2 e 3- Eficiência da oxidação pelo tratamento Foto Fenton para solos contaminados com fenantreno e pireno

A tabela 4.1.6 mostra os resultados de degradação do fenantreno e pireno para o experimento 2. Os níveis especificados encontram-se na Tabela 4.1.3. As conclusões foram praticamente as mesmas do experimento 1. Os três efeitos principais foram negativos, e sua ordem de importância para ambos (fenantreno e pireno) foram: concentração de Fe²⁺, concentração de H₂O₂ e tempo de reação. Novamente, os melhores resultados são obtidos quando os três fatores estão no alto nível, mas em nenhum experimento se conseguiu obter o limite abaixo de 40 mg kg⁻¹. Em quase todos os experimentos, a remoção de fenantreno foi mais eficiente que do pireno, mas deverá ser enfatizado que a concentração inicial de pireno foi duas vezes maior que a concentração de fenantreno. Nesse planejamento, no ensaio 8 foi o que se obteve menor concentração residual de fenantreno e pireno, 42,5 e 731,3 mg kg⁻¹, respectivamente. Estes resultados mostram que, aproximadamente, a

mesma quantidade absoluta dos dois contaminantes, que é de 700 mg kg^{-1} , foram removidas na melhor condição.

Table 4.1.6 – Degradação de fenantreno e pireno obtidos do segundo experimento. As repostas são as concentrações residuais do fenantreno e pireno nas amostras dos solos após o tratamento

| Ensaio | t | Variáveis | | Fenantreno | | Pireno | |
|-----------|----|-------------------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|
| | | H ₂ O ₂ | Fe ²⁺ | (mg kg ⁻¹) | (%) | (mg kg ⁻¹) | (%) |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 205,4 | 29,4 | 1207,9 | 99,0 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | 180,3 | 25,8 | 1032,1 | 84,7 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 135,8 | 19,4 | 1071,0 | 87,9 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | 92,8 | 13,3 | 940,3 | 77,1 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | 82,5 | 11,8 | 875,9 | 71,9 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 57,0 | 8,2 | 971,9 | 79,7 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 42,5 | 6,1 | 738,6 | 52,4 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 43,5 | 6,2 | 731,3 | 43,6 |
| 9, 10, 11 | 0 | 0 | 0 | 82,8, 78,4, 83,2 | 11,8, 11,2, 11,9 | 1098,0, 1078,0, 1108,0 | 90,1, 88,4, 90,9 |

Na Tabela 4.1.6 foi observada a dificuldade de degradação do pireno quando comparado ao fenantreno pelo processo Foto-Fenton. Isto é facilmente explicado pelo fato do pireno ter um alto peso molecular e tem, em sua estrutura, 4 anéis aromáticos, sendo mais recalcitrante que o fenantreno contendo 3.

Kulik *et al.* (2006) demonstraram que é possível remover fenantreno do solo recentemente contaminado por ozônio, contudo o processo pode fornecer dificuldade pela idade da contaminação, pois a sorção dos HPA aumenta com o tempo e ainda pode ocorrer uma forte sorção do HPA de alto peso molecular, tais como benzo[a]pireno e pireno dentro do solo, pode também reduzir o efeito do tratamento, conforme foi observado nesse estudo pelo processo Foto-Fenton. Devido à dificuldade de se alcançar os níveis estabelecidos pela legislação Holandesa, realizou-se um terceiro planejamento. Estas condições foram aplicadas às amostras de solo S2, S3 e S4, cujas concentrações de pireno são diferentes. Esses resultados figuram na Tabela 4.1.7. Desta vez, várias corridas foram capazes de alcançar níveis residuais de ambos, fenantreno e pireno, abaixo do limite Holandês.

Na Tabela 4.1.7, observa-se que em alguns ensaios para as amostras S2, S3 e S4 alcançaram-se níveis de HPA abaixo do limite da legislação. A amostra S2 foi em que se obteve mais dificuldade de alcançar o limite da legislação, devido ao alto grau de contaminação pelos HPA.

Na Figura 4.1.3, restringiu-se só aos ensaios realizados para as amostras S3 e S4 para identificar em qual dos ensaios do planejamento 3 se atingiu o nível estabelecido pela legislação Holandesa. Nesta figura, os ensaios representados pela letra b são referentes ao solo S2 e c solo S3.

Tabela 4.1.7 – Degradação de Fenantreno e pireno resultados obtidos no terceiro experimento. As respostas são os valores residuais de fenantreno e pireno depois do tratamento

| Amostra de solo | Ensaio | Variáveis | | | Fenantreno | | Pireno | |
|-----------------|--------|-----------|----|----|------------------------|-----------|------------------------|-------------|
| | | 1 | 2 | 3 | (mg kg ⁻¹) | (%) | (mg kg ⁻¹) | (%) |
| S2 | a1 | -1 | -1 | -1 | 89,8 | 12,9 | 764,9 | 54,6 |
| | a2 | 1 | -1 | 1 | 45,7 | 6,5 | 1010,0 | 72,2 |
| | a3 | -1 | 1 | 1 | 40,6 | 5,8 | 709,7 | 50,7 |
| | a4 | 1 | 1 | -1 | 20,9 | 3,0 | 336,6 | 24,1 |
| | a5, a6 | 0 | 0 | 0 | 33,3 ; 34,5 | 4,8 ; 5,0 | 460,4 ; 485,6 | 33,2 ; 34,7 |
| S3 | b1 | -1 | -1 | -1 | 15,5 | 2,2 | 6,1 | 2,2 |
| | b2 | 1 | -1 | 1 | 19,1 | 2,7 | <lq* | 0 |
| | b3 | -1 | 1 | 1 | 10,1 | 1,4 | 1,46 | 0,5 |
| | b4 | 1 | 1 | -1 | 3,3 | 0,5 | <lq* | 0 |
| | b5, b6 | 0 | 0 | 0 | 6,8, 7,8 | 1,0, 1,8 | <lq*, <lq* | 0, 0 |
| S4 | c1 | -1 | -1 | -1 | 10,2 | 1,5 | 15,9 | 2,6 |
| | c2 | 1 | -1 | 1 | 12,7 | 1,8 | 71,9 | 11,7 |
| | c3 | -1 | 1 | 1 | 10,2 | 1,5 | 15,9 | 2,6 |
| | c4 | 1 | 1 | -1 | 8,0 | 1,2 | 30,4 | 3,1 |
| | c5, c6 | 0 | 0 | 0 | 11,0, 6,34 | 1,6, 0,9 | 32,0, 38,7 | 3,3, 6,7 |

Onde: <lq – o limite de quantificação e detecção encontra-se no Anexo 4.

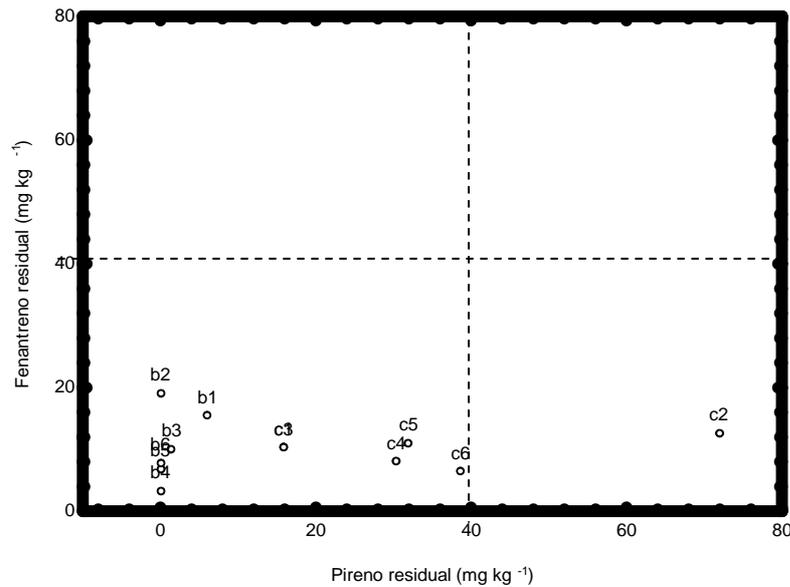


Figura 4.1.3 – Concentração residual de fenantreno e pireno para os solos S3 e S4 obtidos do planejamento da Tabela 4.1.7. A linha tracejada significa o limite estabelecido pela legislação Holandesa. O número identifica a combinação dos níveis para os respectivos ensaios dados na Tabela 4.1.7

Várias conclusões podem ser tiradas ao examinar a Figura 4.1.3. Em primeiro lugar, todos os experimentos, com exceção do c2, não ultrapassam o limite de 40 mg kg⁻¹ permitido pela norma. O ensaio 2 indica que a concentração de H₂O₂ encontra-se em seu nível mais baixo e o Fe²⁺ e o tempo de reação, no nível mais alto.

Na Figura 4.1.4 e Tabela 4.1.7 observou-se que, na amostra S2, (concentração de pireno maior que fenantreno) todas as condições de tratamento a1-a6 respectivamente: : 1- 280 mmol H₂O₂, 12 h, 28 mmol Fe; 2-560 mmol H₂O₂, 12 h, endogenous Fe; 3- 2-280 mmol H₂O₂, 24 h, endógeno Fe; 4- 560 mmol H₂O₂, 24 h, 28 mmol Fe and 5-6- 420 mmol H₂O₂,18 h, 14 mmol Fe, a remoção do fenantreno foi mais fácil que o pireno nas mesmas condições de degradação.

Taylor & Jones (2001), observaram que a biodegradação de HPA de baixo peso molecular (2 e 3 anéis) ocorreu mais rapidamente que para altos pesos moleculares (4,5 e 6 anéis). Xu *et al.* (2005) demonstrou a mesma coisa para a fitorremediação. Para S4 bruto, a concentração de fenantreno é, aproximadamente, a mesma de pireno. Observou-se o mesmo que para S2 (a1-a6): pireno foi mais difícil de ser removido nos solos. No solo S3

(b1-b6), a degradação do pireno e fenantreno foi aproximadamente a mesma, pois a concentração inicial do fenantreno foi maior que a do pireno.

Avaliando a seletividade entre fenantreno e pireno, utilizando processo Foto-Fenton nos três solos (S2, S3 e S4) pode-se concluir que o fenantreno não teve dificuldade de ser degradado, quando comparado ao pireno.

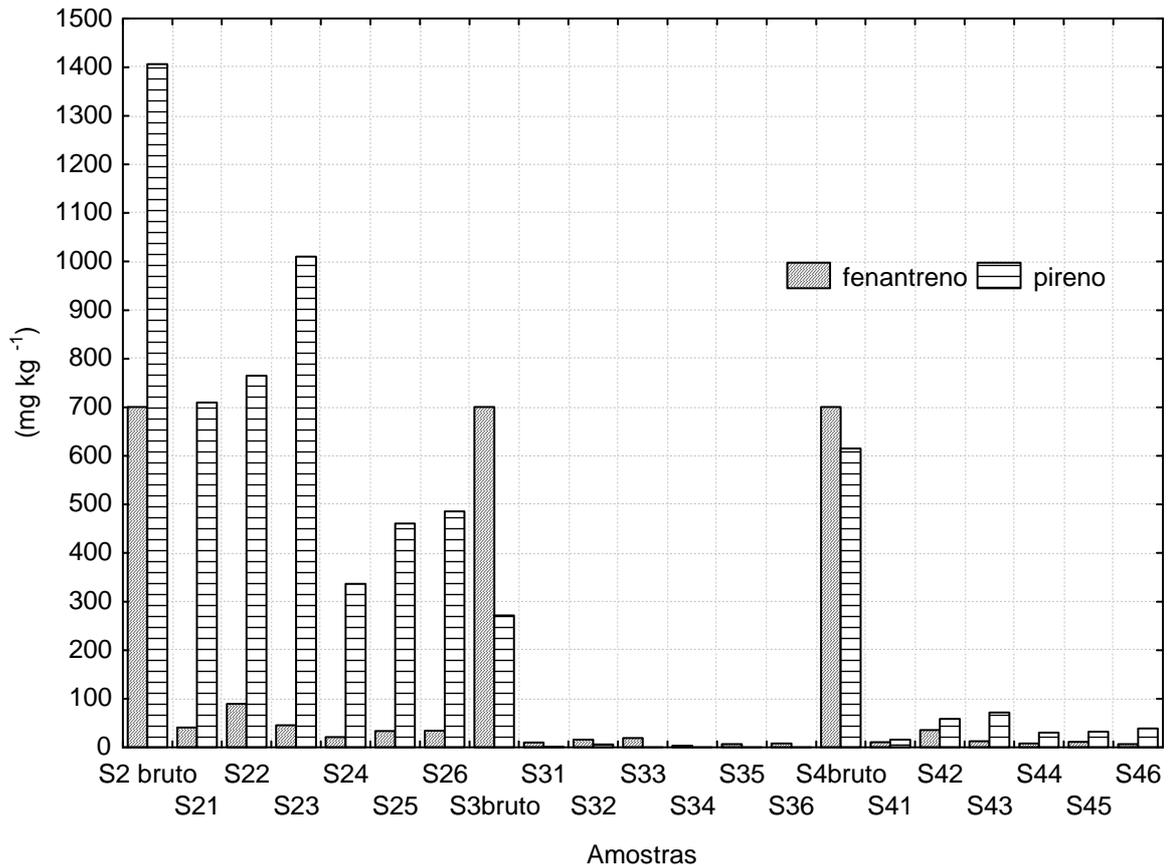


Figura 4.1.4- Representa a avaliação da seletividade entre fenantreno e pireno nos solo (S2, S3 e S4) pelo tratamento Foto-Fenton

4.1.3.4 – Identificação dos subprodutos da oxidação do fenantreno e pireno

Observou-se, através dos cromatogramas mostrados abaixo, se haveria formação de subprodutos formados a partir da oxidação do fenantreno e pireno. Os resultados estão apresentados na Figura 4.1.5 e 4.1.6 a e b. Comparando a Figura 4.1.5 a e b observa-se que não houve formação de subprodutos, pois o fenantreno é o único composto que aparece em menor intensidade no cromatograma 4.1.5 b para o melhor ensaio do experimento 1 que foi o 32.

Neste caso, pode-se concluir que a degradação do fenantreno leva à formação do produto de oxidação final (CO_2 e H_2O). Beltrán *et al.* (1998) detectou o 9-fenantrenol como subproduto do fenantreno. O mesmo foi observado para fenantreno e pireno do experimento 2, que corresponde o ensaio 8. Nenhum subproduto foi formado. Talvez em condição inferior possibilitará a formação de subprodutos, como foi observado por Beltrán. Sabe-se que, quando usa-se quantidades suficientes do reagente de Fenton, não encontra-se intermediários formados, como foi o caso do nosso estudo.

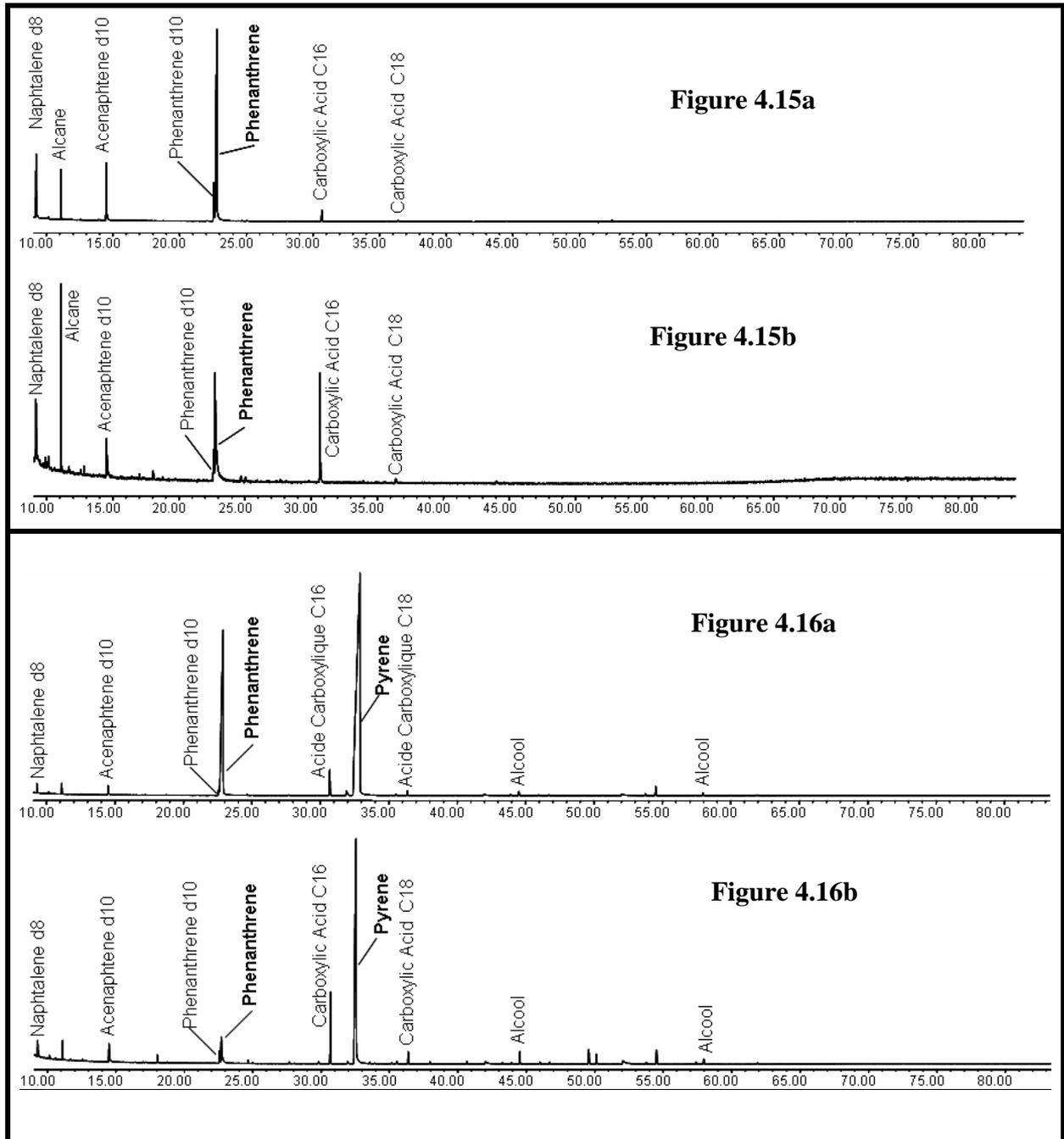


Figura 4.15 e 4.16 – Cromatograma usado para identificar formação dos subprodutos a) antes b) depois dos processos oxidativos para as melhores condições dos solos S1 e S2 de fenantreno e fenantreno e pireno

4.1.5 - CONCLUSÃO

- Para o estudo da oxidação de fenantreno num solo artificialmente contaminado, o processo Foto-Fenton foi o que obteve melhor % de degradação 97,4 equivalente a 18 mg kg^{-1} de fenantreno remanescente no solo para o experimento 1 do ensaio 32;
- Dentre as 5 variáveis estudadas do planejamento fatorial 2^5 , as que influenciaram mais o experimento 1 em ordem crescente foram: tempo de reação > exposição à radiação UV > concentração de Fe^{2+} > concentração de H_2O_2 > pH, ou seja, para se obter uma maior degradação de fenantreno, devemos utilizar o maior nível de cada variável. Em relação ao pH, mesmo sem ser ajustado para (3-4), a degradação foi satisfatória;
- Em relação ao estudo da oxidação de fenantreno e pireno, utilizando o planejamento fatorial 2^3 para o experimento 2, o melhor resultado obtido para os HPA ocorreu no ensaio 8. A concentração de fenantreno e pireno remanescente no solo S2 foi respectivamente $43,5$ e $731,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Para esse planejamento, utilizou-se o pH natural do solo e exposição a luz UV para todos os ensaios. Em relação à concentração de H_2O_2 , concentração de Fe^{2+} e o tempo de reação, suas participações foram significativas como no experimento 1. Em relação à legislação, os ensaios não alcançaram níveis satisfatórios.
- Efetuou-se o terceiro planejamento fatorial 2^{3-1} , aumentando a concentração de H_2O_2 , concentração de Fe^{2+} e o tempo de reação para os 3 solos, que apresentam concentrações diferentes de pireno. Observamos que para o S2, houve uma melhora na concentração de fenantreno e pireno remanescente em relação ao experimento 2, respectivamente ($20,9$ e $336,6 \text{ mg kg}^{-1}$);
- Para a seletividade entre os HPA nos solos do experimento 3, observou-se o mesmo comportamento para os três:
 - S2 (fenantreno < pireno);
 - S3 (fenantreno > pireno);
 - S4 (fenantreno \cong pireno)

O fenantreno foi mais fácil de ser degradado, quando comparado ao pireno. O que nos levou a acreditar que o tratamento pelo reagente de Foto-Fenton apresenta seletividade entre os HPA;

- Com relação à formação de subprodutos para o ensaio 32 do experimento 1 e ensaio 8 do experimento 2, nenhum intermediário foi formado, garantindo realmente a segurança do processo;
- O sucesso deste tratamento estudado nos 4 solos, deve-se principalmente por se tratar de uma contaminação recente, o que facilita bastante o tratamento.

4.2 - Parte II- Degradação de fenantreno e pireno em solo contaminado artificialmente, utilizando Permanganato de Potássio

O permanganato de potássio pode oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Embora poucos estudos tenham sido conduzidos para investigar a capacidade de remediação dos solos, o permanganato tem sido usado para destruição *in situ* de compostos clorados na superfície (Lee *et al.*, 2003; Yan & Schwartz, 1999; 2000; Huang *et al.*, 2002).

Vella & Veronda (1992) realizaram estudos comparando KMnO_4 e H_2O_2 como oxidante para solução do TCE. Ambos KMnO_4 e H_2O_2 degradaram a solução TCE, embora a reação cinética tenha sido mais rápida para o H_2O_2 .

4.2.1 - OBJETIVO

Avaliar a eficiência do Permanganato de Potássio na oxidação dos HPA em solos artificialmente contaminado.

4.2.1.2 – Objetivos específicos

- Estudar a degradação de fenantreno em solos agrícolas artificialmente contaminados por Permanganato de Potássio;
- Empregar planejamento fatorial, a fim de facilitar a busca de condições eficientes e econômicas para a degradação do contaminante no solo e verificar

quais das variáveis influenciam mais o experimento: tempo de reação e/ou razão KMnO_4 / contaminante;

- Comparar a concentração de fenantreno residual no solo com a legislação Holandesa;
- Avaliar a seletividade entre o fenantreno e pireno pelo tratamento dos solos por KMnO_4 ;
- Identificar a existência de formação dos intermediários no processo de degradação de fenantreno e pireno pelo KMnO_4 ;
- Comparar a eficiência do Permanganato de Potássio e reagente Foto-Fenton na degradação dos HPA.

4.2.2 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.2.1– Amostragem e Caracterização do solo

Os solos estudados foram os mesmos encontrados na Parte I:

- S1 (fenantreno $-700,9 \pm 0,9 \text{ mg kg}^{-1}$)
- S2 (fenantreno $-700,9 \pm 0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e pireno $-1406,3 \pm 2,7 \text{ mg kg}^{-1}$)
- S3 (fenantreno $-700,9 \pm 0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e pireno $-271,2 \pm 28,2 \text{ mg kg}^{-1}$)
- S4 (fenantreno $-700,9 \pm 0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e pireno $-614,9 \pm 18,5 \text{ mg kg}^{-1}$)

A extração e quantificação dos HPA nos solos foram as mesmas realizadas na Parte I deste capítulo.

4.2.2.2 – Estudo da degradação do Fenantreno e Pireno por Permanganato de Potássio

Reagentes e Materiais

- Erlenmeyer de 150 ml
- $KMnO_4$ (Merck)

Dois planejamentos fatoriais 2^2 foram realizados, consecutivamente. No primeiro, foi avaliado o efeito de duas variáveis na degradação de fenantreno: razão $KMnO_4$ /HPA e tempo de reação. Altos e baixos valores foram escolhidos de acordo com um trabalho realizado por Amorim *et al.* (2003). Na Tabela 4.2.1, encontra-se o primeiro planejamento 2^2 , aumentado com o ponto central em duplicata (Bruns *et al.*, 2006) e seus respectivos níveis.

No planejamento 2^2 , os experimentos foram realizados em 4 combinações possíveis dos altos e baixos níveis. Isto permite calcular a origem dos resultados experimentais, os principais efeitos das duas variáveis e suas interações. O objetivo do primeiro planejamento foi encontrar condições que permitem alcançar níveis de fenantreno residual abaixo de 40 mg kg^{-1} (que é o limite de intervenção descrito pela legislação Holandesa). Após o primeiro planejamento, realizou-se o planejamento 2 que se encontra na Tabela 4.2.1. O segundo planejamento a razão $KMnO_4$ /HPA e tempo de reação foram maiores que no primeiro, de modo a encontrar melhor degradação de fenantreno. Em relação ao experimento 3 (Tabela 4.2), o alvo foi investigar a eficiência do permanganato em relação à oxidação do fenantreno e pireno e a seletividade. Para o terceiro planejamento, realizou-se o ensaio com três solos contaminados por fenantreno e diferentes concentrações de pireno.

Em todos os ensaios, a oxidação foi conduzida, pesando 5g do solo contaminado num erlenmeyer de 150 ml e adicionando 10 ml de H_2O destilada. O $KMnO_4$ foi adicionado de acordo com a Tabela 4.2.1 e o tempo também. Esse tratamento se processa utilizando uma mesa agitadora numa rotação de 150 rpm.

Tabela 4.2.1- Matrizes dos planejamentos fatoriais para os experimentos 1, 2 e 3 utilizando KMnO_4

| Planejamento | Variáveis | Níveis | | |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | -1 | 0 | +1 |
| 1 (amostra do solo S1) | 1 – razão KMnO_4 /HPA | 10 ¹ | 15 ² | 20 ³ |
| | 2 – tempo de reação (h) | 12 | 36 | 48 |
| 2 (amostra do solo S1) | 1 – razão KMnO_4 /HPA | 30 ⁴ | 35 ⁵ | 40 ⁶ |
| | 2 – tempo de reação (h) | 12 | 24 | 36 |
| 3 (amostra do solo S2, S3, S4) | 1 – razão KMnO_4 /HPA | 30 ⁷ | 35 ⁸ | 40 ⁹ |
| | 2 – tempo de reação (h) | 36 | 48 | 72 |

Onde: 1- Massa de KMnO_4 equivalente a 10 KMnO_4 /HPA pesada para o solo S1- 35 μg ; 2- de KMnO_4 equivalente a 15 KMnO_4 /HPA pesada para o solo S1- 52,5 μg ; 3- de KMnO_4 equivalente a 20 KMnO_4 /HPA pesada para o solo S1- 70 μg ; 4- de KMnO_4 equivalente a 30 KMnO_4 /HPA pesada para o solo S1- 105 μg ; 5- de KMnO_4 equivalente a 35 KMnO_4 /HPA pesada para o solo S1- 122,5 μg ; 6- Massa de KMnO_4 equivalente a 40 KMnO_4 /HPA pesada para o solo S1- 140 μg ; 7- Massa de KMnO_4 equivalente a 30 KMnO_4 /HPA pesada para o solo S2- 315 μg , S3- 145,8 μg e S4- 198 μg ; 8- Massa de KMnO_4 equivalente a 35 KMnO_4 /HPA pesada para o solo S2- 368 μg , S3- 170 μg e S4- 230 μg ; 9- Massa de KMnO_4 equivalente a 40 KMnO_4 /HPA pesada para o solo S2- 420 μg , S3- 195 μg e S4- 263 μg ;

4.2.2.3- Identificação dos subprodutos da oxidação

Os produtos de oxidação foram analisados para o ensaio k9 (Tabela 4.2.2) e ak2 (Tabela 4.2.4). A metodologia de extração e determinação desses intermediários foram as mesmas descritas na parte I deste capítulo.

4.2.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.3.1 – Experimento 1 e 2: Degradação de Fenantreno no solo S1 por Permanganato de Potássio

Os resultados da degradação do fenantreno por KMnO_4 são mostrados no experimento 1 da Tabela 4.2.2. Os resultados mostram que a menor e a maior concentração de fenantreno remanescente nos solos foram, respectivamente, $71,7 \text{ mg kg}^{-1}$ e $103,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Nenhum dos ensaios alcançou níveis de fenantreno menor que 40 mg kg^{-1} . Em relação aos efeitos, nenhum destes foi estatisticamente significativo para o experimento 1, como mostra a Tabela 4.2.3. É evidente que o fenantreno foi melhor degradado na maior razão KMnO_4/HPA , como por exemplo, em k1 e k2 respectivamente, $103,3$ e $75,6 \text{ mg kg}^{-1}$ de fenantreno residual no solo apresentado na Tabela 4.2.2. O mesmo foi observado para a degradação de PCE, que pode ser acelerado com o aumento da concentração do oxidante (Huang *et al.*, 2002) e para tricloroetileno (Huang *et al.*, 1999). Xu *et al.* (2005) também observaram que a concentração de KMnO_4 tem um efeito significativo na descoloração do efluente têxtil. A remoção da cor de três tipos de corantes aumentou com alta concentração de KMnO_4 . Em relação ao tempo, neste experimento, não houve grandes diferenças entre o tempo de 12 e 48 h, embora estudos realizados por Huang *et al.* (1999) mostraram que a concentração de TCE diminuiu com o tempo. Na tentativa de encontrar concentrações de fenantreno residual menor que 40 mg kg^{-1} , foi decidido realizar ensaios adicionais. Os resultados deste experimento são mostrados no experimento 2 da Tabela 4.2.2. Em todos os casos, durante a oxidação do fenantreno, o permanganato foi consumido e o MnO_2 foi formado. Isto foi indicado pela presença do precipitado marrom. Neste novo experimento, foi encontrada, a degradação de fenantreno menor que o limite de intervenção em duas condições, são elas: k9 (30 razão $\text{KMnO}_4/\text{fenantreno}$; 36h) 36 mg kg^{-1} e k10 (40 razão

KMnO₄/fenantreno; 36h) 30 mg kg⁻¹. A razão KMnO₄/fenantreno e o tempo de reação foram estatisticamente significativos como mostra a Tabela 4.2.3. Estes efeitos são todos negativos, indicando que altas concentrações de fenantreno no solo serão obtidas, quando as duas variáveis estão em seu nível mais baixo. A redução da concentração do fenantreno foi observada com o tratamento por permanganato.

Tabela 4.2.2- Resultados da degradação de fenantreno obtidos no primeiro e segundo planejamento para o solo S1. A resposta é a concentração residual de fenantreno no solo depois do tratamento

| Planejamento 1 | | | | |
|-----------------------|---|-------------|--|----------|
| Ensaio | Variáveis | | Fenantreno residual | |
| | Razão KMnO₄/ contaminante | T(h) | Fenantreno (mg kg⁻¹) | % |
| K1 | 10 | 12 | 103,3 | 14,8 |
| K2 | 20 | 12 | 75,6 | 10,8 |
| K3 | 10 | 48 | 81,2 | 11,6 |
| K4 | 20 | 48 | 71,7 | 10,2 |
| K5 | 15 | 30 | 83,4 | 11,9 |
| K6 | 15 | 30 | 85,6 | 12,2 |
| Planejamento 2 | | | | |
| Ensaio | Variáveis | | Fenantreno residual | |
| | Razão KMnO₄/ contaminante | T(h) | Fenantreno (mg kg⁻¹) | % |
| K7 | 30 | 12 | 98,7 | 14,1 |
| K8 | 40 | 12 | 80,9 | 11,6 |
| K9 | 30 | 36 | 36 | 5,0 |
| K10 | 40 | 36 | 30,1 | 4,3 |
| K11 | 35 | 24 | 48 | 6,9 |
| K12 | 35 | 24 | 49,1 | 7,0 |

Tabela 4.2.3 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2² da Tabela 4.2.2 para os planejamentos 1 e 2 e seu erro padrão

| Efeitos | Planejamento 1 | Planejamento 2 |
|--|-----------------------|-----------------------|
| Média global | 83,5 ± 2,4 | 57,1 ± 0,8 |
| Efeitos principais | | |
| Razão KMnO ₄ /fenantreno | -18,6 ± 2,4 | -11,8 ± 0,8 |
| Tempo da reação | -13,0 ± 2,4 | -56,7 ± 0,8 |
| Efeitos interação | | |
| Razão KMnO ₄ /fenantreno x Tempo da reação | 9,1 ± 2,4 | 5,9 ± 0,8 |

obs- Os valores que encontram-se em negrito são estatisticamente significativos a 95% de confiança

4.2.3.2- Experimento 2 e 3 – Eficiência da oxidação por Permanganato de Potássio para solos contaminados por fenantreno e pireno

Na Tabela 4.2.4, encontram-se os resultados da degradação para fenantreno e pireno para os três solos S2, S3 e S4 referentes ao planejamento 3 da Tabela 4.2.2. Estes solos apresentam diferentes concentrações de pireno. Em relação ao cálculo dos efeitos para cada solo em relação às repostas, concentração de fenantreno e pireno residual, a conclusão foi praticamente a mesma para o S1 no planejamento 1 e 2. O S4 apresentou efeitos significativos negativos para as duas variáveis nas duas repostas. O S2 não apresentou efeitos significantes para ambas as repostas e, para o S3, só houve efeito significativo para o fenantreno. Fazendo uma análise conjunta para os solos S2, S3 e S4, observou-se que os efeitos não foram significativos, em alguns destes solos para as repostas que são concentração de fenantreno e pireno residual. Mesmo assim, estas repostas foram bastante influenciadas pela razão KMnO₄ e tempo de reação.

Tabela 4.2.4- Degradação de fenantreno e pireno para os resultados obtidos no terceiro planejamento (Tabela 4.2.1). As respostas são os valores residuais de fenantreno e pireno depois do tratamento

| Amostra de solo | Ensaio | Variáveis | | Fenantreno residual | | Pireno residual | |
|-----------------|----------|-----------|----|------------------------|-----------|------------------------|------------|
| | | 1 | 2 | (mg kg ⁻¹) | % | (mg kg ⁻¹) | % |
| S2 | ak1 | -1 | -1 | 73,5 | 10,5 | 741,3 | 47,0 |
| | ak2 | 1 | -1 | 63,9 | 9,9 | 559,8 | 60,0 |
| | ak3 | -1 | 1 | 83,3 | 11,9 | 658,6 | 52,9 |
| | ak4 | 1 | 1 | 70,2 | 10,0 | 604,2 | 56,7 |
| | ak5, ak6 | 0 | 0 | 66,5, 98,3 | 9,5, 12,3 | 617,1; 854,9 | 56,0; 38,9 |
| S3 | bk1 | -1 | -1 | 103,7 | 14,8 | 38,8 | 14,3 |
| | bk2 | 1 | -1 | 20,3 | 2,9 | 5,5 | 2,0 |
| | bk3 | -1 | 1 | 31,6 | 4,5 | 7,0 | 2,6 |
| | bk4 | 1 | 1 | 10,9 | 1,6 | 3,2 | 1,2 |
| | bk5,bk6 | 0 | 0 | 64,1 ; 58,5 | 9,2 ; 8,4 | 17,7 ; 12,3 | 1,3 ; 4,5 |
| S4 | ck1 | -1 | -1 | 127,2 | 18,2 | 183,3 | 29,8 |
| | ck2 | 1 | -1 | 21,6 | 3,1 | 51,3 | 8,3 |
| | ck3 | -1 | 1 | 102,8 | 14,7 | 207,5 | 33,7 |
| | ck4 | 1 | 1 | 14,8 | 2,1 | 33,3 | 5,4 |
| | ck5,ck6 | 0 | 0 | 39,7 ; 39,0 | 5,7 ; 5,6 | 58,4 ;59,9 | 9,5 ; 9,8 |

Na Figura 4.2.1 e Tabela 4.2.4, avaliou-se a existência da seletividade entre fenantreno e pireno pelo KMnO_4 . É evidente na Figura 4.2.1 e Tabela 4.2.4 que a degradação de fenantreno foi mais rápida que pireno para os ensaios ak1-ak6 para o solo S2. Embora saibamos que, nesse caso, a concentração de fenantreno representa a metade da concentração de pireno, pode ser observada a mesma interpretação para a seletividade de fenantreno e pireno no solo tratado pelo Foto-Fenton. Compostos de baixo peso molecular, sendo o caso do fenantreno- $178,23 \text{ g mol}^{-1}$), degradaram mais rápido que os de alto peso molecular, como por exemplo, o pireno ($202,3 \text{ g mol}^{-1}$) (Joner *et al.*, 2002). Nam *et al.* (2001) mostraram que a biodegradação dos HPA de baixo peso molecular foi mais rápida e eficiente que os hidrocarbonetos de alto peso molecular. O melhor ensaio deste experimento foi ak4, sendo a razão $\text{KMnO}_4/\text{fenantreno}$ 40 e o tempo de 72h, conseguindo 12,1% de fenantreno remanescente no solo e 28,9% de pireno.

No caso dos solos S3 e S4, constatou-se o mesmo comportamento desses solos tratados pelo reagente Foto-Fenton, ou seja, a seletividade influenciada pelo peso molecular dos hidrocarbonetos. Os resultados são mostrados também na Figura 4.2.1 e Tabela 4.2.4. Observou-se também a existência de seletividade entre os HPA por parte dos solos tratados por permanganato.

Na Figura 4.2.2, contruiu-se um gráfico para os solos S3 e S4. Esta figura facilitou a identificação dos níveis que se encontram acima do limite aceito pela legislação Holandesa. Essas concentrações residuais de fenantreno e pireno acham-se na Tabela 4.2.4. Esta figura não foi realizada para o solo S2 pois, é evidente, que nenhuma das condições alcançou o limite abaixo da legislação, justamente porque a quantidade de pireno foi o dobro de fenantreno, dificultando a degradação desses HPA. A eficiência das variáveis razão de KMnO_4/HPA e tempo de reação pode ser identificada nesta figura.

Algumas conclusões podem ser tiradas ao analisar esta Figura. As amostras representadas pela letra b são as referentes ao solo S3, ou seja, concentração de fenantreno maior que a de pireno. As representadas com a letra c, corresponde ao solo S4, a concentração de fenantreno aproximadamente igual a de pireno. A maioria dos ensaios para os solos S3 e S4 ultrapassaram o limite de 40 mg kg^{-1} para fenantreno e pireno. Em relação a fenantreno, os ensaios que ultrapassaram foram bk1, bk5, bk6, ck1 e ck2, enquanto que para pireno ck1, ck2, ck4, ck5 e ck6, atingiram o limite aceitável da legislação.

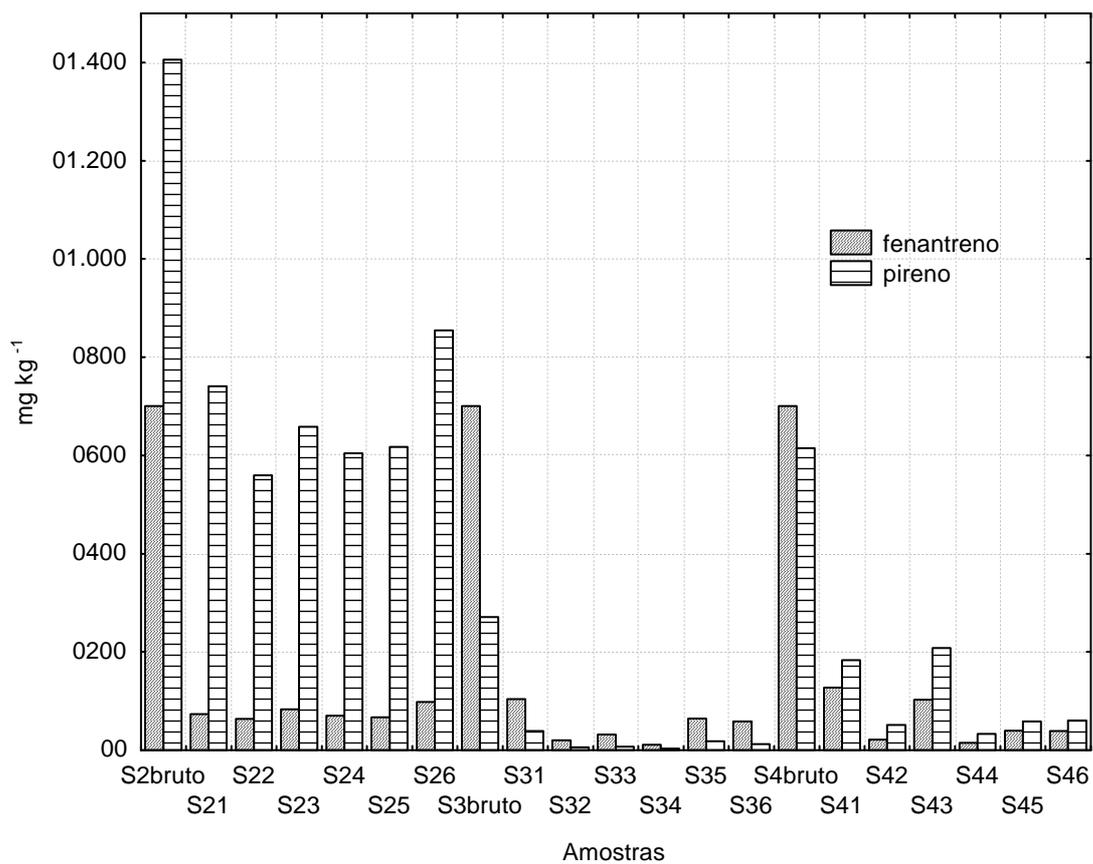


Figura 4.2.1- Representa a avaliação da seletividade entre fenantreno e pireno nos solos S2, S3 e S4 por Permanganato de Potássio

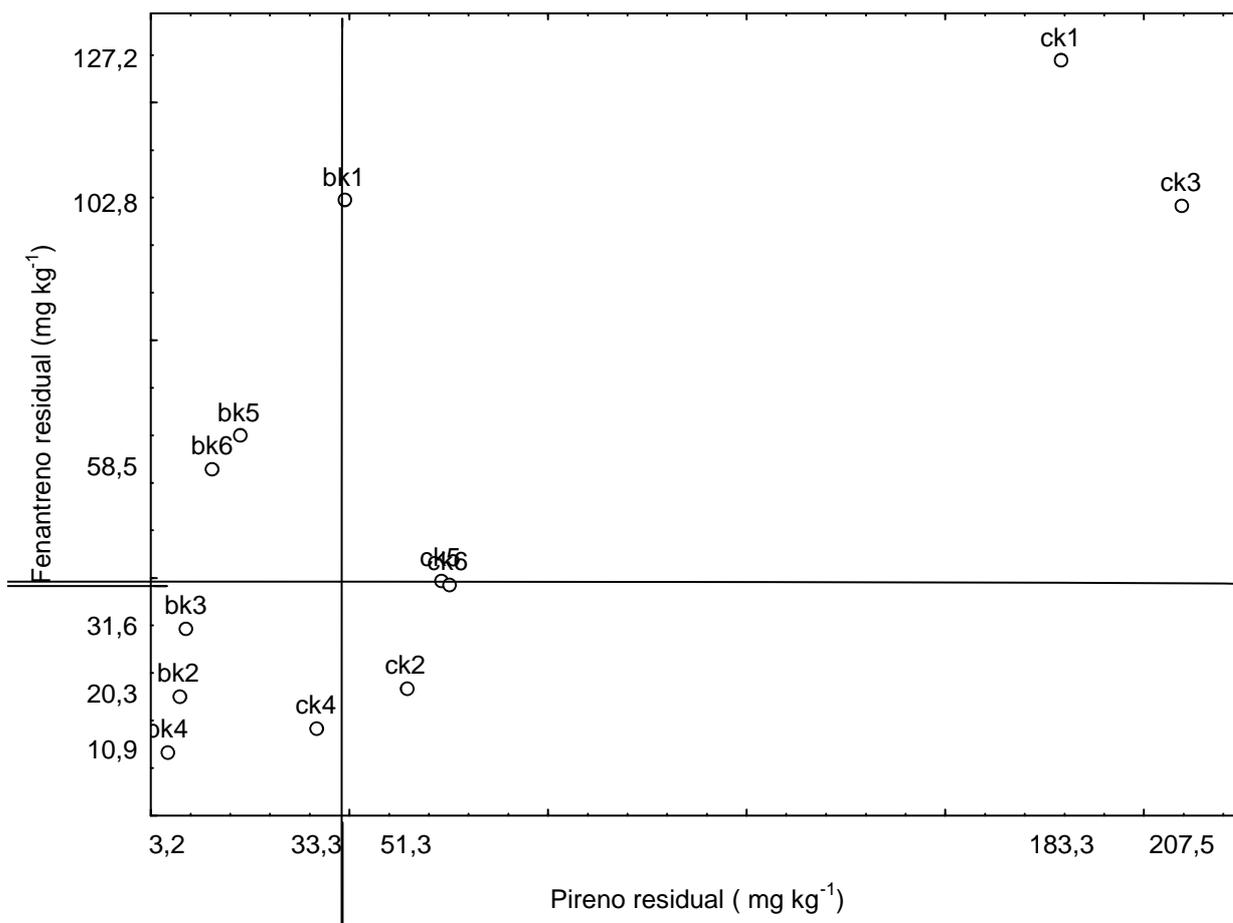


Figura 4.2.2 – Concentração residual de fenantreno e pireno para os solos S3 e S4. A linha tracejada indica o limite máximo aceito pela legislação Holandesa

4.2.3.3– Identificação dos subprodutos da oxidação do fenantreno e pireno por Permanganato de Potássio

Na Figura 4.2.3 e 4.2.4, observa-se se há formação dos subprodutos e a possibilidade de identificá-los, caso apareçam nos cromatogramas. Para fenantreno, antes e após o tratamento por permanganato de potássio na condição k9 da Tabela 4.2.2, nenhum subproduto apareceu no cromatograma. A mesma observação ocorreu com a degradação de fenantreno e pireno, na condição ak2 (Table 4.2.4). Para KMnO_4 , embora seja um oxidante mais fraco, quando comparado ao reagente de Fenton, observou-se o mesmo comportamento, ou seja, não se observa a formação de subprodutos. Provavelmente, porque a quantidade do oxidante utilizada no experimento foi suficiente para eliminar toda a formação de subproduto.

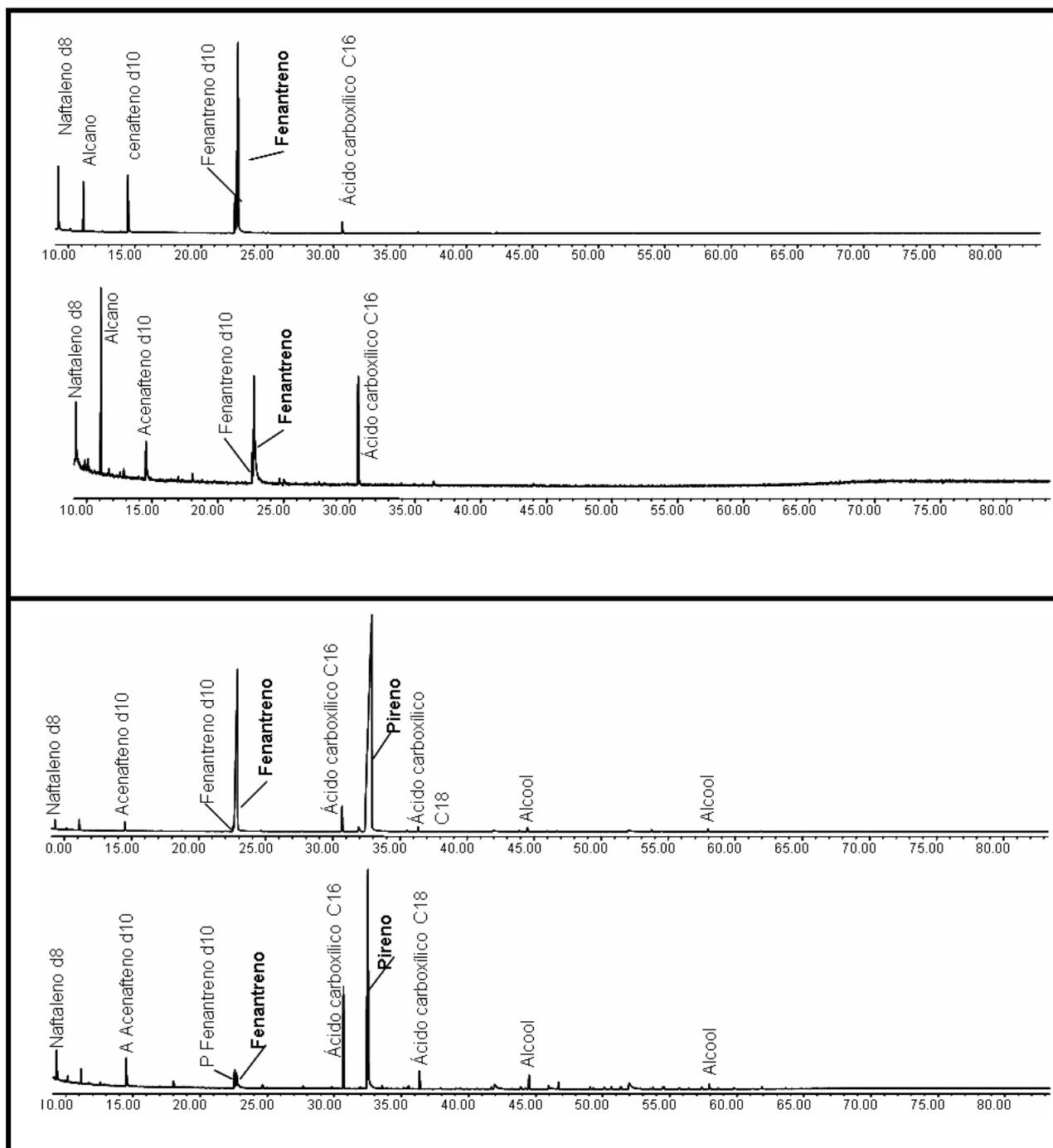


Figura 4.2.4 e 4.2.5 – Cromatograma usado para identificar os subprodutos a) antes b) depois dos processos oxidativos (KMnO_4) para as melhores condições de S1 e S2 de fenantreno e fenantreno e pireno

4.2.3.4- Comparação entre o processo Foto-Fenton e Permanganato de Potássio para a degradação de fenantreno, pireno e HPA total

A velocidade de oxidação de fenantreno e pireno por permanganato é significante menor, quando comparado ao processo Foto-Fenton.

Na Figura 4.2.5, observou-se que a eficiência da degradação de fenantreno, pireno e HPA total por KMnO_4 foram, respectivamente, 70,2, 604,2 e 674,4 mg kg^{-1} no solo em 36h. No mesmo solo, fenantreno, pireno e HPA total a eficiência pelo Processo Foto-Fenton foram 43,6, 610,7 and 654,3 mg kg^{-1} do solo em 24h, respectivamente. Sobre as condições experimentais avaliadas, ambos KMnO_4 e H_2O_2 alcançaram grande eficiência para fenantreno e pireno. Quando se considera a eficiência de tratamento e comparam-se os dois oxidantes, é importante considerar os custos, segurança, desempenho do processo, ou seja, impactos relativos a ambos os tratamentos.

Custos aproximados dos solos tratados por reagente Foto-Fenton e por Permanganato de potássio foram calculados. O solo tratado por KMnO_4 , contaminado por fenantreno, o custo gira em torno de 7,30 R\$ por kg de solo e, para o caso de fenantreno e pireno 29,50 R\$ por kg de solo. Estes cálculos são relativos à melhor condição de degradação. Para o reagente Foto-Fenton, ocorreu o seguinte: solo contaminado por fenantreno, os custos são aproximadamente de 7,60 R\$ por kg de solo e fenantreno e pireno 20,60 R\$ por kg de solo para a melhor degradação também. Nesses cálculos, não foram levadas em consideração a energia gasta pela mesa agitadora no tratamento por KMnO_4 e nem a energia despreendida pela lâmpada UV.

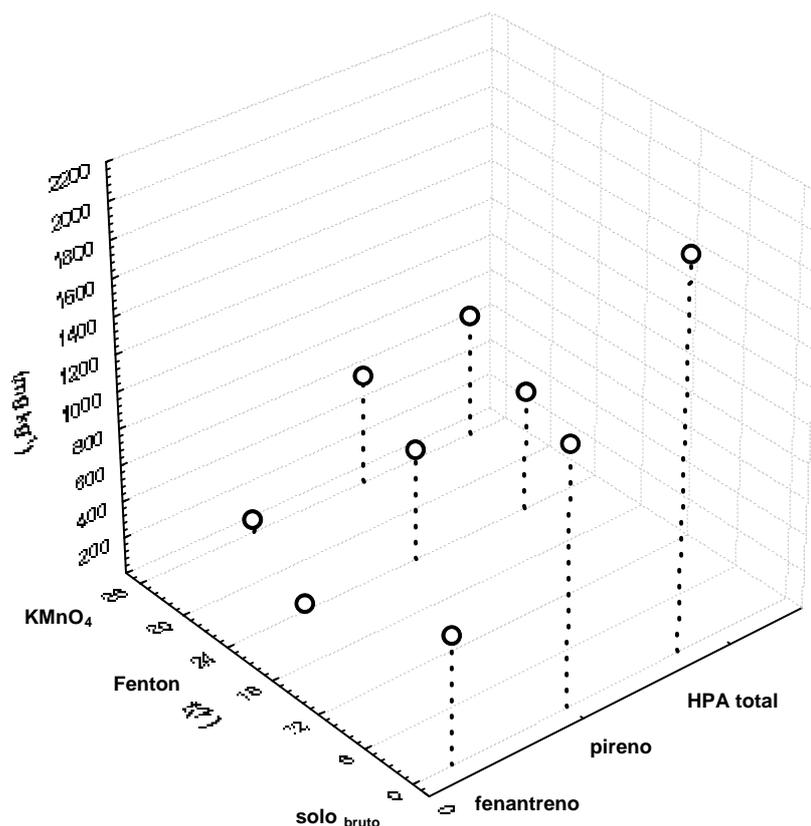


Figura 4.2.5– Ilustra a comparação do processo Foto-Fenton e do Permanganato de Potássio na degradação dos HPA no solo

4.2.4- CONCLUSÃO

- Para o estudo de oxidação de fenantreno num solo artificialmente contaminado aplicando o Permanganato de Potássio, a melhor condição em que se obteve a menor concentração de fenantreno residual no solo foi k10 (30 mg kg⁻¹). Esta concentração está abaixo do estabelecido pela legislação Holandesa;
- Dentre as duas variáveis estudadas, a razão de KMnO₄/HPA e o tempo de reação, empregados no planejamento fatorial 2², ambas as variáveis foram estatisticamente significativas. Estas influenciaram a degradação dos HPA;
- Observou-se à seletividade entre os HPA nos 3 solos, S2, S3 e S4, que foram tratados por Permanganato de potássio. O solo S2 (fenantreno <pireno), S3

(fenantreno > pireno) e S4 (fenantreno \cong pireno), observou-se o mesmo comportamento em relação a seletividade destes solos tratados pelo reagente Foto-Fenton. O fenantreno foi mais fácil de ser degradado, quando comparado ao pireno. O que nos leva a acreditar que os POA favorecem a seletividade entre os HPA;

- Com relação à formação de subprodutos para o ensaio k9 e ak2 nenhum intermediário foi detectado, demonstrando realmente a segurança do processo;
- Comparando os dois Processos Oxidativos Avançados (reagente de Fenton e Permanganato de Potássio), constatamos que a velocidade de degradação dos HPA, que foram tratados por reagente de Fenton é bem mais rápida que, quando comparada ao tratamento por Permanganato de Potássio.
- Em relação aos custos aproximados dos POA utilizados neste trabalho: solo contaminado por fenantreno e fenantreno e pireno tratados por KMnO_4 o valor variou de 7,30 - 30,0 R\$ por kg de solo; : solo contaminado por fenantreno e fenantreno e pireno tratados por Foto-Fenton reagente o valor variou de 7,60 – 21,0 R\$ por kg de solo;
- O sucesso destes tratamentos nos 4 solos estudado foi devido, principalmente, por se tratar de uma contaminação recente, o que facilita bastante o processo de remediação.

4.3 - Parte III- Degradação dos HPA num solo contaminado proveniente de uma indústria de gás da região Lorraine, utilizando os Processos oxidativos avançados (Foto-Fenton e Permanganato de Potássio)

No período de 1900 a 1980, as indústrias de produção de gás e coque na Europa contribuíram para um grande problema ambiental. Este problema atingiu os solos, sedimentos, águas superficiais e ar, devido à formação de um resíduo sólido chamado, alcatrão de hulha, que surge durante a produção gás e coque (Brown *et al.*, 2006). Este subproduto é gerado da carbonização do carvão na produção de gás natural e do coque. Em sua composição, encontram-se os poluentes persistentes como os HPA, HPA heterocíclicos, compostos fenólicos, BTEX e outros (Benhabib *et al.*, 2006).

Em relação aos solos contaminados por esta indústria, alguns trabalhos vêm sendo realizados com o objetivo de remover os HPA de solos contaminados pelo alcatrão de hulha. Esta contaminação é caracterizada como antiga em relação ao solo, ou seja, nestes solos, deve-se levar em conta a idade da contaminação, pois, muitas vezes, dificultam o sucesso do tratamento. Abaixo se encontram alguns estudos que merecem destaque no aspecto de remoção dos HPA nos solos contaminados pelo alcatrão de hulha:

- Anthony & Wang (2006) e Enell *et al.* (2005) empregaram a desorção térmica;
- Gong *et al.* (2006), aplicaram o óleo vegetal na remoção destes HPA;
- Smith *et al.* (2006) e Joner *et al.* (2004) estudaram a eficiência da fitorremediação para remover os HPA;
- Viglianti *et al.* (2006) avaliaram o uso das ciclodextrinas na remoção dos HPA;
- Lundstedt *et al.* (2006) removeram inicialmente os HPA com etanol para posterior degradação por reagente de Fenton.

Neste trabalho, decidiu-se estudar o comportamento dos POA na degradação dos HPA no solo contaminado pela indústria de produção de gás natural.

4.3.1 - OBJETIVO

Avaliar a eficiência dos POA em relação à degradação dos HPA num solo antigo contaminado pelo alcatrão de hulha, oriundo da região da Lorraine nordeste da França.

4.3.1.1 - Objetivos específicos

- Estudar a degradação dos 16 HPA listados pela EPA no solo, utilizando dois POA: Permanganato de Potássio e reagente Foto- Fenton;
- Identificar qual desses 16 HPA foram mais recalcitrantes;
- Empregar a análise de componentes principais (ACP) a fim de identificar qual dos HPA influenciaram mais o tratamento realizado por reagente Foto-Fenton e por Permanganato de Potássio.

4.3.2 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.2.1- Reagentes

- H_2O_2 (17,04 mol l^{-1}) (VWR);
- $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, pureza de 99,5% (ACS);
- Permanganato de Potássio (Merck);
- Acetonitrila, diclorometano e hexano, pureza de 99,8% (Fischer Scientific);
- PAH Mix 9 composto com 16 HPA listados na EPA (100 mg l^{-1}), CIL Cluzeau (Paris, France).

4.3.2.2- Origem e Caracterização do Solo de Homécourt

O solo estudado foi coletado de uma área contaminada, próxima de uma antiga Indústria de produção de Gás, localizada na região da Lorraine, distrito da Meurthe-Moselle, Nordeste da França. 4 kg deste solo foi secado à temperatura ambiente por 2 dias e, em seguida, peneirado a 2mm. A característica desse solo está apresentada na Tabela 4.3.1.

Tabela 4.3.1- Características Físico-Químicas do solo de Homécourt

| Características | |
|---|----------------|
| Argila (%) | 9,6 |
| Silte (%) | 21,5 |
| Areia (%) | 68,9 |
| Textura | Franco arenoso |
| pH em água | 9,7 |
| pH em KCl | 9,7 |
| C orgânico (g kg^{-1}) | 98,9 |
| Material orgânica (g kg^{-1}) | 171,0 |
| N (g kg^{-1}) | 2,2 |
| C/N | 45,8 |
| Mn (g kg^{-1}) | 2,22 |
| Ferro facilmente trocável (g kg^{-1}) | 331,2 |
| Ferro total (g kg^{-1}) | 955,0 |
| Manganês facilmente trocável (g kg^{-1}) | 7,2 |
| Manganês total (g kg^{-1}) | 44,0 |

4.3.2.3- Processo Foto Fenton aplicado ao solo de Homécourt

As condições experimentais foram selecionadas, de modo a alcançar baixos níveis residuais da concentração dos HPA no solo. As três variáveis selecionadas foram: tempo de reação, concentração de H_2O_2 e concentração de Fe. Altos e baixos níveis foram escolhidos para as três variáveis, construindo um planejamento fatorial 2^3 , aumentado com ponto central. Os níveis atuais escolhidos encontram-se na Tabela 4.3.2. Os cálculos estatísticos foram realizados, usando o pacote do programa Statistica (Statsoft, 2004).

Tabela 4.3.2- Matriz do planejamento fatorial 2^3 usado para avaliar a degradação dos HPA pelo reagente Foto-Fenton

| Variáveis | Níveis | | |
|-------------------------|----------|------|------|
| | -1 | 0 | +1 |
| 1 – tempo de reação (h) | 8 | 12 | 16 |
| 2 – H_2O_2 (mmol) | 544 | 772 | 1000 |
| 3 – Fe^{2+} (mmol) | Endógeno | 27,2 | 54,4 |

Os experimentos de oxidação foram realizados no solo contaminado de Homécourt. Deste solo, 5g foram colocadas num béquer e os reagentes foram adicionados de acordo com a Tabela 4.3.2 e, em seguida, levados à exposição à radiação UV. Os HPA remanescentes do solo após o tratamento por reagente de Foto-Fenton foram extraídos por *soxhlet* e determinados CLAE. O método de extração encontra-se detalhado no item 3.2.5.2 do capítulo 3 e o de quantificação item 4.1.2.3 do capítulo 4. Os 16 HPA e HPA total foram as respostas deste planejamento.

4.3.2.4- Permanganato de Potássio aplicado ao solo de Homécourt

Tempo de reação e razão $KMnO_4/HPA$ foram as duas variáveis selecionadas para estudar a degradação destes HPA no solo. Os baixos e altos níveis escolhidos para estas duas variáveis e seus respectivos códigos encontram-se na Tabela 4.3.3. Este planejamento

fatorial estudado foi, 2^2 com ponto central. O cálculo estatístico foi realizado com o pacote do Statistica (Statsoft, 2004).

Para a oxidação por Permanganato de Potássio, colocou-se 10 ml de H_2O dentro de um erlenmeyer com 5g do solo e a referida quantidade de $KMnO_4$, que é adicionada de acordo com a Tabela 4.3.3. Em seguida, este sistema é levado à mesa agitadora a uma rotação de 150 rpm. Os 16 HPA e HPA total foram escolhidos como resposta deste planejamento. Depois de cada ensaio, os HPA foram extraídos e quantificados.

Tabela 4.3.3 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 usado para avaliar a degradação dos HPA pelo Permanganato de Potássio

| Variáveis | Níveis | | |
|-------------------------|--------|-----|-----|
| | -1 | 0 | -1 |
| 1 – razão $KMnO_4$ /HPA | 30 | 35 | 40 |
| 2 – tempo de reação | 72 | 108 | 144 |
| (h) | | | |

4.3.2.5 – Identificação dos grupos funcionais pela técnica Infravermelho (IV) no solo Homécourt antes e após o tratamento pelos POA

Esta etapa foi realizada com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes nos extratos e os que desapareceram do solo: de Homécourt, tratado pelo reagente Foto-Fentonm referente ao ensaio F8 da Tabela 4.3.2 e do solo de Homécourt tratado pelo Permanganato de Potássio ensaio K4 da Tabela 4.3.3. Os experimentos no infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro FT-IR-Bruker – modelo IFS66, e os materiais dispostos em pastilhas de KBr.

A extração dos compostos do solo foi a mesma descrita no item 3.2.5.2 do capítulo 3 e, em seguida, levados à análise de IV.

4.3.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.3.1- Concentração dos HPA no solo e identificação da fonte de contaminação

Este solo apresenta concentração de 3264,0 mg kg⁻¹ de HPA total, representando um alto nível de contaminação. As concentrações individuais dos 16 HPA, são mostradas na Tabela 4.3.4. Nesta Tabela, compararam os níveis de cada HPA com o de outros trabalhos encontrados na literatura. Observou-se que nas contaminações provenientes da indústria de produção de gás natural, é bastante normal encontrar altas concentrações de HPA nos solos. Isto pode ser constatado pelos trabalhos de Joner *et al.*, (2006), Lundstedt *et al.* (2006) e Viglianti *et al.* (2006).

Table 4.3.4- Concentrações individuais dos HPA nos solos estudados e encontrados na literatura provenientes da Indústria de produção de gás

| HPA (mg kg ⁻¹ do solo seco) | Solo indústria de gás (1) | Solo indústria de gás (2) | Solo indústria de gás (3) | Solo indústria de gás (4) |
|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Naftaleno | - | - | 6,1±2,0 | 4,4 |
| Acenaftileno | - | - | 16±5 | 4,3 |
| Acenafteno | 490,2±56,3 | - | 1,9±0,02 | 66 |
| Fluoreno | 59,6±6,5 | 296 | 22±3 | 48 |
| Fenantreno | 331,8±4,5 | 226 | 149±3 | 200 |
| Antraceno | 129,2±15,9 | 81 | 32±4 | 71 |
| Fluoranteno | 664,4±34,6 | 119 | 275±43 | 110 |
| Pireno | 370,9±116,6 | 84 | 201±21 | 71 |
| Benzo(a)antraceno | 277,2±3,2 | 35 | 147±6 | 21 |
| Criseno | 221,2±12,6 | 41 | 128±5 | 23 |
| Benzo(b)fluoranteno | 136,0±14,1 | 42 | 165±5 | 11 |
| Benzo(k)fluoranteno | 8,7±0,2 | 35 | 59±4 | 9 |
| Benzo(a)pireno | 141,7±9,2 | 40 | 90±8 | 8,1 |
| Dibenzo(a,h)antraceno | 65,9±6,9 | - | 86±4 | 3,7 |
| Benzo(g,h,i)perileno | 303,5±37,2 | 4 | 21±9 | 1,3 |
| Indeno(1,2,3-c-d)pireno | 64,4±2,1 | 21 | 67±3 | 3,9 |
| Σ 16 HPA | 3264,0 | 1024 | 1466,0 | 655,2 |

1-Este trabalho ; 2-Joner *et al.*, 2006 ; 3-Lundstedt *et al.*, 2006 ; 4-Viglianti *et al.*, 2005

Neff (1979), mostrou que os HPA podem ser gerados por três processos: combustão a altas temperaturas da matéria orgânica, liberação de petróleo ou degradação da matéria orgânica. Para a identificação da origem dos HPA algumas regras foram estudadas por Budzinski *et al.*, 1997; Soclo *et al.*, 2000; Zheng *et al.*, 2002 e são mostradas abaixo:

1- razão de fenantreno/antraceno <10

2- razão de fluoranteno/pireno >1

Estas duas regras indicam que a contaminação dos HPA foi devida ao processo de combustão, ou seja, origem pirolítica. Enquanto que a 3 e 4, indicam procedência petrogênica.

3- razão fenantreno/antraceno >10

4- razão fluoranteno/pireno <1

Na Figura 4.3.1, tem sido confirmada a origem pirolítica da contaminação destes solos que são oriundos da combustão do carvão.

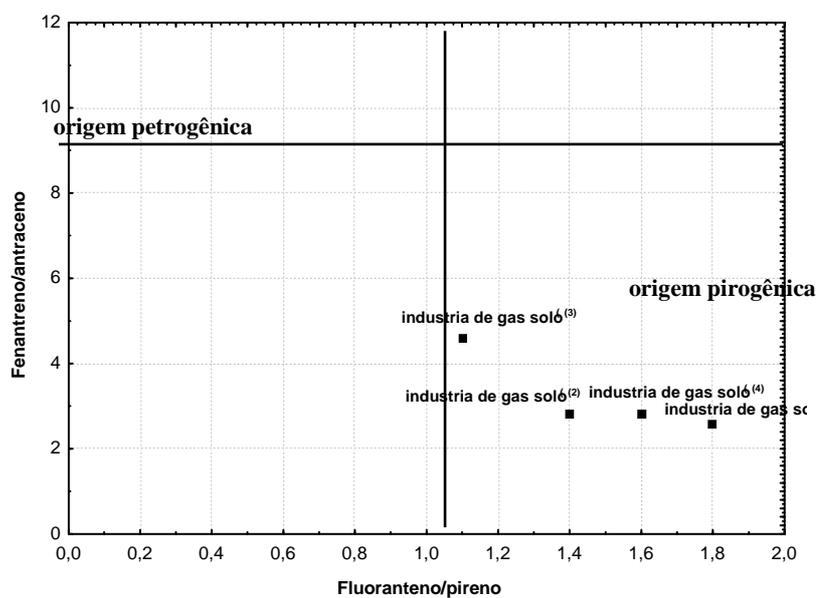


Figura 4.3.1- Gráfico das razões usados para inferir a origem da contaminação dos solos

Onde: 1- Este trabalho; 2- Joner *et al.*, 2006; 3- Lundstedt *et al.*, 2006; 4-Viglianti *et al.*, 2005

4.3.3.2- Degradação dos HPA pelo processo Foto-Fenton

Na Figura 4.3.2 e Tabela 4.3.5, foram observados os resultados obtidos do planejamento 2³. Abaixo, encontram-se os melhores ensaios com suas respectivas degradações dos HPA:

- ensaio F8: acenafteno (66%), fluoreno (60,7%), antraceno (80,6%), fluoranteno (69,8%), pireno (54,7%); benzo[a]antraceno (66,2%), criseno (90,1%) e HPA total (73,6%).
- ensaio F7: fenantreno (52%) e indeno (1,2,3-c,d) pireno (100%)
- ensaio F3: benzo [b] fluoranteno (23,7%)
- ensaio F9: benzo [k] fluoranteno (50,6%)
- ensaio F4: dibenzo [a,h] antraceno (31,6%)
- ensaio F10: benzo [ghi]perileno (83,2%)

Dentre estes HPA, os que tiveram mais dificuldade de serem degradados pelo reagente Foto-Fenton foram o benzo[b]fluoranteno e dibenzo[a,h]antraceno, ou seja, a degradação obtida foi abaixo de 50%. A baixa remoção de benzo[b]fluoranteno e dibenzo[a,h]antraceno no solo pode ser atribuída ao baixo teor de HPA nativo ou não disponível, ou seja, altamente sorvido no solo. Flotron *et al.* (2005) confirmaram que a eficiência do reagente de Fenton dependerá das características da matriz sólida e da disponibilidade do contaminante.

Em particular, no caso de baixos níveis de HPA, grandes quantidades de H₂O₂ são requeridas para serem capazes de oxidar os HPA sorvidos devido à forte interação da matriz que determina a disponibilidade e fonte do HOC no solo e sedimento.

Sabe-se que a biodegradação (Taylor & Jones, 2001) e a fitorremediação (Xu *et al.*, 2005) são influenciadas pela estruturas e propriedade físico químicas dos HPA. Os HPA de alto peso molecular apresentam uma baixa solubilidade em água e uma alta constante k_{ow} . Os POA podem reagir com baixo ou alto peso molecular dos HPA. Outro aspecto importante mostrado por Kulik *et al.* (2006) refere-se à dificuldade de remover os HPA de solos de contaminação antiga, pois o contaminante se torna menos acessível para a

remediação, enquanto que para um contaminação recente, é mais fácil (Enell *et al.*, 2005, Alexander, 2000).

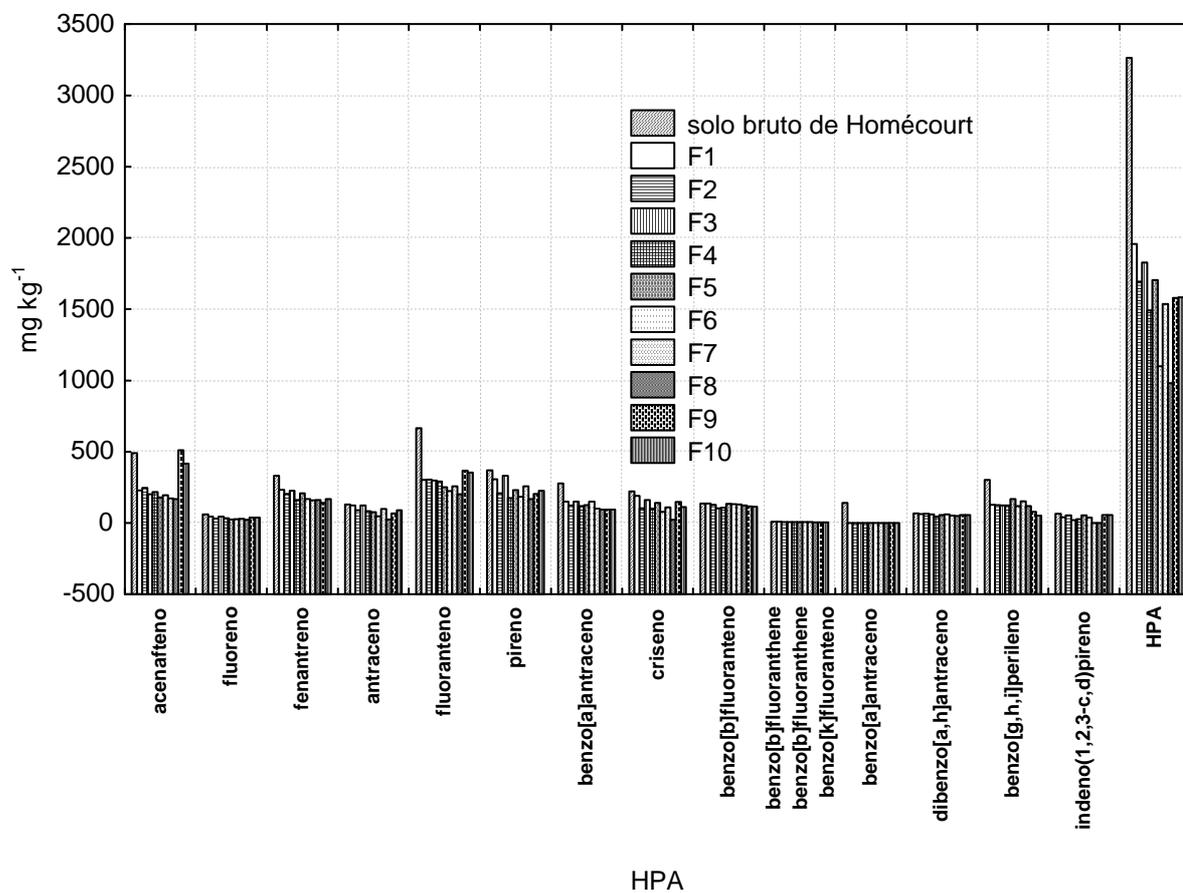


Figura 4.3.2 - Concentrações dos HPA antes e após o tratamento do solo pelo processo Foto-Fenton

Tabela 4.3.5 – Degradação dos HPA (%) referentes aos ensaios realizados da Tabela 4.3.2

| Ensaio | Acenafteno | Fluoreno | Fenantreno | Antraceno | Fluoranteno | Pireno | Benzo(a) Anthracene | Criseno | Benzo(b) fluoranteno | Benzo(k) fluoranteno | Dibenzo(a,h) Antraceno | Benzo(g,h,i) Perileno | indeno | HPA |
|--------|------------|----------|------------|-----------|-------------|--------|------------------------|---------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|--------|------|
| F1 | 53,3 | 24,5 | 30,0 | 4,0 | 54,6 | 17,2 | 45,8 | 13,8 | 0 | 9,2 | 4,0 | 58,1 | 35,9 | 40,0 |
| F2 | 50,0 | 48,5 | 38,3 | 30,0 | 54,2 | 43,7 | 35,8 | 53,4 | 5,7 | 19,5 | 1,0 | 58,5 | 15,7 | 48,1 |
| F3 | 58,9 | 25,8 | 31,8 | 5,0 | 55,1 | 16,1 | 46,0 | 27,2 | 23,7 | 10,3 | 7,0 | 59,8 | 68,8 | 44,0 |
| F4 | 55,6 | 45,8 | 51,0 | 35,4 | 56,3 | 52,7 | 57,0 | 55,0 | 20,6 | 31,0 | 31,6 | 59,2 | 59,0 | 54,3 |
| F5 | 63,4 | 59,6 | 37,6 | 41,9 | 62,3 | 37,8 | 54,9 | 36,3 | 1,8 | 12,6 | 15,0 | 44,7 | 15,7 | 47,8 |
| F6 | 60,1 | 55,9 | 49,4 | 35,9 | 66,6 | 50,6 | 46,2 | 65,2 | 3,2 | 18,4 | 10,0 | 60,6 | 41,7 | 66,3 |
| F7 | 65,0 | 50,0 | 52,0 | 23,2 | 61,2 | 30,7 | 63,9 | 50,3 | 3,8 | 11,5 | 20,9 | 50,0 | 100 | 52,9 |
| F8 | 66,0 | 60,7 | 51,2 | 80,6 | 69,8 | 54,7 | 66,2 | 90,1 | 10,3 | 34,5 | 23,0 | 61,0 | 100 | 73,6 |
| F9 | 57,7 | 37,4 | 57,3 | 47,4 | 44,7 | 45,0 | 66,6 | 33,5 | 14,0 | 50,6 | 15,2 | 74,4 | 12,6 | 51,6 |
| F10 | 55,6 | 35,4 | 49,3 | 31,6 | 46,8 | 38,8 | 66,2 | 49,6 | 15,9 | 43,7 | 14,0 | 83,2 | 11,5 | 51,5 |

A análise do planejamento fatorial 2^3 encontra-se na Tabela 4.3.6. Nesta tabela, encontram-se apenas os HPA que apresentaram efeitos estatisticamente significativos, como fluoreno; benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteo, dibenzo[a,h]antraceno e indeno (1,2,3-c,d) pireno.

Tabela 4.3.6 - Análise do planejamento fatorial 2^3 , correspondendo aos ensaios F1-F10 encontrados na Tabela 4.3.2

| Fluoreno | | | | | | |
|---------------------------------|--------------|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------------|
| Efeitos principais | | | Interações | | | |
| H ₂ O ₂ | T | Fe | H ₂ O ₂ x T | H ₂ O ₂ xFe | TxFe | H ₂ O ₂ xFexT |
| -7,6 | 0,9 | -12,1 | -1,55 | 5,5 | 0,5 | -2,75 |
| Benzo[a]antraceno | | | | | | |
| Efeitos principais | | | Interações | | | |
| H ₂ O ₂ | T | Fe | H ₂ O ₂ x T | H ₂ O ₂ xFe | TxFe | H ₂ O ₂ xFexT |
| -10,0 | -21,0 | -18,4 | -8,2 | 19,05 | -19,2 | -7,00 |
| Benzo[b]fluoranteo | | | | | | |
| Efeitos principais | | | Interações | | | |
| H ₂ O ₂ | T | Fe | H ₂ O ₂ x T | H ₂ O ₂ xFe | TxFe | H ₂ O ₂ xFexT |
| -18,6 | 26,1 | 25,5 | 11,2 | -16,8 | 0,1 | 5,2 |
| Dibenzo[a,h]antraceno | | | | | | |
| Efeitos principais | | | Interações | | | |
| H ₂ O ₂ | T | Fe | H ₂ O ₂ x T | H ₂ O ₂ xFe | TxFe | H ₂ O ₂ xFexT |
| -3,0 | -8,7 | -4,2 | -5,7 | 4,1 | 2,4 | 3,3 |
| Indeno (1,2,3-c,d)pireno | | | | | | |
| Efeitos principais | | | Interações | | | |
| H ₂ O ₂ | T | Fe | H ₂ O ₂ x T | H ₂ O ₂ xFe | TxFe | H ₂ O ₂ xFexT |
| 0,5 | -35,5 | -12,7 | 2,6 | 9,1 | -10,6 | -5,9 |

Todos os efeitos têm um erro padrão para fluoranteo $0,6\pm\%$; benzo[a]antraceno $0,45\pm\%$, benzo[b]fluoranteo $1,25\pm\%$, dibenzo[a,h]antraceno $0,4\pm\%$ e indeno (1,2,3-c,d)pireno $0,350,6\pm\%$. Os valores estatisticamente significativos encontram-se em negrito.

No que se refere ao fluoreno, apenas a concentração de Fe foi estatisticamente significativa, apresentando um efeito negativo. Isto indica que altas degradações de fluoranteo podem ocorrer também sem adição de Fe, ou seja, utilizando o Fe endógeno, como por exemplo F2 e F6. Watts *et al.*, (1999), Li *et al.*, (1997), Rivas (2006), Flotron *et al.*, (2005) e Goi *et al.*, (2006) mostraram que o óxido de ferro trocável ou íons de alguns

outros metais de transição, tais como Mn, Cu, Co e Zn presentes no solo podem participar como catalisador na reação de Fenton. Neste estudo, a presença de Fe no solo parece ser suficiente para formação do radical hidroxila. A maioria da degradação dos HPA e HPA total no solo foi influenciada pelo ferro endógeno. Esta presença é importante porque indica que o reagente de Fenton pode ser usado para tratar o solo sem ajustar o pH. Isto torna viável a aplicação do reagente de Fenton no processo *in-situ*, pois eliminamos a etapa de ajuste do pH. A remediação do solo contaminado, usando tratamento Fenton-*modificado* fornecerá benefícios pelo uso do pH natural do solo.

Em relação ao benzo[a]antraceno, efeitos principais e de interação foram estatisticamente significativos. Os efeitos principais são todos negativos, indicando que alta degradação pode ser obtida a um nível baixo como por exemplos nos ensaios F1 e F8. O tempo de reação é a variável mais influente neste estudo. O efeito de interação do TxFe e H₂O₂xFe foram mais significativos que H₂O₂xT e H₂O₂xFexT. A interação TxFe tem um sinal negativo, indicando que o tempo contribui muito mais para a degradação do que a quantidade de Fe. O H₂O₂ também tem influenciado a degradação do benzo[a]antraceno, isto pode ser observado no ensaio F6 e F8. Altas concentrações do H₂O₂ aumentam a degradação deste HPA.

No caso do benzo[b]fluoranteno, o tempo foi mais importante, sendo que seu efeito foi positivo e mostrou-se contrário em relação ao benzo[a]antraceno, seguido do Fe (efeito positivo), H₂O₂ (efeito negativo) e H₂O₂xFe (efeito negativo). Neste caso, pode ser observado que altas degradações deste HPA é melhor, quando o tempo foi de 16h, com adição de Fe, enquanto para o H₂O₂ podemos utilizar ou a concentração de 54 ou 1000 mmol.

Para o dibenzo[a,h]antraceno, as variáveis que foram estatisticamente significativas foram o tempo e a interação do mesmo com o H₂O₂. Ambos os efeitos foram negativos. Indeno (1,2,3-c,d)pireno, a variável t foi mais importante (efeito negativo) seguido do Fe(efeito negativo), TxFe, H₂O₂xFe (efeito positivo) e H₂O₂xFexT.

4.3.3.3- Degradação dos HPA pelo Permanganato de Potássio

Os resultados de cada degradação dos HPA e HPA total do planejamento fatorial 2^2 da Tabela 4.3.3 são mostrados na Figura 4.3.3 e Tabela 4.3.7. Para a maioria dos HPA e HPA total, a melhor condição para a degradação foi a situação k4 (40% razão KMnO_4 /contaminante e 144h): acenafteno (50,9%), fluoreno (41,1%), fenantreno (42,6%), fluoranteno (93,7%), pireno (66,6%), criseno (48,7%), benzo[k]fluoranteno (100%), benzo[a]pireno (100%), dibenzo[a,h]antraceno (9,8%), indeno (1,2,3-c,d)pireno (100%) e HPA total (67,1%). Para antraceno(63,1%), benzo[a]antraceno(81,4%), benzo[b]fluoranteno(66,3%), benzo [g,h,i]perileno(80,9%) a situação k3 (30% razão KMnO_4 /contaminante e 144h) mostrou ser eficiente.

Tabela 4.3.7– Degradação dos HPA (%) referentes aos ensaios realizados na Tabela 4.3.3

| Ensaio | Acenafteno | Fluoreno | Fenantreno | Antraceno | Fluoranteno | Pireno | Benzo(a) antraceno | Criseno | Benzo(b) fluoranteno | Benzo(k) fluoranteno | Benzo(a) pireno | Dibenzo(a,h) Antraceno | Benzo(g,h,i) Perileno | indeno | HPA |
|--------|------------|----------|------------|-----------|-------------|--------|-----------------------|---------|-------------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------|--------|------|
| K1 | 17,1 | 0,84 | 30,7 | 31,5 | 53,1 | 0 | 88,7 | 25 | 65,1 | 54 | 98 | 0,6 | 18,5 | 77,4 | 36,2 |
| K2 | 21,6 | 32,5 | 29,7 | 34,5 | 94,9 | 1,2 | 72 | 34,8 | 88,9 | 15 | 95 | 5,6 | 67,3 | 79,5 | 51,9 |
| K3 | 18 | 16,6 | 32,5 | 63,1 | 75,8 | 53,4 | 81,4 | 43,5 | 66,3 | 80,5 | 100 | 6,8 | 81 | 76,2 | 43 |
| K4 | 50,8 | 41,1 | 42,6 | 61,6 | 93,7 | 81,3 | 80,9 | 59,1 | 62 | 100 | 100 | 10,4 | 61,9 | 100 | 67,1 |
| K5 | 33,8 | 32,7 | 49,3 | 55 | 95 | 72,3 | 71,5 | 36 | 50 | 51,7 | 100 | 36,5 | 39,1 | 84 | 55,9 |
| K6 | 24,3 | 40,9 | 24,1 | 28,8 | 98,1 | 73,1 | 77,9 | 42 | 55 | 28,7 | 52 | 32,1 | 55,9 | 79,3 | 57,3 |

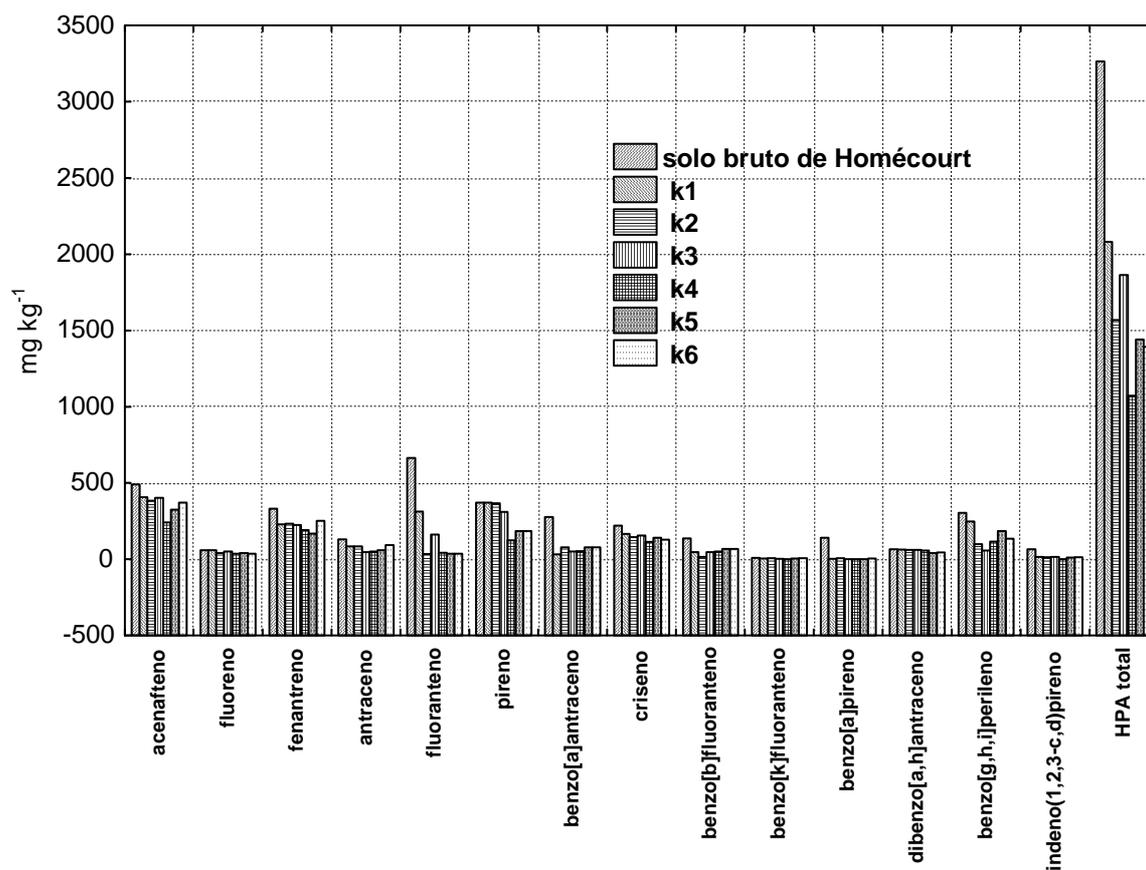


Figura 4.3.3- - Concentrações dos HPA antes e após o tratamento do solo por Permanganato de Potássio

Os efeitos calculados para o planejamento 2^2 em relação a cada HPA e HPA total, correspondendo às corridas (k1 a k6) foram calculados e encontram-se na Tabela 4.3.8. Para este experimento, os únicos HPA que apresentaram efeitos significativos foram: fluoranteno e HPA total.

Os efeitos significantes para fluoranteno foram principalmente tempo de reação e razão KMnO_4/HPA e efeitos de interação entre tempo de reação x razão KMnO_4/HPA . Eles são todos positivos, indicando que alta degradação para fluoranteno será obtida quando as duas variáveis estiverem no seu alto nível, mas o tempo de reação tem tido alta influência. Portanto, a melhor condição foi $190,5 \text{ mg kg}^{-1}$ K4 (40% ratio $\text{KMnO}_4/\text{contaminant}$ e 144h). Para o HPA total, somente a razão $\text{KMnO}_4/\text{contaminante}$ foi significativa, indicando que para obter altas degradações dos HPA, devem-se utilizar grandes razões $\text{KMnO}_4/\text{contaminante}$ por exemplo: 1072 mg kg^{-1} k4 (40% razão $\text{KMnO}_4/\text{contaminante}$ 144h). Huang *et al.* (1999; 2002) e Xu *et al* (2005) mostrou que

altas concentrações de oxidantes aumentam a degradação de PCE, TCE e remoção da cor. Para o tempo, Huang *et al.* (1999) observou que a degradação de TCE diminui com o tempo.

Tabela 4.3.8 - Análise do planejamento fatorial 22 correspondendo aos ensaios K1-K4, encontrados na Tabela 4.3.3

| Fluoranteno | | |
|---------------------------------|------------------------|-------------------|
| Efeitos principais | | Interações |
| razão KMnO ₄ /HPA | tempo de reação (h) | RxT |
| 14,5 | 66,7 | 13,3 |
| HPA total | | |
| Efeitos principais | | Interações |
| razão KMnO ₄ /HPA | tempo de reação (h) | RxT |
| 19,9 | 11,0 | 4,2 |

Obs-os efeitos têm um erro padrão para fluoranteno $0,57\pm\%$ e Σ HPA $0,99\pm\%$.

Os valores estatisticamente significativos encontram-se em negrito.

No que toca aos outros HPA, nenhum dos efeitos foi significativo, embora tenha ficado evidente que as melhores degradações ocorreram com altas concentrações de KMnO₄. Estas encontram-se listadas na Figura 4.3.3 e Tabela 4.3.7. Pode-se citar o caso do solo contaminado por fluoreno que apresenta $331,8 \text{ mg kg}^{-1}$. Ao submeter estes solo às condições de degradação do ensaio K4 (40% razão KMnO₄/contaminante e 144h), a concentração do fluoranteno foi reduzida para $190,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e aplicando o ensaio K3 (30% razão KMnO₄/contaminante 144h) diminuiu para $223,8 \text{ mg kg}^{-1}$. O mesmo foi observado para o tempo de reação, ou seja, quanto maior o tempo, melhor será o resultado da degradação, conforme o que ocorreu no ensaio K2 e K4. A concentração de fluoreno diminuiu de 233,1 para 190,5, quando o tempo da reação aumentou de 72h para 144h.

Alguns HPA apresentaram nível de degradação abaixo de 50%, ou seja, foram os que apresentaram dificuldades para ser degradados: fluoreno, fenantreno, criseno e dibenzo[ah]antraceno. Isto ocorreu em todas as condições.

4.3.3.4 - Comparação entre o tratamento de degradação dos HPA por reagente Foto Fenton vs Permanganato de potássio

A comparação dos resultados dos planejamentos fatoriais realizados para os solos contaminados por HPA e que foram tratados pelo processo Foto- Fenton e Permanganato de Potássio foram avaliados através da Análise de Componentes Principais (ACP). Esta análise se trata de um método de análise multivariada. Ela é utilizada para projetar dados n-dimensionais num espaço de baixa dimensão, geralmente duas ou três. A citada análise nos permite obter informações de valores médios, correlações, anomalias e reconhecimento de padrão. Na ACP, o agrupamento das amostras, define a estrutura dos dados através de gráficos dos escores *scores* e pesos *loadings*. Os escores fornecem a composição das CPs (componentes principais) em relação às amostras, enquanto os pesos fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Como as CPs são ortogonais, é possível examinar as relações entre as amostras e variáveis através dos gráficos dos escores e pesos. E ainda permite estimar a influência de cada variável em cada amostra.

Neste estudo, uma matriz de 15 amostras no espaço de 17 dimensões definido pelos 16 HPA listados pela USEPA mais HPA total. Os valores dos 16 HPA e HPA total foram autoescalados, isto é, transformados de modo alcançarem a mesma importância.

Nas Figuras 4.3.4 e 4.3.5 encontram-se os gráficos dos escores e pesos. Observa-se que a soma das duas CPs explicam 75% da informação.

Analisando os gráficos dos escores (Figura 4.3.4), observa-se um comportamento interessante, uma separação entre as amostras tratadas por Permanganato de Potássio e processo Foto Fenton. Ambos os tratamentos diminuem o nível dos HPA nos solos, quando comparamos com a amostra bruta que encontra-se em verde neste gráfico denominada Hw. A amostra mais afastada é aquelas em que em geral, obteve-se melhor percentual de degradação como, por exemplo, o ensaio F8, F6 e K4. Já as piores degradações encontram-se mais próximas da amostra bruta, destacando-se os ensaios F1, F3 e K1.

Fazendo a relação do gráfico dos escores com o dos peso, pode-se identificar qual dos HPA influenciam mais o tratamento pelo reagente Foto-Fenton. Estes HPA são aqueles que se encontram acima do eixo x: benzo[b] fluoranteno, indeno [1,2,3-cd] pireno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, fluoreno e antraceno. Em relação a este solo, que foi tratado por Permanganato de Potássio, observou que ele recebeu mais influências dos: acenafteno, fluoreno, benzo[g,h,i]perileno, pireno, fluoranteno, fenantreno, criseno, benzo[a]pireno e dos HPA total.

Outra informação que se pode aproveitar pelo uso da ACP é identificar qual dos dois tratamento foram mais eficientes em relação à degradação dos HPA no solo de Homécourt. Olhando no gráfico dos escores, pode-se afirmar que o tratamento pelo processo Foto Fenton foi mais eficiente, quando se compara o melhor resultado obtido no ensaio F8 com K4, pois se encontra numa distância maior em relação à amostra bruta Hw. Tem-se esta observação, quando comparado ao HPA total.

Na Tabela 4.3.9, encontram-se os resultados obtidos neste trabalho e do estudo realizado por Lundstedt *et al.* (2006). Estes estudos se refere à degradação dos HPA em solo antigo contaminado, proveniente, da indústria de produção de gás natural. Observa-se que, neste estudo, a eficiência da degradação dos HPA tratados pelo KMnO_4 e reagente Foto-Fenton foi muito melhor que o resultado encontrado por Lundstedt *et al.* (2006). Esperava-se que o processo estudado por Lundstedt *et al.*, (2006) alcançasse um resultado melhor por conta do uso do etanol que facilitaria posteriormente a degradação dos HPA pelo reagente de Fenton. Provavelmente, o que pode ter ocorrido é que a quantidade adicionada de reagente de Fenton, neste solo, não foi suficiente para melhorar essa degradação.

Tabela 4.3.9- Comparação dos POA na degradação dos HPA em solo contaminado, proveniente da indústria de produção de gás natural

| Trabalho | Origem do solo | Tratamento | HPA antes tratamento (mg kg⁻¹) | HPA após tratamento (mg kg⁻¹) | % degradação dos HPA |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------|--|---|-----------------------------|
| Este trabalho | França | Reagente Foto-Fenton | 3264 | 861,7 | 74,0 |
| Este trabalho | França | Permanganato de Potássio | 3264 | 1073,8 | 67,1 |
| Lundsted <i>et al.</i> (2006) | Suécia | Etanol + reagente de Fenton | 1466 | 1177,8 | 20 |

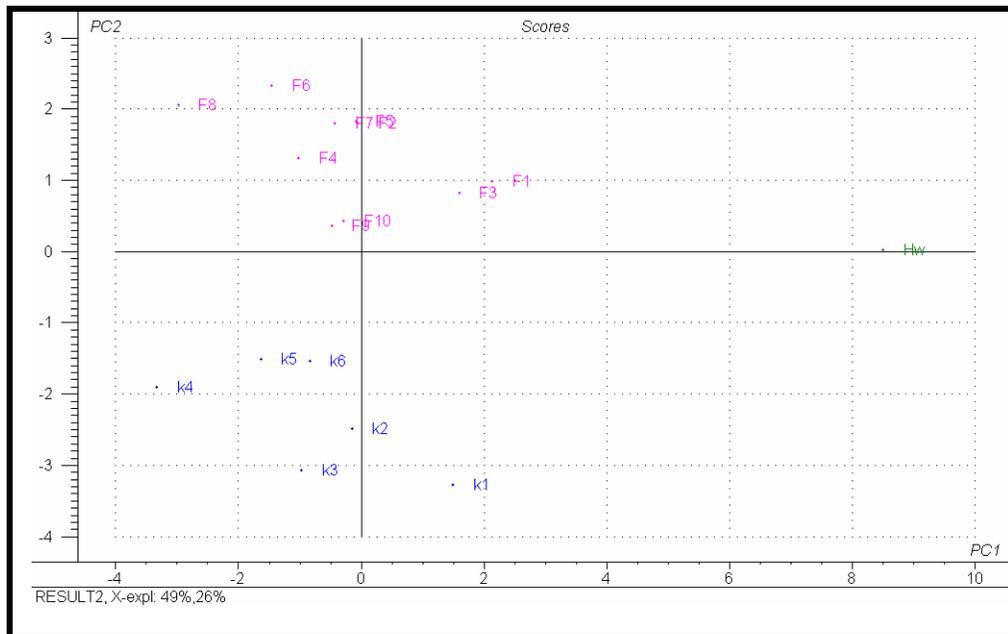


Figura 4.3.4- Escores das variáveis nas duas primeiras componentes principais para as amostras do solo tratado por reagente Foto Fenton e Permanganato de Potássio

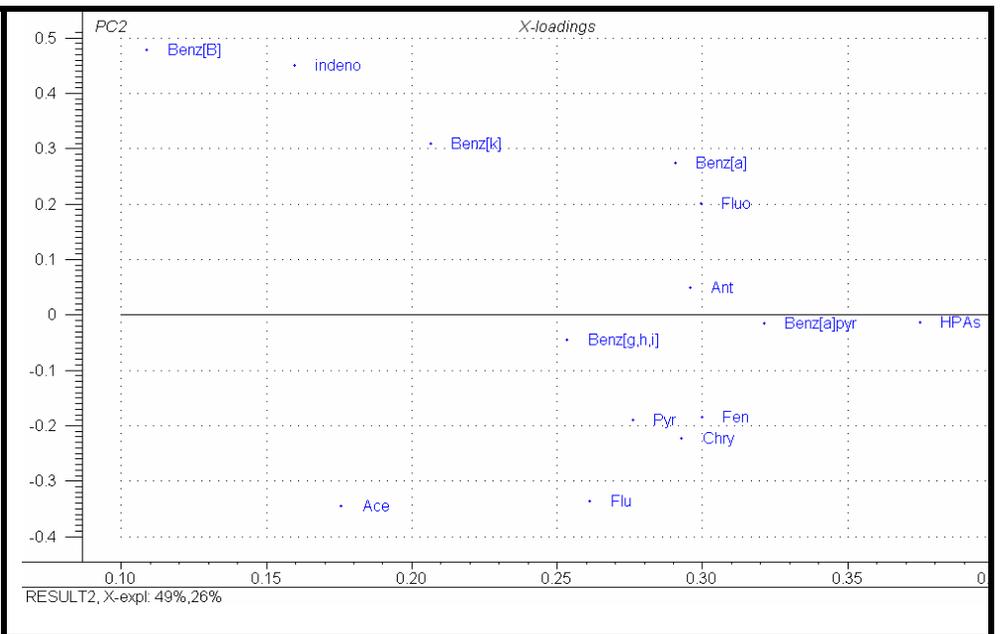


Figura 4.3.5- Peso das variáveis nas duas primeiras componentes principais das amostras dos solos. Os pesos são referentes aos 16 HPA e HPA total

Na Figura 4.3, representa o espectro IR do solo de Homécourt, antes do tratamento e após o tratamento pelo processo Foto-Fenton e Permanganato de Potássio. O espectro para o solo tratado por reagente Foto-Fenton é referente ao ensaio F8, enquanto que, para Permanganato, trata-se do ensaio k4. O espectro IR permite avaliar a eficiência de maneira qualitativa destes processos. Observou-se que os espectros são similares para as três amostras, porém a maior diferença foi relativa à intensidade das bandas de absorção. A forte banda de estiramento a $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ é relacionada ao anel aromático (CH-anel aromático, ν_{ar}), para $1650-1550\text{ cm}^{-1}$, representando ao estiramento da banda da dupla ligação do anel aromático ($\text{C}=\text{C}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$) e $900-700\text{ cm}^{-1}$, que contém várias bandas relacionadas ao anel aromático (γ_{ar}). Neste espectro, pode ser observado que, em ambos os tratamentos mostraram a degradação dos HPA, confirmando análise obtida pelo CLAE. O tratamento pelo reagente Foto-Fenton mostrou ser mais eficiente que o tratamento por Permanganato de Potássio, interpretando o espectro. O espectro também mostra a redução dos hidrocarbonetos alifáticos pelo dois processos em $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ indica estiramento (CH hidrogênio alifático, ν_{al}) e $1550-1450\text{ cm}^{-1}$ tesoura e *bending* (CH alifáticos, δ_{al}). Identificaram, também, degradações de outros grupos pelo processo Foto-Fenton e Permanganato de potássio.

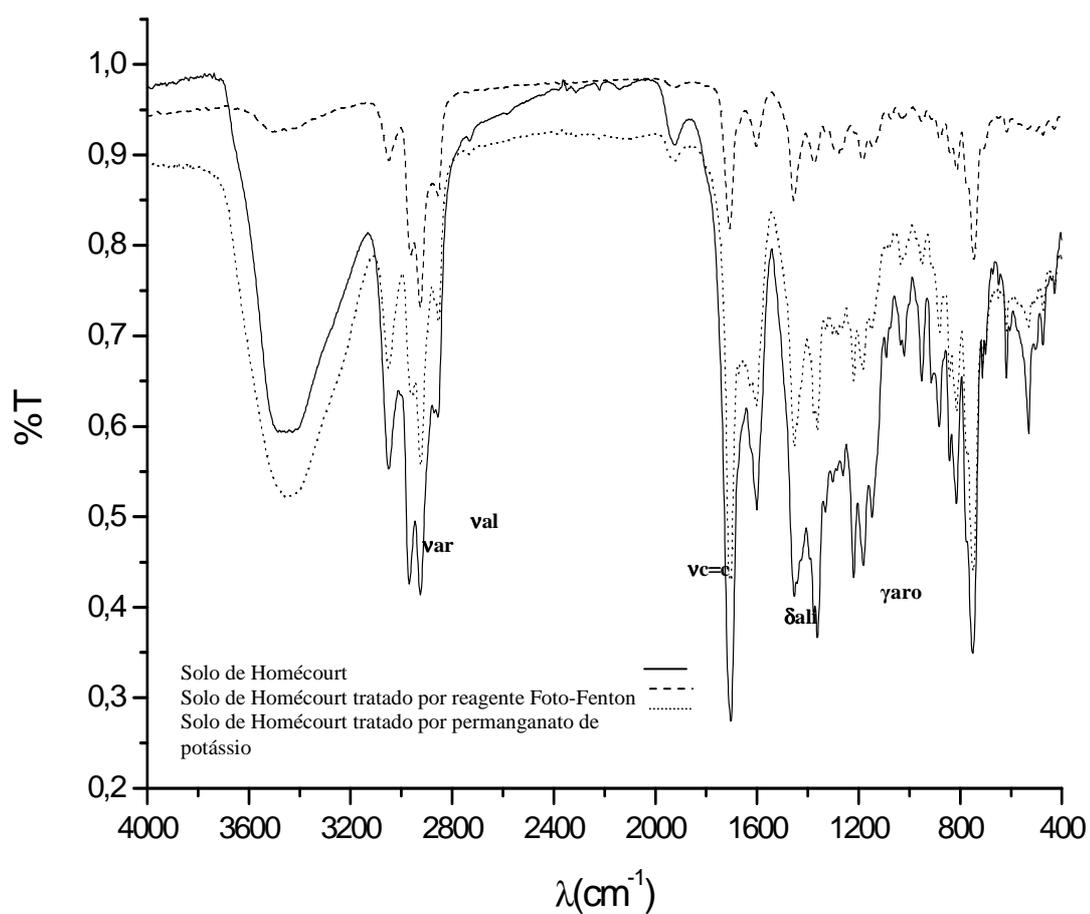


Figura 4.3.3- Espectro de IR dos solos: solo de Homécourt, solo de Homécourt tratado pelo processo Foto-Fenton e solo de Homécourt tratado por Permanganato de potássio

4.3.4- CONCLUSÃO

- O estudo de degradação dos HPA no solo de Homécourt, aplicando o processo Foto-Fenton mostrou ser viável, pois se conseguiu degradar cerca de 74% dos HPA. Este valor obtido corresponde a 861,7 mg kg⁻¹ de HPA remanescente no solo, conforme mostra o ensaio F8. Isto ocorreu pelo fato de se tratar de uma antiga contaminação de mais de 20 anos daí se explica a dificuldade de não se reduzir ainda mais a concentração dos HPA neste solo;
- Quanto ao estudo por Permanganato de Potássio na degradação dos HPA obteve-se a percentagem de degradação dos HPA bem similar a encontrada pelo processo Foto-Fenton, que foi de 67,1% correspondente a 1073,8 mg kg⁻¹ de HPA remanescente no solo;
- Comparando ambos os POA aplicados neste solo, observa-se uma boa eficiência cerca de 74% a 67,1% na melhor condição de degradação referente aos planejamentos fatoriais executados para processo Foto Fenton e KMnO₄. Isto conseguiu mesmo em se tratando de uma antiga contaminação;
- Mediante análise de componentes principais permitiu visualizar, através do gráfico dos escores que, em todos os ensaios realizados nos dois planejamentos referentes aos dois processos aplicados, houve degradação. As melhores degradações são as que se encontram mais distantes da amostra bruta Hw. Estas foram encontradas para os ensaios F8, F6 e K4. As piores degradações encontram-se mais próximas da amostra bruta Hw, destacando F1, F3 e K1. Os demais ensaios encontram-se em situação de degradação intermediária;
- Analisando o espectro IV, pode-se fazer uma análise qualitativa dos compostos químicos que foram reduzidos do solo antes e depois do tratamento, destacando os compostos aromáticos. Observa-se que, em ambos, os tratamentos houve uma redução da banda de absorção em todo o espectro e que não identificou a formação de intermediários provenientes da formação do processo de oxidação.

5- Capítulo 5 – Impacto dos Processos Oxidativos Avançados na qualidade agronômica dos solos

Este trabalho foi realizado na França, envolvendo os laboratórios LSGC (*Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de Nancy*) e LSE (*Laboratoire Sols et Environnement de Nancy*). Trata-se da avaliação agronômica dos solos após a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (reagente Foto-Fenton e Permanganato de Potássio) na germinação e crescimento de plantas especificamente conhecida como azevém, no Brasil, “*ray-grass*” na França e “*ryegrass*” nos Estados Unidos, cujo nome científico é *Lolium multiflorum*.

Ensaio com plantas em solos contaminados merecem uma considerável atenção (Adam & Duncan, 2002), pois, através destes, pode-se avaliar a qualidade do solo, envolvendo a parte de germinação e crescimento de plantas (Molina-Barahona *et al.*, 2005). Algumas espécies têm sido utilizadas como indicadores da qualidade dos solos, tais como: *rye grass Lolium perenne L.* (Palmroth *et al.*, 2002; Siddiqui & Adams, 2002), *dicotyledon white mustard Brassica alba L.* (Sasek *et al.*, 2003) e *legume pea Pisum sativum L.* (Palmroth *et al.*, 2002).

O azevém, conhecido no inglês como “*ryegrass*”, é originário da região mediterrânea (Europa, Ásia, Norte da África), tendo sido introduzido e selecionado na Itália, América do Sul e Austrália (Monteiro *et al.*, 1996).

A preocupação de realizar este trabalho foi avaliar se os processos oxidativos são capazes de esterilizar os solos, impossibilitando-os de serem revegetalizados, pois os POA são processos não seletivos, podendo degradar desde os contaminantes até a matéria orgânica dos solos.

Na literatura, nenhum trabalho foi encontrado com essa preocupação de se avaliar a qualidade do solo após ter sido efetuada a aplicação dos POA. Na realidade, o que existe são alguns trabalhos que apresentam o objetivo de avaliar a germinação e crescimento de plantas em solos contaminados. Adam & Duncan (2002) estudaram a influência dos solos contaminados por óleo diesel na germinação. Eles também observaram que algumas espécies de plantas foram tolerantes ao óleo diesel, como por exemplo, azevém (*Lolium multiflorum L.*). Este mesmo aspecto foi observado por Kechavarzi *et al.* (2007).

Este estudo baseia-se no uso de dois métodos, o primeiro deles trata da determinação da porcentagem de inibição da germinação. O segundo refere-se à avaliação do crescimento

por uma espécie, observando os fenômenos de toxicidade e levando-se em conta a redução das raízes, albinismo, pigmentação e deformação, dentre outros aspectos. Duas normas francesas foram utilizadas: AFNOR X 31-201 “*Essai d’inhibition de germination de semences par une substance*” (Ensaio de inibição da germinação por uma substância) e AFNOR X 31-202 “*Essai d’inhibition de la croissance des végétaux par une substance*” (Ensaio de inibição de crescimento de vegetais por uma substância).

5.1- OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo avaliar os impactos de dois diferentes Processos Oxidativos Avançados (processo Foto-Fenton e Permanganato de Potássio) nas propriedades biológicas e físico-químicas dos solos antes e após os tratamentos.

5.1.1– Objetivos específicos

- Caracterização físico-química dos solos virgens, contaminados e tratados por reagente Foto-Fenton e Permanganato de Potássio. Estes solos são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Solos empregados no impacto dos processos oxidativos na parte agrônômica, germinação e crescimento de plantas

| Número | Solo | Contaminante | Tratamento | Nome |
|--------|-------------------------|------------------------|-----------------------------|-------|
| 1 | Agrícola Chenévières | Sem | sem | tc |
| 2 | Agrícola Chenévière | Sem | Processo Foto- Fenton | tcfe |
| 3 | Agrícola Chenévière | Sem | Permanganato de Potássio | tck |
| 4 | Agrícola Chenévière | Fenantreno | sem | tcf |
| 5 | Agrícola Chenévière | Fenantreno | Processo Foto- Fenton | tcff |
| 6 | Agrícola Chenévière | Fenantreno | Permanganato de Potássio | tcfk |
| 7 | Agrícola Chenévière | Fenantreno + Pireno | sem | tcfp |
| 8 | Agrícola Chenévière | Fenantreno + Pireno | Processo Foto- Fenton | tcfpf |
| 9 | Agrícola Chenévière | Fenantreno + Pireno | Permanganato de Potássio | tcfpk |
| 10 | Homécourt | HPA | sem | th |
| 11 | Homécourt | HPA | Processo Foto- Fenton | thf |
| 12 | Homécourt | HPA | Permanganato de Potássio | thk |

- Comparar e determinar os impactos dos solos sem tratamento e tratados pelos processos oxidativos avançados na germinação e crescimento de vegetais.

5.2- MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 – Solos remediados

Os solos utilizados neste estudo foram de duas origens: solo agrícola de Chenevières, coletado no Nordeste da França, isento de contaminação e solo contaminado de Homécourt, proveniente de uma contaminação de indústrias que produziam o coque na Meurthe-Moselle,

Nordeste da França. Os 12 solos em que foram realizados ensaios de germinação e crescimentos das plantas se encontram na Tabela 5.1.

5.2.2– Caracterização físico-química dos solos

Os ensaios de caracterização dos solos foram realizados segundo a metodologia padrão Francesa (AFNOR, 1999), tendo como objetivo compreender as propriedades agronômicas.

Foram analisadas as seguintes características dos solos: capacidade de retenção da água (solo saturado comprimido a 0,1 Bar por 24 h), ponto de murchamento permanente (solo saturado comprimido a 15 Bars por 24 h), análise da distribuição de tamanho de partículas de solo (método da pipeta; NF[norma francesa] X31-107), pH em água e KCl (NF X31-103), carbono orgânico total (Método de oxidação por dicromato de potássio; NF X31-109), nitrogênio total (Método Kjeldahl; NF X31-111), fósforo extraível P_2O_5 (Método de Olsen; NF ISO 1163), capacidade de troca catiônica (Método Metson; NF X31-130), bases trocáveis (NF X31-108), nitrogênio amoniacal (INRA Method), ferro total (extração por HF; NF EN ISO 11885) e manganês total (INRA Method).

5.2.3- Caracterização dos solos após o tratamento pelos POA

As melhores condições de degradação dos HPA nos solos tratados pelo processo Foto-Fenton e por permanganato de potássio aplicados no estudo de germinação e crescimento de plantas foram determinadas no capítulo 4 e encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Processos Oxidativos aplicados aos solos antes do processo de germinação e crescimento do azevém

| Solos | Reagente Foto Fenton | Permanganato de potássio |
|--------------------|---|--|
| tc, tcf, tcfp e th | X | X |
| tc e tcf | 8 h, 140 mmol H ₂ O ₂ (50% v/v), 3,4 mmol Fe ²⁺ (FeSO ₄ 0,18 mol l ⁻¹) | 30% KMnO ₄ /HPA razão em massa e 36 h |
| tcfp | 24 h, 560 mmol H ₂ O ₂ (50% v/v), 28 mmol Fe ²⁺ (FeSO ₄ 0,18 mol l ⁻¹) | 40% KMnO ₄ / HPA razão em massa e 72 h |
| th | (16 h, 1120 mmol H ₂ O ₂ (50% v/v), 56 mmol Fe ²⁺ (FeSO ₄ 0,18 mol l ⁻¹)) | 40% KMnO ₄ / HPA razão em massa e 144 h |

5.2.4- Ensaio de germinação e crescimento do azevém nos solos

Reagentes e Materiais

- Cascalho
- Pote de plástico de 60 cm³
- Balança analítica
- Câmara de crescimento de plantas
- Água deionizada
- Régua
- Tesoura
- Estufa

A avaliação de impactos causados pelos processos oxidativos avançados na germinação e crescimento do azevém foi realizada segundo as normas francesas NF X 31-201 e NF X31-202 (AFNOR, 1999). O azevém foi a espécie utilizada no processo de germinação

e crescimento de vegetal (Figura 5.1) nos solos que estão descritos na Tabela 5.2.4. Esta espécie foi escolhida por ser muito aplicada na revegetalização de áreas degradadas.



**Figura 5.1 - Foto da semente e planta
azevém**

Inicialmente, os solos foram secados ao ar e os cascalhos foram lavados com águas destiladas, secados ao ar e peneirados a 1 cm.

As plantas cresceram em potes de 60 cm³, dentro dos quais foram inicialmente colocados 1 cm de cascalho e 50 g dos respectivos solos secos, conforme Tabela 5.2.4. Em seguida, ajustou-se a umidade para 70% com água deionizada. Para cada tipo de solo, preparou-se o mesmo procedimento em quadruplicata: 10 sementes de azevém foram colocadas em cada pote, que foram cobertos com uma pequena camada do solo. A umidade dos solos foi controlada diariamente de modo que esta ficasse em torno de 70%. Uma proteção de 20 cm de altura foi colocada nos blocos para evitar o mínimo de evaporação. Os blocos foram dispostos de forma aleatória, conforme nos mostra a Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Disposição dos blocos para serem efetuados os ensaios de germinação e de crescimento do azevém

| Bloco 1 | | | | Bloco 3 | | | |
|---------|--------|-------|--------|---------|-------|--------|--------|
| th1 | tcf1 | thk1 | thfp1 | tc3 | tcfp3 | tcf3 | tcfpk3 |
| tck1 | tcfpf1 | tck1 | tcff1 | tcfpf3 | tcff3 | Th3 | thf3 |
| tcfpk1 | tcf1 | tc1 | tcfp1 | tck3 | tcf3 | tcfk3 | thk3 |
| Bloco 2 | | | | Bloco 4 | | | |
| thk2 | tck2 | tcff2 | tc2 | tcf4 | thk4 | tcfpk4 | tcfpf4 |
| thf2 | tcfk2 | th2 | tcfp2 | tcfk4 | thf4 | tcfp4 | th4 |
| tcf2 | tcfpk2 | tcf2 | tcfpf2 | tc4 | tck4 | tcf4 | tcff4 |

As plantas foram submetidas ao processo de crescimento durante 3 semanas na câmara de crescimento, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 5.4. Na Figura 5.2, o experimento de germinação e crescimento do azevém pode ser observado, mas, em alguns casos, percebe-se claramente o efeito de inibição.

Tabela 5.4- Condições dos experimentos para o teste de inibição da germinação e do crescimento do azevém

| | |
|----------------------------|--|
| Espécie | Azevém <i>Lolium multiflorum</i> |
| Temperatura de incubação | 23 °C durante o dia e 17 °C durante a noite |
| Luminosidade e período | 500 $\mu\text{mol fotóns m}^{-2} \text{s}^{-1}$ e 16 h/8 h ciclo de dia e noite |
| Umidade | 70% |
| Massa de solo por réplica | 50 g |
| Número de semente por pote | 10 |
| Duração do experimento | 3 semanas |
| Medidas biológicas | Plântula, maior raiz de cada pote (cm), biomassa aérea média por pote fresca e seca (mg) e raiz fresca e seca (mg) |
| Estatística | Análise de variância, teste de Tukey e correlação de Person |

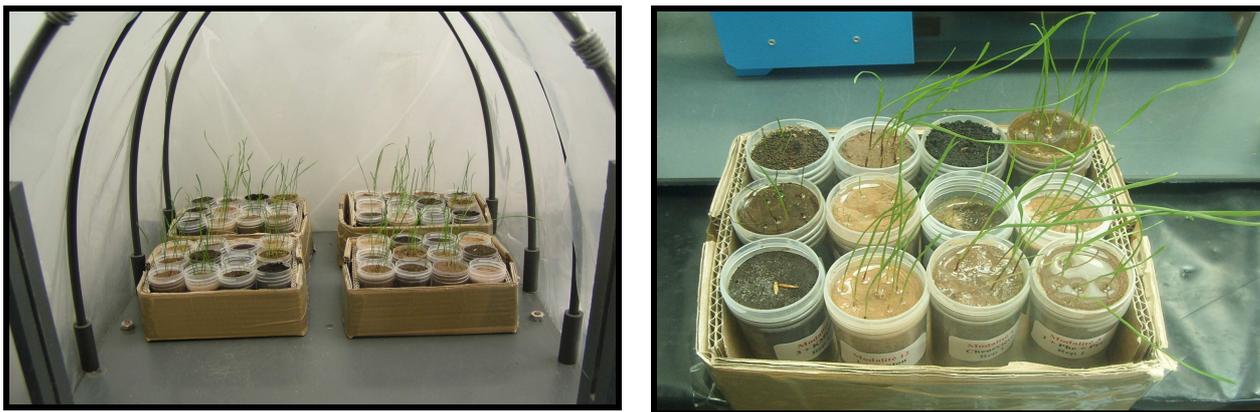


Figura 5.2 – Germinação e crescimento do azevém

5.2.6- Análise estatística

Uma vez germinada, o número de plântulas por potes foi contado a cada dois dias e anotados na Tabela 5.1 que se encontra no Anexo 5. A porcentagem % de germinação foi calculada pela razão do número total de sementes germinadas e pelo número total de sementes para germinar, segundo a equação 31.

$$\% \text{ germinação} = \frac{\text{número total de sementes germinadas} \times 100}{\text{número total de sementes colocadas para germinar}} \quad (31)$$

No final das 3 semanas, as plantas foram removidas dos respectivos potes com bastante cuidado para não danificar a raiz. Cada planta foi lavada levemente com água e secada cuidadosamente com papel de filtro. O comprimento da maior raiz foi medido a ± 0.5 mm para cada pote e anotado na tabela 5.2 do Anexo 5. Após isso, separou-se a raiz da biomassa aérea e pesou-se antes e depois da secagem a 70°C por 48 h. Esses valores foram anotados na Tabela 5.3 do Anexo 5.

A análise de variância, ou simplesmente anova, foi realizada para detectar diferenças na % de germinação, comprimento da raiz, massa da raiz e biomassa aérea. No caso dos comprimentos das raízes, quando apresentavam desequilíbrio, utilizou-se a soma dos quadrados e as médias que foram comparadas, usando teste de Tukey modificado de múltiplas comparações entre as amostras de tamanhos diferentes. Os cálculos foram realizados segundo (XLSTAT©, Addinsoft, 2005). As relações entre as propriedades dos solos foram analisadas

antes e após a aplicação dos processos oxidativos avançados, utilizando a correlação de Pearson a um nível de 5% de confiança.

5.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1- Impacto dos processos oxidativos avançados na remediação dos solos

Ambos os tratamentos reduziram fortemente a concentração de HPA nos solos como pode ser observado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Concentração e % residual dos HPA presentes nos solos antes e após aplicação dos processos de oxidação avançada

| Solo | Sem tratamento | | Foto-Fenton | | Permanganato de potássio | |
|------|------------------------|-------|------------------------|-------|--------------------------|-------|
| | (mg kg ⁻¹) | % HPA | (mg kg ⁻¹) | % HPA | (mg kg ⁻¹) | % HPA |
| Tcf | 701 | 100 | 18 | 2,6 | 30 | 4,3 |
| Tcfp | 2107 | 100 | 357 | 16,9 | 674 | 32 |
| Th | 3264 | 100 | 860 | 26,3 | 1168 | 35,8 |

O tratamento pelo processo Foto-Fenton demonstrou ser mais eficiente, quando comparado àquele no qual se utilizou o Permanganato de Potássio nos solos discriminados na Tabela 5.1. Isto pode ser explicado pelo fato do potencial de oxidação do radical hidroxila 2,03V ser maior do que o permanganato 0,59-1,70V, o que explica o baixo poder de degradação. O mesmo comportamento foi observado por Silva *et al.* (2007 submetido). Em relação a th, a dificuldade de degradação deve-se ao longo tempo de contaminação que, provavelmente, vem dificultando a eficiência de ambos os tratamentos (Hatzinger & Alexander, 1995; Olness & Archer, 2005).

5.3.2- Impacto dos processos oxidativos nas propriedades agronômicas dos solos

Nos três solos estudados, as propriedades agronômicas foram analisadas antes e após os tratamentos de oxidação e são apresentados na Tabela 5.6.

Em relação à textura de ambos os solos estudados antes e após a aplicação dos POA, não houve mudanças, sendo classificado como franco arenoso.

Para os teores de umidade, os resultados mostraram efeitos significantes em relação aos processos oxidativos ($F=105$, $p<0.001$). No solo agrícola (tc), os percentuais da capacidade de campo e do ponto de murchamento permanente foram ambos reduzidos, sendo independente da contaminação como, por exemplo tc e tcf. A capacidade de campo corresponde à quantidade máxima de água que um solo pode reter em condições normais de campo, ou seja, corresponde à quantidade de água submetida a tensões, as quais tornam o movimento descendente, por drenagem natural, suficientemente pequeno em relação aos movimentos de absorção de água pelo sistema radicular. A capacidade de campo pode ser influenciada pela textura e estrutura do solo, teor de matéria orgânica, seqüência dos horizontes e gradiente textural entre os horizontes (Fabian & Filho, 2000; Reichardt, 1988).

O Ponto de murchamento permanente é usado para representar o teor de água no solo abaixo do qual, o movimento da água em direção à planta e a taxa de absorção decorrente, não será suficiente para suprir a demanda evapotranspirativa. Como consequência, a capacidade de retenção de água diminuiu de 18% para 16-17% e 12-15%, respectivamente, no tratamento por $KMnO_4$ e Fenton para os solos agrícolas. Para th, os percentuais da umidade apresentaram um comportamento diferente de todas as modalidades da terra de Chenéviere, que se encontram listadas na Tabela 5.1. O percentual da capacidade de campo (22-37-40%) e da capacidade de retenção de água (9-23-27%) foi maior que 2 a 3 vezes em relação ao solo de Homécourt, tratado por reagente Foto Fenton e Permanganato de Potássio. Sistemáticamente, observou-se que para o tratamento dos solos por permanganato, esses percentuais de umidade são maiores que, quando comparados com o reagente Foto Fenton.

A contaminação do solo, por exemplo tcf e tcfp, não alterou os percentuais de umidade, quando comparado ao solo tc sem contaminação. Sabe-se que recentes contaminações em solos como no caso tcf e tcfp, os poluentes não estão ligados fortemente aos constituintes dos solos. Nesse caso, o reagente oxidante pode alterar a estrutura do solo. Isto pode ser entendido pela forte degradação da sua matéria orgânica natural, o que pode esclarecer a redução da capacidade de retenção da água após os tratamentos (Rawls *et al.*,

2003 e Olness & Archer, 2005). Para o solo de Homécourt, após ter sido submetido aos tratamentos, o aumento da capacidade de retenção deve-se à perda da hidrofobicidade por parte dos contaminantes. Quando estes foram degradados se percebeu, que o grau de hidrofobicidade do solo foi diminuído, tendo como resultado a retenção de mais água, conforme foi observado no solo de Homécourt tratado.

A matéria orgânica é característica principal para a determinação da qualidade de um solo, pois pode influenciar as propriedades físicas, químicas e biológicas, ou seja, a fertilidade (Haynes, 2005). No solo, a matéria orgânica age como substrato, centro para atividade microbiológica, considerada também como reservatório de nutrientes especialmente nitrogênio, fonte de alimento para a fauna do solo e o local onde se pode estabilizar macroagregado de água (Stevenson, 1994).

Neste estudo, ambos os processos oxidativos resultaram numa forte redução da quantidade de carbono orgânico nos solos tratados (tc, tce, tck, tcf, tcff, tcfk, tcfp; tcfpf, tcfpk, th, thf e thk): (KMnO_4 : $R^2 = 0,99$, $F=122$, $p<0,01$; Fenton: $R^2=0,97$, $F=27$, $p<0,05$).

Em relação aos solos tce, tcff, tcfpf, houve uma redução de 2 a 3 vezes da quantidade inicial de carbono orgânico total, quando se usa o reagente de Fenton. Em relação ao KMnO_4 , a redução foi menor. A perda de COT variou respectivamente no tratamento de permanganato e Fenton de 43 a 66% de 76 a 88%, respectivamente. No solo de Homécourt, a perda de COT foi semelhante para ambos os tratamentos de 12-13%. O tratamento por KMnO_4 mostra agredir menos o COT do solo, ou seja, é mais seletivo para a degradação do contaminante que o processo Foto Fenton.

A análise de nitrogênio total refere-se à contribuição do N na forma orgânica, e inorgânica. A parte orgânica é responsável por 95% da contribuição na forma de proteínas, amino ácidos, amino açúcares e dos ácidos nucléicos. Essa parte não é disponível para o crescimento das plantas e outras duas pequenas partes: N-amoniaco fixado pelos minerais argila (muito lentamente disponível para as plantas) e N-inorgânico (essencialmente os íons amônio e nitrato). O comportamento da análise de Nitrogênio total foi similar ao comportamento da análise de COT. A perda de nitrogênio total variou respectivamente no permanganato de potássio e Fenton de 48-66% e 66-90% para os solos agrícolas, respectivamente. Os POA também favorecem a degradação da parte orgânica ligada ao nitrogênio, diminuindo sua concentração no solo. Em relação ao th depois dos tratamentos, a perda de nitrogênio alcançou 32% em ambos os tratamentos, cujo resultado foi maior que 2,5 vezes a perda de carbono.

Em relação à razão C/N, existe uma escala em que podemos identificar se a razão é satisfatória para um bom desenvolvimento agrícola do solo:

C/N <10- satisfatória

10 < C/N < 12- um pouco elevada

12 < C/N < 15- elevada

C/N > 15- muito elevada

Quando se encontram muito elevadas, as condições são totalmente desfavoráveis, pois o solo encontra-se em condições de acidez, compactação e, provavelmente, sem vida microbiana. A maioria das modalidades dos solos tc, antes e após tratamento, a razão C/N encontra-se numa situação, variando de satisfatória a um pouco elevada, embora para o tcf, antes e após tratamento, constatou-se que a razão se encontra elevada e no tcfp, antes e após tratamento, a razão variou de elevada a muito elevada.

Numa situação muito elevada, deve-se tomar medidas para melhorar a qualidade do solo. No solo th a razão C/N, antes e após a aplicação dos processos oxidativos avançados foi elevadíssima maior que 46, ou seja, o solo tem uma pobre atividade biológica, o que já é esperado pelo alto grau de contaminação. Observou-se que para os solos th, após serem aplicados os POA, a situação ficou pior ainda, pois a razão aumentou significativamente, quando comparada com tc, tcf e tcfp. Benhabib (2005) realizou um estudo com o mesmo solo de Homécourt e caracterizou a matéria orgânica. Ele verificou que 75% desta matéria provinha de hidrocarbonetos aromáticos, 21% de compostos polares e 4% de hidrocarbonetos saturados. A fração polar foi caracterizada por uma larga diversidade de compostos, dentre eles, os compostos nitrogenados, em que pode explicar-se a alta razão C/N.

O pH é uma análise no solo que permite identificar as atividades químicas e biológicas do solo. No solo, existe uma faixa de classificação do pH (Sposito, 1989):

pH < 5- fortemente ácido

5 < pH < 5,9- fracamente ácido

6 < pH < 6,5- ligeiramente ácido

6,6 < pH < 7,3- neutro

7,4 < pH < 7,7- ligeiramente alcalino

pH > 7,7- alcalino

Os solos que se encontram numa situação <5 apresentam uma péssima estrutura do solo, limitando a circulação de ar, água e aumentando a toxicidade por parte de alguns

elementos, por exemplo, (Al^{3+} e Mn^{2+}) e, ainda, diminuindo a atividade microbiana. No setor agrônomico, o pH ideal é fixado entre 6,5-7,5 para solos não calcários.

No tratamento por KMnO_4 , ocorreu um aumento do pH de 7,2 para 8,9-9,8 nos solos tc, tcf e tcfp. No th, o valor do pH não foi alterado pelo tratamento por KMnO_4 . Já para o tratamento de Fenton aplicado nos solos tc, o pH diminuiu drasticamente de 7,2 para 3,2-5,3, que é a faixa de eficiência indicada na literatura, para se obter sucesso no tratamento. Já para o th, a redução foi de 9,7-8,3, pois nesse caso, teve-se cautela em reduzir o pH por se tratar de uma multipoluição. Este solo apresenta altos teores de metais, podendo gerar outros problemas, então se preferiu realizar este estudo sem alterar praticamente o pH natural do solo.

Sabemos que $\text{pH} < 5$ induz à liberação de muitos metais e, principalmente, Al^{3+} , que é tóxico para o crescimento de plantas (Mossor-Pietraszewska, 2001; Rout *et al.* 2001). Além do mais, o baixo pH nos solos reduz a capacidade de troca catiônica e a perda de cátions e, ainda, a redução da vida microbiana. Um outro problema em relação aos altos $\text{pH} > 8,5$ é que este pode tornar os micronutrientes indisponíveis para as plantas. Poucas são as espécies das plantas que podem tolerar altos valores de pH, cujo resultado implica alta dificuldade de revegetalização.

A capacidade de troca catiônica (CTC) é a capacidade do solo em reter nutrientes e liberar cátions tais como: K, Ca, Mg e Na. O conhecimento da sua magnitude é de grande relevância tanto do ponto de vista agrícola, quanto do ambiental. Solos, com alto teor de argila ou matéria orgânica, apresentam forte tendência de se encontrar alto CTC. Este é altamente dependente da textura do solo, umidade, pH e teor da matéria orgânica. As suas substâncias coloidais são essencialmente as reservas de cátions do solo pois melhoram os nutrientes e a umidade. Neste estudo, as concentrações de CTC diminuíram significativamente nos solos, após ter sido submetido ao tratamento pelo reagente Foto Fenton.

Os resultados mostraram que o percentual de CTC diminuiu exponencialmente com a elevação da perda de carbono ($R^2 = 0,93$, $p < 0,05$). A primeira desvantagem da perda de CTC é limitada pela disponibilidade do nutriente para a planta e a segunda refere-se a sua ineficiência de reter os nutrientes. A água é também uma forte atração para as partículas coloidais. Todas as propriedades que dependem da umidade são limitadas no solo, apresentando baixo CTC. Nos tratamentos dos solos por KMnO_4 , o CTC aumentou significativamente.

O CTC aumentou exponencialmente com o aumento da concentração do Mn no solo em g kg^{-1} ($R^2 = 0,99$, $p < 0,001$). Além da contribuição do Mn no CTC, temos também a parcela do potássio. Em relação a Ca, Mg, K e Na trocável nos solos tratados por reagente de Fenton, ocorreu uma diminuição por parte dos solos agrícolas. Em relação ao solo agrícola tratado por KMnO_4 , houve dificuldades na interpretação dos resultados, pois se constatou a contribuição do K e Mn. Estes dois elementos desestabilizam os outros cátions, ou seja, ora aumentam os cátions trocáveis ora diminuem. Quanto ao th, foi difícil também interpretar a presença dos cátions trocáveis para o tratamento pelo reagente Foto Fenton e permanganato de potássio.

Siegrist *et al.* (2002) investigaram que o MnO_2 , produzido na oxidação de tricloroeteno (TCE) por permanganato, pode reduzir a permeabilidade, o que provoca deficiência de ar, induzindo a problemas associados com as condições anaeróbicas. Mesmo o CTC sendo muito alto, a ausência da atmosfera no solo deverá limitar a quantidade e tipo de organismo vivente e/ ou crescimento ou proliferação na área, causando uma dramática mudança no ecossistema. Contudo, em solos multicontaminados, contendo metais pesados, o MnO_2 sólido produzido, pode causar o aumento potencial da sorção dos metais, representando o efeito de imobilização (Crimi & Siegrist, 2004).

Em relação ao N, P, Fe e Mn, estes são considerados nutrientes, pois são insubstituíveis no metabolismo vegetal, exercendo funções metabólicas essenciais à vida da planta. Isto ocorre quando estes nutrientes agem conjuntamente com outros elementos, tais como C, O, K, Ca, Mg, S, Cu, Zn, B, Cl e Mo. Entre estes, alguns são requisitados em menor e outros, em maior quantidade.

Observamos que, após os tratamentos de oxidação, a concentração de P_2O_5 aumentou em todos os solos, tornando a referida concentração mais disponível a ser aproveitada para as plantas, melhorando o grau de fertilidade do solo. Nos solos agrícolas tratados por Fenton, observou-se que a concentração do P_2O_5 foi maior que no solo tratado por permanganato. O solo tc apresentou uma concentração de $0,087 \text{ g kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$, enquanto que o solo tc, tratado pelo reagente Foto Fenton e Permanganato apresentou as seguintes concentrações de P_2O_5 : $0,191 \text{ g kg}^{-1}$ e $0,151 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente. Em relação a th obteve-se o mesmo comportamento, aumentou o teor de P_2O_5 após o tratamento de KMnO_4 , mas para Fenton acredita-se haver algum erro de análise.

O NO_3 e NH_4^+ são as formas de nitrogênio importantes para o estímulo do crescimento das plantas (Sargent & King, 1974). Segundo Caldas *et al.* (1990), o nitrogênio, na forma de nitrato, é considerado a principal fonte de nitrogênio para o cultivo das plantas.

Nos solos agrícolas, tratados pelo reagente Foto Fenton e permanganato, ocorreram uma redução do teor de NO_3 . Essa redução foi em torno de 90% de NO_3 foi reduzido, o que acarretará problemas para o cultivo das plantas, pois esta forma é bem mais importante que a do NH_4^+ . O mesmo foi observado no solo th, após os tratamentos acima citados. Em relação NH_4^+ , observamos a redução do teor para todos os solos tratados por KMnO_4 . E para os solos tratados por Fenton, houve um aumento da concentração do amônio para todo os solos.

Tabela 5.6- Caracterização física e química dos 12 solos antes e após aplicação de processos oxidativos avançados

| Propriedades | Unidades | tc | tck | tcf | tcfk | tcff | tcfp | tcfpk | tcfpf | Th | thk | thf | |
|-------------------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Argila | % | 8,2 | 6,9 | 8,1 | 8,2 | 5,2 | 6,9 | 8,2 | 4,8 | 5 | 9,6 | 7,7 | 14,2 |
| Silte | % | 22,9 | 29,9 | 30,3 | 22,9 | 19,8 | 18,9 | 22,9 | 23,2 | 15,6 | 21,5 | 19,8 | 24,5 |
| Areia | % | 68,9 | 63,2 | 61,6 | 68,9 | 75 | 74,2 | 68,9 | 72 | 79,4 | 68,9 | 72,5 | 61,3 |
| Capacidade de campo | % | 23,1 | 22,0 | 17,9 | 22,9 | 21,4 | 16,6 | 23,4 | 21,6 | 19,3 | 21,7 | 40,5 | 36,6 |
| Ponto de murchamento | % | 5,0 | 4,8 | 4,0 | 5,1 | 5,3 | 4,1 | 5,2 | 5,8 | 4,4 | 12,6 | 13,7 | 13,8 |
| Capacidade de retenção de água* | % | 18,1 | 17,2 | 13,9 | 17,8 | 16,1 | 12,5 | 18,2 | 15,8 | 14,9 | 9,1 | 26,8 | 22,8 |
| pH água | - | 7,2 | 8,9 | 5,3 | 7,2 | 9,3 | 5,3 | 7,2 | 9,8 | 3,2 | 9,7 | 9,7 | 8,3 |
| pH KCl | - | 7,0 | 8,2 | 4,8 | 7,0 | 8,7 | 4,8 | 7,0 | 9,4 | 3,02 | 9,7 | 9,3 | 8,2 |
| Carbono orgânico | g kg ⁻¹ | 8,9 | 5,0 | 2,1 | 10,0 | 4,7 | 1,7 | 11,2 | 3,8 | 1,3 | 98,9 | 85,5 | 87,1 |
| N total | g kg ⁻¹ | 0,77 | 0,40 | 0,26 | 0,77 | 0,35 | 0,14 | 0,77 | 0,26 | 0,08 | 2,20 | 1,47 | 1,51 |
| C/N | - | 11,5 | 12,5 | 8,1 | 13,0 | 13,4 | 12,0 | 14,5 | 14,8 | 16,2 | 45,8 | 58,3 | 57,7 |
| Matéria orgânica | g kg ⁻¹ | 15,4 | 8,7 | 3,7 | 17,4 | 8,2 | 3 | 19,4 | 6,6 | 2,3 | 171 | 148 | 151 |
| CTC | cmol kg ⁻¹ | 4,5 | 6,9 | 2,9 | 4,5 | 6,1 | 2,6 | 4,5 | 9,4 | 2,1 | 13,3 | 20,0 | 12,4 |
| Ca trocável | cmol kg ⁻¹ | 1,76 | 6,34 | 3,17 | 1,76 | 6,64 | 0,33 | 1,76 | 6,40 | 0,51 | 72 | 40 | 128 |
| Mg trocável | cmol kg ⁻¹ | 8,82 | 0,24 | 0,06 | 8,82 | 0,23 | 0,01 | 8,82 | 0,23 | 0,03 | 0,92 | 1,81 | 1,36 |
| K trocável | cmol kg ⁻¹ | 0,292 | 9 | 0,151 | 0,292 | 8 | 0,037 | 0,292 | 17 | 0,012 | 0,941 | 74 | 0,456 |
| Na trocável | cmol kg ⁻¹ | 0,015 | 0,021 | 0,010 | 0,015 | 0,057 | 0,012 | 0,015 | 0,052 | 0,002 | 0,316 | 0,280 | 0,119 |
| N-NO ₃ | mg kg ⁻¹ | 78,5 | 3,9 | 3,5 | 78,5 | 6,0 | 3,7 | 78,5 | 6,5 | 1,5 | 17,0 | 18,0 | 1,8 |
| N-NH ₄ | mg kg ⁻¹ | 5,3 | 2,0 | 104,0 | 5,3 | 1,7 | 45,5 | 5,3 | 1,7 | 11,5 | 6,7 | 0,6 | 20,1 |
| P ₂ O ₅ Olsen | g kg ⁻¹ | 0,087 | 0,151 | 0,191 | 0,087 | 0,119 | 0,156 | 0,087 | 0,110 | 0,170 | 0,056 | 0,065 | 0,032 |
| Total Fe | g kg ⁻¹ | 11,0 | nd | 10,0 | 11,0 | Nd | 11,1 | 11,0 | Nd | 12,1 | Nd | 78,5 | 79,1 |
| Total Mn | g kg ⁻¹ | 0,11 | 5,7 | 0,03 | 0,11 | 11,1 | 0,02 | 0,11 | 22,6 | <0,01 | 2,22 | 26,4 | 0,28 |

5.3.3- Impacto dos processos oxidativos na germinação e crescimento das plantas

O efeito do solo e tratamento oxidativo na germinação e crescimento de plantas foi testado pela análise de variância. Este tipo de análise foi aplicado, levando-se em conta o percentual da taxa de germinação (%), comprimento da raiz (mm), massa da raiz e biomassa aérea fresca e seca (mg). Os resultados são apresentados na Tabela 5.7.1. Os efeitos principais, que são solo e tratamento, foram altamente significativos bem como as suas interações, solo x tratamento. Em relação ao bloco, nenhum efeito foi significativo, indicando que as condições ambientais na câmara de crescimento foi homogênea durante a parte experimental.

Tabela 5.7.1- Análise de variância para as variáveis solo e tratamento oxidativo aplicados à taxa de germinação (%), comprimento da raiz (mm), massa da raiz fresca e seca (mg) e biomassa aérea fresca e seca (mg)

| Respostas | Variáveis | gl | MQ | F |
|-----------------------------------|--------------------------|-----------|-----------|----------|
| Taxa de germinação (%) | solo | 3 | 28,2 | 7,4 *** |
| | Tratamento | 2 | 112,0 | 29,3 *** |
| | Solo x tratamento | 6 | 12,5 | 3,3 *** |
| | Bloco | 3 | 3,2 | 0,8 |
| | Resíduo | 33 | 3,8 | |
| biomassa aérea fresca (mg) | solo | 3 | 9444 | 7,0 *** |
| | Tratamento | 2 | 54498 | 40,1 *** |
| | Solo x tratamento | 6 | 11904 | 8,8 *** |
| | Bloco | 3 | 759 | 0,6 |
| | Resíduo | 33 | 1358 | |
| Massa da raiz fresca (mg) | solo | 3 | 161,7 | 8,6 *** |
| | Tratamento | 2 | 841,8 | 44,9 *** |
| | Solo x tratamento | 6 | 214,4 | 11,4 *** |
| | Bloco | 3 | 1,0 | 0,1 |
| | Resíduo | 33 | 18,7 | |
| biomassa aérea seca (mg) | solo | 3 | 296 | 10,7 *** |
| | Tratamento | 2 | 940 | 33,9 *** |
| | Solo x tratamento | 6 | 201 | 7,3 *** |
| | Bloco | 3 | 2 | 0,1 |
| | Resíduo | 33 | 28 | |
| Comprimento da raiz (mm) | solo | 3 | 372 | 47,2 *** |
| | Tratamento | 2 | 401 | 51,6 *** |
| | Solo x tratamento | 6 | 758 | 96,1 *** |
| | Bloco | 3 | 1 | 0,1 |
| | Resíduo | 33 | 7 | |

Em que: gl= graus de liberdade; MQ = média quadrática; F= valor de f calculado; * significativo para 5% de probabilidade de confiança; ** significativo para 1% de probabilidade de confiança; ***significativo para 0,1% de probabilidade de confiança

A taxa de germinação variou de 38% (tcfp) a 72% (tcf) conforme mostra a Tabela 5.8. Os melhores percentuais de germinação, surpreendentemente, foram encontrados no solo agrícola contaminado com fenantreno. Em relação à comparação dos tratamentos por

permanganato de potássio e reagente de Fenton, observou-se, que para o primeiro tratamento, houve um forte impacto negativo referente à taxa de germinação. Enquanto que para o segundo tratamento, obteve-se um efeito positivo, mas não significativo.

Em relação aos solos, a taxa de germinação variou de 38 (tcfp) e 72% (tcf) (Tabela 5.8). Os melhores percentuais de germinação foram encontrados para o solo agrícola contaminado com fenantreno. Comparando os processos oxidativos, observamos um forte impacto negativo no tratamento por permanganato de potássio na taxa de germinação, enquanto que, para o reagente Foto-Fenton, houve um efeito positivo, mas não significativo. Observou-se, também, que os solos não submetidos aos tratamentos acima, a taxa de germinação variou de 68 para 80%. A contaminação do solo não afetou essa taxa nem mesmo no solo th. Os resultados obtidos estão de acordo com os trabalhos de Song *et al.*, (2005) e Sverdrup *et al.*, (2003), demonstrando que tal taxa não foi afetada pela contaminação por parte dos HPA.

Sverdrup *et al.*, (2003) estimaram uma redução de 50% (CL50) na germinação do azevém. Eles encontraram valores de CL50 para fenantreno e pireno maior que 100 mg kg^{-1} . No nosso estudo, as concentrações de fenantreno e pireno variaram, respectivamente, de 330-700 e 370-1400 mg kg^{-1} , o que pode explicar a similar velocidade de germinação entre o nosso trabalho que foi de 38% e o trabalho Sverdrup *et al.*, (2003), que obtiveram 50%.

A Figura 5.3 indica o efeito da contaminação do solo no índice de velocidade de emergência. Isso foi observado durante dois dias com relação ao tcf e tcfpe, e quatro dias para th. Henner *et al.*, (1999) observaram que a germinação da planta foi retardada, quando crescia no solo escavado fresco. No entanto, isso não ocorreu no solo antigo contaminado pelo coque. No tratamento por permanganato de potássio, houve uma redução de 33% da taxa de germinação nos solos menos contaminados e 100% nos mais contaminados conforme mostra a Tabela 5.8. Para o reagente Foto-Fenton, tem acontecido efeito de contraste no índice de velocidade de emergência, dependendo da natureza do solo.

Nenhum efeito foi observado em relação ao tc e tcf, uma vez que o índice de velocidade de emergência diminuiu no tcfp e aumentou no th. Como a taxa de germinação foi independente do nível de contaminação do solo, a modificação observada do índice de velocidade de emergência pode ser atribuída às mudanças das propriedades dos solos. Os principais fatores que influenciam o índice de velocidade de emergência são temperatura, umidade e teor de oxigênio. No solo tratado com permanganato, o impacto negativo observado, pode ser atribuído à perda da permeabilidade e, conseqüentemente, às condições

anaeróbicas pela produção das partículas do MnO_2 . No solo tcfpf, o fator principal limitante para o desenvolvimento das plantas foi o baixo pH. O efeito positivo foi observado para th, pode ser atribuído à diminuição da hidrofobicidade, seguida da degradação.

A produção da biomassa aérea fresca e seca variaram respectivamente de 0-200 mg para 0-25,5mg por frasco (Tabela 5.8). A nível de solo foi identificado que quanto menor a contaminação, maior a produção da biomassa. Em relação aos tratamentos aplicados nos solos, o permanganato de potássio apresentou um impacto negativo na produção da biomassa. O maior comprimento da raiz foi medido individualmente para cada planta. Os valores médios por pote variaram de 0 a 8,4 mm. Diferenças significativas foram observadas entre os solos na sequência tc=tcfp>tcf>th. Ambos os tratamentos de oxidação têm um efeito negativo significativo no comprimento das raízes, mas o emprego do permanganato de potássio é o que se identifica maior inibição.

Neste trabalho, o comprimento das raízes foi o melhor indicador da toxicidade do HPA, pois quanto mais longo é o comprimento da raiz, significativamente menor será a concentração do contaminante (Tabela 5.8). Isto está de acordo com Song *et al.*(2005) que encontraram a diminuição do crescimento com o aumento da concentração de fenantreno ou pireno.

Nos solos agrícolas tratados pelo reagente Foto Fenton, as biomassas aéreas, massa das raízes e o comprimento das raízes foram menores que nos solos não tratados. Esta redução não foi significativa exceto para tcfp.

O azevém é conhecido por ter uma tolerância a condições anaeróbicas e seco e requer pH entre 5,0 a 7,9.

Para os solos tratados pelo processo Foto-Fenton, o principal fator limitante para o desenvolvimento das plantas foi a redução do pH para valores 5 (tc-tcf) e 3 tcfp. Dentro da variação pH 4-10, o efeito primário do pH do solo é influenciado por íons ativos. Estes afetam a toxicidade dos elementos como Al e Mn ou nutrientes disponíveis. Quando o pH está abaixo de 5, observou-se que algumas plantas sofreram a toxicidade por parte do alumínio. A principal toxicidade do alumínio observada nas plantas é a inibição do comprimento da raiz, e a biomassa aérea é menos afetada (Mossor-Pietraszewska, 2001; Rout *et al.*, 2001). Contudo, a toxicidade do alumínio pode interferir no transporte de alguns nutrientes essenciais (Ca, Mg, K e P) e quantidade de água para a planta, induzindo a inibição do crescimento da biomassa. A toxidade do alumínio poderá explicar a inibição do crescimento dos solos tratados por

Fenton. A revegetalização de tais solos deverá ser possível depois do ajuste do pH com o carbonato de cálcio.

Um valor similar da biomassa aérea e da raiz foi obtido, quando se compararam os solos agrícolas sem aplicação de nenhum tratamento em relação ao solo th que foi tratado por reagente de Fenton. Para o solo th sem ter sido submetido a nenhum tratamento, observou-se uma redução de 50% do comprimento da raiz, conforme Tabela 5.8. Isto indica uma possível toxicidade dos HPA residuais no solo.

Um principal resultado obtido neste estudo se refere à presença de uma inibição geral do tratamento por permanganato, no que se refere ao crescimento: da biomassa aérea, massa da raiz e comprimento da raiz para todas as modalidades dos solos.

De fato, observou-se que no solo th, antes e após o tratamento pelo reagente de Fenton, mesmo possuindo um alto pH, o azevém teve condições de ser germinado. Quanto ao th, que foi tratado por permanganato de potássio, houve uma inibição do crescimento do azevém, provavelmente, devido à produção do MnO_2 , que favorece mudanças ambientais, ou seja, condições anaeróbicas, que não favorecem ao desenvolvimento das plantas.

Tabela 5.8 -Média da taxa de germinação (%), biomassa aérea fresca e seca (mg), massa fresca e seca da raiz (mg) e comprimento da raiz (mm) do azevém, depois das 3 semanas de crescimento, no solo agrícola sem e com contaminação (tc, tcf e tcfp) e a da terra contaminada de homecourt (th) antes e após tratamento por Fenton e KMnO₄

| | taxa de germinação (%) | biomassa aérea fresca (mg) | biomassa aérea seca (mg) | massa fresca da raiz (mg) | comprimento da raiz (mm) |
|-------------------------------------|------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Solo | | | | | |
| tc | 67 (16) ab | 85,7 (40,5) ab | 15,5 (5,6) a | 10,6 (3,9) a | 7,0 (3,4) a |
| tcf | 72 (17) a | 107,9 (36,6) a | 16,9 (6,3) a | 12,9 (7,4) a | 4,8 (3,8) b |
| tcfp | 38 (10) c | 60,1 (30,8) bc | 7,1 (2,9) b | 05,1 (2,2) b | 6,4 (4,0) ab |
| th | 48 (22) bc | 44,3 (11,9) c | 6,9 (1,8) b | 06,2 (2,6) b | 3,1 (2,4) c |
| Tratamento oxidativos | | | | | |
| Nenhum | 69 (21) a | 128,6 (37,5) a | 18,1 (4,5) a | 14,2 (3,6) a | 6,5 (4,1) a |
| KMnO ₄ | 26 (15) b | 12,7 (11,8) c | 3,0 (4,0) c | 0,5 (0,5) b | 0,5 (0,7) c |
| Fenton | 74 (13) a | 82,2 (37,9) b | 12,8 (2,5) b | 11,5 (5,2) a | 4,9 (2,5) b |
| Solo x Tratamento oxidativos | | | | | |
| Tc x nenhum | 73(15) a | 147(60) ab | 24,2 (6,4) a | 18,1 (5,7) a | 8,4 (3,5) a |
| Tcf x KMnO ₄ | 48(24) ab | 13,2 (11,2) de | 5,6 (4,6) b | 0,0 (0,0) b | 0,0 (0,0) e |
| Tcf x Fenton | 80(13) a | 96,9 (46,4) bc | 16,2 (6,0) a | 13,8 (4,8) a | 5,7 (2,7) bc |
| Tcf x nenhum | 80(14) a | 200,0 (41,0) a | 25,5 (4,8) a | 22,4 (4,0) a | 7,6 (3,4) ab |
| Tcf x KMnO ₄ | 55 (22) a | 37,5 (18,0) cde | 6,5 (3,1) b | 2,0 (0,5) b | 0,5 (0,7) e |
| Tcf x Fenton | 78 (17) a | 86,3 (53,7) bcd | 15,4 (9,9) a | 14,3 (9,5) a | 5,1 (2,4) cd |
| tcfp x nenhum | 68 (14) a | 153,9 (43,7) ab | 19,3 (5,6) a | 15,3 (4,2) a | 6,4 (2,0) abc |
| Tcfp x KMnO ₄ | 0 (0) b | 0,0 (0,0) e | 0,0 (0,0) b | 0,0 (0,0) b | 0,0(0,0) e |
| Tcfp x Fenton | 48(12) ab | 26,6 (39,9) cde | 1,9 (0,6) b | 0,0 (0,0) b | 0,0(0,0)e |
| th x nenhum | 73 (23) a | 13,6 (6,2) de | 3,0 (2,5) b | 1,1 (0,5) b | 0,8(0,8)e |
| Th x KMnO ₄ | 0 (0) b | 0,0 (0,0) e | 0,0 (0,0) b | 0,0 (0,0) b | 0,0(0,0)e |
| Th x Fenton | 90(14) a | 119,3 (14,2) b | 17,8 (2,3) a | 17,7 (4,9) a | 4,2(2,2)d |

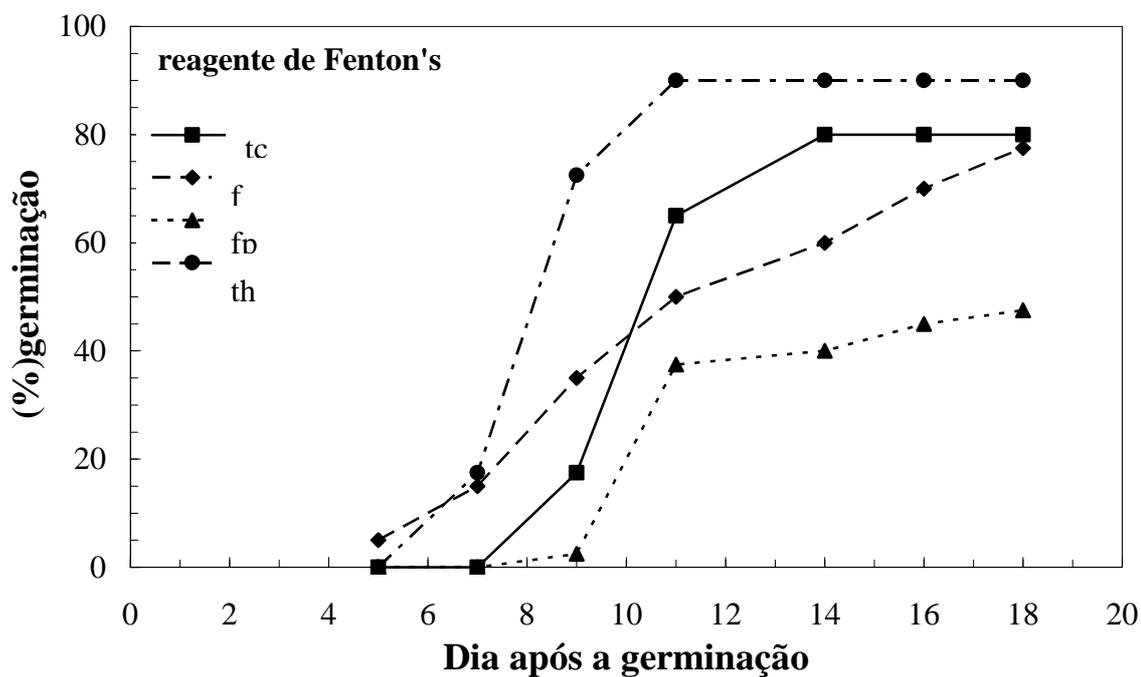
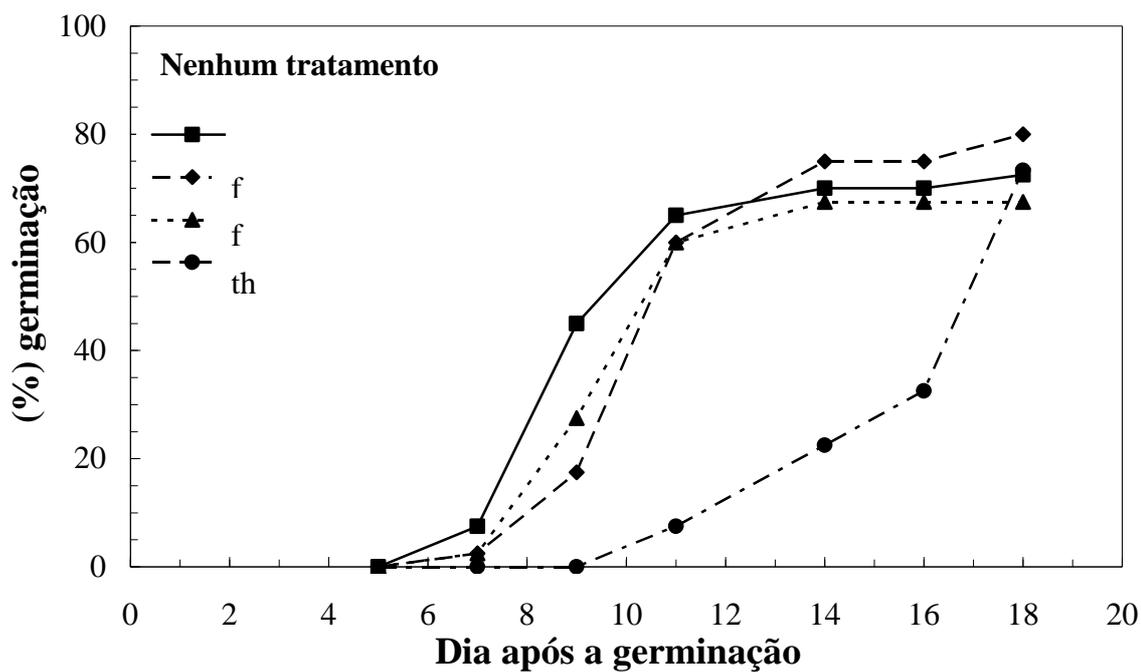


Figura 5.3- Germinação do azevém num solo agrícola artificialmente contaminado tcf, tcfp ou não tc e th antes e após os POA

5.4- CONCLUSÃO

Os processos oxidativos avançados, reagente Foto Fenton e permanganato de potássio, reduziram, fortemente, a concentração dos HPA nos solos estudados. O tratamento por Fenton foi mais eficiente para remoção dos HPA que o permanganato de potássio. Considerando os impactos dos POA em relação às propriedades agrônomicas dos solos, podemos afirmar que:

- As texturas dos solos permaneceram a mesma, sendo estes solos classificados como franco arenosos.
- Os teores de umidade compreendem os percentuais de capacidade de campo, ponto de murchamento permanente e capacidade de retenção de água constataram-se mudanças nos solos tratados. Nos solos agrícolas, após a aplicação dos POA, houve uma redução do percentual de umidade, ao passo que para o solo th, ocorreu o inverso, houve o aumento do % de umidade.
- A matéria orgânica foi bastante reduzida pelos dois processos, principalmente, nos solos tratados por reagente de Fenton. O tratamento por permanganato mostrou-se menos agressivo à matéria orgânica do solo, ou seja, mostrou-se mais seletivo ao contaminante.
- O COT e nitrogênio total também foram influenciados por ambos os tratamentos. Nos solos agrícolas, as razões C/N variaram de satisfatória ao limite próximo da razão muito elevada. Ainda com relação à razão de C/N para o solo th, a situação já era crítica por causa do alto grau de contaminação e, após a aplicação dos POA, a situação ficou ainda pior, pois manteve a característica de solo pobre, praticamente, sem atividade biológica.
- Em relação ao pH, constatou-se uma redução de 7,2-5,3 para os solos agrícolas após a aplicação do reagente de Fenton. Essa acidez do solo trará problema para a revegetalização. Nessa situação, devem-se adotar ações de correção de pH. No que se refere ao tratamento dos solos agrícolas por KMnO_4 , ocorreu um aumento de 7,2-8,9-9,8. O solo th, após ser aplicado o reagente de Fenton, apresentou uma ligeira diminuição do pH 9,7-8,3.

Neste caso, teve-se cautela em diminuir o pH, por se tratar de solo que apresenta também altos teores de metais, podendo gerar outros problemas.

- O CTC foi reduzido em ambos os solos nos quais aplicou-se o reagente de Fenton. Enquanto que nos solos tratados pelo KMnO_4 , percebeu-se que houve um aumento devido à contribuição do Mn e de uma pequena parcela do K. O P_2O_5 aumentou em todos os solos após a aplicação dos POA, tornando-o mais disponível para ser aproveitado nas plantas, inclusive, melhorando o grau de fertilidade do solo. Para o NO_3 , houve uma redução em relação aos solos agrícolas e no solo contaminado na área de Homécourt, após a aplicação dos POA. O NH_4 foi reduzido nos solos que foram tratados por permanganato, ao passo que ele sofreu um aumento nos solos em que se aplicou o reagente de Fenton;
- Em relação ao impacto desses POA no processo de germinação e crescimento de plantas, os resultados demonstraram que o tratamento utilizando o permanganato, não foi compatível com o processo de revegetalização. Enquanto que os solos tratados pelo reagente Foto Fenton mostrou-se eficiente no desenvolvimento das plantas.

6- CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

6.1- CONCLUSÃO GERAL

Os resultados apresentados nesta tese relataram as aplicações desses processos alternativos (POA) e as várias de formas de compreensão dos POA frente as várias situações, sendo elas:

- Solos contaminados por altas concentrações de HPA em que a contaminação foi caracterizada como de idade antiga e recente;
- Emprego da luz solar nos processos Foto-Fenton em lugar da luz artificial, nos estudos realizados no Brasil;
- Capacidade do Fe presente no solo aliado ao H_2O_2 , gerar radicais a hidroxilas suficientes para promover a oxidação do contaminante;
- Seletividade dos POA em relação aos diferentes HPA;
- Por último, avaliação da qualidade do solo após a aplicação dos POA , para revegetalização ao retonar ao meio ambiente.

No terceiro capítulo deste trabalho, “Avaliação do tratamento Foto-Fenton em duas matrizes de solos diferentes do estado de Pernambuco (Brasil)”, algumas interessantes conclusões foram observadas: Concentrações de HPA abaixo do especificado pelas legislações foram alcançados; uma boa correlação entre a concentração do COT e HPA, o que pode levar a expressão da degradação também pelo método do COT; O uso da luz solar como fonte de radiação proporcionou bons resultados do tramento Foto-Fenton na degradação dos HPA do solo; A possibilidade de se usar para os dois tipos do solo o Fe endógeno como fonte de Fe para o reagente de Fenton; O uso da luz solar e do Fe endógeno do solo favorece uma redução significativa para a remediação destes solos pelo reagente de Foto-Fenton.

No quarto capítulo, “Estudo dos Processos Oxidativos Avançados na degradação de HPA em solos artificialmente contaminados e num solo contaminado proveniente de uma indústria de gás na Região da Lorraine (França)”, alguns aspectos importante também foram observados: No solo agrícola contaminado por fenantreno ao se aplicar o tratamento Foto-Fenton e Permangantato de Potássio conseguiu-se alcançar níveis desejáveis pela legislação Holandesa. Vale salientar também que o sucesso do tratamento deve-se ao fato de ser uma contaminação recente; Em relação à seletividade entre fenantreno e pireno, foram estudadas três situação, concentração de fenantreno igual a de pireno, concentração de fenantreno duas

vezes a de pireno e concentração de fenantreno metade da concentração de pireno. Verificou-se que o tratamento por Foto-Fenton e Permanganato, apresentam seletividade entre os HPA, ou seja em todos os solos houve mais dificuldade em degradar o pireno por se tratar de um hidrocarboneto de alto peso molecular quando comparado ao fenantreno; Em ambos os solos não foi identificado a formação de intermediários formados durante o processo de oxidação dos HPA; Para o solo de Homécourt verificou-se dificuldade de degradação, por tratar-se de contaminação de idade antiga; Na comparação do tratamento pelo reagente de Fenton e Permanganato de Potássio observou-se um comportaram similar para este solo.

Para o capítulo 5, “Impacto dos Processos Oxidativos Avançados na qualidade agronômica dos solos”, pode-se chegar as seguintes conclusões: Constatação que os POA mudam as características físico-químicas dos solos, ou seja, para algumas propriedade agronômicas eles melhoram mas para outras pioram; Comparando os dois processos estudados, o reagente de Fenton e Permanganato de Potássio, no processo de germinação e crescimento de vegetais, verifica-se que no solo tratado por reagente de Fenton é possível ser revegetalizado o contrário é observado para o Permanganato em relação a espécie do azevém.

6.2- PERSPECTIVAS

Como possíveis perspectivas que podem ser executadas na continuação deste trabalho, destacam-se:

- Testar a seletividade entre outros HPA como por exemplo fenantreno e dibenzo[a,h]antraceno nas mesmas razões empregadas para fenantreno e pireno:

S1 (C fenantreno = C dibenzo[a,h]antraceno/2)

S2 (C fenantreno = C dibenzo[a,h]antraceno)

S3 (C fenantreno = 2C dibenzo[a,h]antraceno)

- Realizar estudos cinéticos de modo a se desenvolver um modelo, já que se sabe que no caso de estudo cinético em solo deve-se levar em consideração algumas variáveis dificultando encontra-lo;
- Avaliar a degradação dos hidrocarbonetos alifáticos nos solos após serem aplicados os POA;
- Em relação ao solo de Homécourt por se tratar de um solo multipoluído por metais e hidrocarbonetos após aplicar o tratamento por POA deve-se observar também a questão do comportamento dos metais;
- Aplicar testes de toxicidade antes e após os solos serem tratados pelos POA;
- Estender os experimentos de reator em batelada para estudo em coluna de modo a favorecer também o processo de oxidação *in-situ*.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A

- **Adam, G., Duncan, H.** (2002). The effects of diesel fuel on common seed germination. Environmental Pollution, 120, 363-370.
- **Adams, C.; Randall, A.; Byung, J.** (1997). Effects of ozonation on the biodegradability of substituted phenols. Water Research, . 31, 2655-2663.
- **AFNOR**, *Qualité des sols*. AFNOR: Paris . (1999), Vol. 1 & 2, 973.
- **Agency for Toxic Substances .; Disease Registry.** (1996). Toxicological profile for lead. Atlanta: US Department of Health and Human Services.
- **Aina, R.; Palin, L .; Citterio, S.** (2006). Molecular evidence for benzo[a]pyrene and naphthalene genotoxicity in *Trifolium repens* L. Chemosphere, 65(4), 666-673.
- **Alexander, M.** (2000). Aging, bioavailability and overestimation of risk from environmental pollutants. Environmental Science and Technology, 34, 4259-4265.
- **Alkio, M.; Tabuchi, T. M.; Wang, X.** (2005). Colo?n-Carmona, A., Stress responses to polycyclic aromatic hydrocarbons in *Arabidopsis* include growth inhibition and hypersensitive response-modificado symptoms. J. Exp. Botany, 56, 421, 2983-2994.
- **Allard, A.-S.; Remberger, M.; Neilson, A. H.** (2000). The negative impact of aging on the loss of PAH components in a creosote-contaminated soil. Intern. Biodet. Biodegrad., 46, 1, 43-49.
- **Almeida, F. V.** (2003). Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes aos compostos orgânicos persistentes. Tese de doutorado. Instituto de Química. UNICAMP. Campinas, São Paulo.
- **Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A .; Marotta, R.** (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, 53(1), 51-59.
- **Andreozzi, R.; Caprio, V.; Marotta, R .; Radovnikovic, A.** (2003). Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. Journal of Hazardous Materials , 103(3), 233-246.
- **Anthony, E. J .; Wang, J.** (2006). Pilot plant investigations of thermal remediation of tar-contaminated soil and oil-contaminated gravel. Fuel , 85(4), 443-450.

-
- **Appert-Collin, J.C.**(1999). Contribution à l'analyse des risques liés au transport d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les milieux poreux naturels : du système modèle à l'échantillon de sol pollué. Thèse de Doctorat INPL, Nancy.
 - **Arnold, S.M., Hickey, W .; Harris, R.** (1995). Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. Environmental Science and Technology, 29(8), 2083–2089.
 - **ATSDR.** (1997) Toxicological Profiles. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U. S. Public Health Service (CD-ROM).
 - **ATSDR.** (2002) Agency for Toxic Substances and Disease Control. CERCLA priority list of hazardous substances. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/clist.html>>.

B

- **Bacocchi, R.; Boni, M. R. .; D'Aprile, L.** (2003). Hydrogen peroxide lifetime as an indicator of the efficiency of 3-chlorophenol Fenton's and Fenton-modificado oxidation in soils. Journal of Hazardous Materials, 96(2-3), 305-329.
- **Bacocchi, R.; Boni, M.R .; D'Aprile, L.** (2004). Application of H₂O₂ lifetime as an indicator of TCE Fenton-modificado oxidation in soils. Journal of Hazardous Materials, B107, 97-102.
- **Barna, L.; Fantozzi-Merle, C.; de Brauer, C.; Barna, R.** (2006). Leaching behaviour of low level organic pollutants contained in cement-based materials: Experimental methodology and modelling approach. Journal of Hazardous Materials , 138 (2), 331-342.
- **Bauer, R .; Fallman, H .**(1997). The Photo-Fenton oxidation- a cheap and efficient wastewater treatment method. Research on Chemical Intermediates, 23, 341-354.
- **Bauer, R.** (1994). Applicability of solar irradiation for photochemical wastewater treatment. Chemosphere, 29(6), 1225-33.
- **Baumard, P.; Budzinski, H.; Garrigues, P.; Narbonne, J. F.; Burgeot, T.; Michel, X .; Bellocq, J.** (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. Marine Environmental Research, 47(5), 415-439.
- **Beltrán, F. J.; González, M .; Álvarez, P.** (1997 a). Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada(II): Procesos con ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono radiación ultravioleta. Ingeniería Química, 331, 161-168.
- **Beltran, F. J.; Ovejero, G .; Acedo, B.** (1993). Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. Water Research, 27(6), 1013-21.

-
- **Beltrán, J.F.; Gonzalez, M.; Rivas, J.F., Alvarez, P.** (1998). Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. Water, Air, Soil, Pollution. 105, 685-700.
 - **Beltrán,F.J.; González, M. .; Álvarez, P.** (1997 b). Tratamiento de águas mediante osidación avanzada (II): Procesos con peróxido de hidrógeno. Ingeniería Química, 332,165-169.
 - **Benatti, C. T.; Tavares, C. R. G .; Guedes, T. A.** (2006). Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. Journal of Environmental Management, 80(1), 66-74.
 - **Bence, A. E.; Kvenvolden, K. A .; Kennicutt, M. C.II.** (1996). Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill - a review. Organic Geochemistry, 24(1), 7-42.
 - **Benhabib, K .** (2005). Transport dans les sols de cokerie de HAP issus de particules de goudron de Houille. Thèse de Doctorat INPL, Nancy.
 - **Benhabib, K; Simonnot, M.O .; Sardin, M.** (2006). PAHs and Organic Matter Partitioning and Mass Transfer from Coal Tar Particles to Water. Environmental Science & Technology, 40(19), 6038-6043.
 - **Benlahcen, K. T., Chaoui, A., Budzinski, H., Bellocq, J. Garrigues, P.** (1997) Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. Marine Pollution Bulletin 34, 298-305.
 - **Betancur-Galvis, L. A.; Alvarez-Bernal, D.; Ramos-Valdivia, A. C .; Dendooven, L.** (2006). Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated saline-alkaline soils of the former Lake Texcoco. Chemosphere, 62(11), 1749-1760.
 - **Bier, E.L .; Li, Z.; Sing, J.Z.; Comfort, S .; Shea, P.** (1999). Remediating hexalhydro-1,3,5-Trinitro-1,2,5-Trazine contaminated water and soil by Fenton Oxidation. Environmental Toxicology Chemistry, 18(6), 1078–1084.
 - **Bigda, R.J.** (1995). Consider Fenton's chemistry for Wastewater treatment. Chemical Engineering Progress,91(12), 62-66.
 - **Bjorseth, A .; Ramdahl, T .** (1986). Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons Marcel dekker, INC New York and Basel.
 - **Block, P.A. ; Brown, R.A .; Robinson, D.** (2004). Novel activation technologies for sodium persulfate *In situ* chemical oxidation. Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds.

-
- **Blumer, M.** (1976). Polycyclic aromatic compounds in nature. Scientific America, 234(1), 34-45.
 - **Bogan, B.W. ; Trbovic, V.** (2003). Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: roles of total organic carbon, humin, and soil porosity. Journal of Hazardous Materials, B100, 285-200.
 - **Bossmann, S. H.; Oliveros, E.; Gob, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E. P.; Payawan, L., Jr.; Straub, M.; Worner, M. ; Braun, A. M.** (1998). New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions . The Journal of Physical Chemistry A, 102(28); 5542-5550.
 - **Bouchez, M., Blanchet, D., Haeseler, F., Vandecasteele, J-P.** (1996) Rev. Inst. Fr. Petr., 51, 407.
 - **Boularbah, A.; Schwartz, C.; Bitton, G.; Aboudrar, W.; Ouhammou, A. ; Morel, Jean Louis.** (2006). Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco. 2. Assessment of metal accumulation and toxicity in plants. Chemosphere, 63(5),811-817.
 - **Brown, D. G.; Gupta, L.; Kim, T-H.; Moo-Young, H. K. ; Coleman, A. J.** (2006). Comparative assessment of coal tars obtained from 10 former manufactured gas plant sites in the Eastern United States.Chemosphere, 65(9), 1562-1569.
 - **Brown, S.G.; Barton, L.L. ; Thomson, M.B.** (2003). Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. Waste Management, 23, 737-740.
 - **Bruns, R. E., Scarminio, I. S. ; Neto, B. B.** (2006). Statistical Design – Chemometrics. Elsevier, Amsterdam.
 - **Budzinski, H.; Jones, I.; Bellocq, J.; Pierard, C.; Garrigues, P.** (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. Marine Chemistry, 58(1-2), 85-97.

C

- **Calvet, R.** (2003). Le Sol Propriétés et Fonctions, Tome 1- Constitution et Structure phénomènes aux interfaces. Edition France Agricole.
- **Cerniglia, C.** (1992). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Earth and Environmental Science. 3 (32), 351-368.
- **Chamarro, E.; Marco, A.; Esplugas, S.** (2001). Use of Fenton Reagent to improve organic chemical biodegradability. Water Research, 35, 1047-1051.

-
- **Chen, L.; Ran, Y.; Xing, B.; Mai, B.; He, J.; Wei, X.; Fu, J and Sheng, G.** (2005). Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China. Chemosphere, 60(7), 879-890.
 - **Chen, Y., Sun, Z., Yang, Y. ; Ke, Q.** (2001). Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 142, 85–89.
 - **Chiron, S.; Fernandez-Alba, A.; Rodriguez, A. ; Garcia-Calvo, E.** (2000). Pesticide chemical oxidation: State-of-the-Art. Water Research, 34(2), 366-337.
 - **Choi, H.; Kim Y. Y.; Lim, H.; Cho, J.; Kang, J. W. ; Kim, K. S.** (2001). Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ozone in the presence of sand. Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research, 43(5), 349-56.
 - **Choi, H.C.; Kim, K.S. ; Yoo, D.Y. ; Jung, M.K.** (1998). Development of a in-situ remediation technology for petroleum hydrocarbons-contaminated soil. KICT, 47-48.
 - **Cornelissen, G. ; Corapcioglu, Y.M.** (1997). Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. Environmental Science and Technology, 31 (2), 454-460.
 - **Cornelissen, G., Rigterink, H., Ferdinandy, M.M.A.; Van Noort, P.C.M.** (1998). Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. Environmental Science and Technology, 32 (7), 966-970.
 - **Cornelissen, G.; Van Der Pal M.; Van Noort, P.C.M.** (1999). Competitive effects on the slow desorption organic compounds from sediments. Chemosphere, 39(11), 1971-1981.
 - **Corseuil, H. X., Marins, M. D. M.** (1997). Contaminação de água subterrânea por derramamento de gasolina: O problema é grave?. Engenharia Sanitária e Ambiental, 2:50-54
 - **Corseuil, H.X.; Hunt, C.S.; Santos, F.C.R. ; Alvarez, J.J.P.** (1998). The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. Water Research, 32(7), 2065-2072.
 - **Crimi, M. L.; Siegrist, R. L.** (2004). Association of cadmium with MnO₂ particles generated during permanganate oxidation. Water Research, 38, 4, 887-894.

D

- **Doran, J.W., M. Sarrantonio, .; M.A. Lieberg.** 1996. Soil health and sustainability. Adv. Agron. 56:1–54

E

- **EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Centro Nacional de Pesquisa de Solos.**(1997). Manual de métodos de análise de solo. 2 ed rev e atual, 212p, Rio de Janeiro.
- **Enell, A.; Reichenberg, F.; Ewald, G .; Warfvinge, P.** (2005). Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. Chemosphere, 61(10), 1529-1538.
- **Enell, A.; Reichenberg, F.; Warfvinge, P .; Ewald, Goran.** (2004). A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. Chemosphere, 54(6), 707-15.
- **Erickson, D.C.; Loehr, R.C .; Neuhauser, E.F.** (1993). PAH loss during bioremediation of manufactured-gas plant site soils. Water Research, 27, 911-919.
- **Esplugas, S.; Gimenez, J.; Contreras, S.; Pascual, E .; Rodriguez, M.** (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water Research, 36(4), 1034-1042.

F

- **Fabian, A. J., Filho, T. B. O.,** (2000) Determinação de capacidade de campo *in situ* ou através de equações de regressão. Pesq. agropec. Bras. v 35 n 5.
- **Fallman, H.; Krutzler, T. ; Bauer, R.; Malato, S .; Blanco, J.** (1999). Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. Catalysis Today, 54, 309-319.
- **Fares, A- M.** (2003). Combination of photo-oxidation processes with biological treatment. Tese de Doutorado, Universitat de Barcelona, Facultat de Química, Department d'enginyeria química/Metal-Lúrgia.
- **Flotron, V. ; Delteil, C., Padellec, Y .; Camel, V.** (2005). Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon from soil, sludge and sediment sample using the Fenton's reagent process. Chemosphere, 59, 1427–1437.
- **Francaviglia, R.; Gataleta, L.; Marchionni, M.; Trinchera, A.; Aromolo, R.; Benedetti, A.; Nisini, L.; Morselli, L.; Brusori, B.; Olivieri, P .; Bernardi, E.** (2004).

Soil quality and vulnerability in a Mediterranean natural ecosystem of Central Italy. Chemosphere, 55(3), 455-466.

- **Freijer, J. J.; Veling, E.J. M.; Hassanizadeh, S. M.** (1998). Analytical solutions of the convection dispersion equation applied to transport of pesticide in soil columns. Environmental Modelling & Software, 13, 139 – 149.
- **Freire, R. S.; Pelegrine, R.; Kubota, L. T.; Durán, N. ; Peralta-Zamora, P.** (2000). Novas tendências para o tratamento de resíduos de indústrias contendo espécies organocloradas. Química Nova, 23 (4).

G

- **Gao, Y.; Xiong, W.; Ling, W. ; Xu, J.** (2006). Sorption of phenanthrene by soils contaminated with heavy metals. Chemosphere, 65(8), 1355-1361.
- **Gates-Anderson, D., Siegrist, R., ASCE, M., Cline, S.** (2001). Comparison of potassium permanganate and hydrogen peroxide as chemical oxidants for organically contaminated soils, Journal of environmental Engineering, 2001, 337-347.
- **Ghaly, M.Y.; Hartel, G.; Mayer, R. ; Haseneder, R.** (2001). Photochemical oxidation p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-fenton process: A comparative study. Waste Management, 21(1), 41–47.
- **Ghiselli, G.** (2002). Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas.
- **Ghiselli, G. ; Jardim, W. F. ; Litter, M.I. .; Mansilla, H. D.** (2004). Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-modificado reactions under UV-A irradiation. Journal Photochemical Photobiology A, 167, 59-67.
- **Gilbert, E.** (1987). Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances. Water Research, 21, 10, 1273-1278.
- **Glaze, W.H. ; Kang, J.W. ; Chapin, D.H.** (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone: Science & Engineering, 9, 4, 335-352.
- **Goi, A. ; Trapido, M.** (2004). Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soil : The Fenton Reagent versus ozonation. Environmental Technology, 25, 155-164.
- **Goi, A.; Kulik, N. ; Trapido, M.** (2006). Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil. Chemosphere, 63(10), 1754-1763.

-
- **Gong, Z.; Wilke, B.-M.; Alef, K.; Li, Peijun .; Zhou, Q.** (2006). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from manufactured gas plant-contaminated soils using sunflower oil: Laboratory column experiments. Chemosphere, 62(5), 780-787.
 - **Greenwood, N.N .; Earnshaw, A.** (1984). Chemistry of the elements. Pergamon Press, New York.
 - **Guerin, T. F.** (1999). Bioremediation of phenols and polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote contaminated soil using ex-situ landtreatment. Journal of hazardous materials, 65(3), 305-15.
 - **Guerin, T. F.** (1999). The extraction of aged polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues from a clay soil using sonication and a Soxhlet procedure: a comparative study. Journal of environmental monitoring : JEM, 1(1), 63-7.
 - **Guerin, T. F.** (2002). A pilot study for the selection of a bioreactor for remediation of groundwater from a coal tar contaminated site. Journal of Hazardous Materials, 89(2-3), 241-252.

H

- **Hapeman, C. J.; Torrents, A.** (1998). Direct radical oxidation process. In Pesticide Remediation Soils and Water, Kearney, K.; Roberts, T., Eds. Wiley: New York, 61-180.
- **Hasset, J.J.; Banwart, W.L.; Wood, S.G.; Means, J.C.** (1981). Sorption of α -naphthol: Implications concerning the limits of hydrophobic partitioning. Soil Science Society of America Journal, 45(1), 38-42.
- **Hatzinger, P. B .; Alexander, M.** (1995). Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability. Environmental Science and Technology , 29(2), 537-45.
- **Haynes, R. J.** (2005). Labile Organic Matter Fractions as Central Components of the Quality of Agricultural Soils: An Overview. Adv. Agronomy , 85, 221-268.
- **Haynes, R. J.** (2005). Labile Organic Matter Fractions as Central Components of the Quality of Agricultural Soils: An Overview. Adv. Agronomy , 85, 221-268.
- **Hemminki, K.; Grzybowska, E.; Chorazy, M.; Twardowska-Sauchka, K.; Sroczynski, J. W.; Putman, K. L.; Randerath, K.; Phillips, D. H.; Hewer, A.; Santella, R. M.; Young, T. L.; Perera, F. P.** (1990). DNA adducts in humans environmentally exposed to aromatic compounds in an industrial area of Poland. Carcinogenesis , 11, 7, 1229-1231.

-
- **Henner, P.; Schiavon, M.; Druelle, V.; Lichtfouse, E.** (1999). Phytotoxicity of ancient gaswork soils. Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on plant germination. Organic Geochemistry, 30, 8 B, 963-969.
 - **Herrmann J.-M.** (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis today , 53(1), 115-129.
 - **Herrmann, J. M.** (2002). Photocatalysis in Europe: 2nd European Meeting on "Solar-chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications. Applied Catalysis, B: Environmental, 39(1), N2-N4.
 - **Higarashi, M. M.** (1999). Processos oxidativos avançados aplicados a remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas. Tese Doutorado – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas.
 - **Higarashi, M. M. .; Jardim, W.J.** (2002). Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light. Catalysis Today, 76, 201-207.
 - **Higarashi, M. M.; Moreira, J. C.; Oliveira, A. S. .; Ferreira, L. F. V.** (2000). A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente. Química Nova ,79 (16).
 - **Holoubek, I.; Caslavsky, J.; Korinek, P.; Kohoutek, J.; Staffova, K.; Hrdlicka, A.; Pokorny, B.; Vancura, R.; Helesic, J.** (1996). Fate of selected organic compounds in the environment part XXVII, main sources, emission factors and input of PAHs in Czech Republic. Polycyclic Aromatic Compounds, 9, 1-4, 151-157.
 - **Hsu, M. I-Y .; Masten, S. J.** (1997). The kinetics of the reaction of ozone with phenanthrene in unsaturated soils. Environmental Engineering Science, 14(4), 207-218.
 - **Huang, C. P.; Dong, C. .; Tang, Z.** (1993). Advanced Chemical Oxidation: Its present role and Potencial future in hazardous waste treatment. Waste Management,13, 361-377.
 - **Huang, G .; Li, Q .; Zhang, X.** (2003). Adsorption and desorption of atrazine by three soils. Environmental Contaminant Toxicology, 71, 655-661.
 - **Huang, H.-H.; Lu, M.-C .; Chen, J.-N.** (2001). Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. Water Research. 35(9), 2291-2299.
 - **Huang, K.C. Hoag, G.E.; Chheda, P.; Woody, B.A .; Dobbs, G.M.** (2001). Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: a kinetics. Journal of Hazardous Materials, 87(1-3), 155-169.

-
- **Huang, K.C.; Hoag, G.E.; Chheda, P.; Woody, B.A .; Dobbs, G.M.** (2002). Kinetics and mechanism of oxidation of tetrachloroethylene with permanganate. Chemosphere, 46(6), 815-825.
 - **Huang, K-C.; Hoag, E.G.; Chheda, P.; Woody, B.A .; Dobbs, M.G.** (1999). Kinetic study of oxidation of trichloroethylene by potassium permanganate. Environmental Engineering Science, 16, 265-274.
 - **Huang, K-C.; Zhao, Z.; Hoag, G. E.; Dahmani, A.; Block, P. A.** (2005). Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. Chemosphere, 61(4), 551-560.

I

- **IARC – International Agency for Research on Cancer.** (1983). Polynuclear aromatic compounds: Part I. Chemical Environmental and Experimental Data. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Volume 32, International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, Lyon.
- **IARC – International Agency for Research on Cancer.** (1984). Polynuclear aromatic compounds: Part III. Industrial exposures in aluminium production, coal gasification, coke production and iron and steel founding. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Volume 34, International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, Lyon.
- **IARC – International Agency for Research on Cancer.** (1987). Overall evaluation of carcinogenicity: An updating of IARC Monographs. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Supplement 7, International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, Lyon.
- **INERIS.** (2000). Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l’air ambiant: six années d’expériences. INERIS-Rapport Annuel Scientifique.
- **Iturbe, R.; Flores, C.; Chavez, C.; Bautista, G.; Torres, L. G.** (2004). Remediation of contaminated soil using soil washing and biopile methodologies at a field level. Journal Soils Sediments , 4, 2, 115-122.

J

- **Jackson, M.L.; Lim, C.H .; Zelazny, L.W.** (1986). Oxides, hydroxides and aluminosilicates, in: Klute, A. Methods of soil analysis, American Society of Agronomy.
- **Johnsen, A.R.; Wick, L.Y .; Harms, L.** (2005). Principles of microbial PAH-degradation in soil. Environmental Pollution. 133(1), 71-84.

-
- **Joner, E. J.; Hirmann, D.; Szolar, O. H. J.; Todorovic, D.; Leyval, Corinne; Loibner, A. P.** (2004). Priming effects on PAH degradation and ecotoxicity during a phytoremediation experiment. Environmental Pollution, 128(3), 429-435.
 - **Joner, E. J.; Leyval, C. ; Colpaert, J. V.** (2006). Ectomycorrhizas impede phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) both within and beyond the rhizosphere. Environmental Pollution, 142(1), 34-38.
 - **Joner, E.J. ; Corgié, S.C. ; Amellal, N. ; Leyval, C.** (2002). Nutritional constraints to degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in a simulated rhizosphere. Soil Biological Biochemistry, 34, 859-864.
 - **Juang, L-C.; Tseng, D-H. ; Yang, S-C.** (1997). Treatment of petrochemical wastewater by UV/H₂O₂ photodecomposed system. Water Science Technology, 36(12), 357-365.

K

- **Kamiya, A.; Ose, Y.**, Mutagenic activity and PAH analysis in municipal incinerators.
- **Kanel, S.R.; Neppolian, B.; Heechul, C. ; Yang, J - W.** (2003). Heterogeneous catalytic oxidation of Phenanthrene by Hydrogen Peroxide in soil slurry: Kinetics, Mechanism, and Implication. Soil Sediment Contamination, 12(1), 101-117.
- **Kang, N. ; Hua, I.** (2005). Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. Chemosphere, 61(7), 909-922.
- **Kang, Y. ; Hwang, K.** (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. Water Research, 34(10), 2786-2790.
- **Karickhoff, S.W.** (1981). Semi-Empirical estimation of hydrophobic pollutants on natural and soil. Chemosphere, 10(8), 833-846.
- **Karickhoff, S.W.; Brown, D.S.; Scott, T.A.** (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Chemosphere, 13(3), 241-248.
- **Kawahara, F. K.; Davila, B.; Al-Abed, S. R.; Vesper, S. J.; Ireland, John C. ; Rock, S.** (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) release from soil during treatment with Fenton's Reagent. Chemosphere, 31(9), 4131-42.
- **Kechavarzi, C., Pettersson, K., Leeds-Harrison, P., Ritchie, L., Ledin, S.** (2007). Root establishment of perennial ryegrass (*L.perenne*) in diesel contaminated subsurface soil layers. Environmental Pollution, 145, 68-74.
- **Kilbane II, J. J.** (1998). Extractability and subsequent biodegradation of PAHs from contaminated soil. Water Air Soil Pollution, 104, 3-4, 285-304.

-
- **Kim, J.H.; Han S.J.; Kim, S.S. ; Yang, J.W.** (2006). Effect of soil chemical properties on the remediation of phenanthrene-contaminated soil by electrokinetic-Fenton process. Chemosphere, 63(10), 1666-1676.
 - **Kogel-Knaber, I. ; Totsche, K.U.** (1998). Influence of dissolved and colloidal phase humic substances on the transport of Hydrophobic Organic Contaminants in soils. Physic and Chemistry of the Earth, 23(2), 179-185.
 - **Kong, S. H.; Watts, J. R. ; Choi, J. H.** (1998). Treatment of Petroleum Contaminated Soils using iron mineral Catalysed Hydrogen Peroxide. Chemosphere, 37(8), 1473-1482.
 - **Krauss, M.; Wilcke, W.** (2002). Photochemical oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils - A tool to assess their degradability. J. Plant Nutr. Soil. Science, 165, 2, 173-178.
 - **Krutzler, T. ; Bauer, R.** (1999). Optimization of a photo Fenton prototype reactor. Chemosphere, 38 (11), 2517–2532.
 - **Krutzler, T.; Fallmann, H.; Maletzky, P.; Bauer, R.; Malato, S. ; Blanco, J.** (1999). Solar driven degradation of 4-chlorophenol. Catalysis Today, 54(2-3), 321-327.
 - **Kulik, N.; Goi, A.; Trapido, M. ; Tuhkanen,T.** (2006). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. Journal of Environmental Management, 78, 382-391.
 - **Kuo, C. Y.; Hsu, Y. W.; Lee, H. S.** (2003). Study of human exposure to particulate PAHs using personal air samplers. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 44, 4, 454-459.

L

- **Lakshmi, S.; Renganathan, R. ; Fujita, S.** (1995). Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry , 88(2-3), 163-167.
- **Larson, W.E.,. ; F.J. Pierce.** (1994). The dynamics of soil quality as a measure of sustainable management. p. 37–51. *In* J.W. Doran et al. (ed.) *Defining soil quality for a sustainable environment*. SSSA Spec. Publ. 35. SSSA and ASA, Madison, WI.
- **Lee, B.-D. ; Hosomi, M.** (2001). A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene. Chemosphere, 43(8), 1127-1132.
- **Lee, B.-D. ; Hosomi, M.** (2001). Fenton oxidation of ethanol-washed distillation-concentrated benzo(A)pyrene: reaction product identification and biodegradability. Water Research, 35(9), 2314-2319.

-
- **Lee, B.-D. ; Hosomi, M .** (2001). A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene. Chemosphere, 43(8), 1127-1132.
 - **Lee, B.-D.; Nakai, S .; Hosomi, M.** (2002). Application of Fenton oxidation to remediate polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soil. Journal chemical engineering japan, 35, 582-586.
 - **Lee, S.E.; Seol, Y.; Fang, C.Y .; Schwartz, W.F.**(2003). Destruction efficiencies and dynamics of reaction fronts associated with the permanganate oxidation of trichloroethylene. Environmental Science and Technology, 37(11), 2540-2546.
 - **Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.** (1993). Photochemical processes for water treatment. Chemical Reviews, 93(2), 671-698.
 - **Legube, B.; Karpel, N.V.L.** (1999). Catalytic ozonation a promising advanced oxidation technology for water treatment. Catalysis today, 53(1), 61-72.
 - **Lehr, R.E .; Jerina, D.M.** (1977). Metabolic activations polycyclic hydrocarbons. Archives of toxicology, 39, 1-2.
 - **Lei, L.; Khodadoust, A. P.; Suidan, M. T.; Tabak, H. H.** (2005). Biodegradation of sediment-bound PAHs in field-contaminated sediment. Water Research, 39, 2-3, 349-361.
 - **Leung, S. W.; Watts, R. J .; Miller, G. C.** (1992). Degradation of perchloroethylene by Fenton's reagent: speciation and pathway. Journal Environmental Quality, 21,377–381.
 - **Li, Z.M.; Shea, P.J .; Comfort, S.D.** (1997). Fenton oxidation of 2,4,6- Trinitrotoluene in contaminated soil slurries. Environmental Engineering Science, 14(1), 55-66.
 - **Li, X. D .; Schwartz, F. W.** (2004). DNAPL remediation with in situ chemical oxidation using potassium permanganate II. Increasing removal efficiency by dissolving Mn oxide precipitates. Journal of Contaminant Hydrology, 68(3-4), 269-287.
 - **Liang, C.; Bruell, C. J.; Marley, M. C .; Sperry, K. L.** (2004). Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. Chemosphere, 55(9), 1225-1233.
 - **Lima, A. L. C.; Farrington, J. W.; Reddy, C. M.** (2005). Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment - A review. Environ. Forensics, 6, 2, 109-131.
 - **Lindsey, M.E .; Tarr, M.A.** (2000). Inhibited hydroxyl radical degradation of aromatic hydrocarbons in the presence of dissolved fulvic acid. Water Research, 34(8), 2385–2389.

-
- **Lipcznska-Kochany, E.** (1992). Degradation of nitrobenzene and nitrophenols by means of advanced oxidation processes in a homogeneous phase: photolysis in the presence of hydrogen peroxide versus the Fenton reaction. Chemosphere, 24(9), 1369-1380.
 - **Locatelli, M.A.F** (2006). Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia. Tese de doutorado. Instituto de Química. UNICAMP. Campinas, São Paulo.
 - **Lu, M. C.** (2000). Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. Chemosphere, 40(2), 125-30.
 - **Lundstedt, S.; Persson, Y .; Oeberg, L.** (2006). Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. Chemosphere, 65(8), 1288-1294.
 - **Luthy, R.G.; Dzombak, D.A.; Peters, C.A.; Roy, S.B.; Ramaswami, A.; Nakles, D.V .; Nott, B.R.** (1994). Remediating Tar-contaminated soils at Manufactured gas plant sites. Environmental Science and Technology, 28, A266-A276.

M

- **Mackay , D. ; Shiu, W.Y .; Ma K .C.** (1992). Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Lewis Publishers, 2.
- **Mai, B.; Qi, S.; Zeng, E. Y.; Yang, Q.; Zhang, G.; Fu, J.; Sheng, G.; Peng, P .; Wang, Z.** (2003). Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Coastal Region off Macao, China: Assessment of Input Sources and Transport Pathways Using Compositional Analysis. Environmental Science and Technology, 37(21), 4855-4863.
- **Malato S.; Blanco J.; Vidal A .; Richter C.** (2002a). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. Applied Catalysis B: Environmental, 37 (1), 1-15.
- **Malato, S.; Blanco, J.; Cáceres, J.; Fernández-Alba, A.R.; Aguera, A .; Rodríguez, A.** (2002b). Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. Catalysis Today, 76, 209-220.
- **Maliszewska-Kordybach, B.** (1998). The relationship between the properties of PAHs and the rate of their disappearance from soils. Toxicology Environmental Chemistry, 66, 1-4, 47-52.
- **Manoli, E.; Samara, C.** (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. Trends in Analytical Chemistry, 18(6), 417-428.
- **Manzochi, C.** (2001). De olho nos postos de abastecimento. Ciência Hoje, 29(174), 40-41.

-
- **Marco, A. ; Esplugas, S. ; Saum, G.** (1997). How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. Water Science and Technology, 35(4), 321-327.
 - **Martens, D. A. ; Frankenberger, William T.** (1995). Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil treated with an advanced oxidative process -- Fenton's reagent. Journal of Soil Contamination, 4(2), 175-90.
 - **Martin-Neto, L.; Vieira, E. M.; Sposito, G.** (1994). Mechanism of Atrazine Sorption by Humic Acid: A Spectroscopic Study. Environmental Science and Technology, 28(11), 1867-73.
 - **Martyanov, I. N.; Savinov, E. N. ; Parmon, V. N.** (1997). A comparative study of efficiency of photooxidation of organic contaminants in water solutions in various photochemical and photocatalytic systems. 1. Phenol photooxidation promoted by hydrogen peroxide in a flow reactor. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 107(1-3), 227-231.
 - **Massoura, S. T.; Echevarria, G.; Leclerc-Cessac, E. ; Morel, Jean Louis.** (2004) Response of excluder, indicator, and hyperaccumulator plants to nickel availability in soils. Australian Journal of Soil Research, 42(8), 933-938.
 - **Masten, S. J. ; Davies, S. H. R.** (1997). Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of PAH contaminated soils. Journal of Contaminant Hydrology, 28(4), 327-335.
 - **Matthews, R. W.** (1991). Photooxidative degradation of colored organics in water using supported catalysts. Titanium dioxide on sand. Water Research, 25(10), 1169-76.
 - **Mattos, I.L. ; Shiraishi, K. A.; Braz, A.D. ; Fernandes, J.R.** (2003). Hydrogen peroxide: importance and determination. Química Nova, 26 (3), 373-380.
 - **Mecozzi, R.; Di Palma, L. ; Merli, C.** (2006). Experimental in situ chemical peroxidation of atrazine in contaminated soil. Chemosphere, 62(9), 1481-1489.
 - **Mehlman, M. A.** (1989). Recent laboratory studies in chemical carcinogenesis: gasoline. Annals of the New York Academy of Sciences, 534, 408 – 411.
 - **Mehlman, M. A.**(1990). Dangerous properties of petroleum-refining products: carcinogenicity of motor fuels (gasoline). Teratogenesis, carcinogenesis, and mutagenesis, 10(5), 399-408.
 - **Menzie, C. A.; Potocki, B. B.; Santodonato, J.** (1992). Ambient concentrations and exposure to carcinogenic PAHs in the environment. Environmental Science and Technology, 26, 7, 1278-1284.

-
- **Mesquita, A. C.** (2004). Uso das Técnicas de oxidação química e biodegração na remoção de alguns compostos recalcitrantes. Tese de Doutorado, COPPE, Departamento de Engenharia Civil, UFRJ, Rio de Janeiro.
 - **Miller, C. M. .; Valentine, R. L.** (1995). Hydrogen peroxide decomposition and quinoline degradation in the presence of aquifer material. Water Research, 29 (10), 2353 – 2359.
 - **Miller, C. M., Valentine, R. L., Roehl, M., .; Alvarez, P.** (1996). Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton's reagent. Water Research, 30(11), 2579-2586.
 - **Millioli, V. S.; Freire, D. D. C.; Cammarota, M. C.** (2003). Petroleum oxidation using Fenton's reagent over beach sand following a spill. Journal Hazardous Materials, 103, 1-2, 79-91.
 - **Mills, A .; Hunte, S.L.** (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108, 1-35.
 - **Mills, A .; Lee, S-K.** (2002). A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 152, 233-247.
 - **Ministère de l'Environnement du Québec.** (1988). Guide Standard de caractérisations des terrains contaminés.
 - **Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S .; Blanco, J.** (1993). Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of pentachlorophenol. Chemosphere, 26(12), 2103-19.
 - **Moeri, E., Salvador, C.** (2003) Áreas contaminadas: novos conceitos na avaliação e recuperação. Saneamento Ambiental, 93, 24-27
 - **Mohammed, N.; Allayla, R.J.** (1997). Modeling transport and biodegradation of BTX compounds in saturated sandy soil. Journal of Hazardous Materials, 54, 155-174 .
 - **Molina-Barahona, L., Rodriguez-Vazquez, R., Hernández-Velasco, M., Vega-Jarquín, C., Zapata-Pérez, O., Mendoza-Cantú, A., Albores, A.** (2004) Diesel removal from contaminated soils by biostimulation and supplementation with crop residues. Applied Soil Ecology 27, 165-175
 - **Molina-Barahona, L., Vega-Loyo, L., Guerrero, M., Ramírez, S., Romero, I., Vega-Jarquín, C., Albores, A.,** (2005) Ecotoxicological evaluation of diesel-contaminated soil before and after a bioremediation process. Environmental Toxicology. 20,100-109.

-
- **Mossor-Pietraszewska, T.** (2001). Effect of aluminium on plant growth and metabolism. Acta Biochim. Pol. 48, 3, 673-686.
 - **Mueller, K. E .; Shann, J. R.** (2006). PAH dissipation in spiked soil: impacts of bioavailability, microbial activity and trees. Chemosphere, 64(6), 1006-1014.
 - **Muggli, D.S .; Falconer, J.L.** (1998). Catalyst design to change selectivity of photocatalytic oxidation. Journal of catalysis, 175(2), 213-219.
 - **Muszkat, L. ; Bir, L .; Feigelson, L.** (1995). Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters. Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry, 87(1), 85-88.

N

- **N'Guessan, A.L.; Levitt, J.S .; Nyman, M.** (2004). Remediation of benzo(a)pyrene in contaminated sediments using peroxy-acid. Chemosphere, 55, 1413–1420.
- **Nakhla, G.** (2003). Biokinetic modeling of in situ bioremediation of BTX compounds-impact of process variables and scaleup implications. Water Research, 37(6), 1296-1307.
- **Nam, K, Rodriguez, W., Kukor, J. J.** (2001). Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. Chemosphere, 45, 11-20.
- **Neff, J.M.** (1979). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects. Applied Science Publishers, London, 266.
- **Nesheiwat, F. K .; Swanson, A. G.** (2000). Clean contaminated sites using Fenton's reagent. Chemical Engineering Progress, 96(4), 61-66.
- **Netto, A. D. P.; Moreira, J. C.; Dias, A. E.; Arbilla, G.; Ferreira, L.F.; Oliveira, A. S .; Berek, 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 .; Jardim, W. F.** (1996). TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. Solar Energy, 56(5), 471-477.
- **Nogueira, R. F. P .; Jardim, W. F.** (1998). Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. Química Nova, 21(1), 69-72.
- **Nogueira, R.F.P.; Silva, M.R.A .; Trovo, A.G.** (2005). Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. Solar Energy. 79(4), 384-392.

-
- **Nogueira, R.F.P.; Trovo, A.G.; Mode, D.F.** (2002). Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichloro-phenol using enhanced photo-Fenton process. Chemosphere, 48, 385-391.
 - **Nogueira, Raquel F. P.; Alberici, Rosana M .; Jardim, Wilson F.** (1997). Photodegradation of wastewaters in the presence of TiO₂ and Fenton's reagent. Chemical Oxidation , 6, 221-230.

O

- **O'Mahony M.M.; Dobson A.D.W.; Barnes J.D .; Singleton, I.** (2006). The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. Chemosphere, 63, 307–314
- **Oliveira, E.; Leary, R.W.; Cunha, R.G.A .; Pacheco, A.** (1990). Gasoline hydrocarbons groundwater pollution potencial in metropolitan São Paulo. In: Seminário Internacional de Poluição, Proteção e Controle de água subterrânea. Porto Alegre.
- **Oller, I.; Gernjak, W.; Maldonado, M. I.; Perez-Estrada, L. A.; Sanchez-Perez, J. A .; Malato, S.** (2006). Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. Journal of Hazardous Materials, 138(3), 507-517.
- **Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N.** (1989). Heterogeneous photocatalysis in the environment: Application to water purification, in: Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Editora John Wiley & Sons, New York , 603.
- **Olness, A., Archer, D.** (2005) Effect of Organic Carbon on Available Water in Soil. Soil Scienc. 170(2): 90-101.
- **Olness, A.; Archer, D.** (2005). Effect of organic carbon on available water in soil. Soil Science. 170, 2, 90-101.
- **Oussi, D.; Mokri, A .; Esplugas, S.** (1997). Removal of Aromatic Compounds using UV/H₂O₂. Trends in Photochemistry and Photobiology, 1, 77-83
- **Ouvrard, S.; Lapole, D.; Morel, J. L.** (2006). Root Exudates Impact on Phenanthrene Availability. Water, Air, & Soil Pollution, 6(3-4), 343-352
- **Ouyang, Y.; Mansell, R. S .; Rhue, R. D.** (1996). A microemulsification approach for removing organolead and gasoline from contaminated soil. Journal of Hazardous Materials, 46(1), 23-35.

P

- **Palmroth, M. R. T., Münster, U., Pichtel, J., Puhakka, J. A.** (2005). Metabolic responses of microbiota to diesel fuel addition vegetated soil. Biodegradation, 91-101.

-
- **Pandiyana, T.; Martinez Rivas, O.; Orozco Martinez, J.; Burillo Amezcua, G.; Martinez-Carrillo, M. A.** (2002). Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry , 146(3), 149-155.
 - **Park, K. S.; Sims, R. C.; Dupont, R.; Doucette, W. J.; Matthews, J. E.** (1990). Fate of PAH compounds in two soil types. Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. Environmental Toxicology and Chemistry. 9(2), 187-195. 1990
 - **Park, J-Y.; Kim, S-J .; Lee, Y-J.; Baek, K .; Yang, J-W.** (2005). Ek-Fenton process for removal of phenanthrene in a two-dimensional soil system. Engineering geology, 77(3-4), 217-224.
 - **Paterson, I. F.; Chowdhry, B. Z.; Leharne, S. A.** (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbon extraction from a coal tar-contaminated soil using aqueous solutions of nonionic surfactants. Chemosphere, 38(13), 3095-3107
 - **Percherancier, J. P.; Chapelon, R.; Pouyet, B.** (1995). Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 87(3), 261-266.
 - **Pernyeszi, T .; Dekany, I.** (2003). Photocatalytic degradation of hydrocarbons by bentonite and TiO₂ in aqueous suspensions containing surfactants. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 230(1-3), 191-199.
 - **Pignatello, J. J.** (1989). Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. SSSA Special Publication .
 - **Pignatello, J. J.** (1992). Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environmental Science and Technology, 26(5), 944-51.
 - **Pignatello, J. J.; Chapa, G.** (1994). Degradation in PCBs by ferric ion, hydrogen peroxide and UV light. Environmental Toxicology and Chemistry, 13(3), 423-427.
 - **Pignatello, J. J.; Oliveros, E.; MacKay, A.** (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol, 36, 1, 1-84.
 - **Pignatello, J.J .; Xing, B.** (1996). Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. Environmental Science and Technology, 30(1), 1-11.

-
- **Pina, J.; Merino, J.; Errazu, A. F. ; Bucala, V.** (2002). Thermal treatment of soils contaminated with gas oil: influence of soil composition and treatment temperature. Journal of Hazardous Materials, 94(3), 273-290.
 - **Pirkanniemi, K. ; Sillanpaa, M.** (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. Chemosphere, 48(10), 1047-1060.
 - **Poulios, I.; Kositzi, M. ; Kouras, A.** (1998). Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 115(2), 175-183.
 - **Prommer, H.; Barry, D. A.; Davis, G.B.** (1999). A one-dimensional reactive multi-component transport model for biodegradation of petroleum hydrocarbons in groundwater. Environmental Modelling and Software, 14 (2), 213-223.
 - **Pruden, A. L. ; Ollis, D. F.** (1983). Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. Journal of Catalysis, 82(2), 404-17.

Q

- **Quan, H.N. ; Amy L. T. ; Watts, R.J.** (2003). Effect of contaminant hydrophobicity on hydrogen peroxide dosage requirements in the Fenton-like treatment of soils Journal of Hazardous Materials, 102(2-3), 277-289.

R

- **Ramesh, A.; Walker, S. A.; Hood, D. B.; Guille?n, M. D.; Schneider, K.; Weyand, E. H.** (2004). Bioavailability and risk assessment of orally ingested polycyclic aromatic hydrocarbons. Intern. J. Toxicol, 23, 5, 301-333.
- **Ramos, L.; Sojo, L. E.; Vreuls, J. J.; Brinkman, U. A. Th.** (2000). Study of the Fast Competitive Adsorption of Pesticides in Soils by Simultaneous Filtration and Solid-Phase Extraction with Subsequent GC-MS. Environmental Science and Technology, 34(6), 1049-1055.
- **Ran, Y.; Huang, W.; Rao, P. S. C.; Liu, D.; Sheng, G.; Fu, J.** (2002). The role of condensed organic matter in the nonlinear sorption of hydrophobic organic contaminants by a peat and sediments. Journal of Environmental Quality, 31(6), 1953-1962.

-
- **Ran, Y.; Xiao, B.; Huang, W.; Peng, P.; Liu, D.; Fu, J. ; Sheng, G.** (2003). Kerogen in aquifer material and its strong sorption for nonionic organic pollutants. Journal of Environmental Quality , 32(5), 1701-1709.
 - **Ravikumar, J. X. .; Gurol, M.D.** (1994). Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. Environmental Science and Technology, 28, 394–400.
 - **Rawls, W. J.; Pachepsky, Y. A.; Ritchie, J. C.; Sobecki, T. M.; Bloodworth, H.** (2003). Effect of soil organic carbon on soil water retention. Geoderma, 116, 1-2, 61-76.
 - **REFAP** (2004) <http://www.refap.com.br>
 - **Reichardt, K., Portezan, O., Libardi, P. L., Bacchi, O. O. S., Moraes, S. O., Oliveira, J. C. M., Falleiros, M. C., (1998)** Critical analysis of the field determination of soil hydraulic conductivity functions using the flux-gradient approach. Soil & Tillage Research. v. 48, p. 81-89.
 - **Rivas, F.J.** (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments. Journal of Hazardous Materials, 138 (2), 234-251.
 - **RIVM** (1989) Integrated Criteria Document Nitrate. (Eds. Duijvenboode W v, Matthijsen AJCM); RIVM report 758473012.
 - **Robinson, K.G.; Farmer, W.S.; Novak, J.T.** (1990). Availability of sorbed toluene in soils for biodegradation by Acclimated Bacteria. Water Research, 24(3), 345-350.
 - **Rocha, C, J.; Rosa, A.H .; Cardoso, A.A.** (2004). Introdução à Química Ambiental, Editora Bookman.
 - **Rodriguez, M.** (2003). Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement. Tesis (Doctorado), Universitat de Barcelona. Facultat de Química, Barcelona.
 - **Rodriguez, M.; Kirchner, A.; Contreras, S.; Chamarro, E .; Esplugas, S.** (2000). Influence of H₂O₂ and Fe(III) in the photodegradation of nitrobenzene. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 133(1-2), 123-127.
 - **Rodriguez, Miguel L.; Timokhin, Vitaliy I.; Contreras, Sandra; Chamarro, Esther; Esplugas, Santiago.** (2003). Rate equation for the degradation of nitrobenzene by 'Fenton-modificado' reagent. Advances in Environmental Research, 7(2), 583-595.
 - **Rout, G. R.; Samantaray, S.; Das, P.** (2001). Aluminium toxicity in plants: A review. Agronomie, 21, 1, 3-21.

S

- **Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, R.J.; Cater, R.S.** (1997). Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. Water Research, . 31,787-798.
- **Saison, C.; Perrin-Ganier, C.; Schiavon, M .; Morel, J-L.** (2004). Effect of cropping and tillage on the dissipation of PAH contamination in soil. Environmental Pollution, 130(2), 275-285
- **Sanchez-Prado, L.; Llompart, M.; Lores, M.; Garcia-Jares, C.; Bayona, J. M.; Cela, R.** (2006). Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction. Chemosphere, 65(8), 1338-1347.
- **Sargent, P.A; King, J.** (1974) Investigations of growth-promoting factors in conditioned soybean root cells and in the liquid medium in which they grow: ammonium, glutamine, and amino acids. Canadian Journal of Botany, 52,1747-1755.
- **Sasek, V., Bhatt, M., Cajthaml, T., Malachová, K., Lednická, D.** (2003) Compost-Mediated Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from contaminated Soil. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 336-342.
- **Schroth, M.H. ; Oostrom, M. ; Wietsma, T.W .; Istok, J.D.** (2001). In-Situ oxidation of trichloroethene by permanganate: effects on porous medium hydraulic properties. Journal Contaminant Hydrology, 50, 79-98.
- **Schwartz, C.; Sirguey, C.; Peronny, S.; Reeves, R. D., Bourgaud, F; Morel, J.L.** (2006). Testing of Outstanding Individuals of *Thlaspi Caerulescens* for Cadmium Phytoextraction. 8 (4), 339-357.
- **Schwarzenbach, R, P.; Gschwend, P.M.; Imboden, D.M.** (1992). Environmental Organic Chemistry. Wiler Interscience Publication.
- **Sedlack, D.L. .; Andren, W.** (1991). Aqueous phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals. Environmental Science and Technology, 258, 1419–1427.
- **Sedlack, D.L. .; Andren, W.** (1994). The effect of sorption on the oxidation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by hydroxyl radical. Water research, 28(5), 1207-1215.
- **Shen, Y-S .; Young, K.** (1999). Treatment of gas-phase volatile organic compounds (VOCs) by the UV/O₃ process. Chemosphere, 38(8),1855-1866.
- **Siddiqui, S., Adams, W. A.,** (2002) The fate of diesel hydrocarbons in soils and their effect on the germination of perennial ryegrass. Environmental Toxicology. 17, 49-62.

-
- **Siegrist, R. L.; Urynowicz, M. A.; Crimi, M. L.; Lowe, K. S.** (2002). Genesis and effects of particles produced during in situ chemical oxidation using permanganate. Journal Environmental Engineering, 128, 11, 1068-1079.
 - **Silva, A.; Delerue-Matos, C.; Fiuza, A.** (2005). Use of solvent extraction to remediate soils contaminated with hydrocarbons. Journal of Hazardous Materials, 124(1-3), 224-229.
 - **Silva, S.M.T.** (2002). Diagnóstico da contaminação por HPAs individuais e totais em sedimentos do mesolitoral na Baía de todos os Santos. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da UFBA. Universidade Federal da Bahia, Salvador.
 - **Simonnot M.O .; Croze, V.**(2007). Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués . Techniques de l'Ingénieur, Dossier J3981.
 - **Sims, R. C .; Overcash, M. R.** (1983). Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. Residue Reviews, 88, 1-68.
 - **Smith, M. J.; Flowers, T. H.; Duncan, H. J.; Alder, J.** (2006). Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on germination and subsequent growth of grasses and legumes in freshly contaminated soil and soil with aged PAHs residues. Environmental Pollution, 141, 3, 519-525.
 - **Soclo, H. H.; Affokpon, A.; Sagbo, A.; Thomson, S.; Budzinski, H.; Garrigues, P.; Matsuzawa, S.; Rababah, A.** (2002) . Urban runoff contribution to surface sediment accumulation for polycyclic aromatic hydrocarbons in the Cotonou Lagoon, Benin. Polycyclic Aromatic Compounds, 22(2), 111-128.
 - **Soclo, H. H.; Garrigues, Ph.; Ewald, M.** (2000). Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. Marine Pollution Bulletin, 40(5), 387-396.
 - **Solomos, T.W.G.** (1996). Química Orgânica, 6º Edição, Volume 1, LTC Livros Técnicos Científicos S.A, Rio de Janeiro.
 - **Song, Y.-F.; Gong, P.; Zhou, Q.-X.; Sun, T.-H.** (2005). Phytotoxicity assessment of phenanthrene, pyrene and their mixtures by a soil-based seedling emergence test. Journal Environmental Science, 17, 4, 580-583.
 - **Sposito, G.** (1989) *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press
 - **StatSoft, Inc.**(2004). STATISTICA (data analysis software system), version 6. www.statsoft.com.

-
- **Stefan, M.J. ; Bolton, J.R.** (1998). Mechanism of the Degradation of 1,4-Dioxane in Dilute Aqueous Solution Using the UV/Hydrogen Peroxide Process. Environmental Science and Technology, 32(11), 1588-1595.
 - **Stepnowski, P.; Siedlecka, E. M.; Behrend, P.; Jastorff, B.** (2002). Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. Water Research, 36(9), 2167-2172.
 - **Stevenson, J. F.** (1994) Humus chemistry: genesis, composition, reactions. 2. ed. New York: John Wiley, 443.
 - **Stokes, J. D.; Wilkinson, A; Reid, B. J.; Jones, K. C. ; Semple, K. T.** (2005). Prediction of polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation in contaminated soils using an aqueous hydroxypropyl- β -cyclodextrin extraction technique. Environmental Toxicology and Chemistry , 24(6), 1325-1330.
 - **Stonel, L. F., Guimarães II C. M., Moreira III J. A. A** (2002) Compactação do solo na cultura do feijoeiro. I: efeitos nas propriedades físico-hídricas do solo, 6, 2.
 - **Straube, W. L.; Nestler, C. C.; Hansen, L. D.; Ringleberg, D.; Pritchard, P. H.; Jones-Meehan, J.** (2003). Remediation of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) through landfarming with biostimulation and bioaugmentation. Acta Biotech. 23, 2-3, 179-196.
 - **Sullivan, J. ; Krieger, G.R.** (1992). Hazardous Materials Toxicology: Clinical Principles of Environmental Health. Williams & Wilkins, Baltimore, M.D.
 - **Sundstrom, D. W.; Weir, B.A. ; Barber, T.A.; Klein, H. E.** (1992). Destruction of Pollutants and Microorganisms in Water by UV Light and Hydrogen Peroxide. Water Pollution Research Journal of Canada, 27(1), 57-68.
 - **Sverdrup, L.E.; Korag, P.H.; Nielson, T.; Kjaer, C. ; Stenersen, J.** (2003). Toxicity of eight polycyclic aromatic compounds to red clover (*Trifolium pratense*), ryegrass (*Lolium perenne*) and musterd (*Sinapis alba*). Chemosphere, 53, 993-1003.

T

- **Tachiev.** Hydrogen peroxide oxidation of phenol catalyzed by iron ions. (1998). Chemical oxidation Symposium.
- **Tang, W. Z. ; Huang, C. P.** (1996). 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. Environmental Technology, 17(12), 1371-1378.
- **Tang, W.Z. ; Huren, A.** (1995). Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution. Chemosphere, 31(9), 4171-4183.

-
- **Taylor, L.T .; Jones, D.M.** (2001). Bioremediation of coal tar PAH in soils using biodiesel .Chemosphere, 44, 1131-1136.
 - **Te-Fu,L. H .; James R. B.** (1998). Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution. Water Research, 32(2), 489-497.
 - **Teel, A.L.; Warberg, C.R.; Atkinson, D.; Watts, R.J.** (2001). Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. Water Research, 35 (4), 977-984.
 - **Teixeira, C.P.A.B .; Jardim, W.F.** (2004). Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos. Caderno Temático, vol 03, Campinas.
 - **The (Merck) Index : An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals.** (1996). 12th edition.
 - **Tiburtius, E. R. L.; Peralta-Zamora, P .; Leal, E. S.** (2004). Contamination of waters by BTXs and processes used in the remediation of contaminated sites. Química Nova, 27(3), 441-446.
 - **Tímea, P .; Imre, P.** (2003). (2003). Photocatalytic degradation of hydrocarbons by bentonite and TiO₂ in aqueous suspensions containing surfactants. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 230(1-3), 191-199.
 - **Toscano, J. A. S.** (1999). Influência das substâncias húmicas aqáticas na determinação de atrazina por imunoensaio (ELISA). Tese de doutorado, Instituto de química de Araraquara, 1999.
 - **Tyre, B. W.; Watts, R. J.; Miller, G. C.** (1991). Treatment of Four Biorefractory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. Journal of Environmental Quality , 20(4), 832-838.

U

- **USEPA - United States Environmental Protection Agency.** (1995). Method 3545, Pressurised Fluid Extraction. Test method for evaluating solid waste, 3rd ed, Update III, EPA SW-846.US GPO, Washington, DC.
- **USEPA - United States Environmental Protection Agency.** (1996 b). Method 8270 C: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS). U.S. Environmentak Protection Agency, Washington, DC.

-
- **USEPA - United States Environmental Protection Agency.** (2004). Environmentak Protection Agency, Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R98/004.
 - **USEPA- United States Environmental Protection Agency,** (2001). Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites. Peer Review Draft. OSWER 9355.4-24. Office of Solid Waste and Emergency Response.
 - **USEPA- United States Environmental Protection Agency.** (1996). USEPA SW 846 Method 3050B- Acid digestion of sediments, sludges and soils and Method 3540C- Soxhlet Extraction.
 - **USEPA- United States Environmental Protection Agency.** (2004). How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers. Office of Solid Waste and Emergency Response, USEPA: Washington, DC..
 - **Utset, B.; Garcia, J.; Casado, J.; Domenech, X .; Peral, J.** (2000). Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions. Chemosphere, 41(8), 1187-92.

V

- **Vasilios, A. S .; Triantafyllos, A.** (2003). Photocatalyzed degradation of the biocides chlorothalonil and dichlofluanid over aqueous TiO₂ suspensions. Applied Catalysis B: Environmental, 46(1), 175-188.
- **Vella, P. A. .; Veronda, B.** (1992). Oxidation of trichloroethylene; comparison of potassium permanganate and Fenton's reagent, In The Third International Symposium On Chemical Oxidation Technology For The Nineties, Nashville, TN.
- **Vella, P. A.; Deshinsky, G.; Boll, J. E.; Munder, J.; Joyce, W. M.** (1990). Treatment of Low-Level Phenols with Potassium Permanganate. Res. j. Water Pollut. Control Fed. , 62, 7, 907-914.
- **Vella, P.A.; Deshinsky, G.; Boll, J.E.; Munder, J .; Joyce, W.M.** (1990). Treatment of low level phenols with potassium permanganate. Journal of the Water Pollution Control Federation, 62 (7), 907-914.
- **Viglianti, C.; Hanna, K.; Brauer, C .; Germain, P.** (2006). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged-contaminated soil using cyclodextrins: experimental study. Environmental pollution. 140(3), 427-35.

-
- **Visser, W.J.F.** (1993). Contaminated land policies in some industrialized countries. Technical Soil Protection Committee. The Hague. The Netherlands.
 - **Vogel, A.I.** (1960). Química analítica cuantitativa: teoría y práctica, 1,399. Ed. Kapelusz, Buenos Aires .
 - **Volkering, F., Breure, A. M., Van Andel, J. G., Rulkens, W. H.** (1995) Influence of nonionic surfactants on bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Appl. Environ. Microbiol. 61, 1699-1705.
 - **Volkman, J.K.; Holdsworth, D. G.; Neill, G. P .; Bavor, H. J. Jr.** Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. (1992). Science of the Total Environment , 112(2-3), 203-19.
 - **Vrom- Soil protection guideline, 1983/1990.** (1983). Staatsuigeverij.

W

- **Walling, C.** Fenton's reagent revisited. (1975). Accounts of Chemical Research, 8(4), 125-31.
- **Walter, T.; Ederer, H. J.; Först, C .; Stieglitz, L.** (2000). Sorption of selected polycyclic aromatic hydrocarbons on soils in oil-contaminated systems. Chemosphere, 41, 387-397.
- **Wang, Y.; Fengkai, L.; Zhulu, L.; Zheng, X .; Yubin, T.** (1999). Photolysis of anthracene and chrysene in aquatic system. Chemosphere, 38(6), 1273-1278.
- **Wang, y.; Hong, C.S.** (1999). Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions. Water Research, 33, 2031-2036.
- **Watts, R. J .; Dilley, S. E.** (1996). Evaluation of iron catalysts for the Fenton-modificado remediation of diesel-contaminated soils. Journal of Hazardous Materials , 51(1-3), 209-224.
- **Watts, R. J .; Stanton, P. C.** (1999). Mineralization of sorbed and NAPL-phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide. Water Research 33(6), 1405-1414.
- **Watts, R. J.; Haller, D. R.; Jones, A. P .; Teel, A. L.** (2000). A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. Journal of Hazardous Materials , 76(1), 73-89.
- **Watts, R. J.; Kong, S.; Dippre, M.; Barnes, W. T.** (1994). Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide. Journal of Hazardous Materials, 39, 1, 33-47.

-
- **Watts, R. J.; Stanton, P. C.** (1999). Mineralization of sorbed and NAPL-phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide. Water Research, 33, 6, 1405-1414.
 - **Watts, R. J.; Stanton, P. C.; Howsawkung, J. ; Teel, A. L.** (2002). Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. Water Research, 36(17), 4283-4292.
 - **Watts, R. J.; Udell, M. D. ; Monsen, R. M.** (1993). Use of iron minerals in optimizing the peroxide treatment of contaminated soils. Water Environment Research, 65(7), 839-44.
 - **Watts, R. J.; Udell, M. D. ; Rauch, P. A.** (1993). Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. Hazardous Waste & Hazardous Materials., 7(4), 335-45.
 - **Watts, R. J.; Udell, M. D.; Rauch, P. A.** (1990). Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. Hazardous Waste & Hazardous Materials., 7, 4, 335-345.
 - **Watts R.J et al.** (1991). Treatment of Contaminated Soils using Catalyzed Hydrogen Peroxide. Chemical Oxidations; Tecnology for the 90's. W.W.Eckenfelder et al., (Eds), Techmonic Press, Lancaster, Pa. 37.
 - **Watts, R.J.; Kong, S.; Dippre, M. ; Barnes, W.T.** (1994). Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide. Journal of Hazardous Materials, 39, 33-47.
 - **White, K. L. JR.** (1986). An overview of immunotoxicology and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons. Journal of environmental science and health. Part C, Environmental carcinogenesis reviews, 4(2), 163-202.
 - **Wilcock, R. J.; Corban, G. A.; Northcott, G. L.; Wilkins, A. L.; Langdon, A. G.** (1996). Persistence of polycyclic aromatic compounds of different molecular size and water solubility in surficial sediment of an intertidal sandflat. Environmental Toxicology. Chemistry, 15, 5, 670-676.
 - **Wild, S. R.; Jones, K. C.** (1992). Organic chemicals entering agricultural soils in sewage sludges: Screening for their potential to transfer to crop plants and livestock. Sci. Total Environ., 119, 85-119.
 - **Wild, S. R.; Jones, K. C.**(1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. Environmental Pollution, 88, 1, 91.

-
- **Wild, S. R.; Obbard, J. P.; Munn, C. I.; Berrow, M. L.; Jones, K. C. (1991).** The long-term persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in an agricultural soil amended with metal-contaminated sewage sludges. Science Total Environmental, 101, 3, 235-253.
 - **Wild, S.R. ; Jones, K.C. (1995).** Polynuclear aromatic hydrocarbons in the united kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. Environmental Pollution, 88, 91-108.
 - **Will, I. B. S.; Moraes J. E. F.; Teixeira, A. C. S. ; Guardani, R. ; Nascimento, C. A. O. (2004).** Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors, Separation and purification technology, 34(1), 51-57.
 - **Wilson, S. C.; Jones, K. C. (1993).** Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. Environmental Pollution, 81, 3, 229-249.
 - **Witt, G. (1995).** Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin 31(4-12), 237-48.

X

- **Xu, X.R.; Li, H.B.; Wang, W-H. ; Gu, J.D. (2005).** Decolorization of dyes and textile wastewater by potassium permanganate. Chemosphere, 59(6), 893-898.

Y

- **Yamazaki, S.; Tsukamoto, H.; Araki, K.; Tanimura, T.; Tejedor-Tejedor, I. ; Anderson, M. A. (2001).** Photocatalytic degradation of gaseous tetrachloroethylene on porous TiO₂ pellets. Applied Catalysis, B: Environmental, 33(2), 109-117.
- **Yan, E.Y. ; Schwartz, W.F. (1999).** Oxidative degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate. Journal of Contaminant Hydrology, 37, 343-365.
- **Yan, E.Y. ; Schwartz, W.F. (2000).** Kinetics and mechanisms for TCE oxidation by permanganate. Environmental Science and Technology, 34, 2535-2541.
- **Yang, G. P. (2000).** Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. Environmental pollution, 108(2), 163-71.
- **Yan, J.; Wang, L.; Fu, P.P. ; Yu, H. (2004).** Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. Mutation Research, 557, 99-108.
- **Yu, X. Z.; Gao, Y.; Wu, S. C.; Zhang, H. B.; Cheung, K. C. ; Wong, M. H. (2006).** Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils at Guiyu area of China, affected

by recycling of electronic waste using primitive technologies. *Chemosphere*, 65(9), 1500-1509.

Z

- **Zepp, R. G.; Faust, Bruce C .; Hoigne, J.** (1992). Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, 26(2), 313-19.
- **Zhang, H.; Ji, L.; Wu, F .; Tan, J.** (2005). In situ ozonation of anthracene in unsaturated porous media. *Journal Hazardous Materials*, 120,143-148.
- **Zhao, X.K.; Yang, G.P.; Wang, Y.J .; Gao, X.C.** (2004). Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. *Journal Photochemistry Photobiology A*, 161, 215-220.
- **Zheng, G. J.; Man, B. K.; Lam, J. C .; Lam, P. K.** (2002). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a sub-tropical coastal wetland. *Water Research*, 36(6), 1457-1468.
- **Zhou, H .; Smith, D. W.** (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1(4), 247-264.

Site internet

- Ambiente Brasil. <http://www.ambientebrasil.com.br>.
- Basol . <http://basol.environnement.gouv.fr> .
- CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2005. <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios.asp>.
- <http://basol.environnement.gouv.fr/>: base de données sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif.
- <http://www.confagri.pt/Ambiente/AreasTematicas/Solo/Documentos/doc100.htm>
- <http://www.epa.gov>
- <http://www.epa.gov/> : USEPA, agence de protection de l'environnement des Etats –Unis
- <http://www.gisfi.prd.fr/> : Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles
- [Http://www.planeta.clix.pt/o_solo/formação – do – solo. Htm.?](Http://www.planeta.clix.pt/o_solo/formação_-_do_-_solo._Htm.?.)
- Ministère de l'environnement du Québec. <http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains> .

- Nobre, M. M. and Nobre, R. C. M. Remediação de solos – Técnicas que melhoram o desempenho. <http://www.quimica.com.br/revista/qd417/solo1.htm>.
- REFAP(2000)– http://www.refap.com.br/oleo_diesel.asp.
- SSSA – Soil Science Society of America – Soil Science Glossary SSSA. Documento eletrônico disponível no site: <http://www.soils.org/sssagloss/>.

8- ANEXO**Tabela 4.1 anexo 4- Limite de quantificação para os 16 HPA obtidos pelo CLAE**

| HPA | Lq | Ld |
|------------------------|------|------|
| Naftaleno | 1,5 | 4,4 |
| Acenafteleno | 5,0 | 13,6 |
| Acenafteno | 2,3 | 6,9 |
| Fluoreno | 2,9 | 8,7 |
| Fenantreno | 1,0 | 3,0 |
| Antraceno | 0,25 | 0,7 |
| Pireno | 4,0 | 12,0 |
| Fluoranteno | 2,1 | 6,6 |
| Benzo[a]antraceno | 0,6 | 1,7 |
| Criseno | 3,1 | 9,5 |
| Benzo[b]fluoranteno | 4,1 | 12,6 |
| Benzo[k]fluoranteno | 2,9 | 8,7 |
| Benzo[a]pireno | 3,4 | 10,5 |
| Dibenzo[a,h]antraceno | 1,8 | 5,6 |
| Indeno[1,2,3-cd]pireno | 3,3 | 8,7 |
| Benzo[ghi]perileno | 1,7 | 5,2 |

Tabela 5.1 anexo 5- Dados dos números de sementes germinadas

| | tc | tcfe | tck | tcf | tcff | tcfk | tcfp | tcfpf | tcfpk | th | thf | thk |
|---------------------------|----|------|-----|-----|------|------|------|-------|-------|----|-----|-----|
| 4 dias após a germinação | | | | | | | | | | | | |
| Bloco1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Bloco2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Bloco3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Bloco4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 dias após a germinação | | | | | | | | | | | | |
| Bloco1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Bloco2 | 1 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| Bloco3 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| Bloco4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 8 dias após a germinação | | | | | | | | | | | | |
| Bloco1 | 5 | 1 | 0 | 5 | 1 | 0 | 4 | 0 | 7 | 0 | 3 | 5 |
| Bloco2 | 2 | 7 | 1 | 2 | 3 | 0 | 4 | 0 | 10 | 0 | 1 | 0 |
| Bloco3 | 4 | 6 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 2 |
| Bloco4 | 7 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 3 | 0 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 10 dias após a germinação | | | | | | | | | | | | |
| Bloco1 | 7 | 4 | 4 | 6 | 3 | 0 | 6 | 0 | 10 | 0 | 8 | 10 |
| Bloco2 | 6 | 8 | 3 | 6 | 4 | 0 | 5 | 0 | 10 | 0 | 4 | 5 |
| Bloco3 | 4 | 8 | 2 | 8 | 6 | 0 | 5 | 3 | 7 | 0 | 0 | 8 |
| Bloco4 | 9 | 0 | 6 | 4 | 7 | 0 | 8 | 0 | 9 | 0 | 3 | 3 |
| 13 dias após a germinação | | | | | | | | | | | | |
| Bloco1 | 7 | 7 | 4 | 6 | 3 | 0 | 7 | 2 | 10 | 0 | 8 | 10 |
| Bloco2 | 7 | 9 | 3 | 9 | 4 | 0 | 6 | 0 | 10 | 0 | 5 | 6 |
| Bloco3 | 5 | 8 | 3 | 9 | 6 | 0 | 5 | 7 | 7 | 0 | 2 | 8 |
| Bloco4 | 9 | 0 | 6 | 6 | 7 | 0 | 9 | 0 | 9 | 0 | 3 | 8 |
| 15 dias após a germinação | | | | | | | | | | | | |
| Bloco1 | 7 | 7 | 4 | 6 | 3 | 0 | 7 | 5 | 10 | 0 | 8 | 10 |
| Bloco2 | 7 | 9 | 3 | 9 | 4 | 0 | 6 | 0 | 10 | 0 | 5 | 6 |
| Bloco3 | 5 | 8 | 4 | 9 | 6 | 0 | 5 | 7 | 7 | 0 | 2 | 8 |
| Bloco4 | 9 | 4 | 7 | 6 | 7 | 0 | 9 | 1 | 9 | 0 | 3 | 8 |
| 17 dias após a germinação | | | | | | | | | | | | |
| Bloco1 | 8 | 8 | 5 | 6 | 3 | 0 | 7 | 6 | 10 | 0 | 8 | 10 |
| Bloco2 | 7 | 9 | 3 | 9 | 4 | 0 | 6 | 0 | 10 | 0 | 5 | 6 |
| Bloco3 | 5 | 8 | 4 | 9 | 6 | 0 | 5 | 10 | 7 | 0 | 3 | 8 |
| Bloco4 | 9 | 6 | 7 | 8 | 8 | 0 | 9 | 6 | 9 | 0 | 3 | 8 |

Tabela 5.2 anexo 5- Determinação do comprimento da raiz para cada solo

| Amostra | Bloco | Comprimento da raiz (cm) | Amostra | Bloco | Comprimento da raiz (cm) | Amostra | Bloco | Comprimento da raiz (cm) |
|---------|-------|--------------------------|---------|-------|--------------------------|---------|-------|--------------------------|
| Tc | 1 | 9,5 | tcf | 2 | 9,1 | tcfp | 4 | 3,3 |
| Tc | 1 | 10,4 | tcf | 2 | 6,5 | tcfp | 4 | 1,1 |
| Tc | 1 | 6,2 | tcf | 2 | 5,7 | tcfp | 4 | 10,5 |
| Tc | 1 | 7,25 | tcf | 3 | 2,5 | tcfp | 4 | 13 |
| Tc | 1 | 14,2 | tcf | 3 | 4 | tcfp | 4 | 8,5 |
| Tc | 1 | 4,5 | tcf | 3 | 8,5 | tcfp | 4 | 11,2 |
| Tc | 1 | 4,9 | tcf | 3 | 5 | tcfp | 4 | 5 |
| Tc | 2 | 11,8 | tcf | 3 | 4,8 | tcfe | 1 | 5 |
| Tc | 2 | 3,5 | tcf | 3 | 4,1 | tcfe | 1 | 3,8 |
| Tc | 2 | 14 | tcf | 3 | 11 | tcfe | 1 | 5,6 |
| Tc | 2 | 9,5 | tcf | 3 | 2,7 | tcfe | 1 | 6,2 |
| Tc | 2 | 7,1 | tcf | 3 | 8,7 | tcfe | 1 | 4 |
| Tc | 2 | 3,8 | tcf | 4 | 6 | tcfe | 1 | 5,3 |
| Tc | 2 | 7,5 | tcf | 4 | 3 | tcfe | 1 | 4,1 |
| Tc | 3 | 7,4 | tcf | 4 | 3,2 | tcfe | 1 | 2,1 |
| Tc | 3 | 9,9 | tcf | 4 | 6 | tcfe | 2 | 4,1 |
| Tc | 3 | 9 | tcf | 4 | 11 | tcfe | 2 | 8,2 |
| Tc | 3 | 8,4 | tcf | 4 | 7,6 | tcfe | 2 | 4 |
| Tc | 3 | 9,5 | tcf | 4 | 11,9 | tcfe | 2 | 6,5 |
| Tc | 4 | 12,1 | tcf | 4 | 9,6 | tcfe | 2 | 6,3 |
| Tc | 4 | 14,1 | tcfp | 1 | 7,35 | tcfe | 2 | 2,8 |
| Tc | 4 | 3,2 | tcfp | 1 | 6,6 | tcfe | 2 | 5,8 |
| Tc | 4 | 3,5 | tcfp | 1 | 6,2 | tcfe | 2 | 10,4 |
| Tc | 4 | 14 | tcfp | 1 | 12,4 | tcfe | 2 | 6,6 |
| Tc | 4 | 3,6 | tcfp | 1 | 6,5 | tcfe | 3 | 5,3 |
| Tc | 4 | 10,8 | tcfp | 1 | 0 | tcfe | 3 | 2 |
| Tc | 4 | 9 | tcfp | 1 | 0 | tcfe | 3 | 8,4 |
| Tc | 4 | 7,2 | tcfp | 2 | 9,2 | tcfe | 3 | 2,9 |
| Tcf | 1 | 11 | tcfp | 2 | 6,8 | tcfe | 3 | 5 |
| Tcf | 1 | 7,7 | tcfp | 2 | 3,1 | tcfe | 3 | 8,5 |
| Tcf | 1 | 12 | tcfp | 2 | 2,4 | tcfe | 3 | 10,6 |
| Tcf | 1 | 10,1 | tcfp | 2 | 1,5 | tcfe | 3 | 6,5 |
| Tcf | 1 | 7 | tcfp | 2 | 6,5 | tcfe | 4 | 1,4 |
| Tcf | 1 | 9 | tcfp | 3 | 12 | tcfe | 4 | 3,7 |
| Tcf | 2 | 0,2 | tcfp | 3 | 2,8 | tcfe | 4 | 2,7 |
| Tcf | 2 | 13 | tcfp | 3 | 12,9 | tcfe | 4 | 3,7 |
| Tcf | 2 | 11 | tcfp | 3 | 9,7 | tcfe | 4 | 3,6 |
| Tcf | 2 | 8,5 | tcfp | 3 | 4,5 | tcfe | 4 | 1,5 |
| Tcf | 2 | 12,5 | tcfp | 4 | 5 | tcff | 1 | 2,4 |
| Tcf | 2 | 10,3 | tcfp | 4 | 3,7 | tcff | 1 | 0,1 |

| Amostra | Bloco | Comprimento da raiz (cm) | Amostra | Bloco | Comprimento da raiz (cm) | Amostra | Bloco | Comprimento da raiz (cm) |
|---------|-------|--------------------------|---------|-------|--------------------------|---------|-------|--------------------------|
| Teff | 1 | 0 | tefpk | 1 | 4,6 | thk | 2 | 4,5 |
| Teff | 2 | 2,85 | tefpk | 1 | 6 | thk | 2 | 9,5 |
| Teff | 2 | 0,25 | tefpk | 1 | 4,5 | thk | 2 | 4,8 |
| Teff | 2 | 0 | tefpk | 2 | 3,6 | thk | 3 | 8 |
| Teff | 2 | 0 | tefpk | 2 | 3,3 | thk | 3 | 6,5 |
| Teff | 3 | 0,55 | tefpk | 2 | 1,1 | thk | 3 | 8,5 |
| Teff | 3 | 0,25 | tefpk | 2 | 6,8 | thk | 3 | 1,1 |
| Teff | 3 | 0,45 | tefpk | 2 | 4,3 | thk | 3 | 5 |
| Teff | 3 | 0,3 | tefpk | 2 | 2,6 | thk | 3 | 5,2 |
| Teff | 3 | 0,35 | tefpk | 2 | 2,8 | thk | 3 | 2,7 |
| Teff | 3 | 0,35 | tefpk | 2 | 6,6 | thk | 3 | 5,5 |
| Teff | 3 | 0 | tefpk | 2 | 9,8 | thk | 4 | 0,2 |
| Teff | 4 | 0,5 | tefpk | 2 | 3,2 | thk | 4 | 1,7 |
| Teff | 4 | 0,1 | tefpk | 3 | 0,3 | thk | 4 | 8,1 |
| Teff | 4 | 0,2 | tefpk | 3 | 3,6 | thk | 4 | 9,4 |
| Teff | 4 | 0,3 | tefpk | 3 | 2,6 | thk | 4 | 1,1 |
| Teff | 4 | 0,3 | tefpk | 3 | 0,3 | thk | 4 | 5 |
| Teff | 4 | 0,5 | tefpk | 3 | 6,3 | thk | 4 | 6,4 |
| Teff | 4 | 0,2 | tefpk | 3 | 3,6 | thk | 4 | 7,5 |
| Teff | 4 | 0,5 | tefpk | 3 | 3,9 | | | |
| Tcfpf | 1 | 2,1 | tefpk | 4 | 0,1 | | | |
| Tcfpf | 1 | 2 | tefpk | 4 | 9,3 | | | |
| Tcfpf | 1 | 1 | tefpk | 4 | 7 | | | |
| Tcfpf | 1 | 0,2 | tefpk | 4 | 4,1 | | | |
| Tcfpf | 1 | 0,3 | tefpk | 4 | 5,1 | | | |
| Tcfpf | 1 | 0,4 | tefpk | 4 | 3,5 | | | |
| Tcfpf | 2 | 0 | tefpk | 4 | 4,3 | | | |
| Tcfpf | 3 | 2,2 | tefpk | 4 | 3,6 | | | |
| Tcfpf | 3 | 0,2 | thk | 1 | 8,3 | | | |
| Tcfpf | 3 | 0,3 | thk | 1 | 4,2 | | | |
| Tcfpf | 3 | 1,1 | thk | 1 | 9,2 | | | |
| Tcfpf | 3 | 1,1 | thk | 1 | 7 | | | |
| Tcfpf | 3 | 0,15 | thk | 1 | 7,7 | | | |
| Tcfpf | 3 | 0,7 | thk | 1 | 8,5 | | | |
| Tcfpf | 4 | 0,3 | thk | 1 | 8,3 | | | |
| Tcfpk | 1 | 3,2 | thk | 1 | 5,5 | | | |
| Tcfpk | 1 | 4,1 | thk | 1 | 7,1 | | | |
| Tcfpk | 1 | 6,4 | thk | 1 | 3,2 | | | |
| Tcfpk | 1 | 3,2 | thk | 2 | 4,3 | | | |
| Tcfpk | 1 | 4,5 | thk | 2 | 2,4 | | | |

Tabela 5.3 - Medida da biomassa aérea para cada modalidade do solo

| Amostra/ Bloco | tc | tcf | tcfp | tfe | tck | tcff | tcfk | tcfpf | tcfpk | th | thf | thk |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|----|------|-------|
| Biomassa aérea fresca (mg) | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 88,8 | 236,6 | 115,4 | 74,2 | 86,0 | 11,1 | 00 | 10,5 | 111,9 | 00 | 29,6 | 122,0 |
| 2 | 127,2 | 192,8 | 140,7 | 112,7 | <1 | 33,3 | 00 | 00 | 132,4 | 00 | 11,3 | 19,8 |
| 3 | 137,2 | 235,5 | 142,7 | 141,1 | 11,7 | 47,0 | 00 | 31,3 | 102,9 | 00 | 5,8 | 140,8 |
| 4 | 234,9 | 145,1 | 216,7 | 17,0 | 7,5 | 58,6 | 00 | 12,6 | 129,8 | 00 | 6,0 | 104,8 |
| Biomassa fresca da raiz (mg) | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 20,6 | 25,2 | 12,1 | 10,3 | 0 | 1,3 | 0 | 1,2 | 17 | 0 | 0 | 18,6 |
| 2 | 12,9 | 25,8 | 12,9 | 17,9 | 0 | 2,6 | 0 | 0 | 20,3 | 0 | 0 | 6,9 |
| 3 | 13,6 | 20,8 | 14,6 | 25,5 | 0 | 2,9 | 0 | 2 | 11,2 | 0 | 0 | 16,3 |
| 4 | 25,2 | 17,8 | 21,4 | 3,6 | 0 | <1 | 0 | <1 | 22,2 | 0 | 0 | 13,5 |
| Biomassa aérea seca (mg) | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 26,2 | 27,3 | 14,5 | 10,3 | 2 | 2,2 | 0 | 2,9 | 17,6 | 0 | 12,1 | 19,8 |
| 2 | 21,5 | 29,6 | 18,2 | 29,8 | <1 | 6,1 | 0 | 0 | 20,8 | 0 | 5,2 | 5,6 |
| 3 | 18,5 | 27 | 17,8 | 20,2 | 3 | 8,8 | 0 | 6,7 | 15,7 | 0 | 1,8 | 22,6 |
| 4 | 32,2 | 18 | 27 | 3,2 | 1,7 | 8,9 | 0 | 2,4 | 17 | 0 | 3,1 | 16,8 |