

RICARDO DALLA VILLA

**DESENVOLVIMENTO, OTIMIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA
VIABILIDADE DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON PARA A
REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS**

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Química.

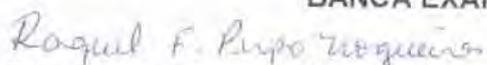
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Araraquara
2007

RICARDO DALLA VILLA

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

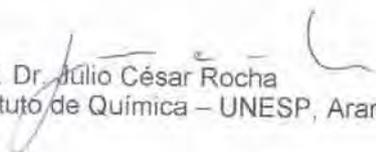
Araraquara, 23 de março de 2007.

BANCA EXAMINADORA

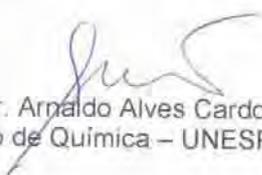
Profª Drª Raquel Fernandes Pupo Nogueira (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara.



Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim
Instituto de Química – UNICAMP, Campinas.



Prof. Dr. Júlio César Rocha
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Dr. Ladislau Martin Neto
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, São Carlos

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

1.1 Nome: Ricardo Dalla Villa

1.2 Data de nascimento: 05/09/1977

1.3 Nacionalidade: brasileira

1.4 Naturalidade: Goio Ere - PR

1.5 Endereço Profissional: Universidade Federal do Mato Grosso – Instituto de Ciências Exatas e da Terra - Departamento de Química. Avenida Fernando Correa da Costa s/n -Coxipó – Cuiabá –MT. CEP: 78060-000.

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Doutorado em Química - Instituto de Química de Araraquara – UNESP, Araraquara – SP (07/2002 –2007) em andamento.

Sub-área: Química Analítica - Processos Oxidativos Avançados

Título da Tese: Desenvolvimento, otimização e avaliação da viabilidade dos processos Fenton e foto-Fenton para a remediação de solos contaminados.

Orientador: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

2.3 Bacharel em Química pelo Departamento de Química da Universidade Federal do Mato Grosso – UFMT (1998-2002).

3. PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS

3.1 TROVÓ, A. G., VILLA R. D., NOGUEIRA, R. F. P. Utilização de reações Foto-Fenton na prevenção de contaminantes agrícolas. Química Nova, São Paulo, v. 28, n. 5, p.847 – 851, Junho 2005.

3.2 VILLA, R. D., NOGUEIRA, R. F. P. Uso de reações de Fenton na remediação de solo contaminado com p,p´ DDT. Eclética Química, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 69 - 76, Ago. 2005.

3.3 VILLA, R. D.; DORES, E. F. G. C.; CARBO, L.; CUNHA, M. L. F. Dissipation of DDT in a heavily contaminated soil in Mato Grosso, Brazil. Chemosphere, Oxford, v. 64, n. 4, p. 549-554, July 2006.

- 3.4 VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. Oxidation of *p,p'*-DDT and *p,p'*-DDE in highly and long-term contaminated soil using Fenton reaction in a slurry system. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 371, n. 1/3, p. 11 – 18, Dec. 2006.
- 3.5 NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, São Paulo, 2007. No prelo.

4. PREMIAÇÃO

- 4.1 **VILLA, R. D.**, TROVÓ, A. G., NOGUEIRA, R. F. P. Premiação da sessão de painéis com o trabalho intitulado: “Uso do surfactante Triton X-100 na remoção de óleo diesel do solo e posterior tratamento da água de lavagem por reações Foto-Fenton/solar” no **III Encontro Nacional de Química Ambiental**, em Cabo Frio, Rio de Janeiro, 2006.

Dedicatória

*Dedico esta tese aos meus pais e a meus
irmãos que nunca mediram esforços para me
ajudar.*

Agradeço:

A Deus por tudo de bom que tem acontecido na minha vida.

A meu pai, João Nivaldo Dalla Villa e minha mãe, Neuza Maria Casale Dalla Villa, que sempre me motivaram e estiveram do meu lado em todas as situações. Agradeço-os também pelo carinho e pela confiança depositada em mim.

A meus irmãos Fernando e Maria Estela que sempre se mostraram muito prestativos e afetuosos e que mesmo estando longe, me deram o suporte familiar necessário para que eu concluísse este trabalho.

A minha companheira Adriana, que é uma pessoa muito especial para mim e que colaborou muito para a realização deste trabalho.

A professora Raquel pela paciência e dedicação com que me orientou e por ter sido uma orientadora presente que sempre acompanhou com esmero todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho.

As professoras Maria Lúcia Ribeiro e Mary Rosa pela disponibilização de seus laboratórios e equipamentos e pelas sugestões que colaboraram muito para a realização deste trabalho.

Ao professor Julio César Rocha e seu grupo de pesquisa pela disponibilização de seus equipamentos e pelas determinações de metais.

Ao professor Arnaldo Alves Cardoso por nos auxiliar nas determinações de pesticidas em ar e por estar sempre disposto a colaborar de alguma forma, sejam com idéias ou equipamentos.

Ao professor Clovis Augusto Ribeiro e a professora Marisa Spirandelli Crespi pelo auxílio nas determinações de matéria orgânica em solo por análise térmica.

Aos demais professores, técnicos e funcionários deste Instituto pelo convívio, pelo auxílio neste trabalho e pela contribuição na formação acadêmica.

A professora Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores da Universidade Federal do Mato Grosso, que foi minha orientadora de iniciação científica e que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho desde o início, colaborando com sua experiência, amizade e dedicação.

A meus colegas de laboratório de processos oxidativos avançados (LaPOA) do presente e de outras épocas: Alam, Milady, Jeane, Naiara, Silene, Belo, Patrícia, Mirela, Janaína, Ivonete, Ricardo A. Martini e Willian, pelas discussões, pelas trocas de experiências que foram muito úteis para o desenvolvimento deste trabalho e pelo convívio, que colaborou para o meu desenvolvimento pessoal.

A banca de qualificação para a progressão para o doutorado direto: professora Mary Rosa e professor Wilson Figueiredo Jardim e a banca de qualificação do doutorado: professora Mercedes Moraes e professora Maria Lucia Ribeiro pelas idéias que de certa forma nortearam o desenvolvimento do presente trabalho.

A meus amigos Omar, Adenildo, Marcos, Danilo, Adriano, Cláudio, Eucarlos, Marcelo, Leandro, Robson, Mara, Valéria, Carolina e Marli pelos momentos de descontração, pelo companheirismo e pelas discussões que contribuíram muito para minha formação profissional.

A CAPES e a FAPESP pela concessão das bolsas de estudos e outros auxílios financeiros.

Por “método”, entendo aquelas regras certas e fáceis cuja rigorosa observação impede que se suponha verdadeiro o que é falso e faz com que - sem consumir esforços inúteis e aumentando gradualmente sua ciência - o espírito chegue ao verdadeiro conhecimento de todas as coisas acessíveis à inteligência humana.

René Descartes

RESUMO

Neste trabalho foram estudados dois sistemas utilizando reações de Fenton e foto-Fenton para a remediação de solo contaminado com *p,p'* DDT (DDT) e *p,p'* DDE (DDE). O primeiro envolveu a formação de uma lama com o solo contaminado, na qual foram adicionados os reagentes de Fenton. No segundo, não houve a formação de lama e os reagentes foram adicionados diretamente ao solo por meio de um tubo injetor. No estudo foram avaliados diversos parâmetros que podem influenciar a reação de Fenton, tais como minerais de ferro naturalmente presentes no solo, irradiação solar e a concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 . A principal espécie mineral de ferro presente no solo é a hematita (Fe_2O_3), que teve pouca influência na degradação dos contaminantes. Nos experimentos com lama sem adição de ferro solúvel a porcentagem de degradação do DDT e DDE foi inferior a 25% e 4%, respectivamente, após 24 horas de reação. Nos ensaios com lama na presença de ferro solúvel e um excesso de H_2O_2 , a degradação do DDT e DDE atingiu 75% e 40%, respectivamente em 32 horas. Nos experimentos sem lama, as porcentagens de degradação foram de aproximadamente 38% e 30% para o DDT e DDE, respectivamente, em 32 horas de experimento. Em ambos os sistemas de degradação, a irradiação solar teve pouca influência na degradação dos contaminantes. O sistema com lama, utilizando ferro solúvel e diferentes concentrações de H_2O_2 , também foi estudado para a degradação de óleo diesel em solo, nestes ensaios até 80% da massa de óleo diesel foi degradada em 84 horas de reação. Durante a degradação do diesel também foi avaliado o efeito da textura do solo sobre a eficiência de degradação e foi observado que o aumento do teor de argila diminui a porcentagem de degradação. Em experimentos com solo Franco, cerca de 80% do diesel foi degradado enquanto que em solo Franco-argiloso a degradação foi inferior a 25%. Durante o processo de degradação também foram avaliados alguns efeitos adversos da aplicação do processo Fenton à remediação de solos. Entre eles estão a intensa volatilização de DDT e DDE observada no sistema sem lama durante a aplicação dos reagentes de Fenton e a solubilização de metais no sistema com lama, sendo que para a maioria dos metais analisados a solubilização foi dependente da quantidade de H_2O_2 adicionada à lama. Também foram feitos experimentos de lavagem de solo utilizando o surfactante Triton X-100 (TX-100) com objetivo de solubilizar o DDT e o diesel em água e tratar a solução de

lavagem pelo processo foto-Fento/solar. Nestes ensaios, para as maiores concentrações de TX-100, cerca de 75% do DDT e 100% do óleo diesel foram removidos do solo. Em ambos os casos, o contaminante presente na água de lavagem do solo foi eficientemente tratado, com porcentagens de degradação superiores a 96%. De maneira geral, os sistemas estudados, principalmente os com lama, podem degradar altas quantidades do contaminante presente no solo. No entanto, outros aspectos do processo de degradação devem ser considerados antes de sua aplicação, entre eles a solubilização de metais, a volatilização do contaminante e a degradação do solo durante o tratamento. A lavagem do solo e o posterior tratamento da água de lavagem parece ser o menos impactante dos processos propostos neste trabalho.

Palavras chave: DDT, Fenton, organoclorado, óleo diesel, remediação, Triton X-100.

ABSTRACT

In this work two systems using Fenton and photo-Fenton for the remediation of a contaminated soil with *p,p'* DDT (DDT) e *p,p'* DDE (DDE) were studied. The first involved the formation of a slurry with the contaminated soil, where the Fenton's reagents were added. In the second system, a slurry was not formed and the reagents were added through an injector tube directly to the soil. The parameters that may influence the Fenton reaction, such as, the mineral iron originally present in the soil, solar irradiation and Fe^{2+} and H_2O_2 concentration were evaluated. The main mineral iron species in the soil is hematite (Fe_2O_3), which presented little influence on the contaminants degradation. In the slurry experiments without soluble iron addition, the degradation percentage of DDT and DDE were below 25% and 4% after 24 hours of reaction. In the slurry experiments in the presence of soluble iron and excess H_2O_2 , the degradation of DDT and DDE reached 75% and 40%, respectively after 32 hours. In the experiments without slurry, the degradation percentages of DDT and DDE were 38% and 30%, respectively, after 32 hours of reaction. In both degradation systems, the solar irradiation had little influence on the contaminants degradation. The slurry system using soluble iron and different H_2O_2 concentrations, was also studied for the degradation of diesel oil in soil. In these experiments, about 80% of the diesel mass was degraded after 84 hours of reaction. For the diesel degradation, the effect of the soil texture on the degradation efficiency was also evaluated and it was observed that the increase of the clay content decreased the degradation percentage. In experiments with loam soil about 80% of the diesel was degraded whereas in clay loam soil the degradation was below 25%. Some adverse effects of the application of the Fenton process were also evaluated during the soil remediation. Among them are the intense volatilization of DDT and DDE observed in the system without slurry during the application of the Fenton reagents and the metals solubilization in the slurry system. For the majority of analyzed metals, the solubilization was dependent on the amount of H_2O_2 added to the slurry. In this study, soil washing experiments were also made using the surfactant Triton X-100 (TX-100) with the aim to dissolve the DDT and diesel in water and to treat the washing solution using the photo-Fenton/solar process. In these assays, for the highest TX-100 concentrations, about 75% of DDT and 100% of the diesel oil were removed from the soil. In both cases, the contaminant present in the soil washing

solution was efficiently treated, with percentages of degradation above 96%. In general, the evaluated systems, mainly with slurry, may degrade high amounts of the contaminant present in the soil. However other aspects of the degradation process must be considered before the application, for example the metals solubilization, the contaminant volatilization and soil degradation after the treatment. The soil washing and the subsequent treatment of the washing water seem to be the least impacting processes proposed in this work.

Keywords: DDT, Fenton, organochlorines, diesel, remediation, Triton X-100.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Estruturas de alguns silicatos minerais constituintes do solo. 28
- Figura 2** – Classificação granulométrica das partículas de solo. 29
- Figura 3** - Triângulo de classificação textural de solos (Adaptado de BRADY; BUCKMAN, 1983). 30
- Figura 4** - Horizontes que podem estar presentes no perfil de um solo mineral (adaptado de Press e Siever, 1998). 30
- Figura 5** - Representação esquemática da interação de contaminantes orgânicos com componentes do solo (Adaptada de ENVIRONMENTAL PROTECTION AND HERITAGE COUNCIL, 2006). 33
- Figura 6** – Representação esquemática do procedimento de coleta de solo. 57
- Figura 7** – Foto dos béqueres na mesa agitadora utilizada nos experimentos de degradação com lama. 59
- Figura 8** - Foto do reator utilizado nos experimentos de degradação no sistema sem lama. 60
- Figura 9** - Representação esquemática (A) e foto (B) do reator e do sistema de coleta de ar utilizados nos experimentos. 62
- Figura 10** - Cromatograma do padrão de diesel 1000 mg L⁻¹ em hexano obtido por CG-DIC. 68
- Figura 11** - Influência da concentração de ferro solúvel na degradação de DDT (A) e DDE (B) com o tempo. Adição de ferro solúvel (Fe²⁺): —▼— 0; —◇— 3.0; —▲— 6.0; —○— 12; —■— 24 mmol L⁻¹. Quantidade de H₂O₂ adicionada: 21 mmol. 76
- Figura 12** - Influência da concentração de H₂O₂ na degradação de DDT (A) e DDE (B). Adição de 21 mmol —●— e 42 mmol —■— de H₂O₂. Concentração de Fe²⁺: 3.0 mmol L⁻¹. 78
- Figura 13** - Degradação de DDT (A) e DDE (B) na presença de excesso de H₂O₂. Condições iniciais: [Fe²⁺] = 6,0 mmol L⁻¹; adições múltiplas de 1,0 mL de H₂O₂ 7,0 mol L⁻¹ a cada vinte minutos (total de adições = 160, total de H₂O₂ adicionado = 1,1 mol). 80
- Figura 14** – Degradação do DDT em sílica e em solo com diferentes tempos de contaminação. 10 - Solo com sete anos de contaminação; 11 – solo com 24 horas de contaminação; 12 - sílica com 24 horas de contaminação. Concentração inicial de DDT em todos os experimentos foi de 1,6 mg g⁻¹. 82
- Figura 15** - Degradação do DDT (A) e DDE (B) em lama, com e sem irradiação solar. Adição de 21 mmol de H₂O₂. Concentração de ferro solúvel: 3,0 mmol L⁻¹. A dose de energia acumulada em 6 horas no experimento irradiado foi de 42,620 J cm⁻². 83
- Figura 16** - Degradação do DDT em solo e aumento do COD no filtrado da lama com o tempo. Experimento 8 Quadro 7. 84

Figura 17 - Aumento da concentração de DDT no filtrado da lama no experimento 8, Quadro 7. Adição de 1,1 mol H_2O_2 . Concentração de ferro solúvel: 6,0 mmol L^{-1} . 85

Figura 18 - Estrutura dos principais produtos de degradação identificados durante a oxidação do DDT em solo pelo processo Fenton. 88

Figura 19 - Degradação do DDT (A) e DDE (B) em experimentos sem lama, com e sem irradiação solar. Adição contínua de 650 mL de solução 20 mmol L^{-1} de Fe^{2+} e 650 mL de solução 1,32 mol L^{-1} de H_2O_2 . A dose de energia acumulada durante o experimento irradiado foi de 94,180 J cm^{-2} . 89

Figura 20 - Degradação do DDT (A) e DDE (B) em experimentos sem lama utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 . Adição contínua de 650 mL de solução 20 mmol L^{-1} de Fe^{2+} e 650 mL de solução —■— 1,32 e —○— 4,00 mol L^{-1} de H_2O_2 . 90

Figura 21 – Cromatogramas: do diesel comercial que permaneceu em um recipiente fechado (A), do diesel após 12 horas de exposição ao ar livre (B) e do extrato do solo contaminado que ficou exposto ao ar livre por 12 horas (C). C_{11} , C_{12} , C_{13} ... C_{24} referem-se a n-alcenos com cadeias que vão de 11 a 24 carbonos. 94

Figura 22 - Comparação da degradação de diesel em solo Franco e Franco-argiloso, Experimentos D e H, Quadro 8. Condições iniciais: $[\text{Fe}^{2+}] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$; adições múltiplas de 1,1 mL de H_2O_2 5,0 mol L^{-1} a cada vinte minutos (total de adições = 145). 98

Figura 23 - Degradação de diesel em solo utilizando ferro mineral e ferro solúvel Experimentos D e F, Quadro 8. —■— $[\text{Fe}^{2+}] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$, —○— sem adição de ferro solúvel. Adições de 1,1 mL de solução 1,25 mol L^{-1} de H_2O_2 a cada vinte minutos (total de adições = 145). 99

Figura 24 - Efeito da adição única e múltipla de H_2O_2 na degradação de diesel em solo, Experimentos D e E, Quadro 8. —●— adição única de 160 mL de solução 10 mol L^{-1} de H_2O_2 ; —■— adições de 1,1 mL de solução 10 mol L^{-1} de H_2O_2 a cada vinte minutos (total de adições = 145), $[\text{Fe}^{2+}] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$. 101

Figura 25 - Influência da concentração inicial de H_2O_2 na degradação de diesel em solo. Adições de 1,1 mL de solução —■— 1,25; —●— 2,5; —▲— 5,0 e —▼— 10 mol L^{-1} de H_2O_2 a cada vinte minutos (total de adições = 145); $[\text{Fe}^{2+}] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$. Experimentos A, B, C e D, Quadro 8. 102

Figura 26 - Cromatogramas dos extratos de solo antes (A) e depois (B) de 84 horas de reação, Experimento D, Quadro 8. 104

Figura 27 – Concentração de matéria orgânica presente no solo antes e após experimentos utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 . Experimentos A, B, C e D – Quadro 8. 105

Figura 28 – Foto do solo antes (A) e após (B) a aplicação dos reagentes de Fenton no experimento D, Quadro 8. 105

Figura 29 - Influência da concentração de H_2O_2 na solubilização da matéria orgânica do solo durante a degradação do diesel. Condições iniciais: $[\text{diesel}] = 5 \text{ g kg}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$; Adições de 1,1 mL de solução —■— 1,25; —●— 2,5; —▲— 5,0 e —▼— 10 mol L^{-1} de H_2O_2 a cada vinte minutos (total de adições = 145); —◆— adição única de 160 mL de 10 mol L^{-1} de H_2O_2 ; —□— água + solo. 106

Figura 30 - Experimentos de degradação com solo contaminado e não contaminado. 107

Figura 31 - Aumento do COD durante os experimentos de degradação de diesel em sílica utilizando-se reações de Fenton. Condições iniciais: [diesel] = 5 g kg⁻¹; [Fe²⁺] = 12 mmol L⁻¹; Adições de 1,1 mL de solução —●— 1,25; —▲— 2,5; —▼— 5,0 e —◆— 10 mol L⁻¹ de H₂O₂ a cada vinte minutos (total de adições = 145). 108

Figura 32 – Concentração do DDT (A) e DDE (B) no solo após cada lavagem com soluções de TX-100 a diferentes CMC. 113

Figura 33 – Decaimento do COD nas soluções de TX-100 provenientes de lavagem do solo contaminado com DDT e DDE em experimentos de degradação utilizando reações foto-Fenton/solar. [Fe²⁺] = 12 mmol L⁻¹, adição de 2,0 mL de solução 10 mol L⁻¹ de H₂O₂ a cada 20 minutos. A dose de energia em 6 horas foi de 36,5 J cm⁻², com uma intensidade média de 1,5 mW cm⁻². 113

Figura 34 – Concentração do óleo diesel no solo após lavagem com soluções de TX-100 a diferentes CMC. 115

Figura 35 - Decaimento do COD durante os experimentos utilizando o processo foto-Fenton/solar para diferentes concentrações de TX-100. [Fe²⁺] = 12 mmol L⁻¹, adição de 2,0 mL de solução 10 mol L⁻¹ de H₂O₂ a cada 20 minutos. A dose de energia em 6 horas foi de 25 J cm⁻² com uma intensidade média de 1,0 mW cm⁻². 115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração de DDT e DDE e características físico-químicas do solo coletado no interior do depósito de pesticidas.	73
Tabela 2 - Características físico-químicas do solo coletado em profundidade nas vizinhanças do depósito de pesticidas.	75
Tabela 3 - Velocidade inicial (20 minutos) de consumo de H ₂ O ₂ em experimentos com lama utilizando diferentes concentrações de ferro solúvel.	76
Tabela 4 - Concentração de metais inicialmente presentes no solo e no filtrado da lama dos experimentos 8 (Quadro 7) e F (Quadro 8).	86
Tabela 5 - Recuperação, desvio padrão e coeficiente de variação expressos em porcentagem para os diferentes níveis de contaminação de diesel em solo.	96
Tabela 6 - Equação da curva analítica, intervalo de linearidade, coeficiente de correlação (r^2), limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do equipamento para o diesel.	97
Tabela 7 - Concentração de metais nos filtrados das lamas dos experimentos A, B, C, D e G (Quadro 8).	109
Tabela 8 - Concentração de metais no solo, intervalos de concentrações de metais em solos dados pela literatura e porcentagem de solubilização de metais nos experimentos A, B, C, D e F (Quadro 8).	110
Tabela 9 - Concentração inicial e final de DDT e DDE nas soluções de TX-100.	114
Tabela 10 - Concentração de metais no filtrado dos experimentos com TX-100.	117

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Características do <i>p,p'</i> DDT e do <i>p,p'</i> DDE	35
Quadro 2 - Propriedades físico-químicas de alguns hidrocarbonetos presentes no diesel	37
Quadro 3 - Valores orientadores para solo no Estado de São Paulo	39
Quadro 4 – Número de sítios de contaminações no Brasil, nos Estados Unidos e em alguns países europeus.	41
Quadro 5 - Características de alguns surfactantes não iônicos utilizados na lavagem de solo.	46
Quadro 6 - Potencial padrão dos oxidantes utilizados nos processos de remediação de solo.	50
Quadro 7 - Resumo das condições experimentais utilizadas nos experimentos de degradação do DDT e DDE nos sistemas com lama	58
Quadro 8 - Resumo das condições experimentais utilizadas nos experimentos de degradação do óleo diesel em solo.	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APMax - Área de Proteção Máxima

ATG - Análises Termogravimétricas

CETESB - Companhia de Saneamento Básico e Ambiental do Estado de São Paulo

CG – Cromatografia gasosa

CG-DIC - Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chamas

CG-DCE – Cromatografia Gasosa com Detector de Captura de Elétrons

CG-MS - Cromatografia Gasosa com Detector por espectrometria de Massas

CMC – Concentração Micelar Crítica

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DDD – 2,2-bis(4-clorofenil)-1,1-dicloroetano

DDE – Dicloro-Difenildicloro-Etano

DDMU – 2,2-bis(4-clorofenil)-1-cloroetileno

DDT – Dicloro-Difenil-Tricloroetano

DTA – do inglês Differential Thermal Analysis

ENH – Eletrodo Normal de Hidrogênio

EPA – Environmental Protection Agency

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

MO – Matéria Orgânica

MS – Ministério da Saúde

NASA - National Aeronautics and Space Administration

OMS - Organização Mundial de Saúde

PCB – Bifenilas Policloradas

PCE - Percloroetileno

POA – Processos Oxidativos Avançados

TCE - Tricloroetileno

TX-100 – Triton X-100

VI - Valor de Intervenção

VP - Valor de Prevenção

VRQ - Valor de Referência de Qualidade

TNT - 2,4,6 Trinitrotolueno

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ_b - densidade do solo

f_{oc} - Fração de carbono orgânico presente no solo

ΔH_{vap} - Entalpia de vaporização

H^* – Constante de Henry adimensional

H - Constante de Henry

K_{ow} – Coeficiente de partição octanol/água

K_{sa} – Coeficiente de partição solo/ar

R – Constante da equação de estado dos gases

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	26
1.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DO SOLO	28
1.2 INTERAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS COM O SOLO	31
1.3 CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS CONTAMINANTES DE SOLO	33
1.3.1 <i>p,p'</i> - DDT	33
1.3.2 Óleo diesel	36
1.4 VALORES ORIENTADORES PARA SOLOS	37
1.5 PANORAMA DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS NO MUNDO	39
1.6 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS	41
1.6.1 Processos físicos	42
1.6.1.1 <i>Imobilização ou isolamento do contaminante</i>	42
1.6.1.2 <i>Solidificação–Estabilização</i>	42
1.6.1.3 <i>Extração a vapor</i>	43
1.6.1.4 <i>Dessorção térmica</i>	43
1.6.1.5 <i>Lavagem de solo</i>	44
1.6.1.6 <i>Processos biológicos</i>	47
1.6.2 Processos Químicos	48
1.6.2.1 <i>Incineração</i>	48
1.6.2.2 <i>Oxidação química</i>	49
1.7 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) - PROCESSO FENTON/FOTO-FENTON	51
2 OBJETIVO	55
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1. REAGENTES	55
3.2. LIMPEZA DA VIDRARIA	56
3.3. SOLO UTILIZADO NO ESTUDO	56

3.4. EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO DE DDT E DDE EM SOLO	58
3.4.1. Degradação utilizando sistema com lama	58
3.4.2. Degradação utilizando sistema sem lama (ou sistema de injeção em zona insaturada)	60
3.4.2.1. <i>Coleta de amostras de ar</i>	61
3.5. EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO DE ÓLEO DIESEL EM SOLO	63
3.5.1. Contaminação do solo com diesel	63
3.5.2. Experimentos de degradação de diesel no sistema em lama	63
3.6. EXPERIMENTOS DE LAVAGEM DO SOLO	64
3.7. TRATAMENTO DA SOLUÇÃO DE LAVAGEM POR REAÇÕES FOTO-FENTON SOB IRRADIAÇÃO SOLAR	65
3.8. CONDIÇÕES DE IRRADIAÇÃO	65
3.9. DETERMINAÇÕES	66
3.9.1. Determinação do DDT e DDE no meio aquoso, no solo e nos cartuchos de poliuretano.	66
3.9.2. Determinação de óleo diesel em solo	67
3.9.3. Determinação de óleo diesel em meio aquoso	68
3.9.4. Determinação de COD e de H ₂ O ₂ em solução aquosa	69
3.9.5. Determinação das características mineralógicas do solo	69
3.9.6. Determinação das características físico-químicas do solo	69
3.9.7. Determinação de metais presentes no solo e em solução aquosa	70
3.10. IDENTIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO DDT	71
3.11. PARTIÇÃO DO DDT NO SISTEMA SOLO/n-HEXANO	71
3.12. QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO VOLÁTIL DO DIESEL	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1. CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS	73
4.2. DEGRADAÇÃO DE DDT E DDE EM SOLO	75
4.2.1. Degradação utilizando sistema com lama	75
4.2.1.1. <i>Influência da concentração de Fe²⁺</i>	75

4.2.1.2.	<i>Influência da concentração de H₂O₂</i>	78
4.2.1.3.	<i>Degradação do DDT em sílica e em solo com diferentes tempos de contaminação</i>	80
4.2.1.4.	<i>Influência da irradiação solar</i>	83
4.2.2.	Concentração de COD e DDT no filtrado da lama	83
4.2.3.	Solubilização de metais durante o processo de degradação	85
4.2.4.	Identificação dos principais produtos de degradação do DDT no sistema com lama	87
4.2.5.	Experimentos de degradação utilizando sistema sem lama	89
4.2.5.1.	<i>Influência da irradiação solar e da concentração de H₂O₂</i>	89
4.2.5.2.	<i>Volatilização e solubilização do contaminante</i>	91
4.3.	EXPERIMENTOS COM ÓLEO DIESEL EM SOLO	94
4.3.1.	Volatilização do diesel a partir do solo	94
4.3.2.	Testes de adição recuperação de diesel em solo	95
4.3.3.	Experimentos de degradação de diesel em solo	97
4.3.3.1.	<i>Efeito da textura do solo</i>	97
4.3.3.2.	<i>Influência do ferro mineral na degradação do diesel em solo</i>	99
4.3.3.3.	<i>Efeitos da adição única e múltipla de H₂O₂</i>	100
4.3.3.4.	<i>Efeito da concentração de H₂O₂</i>	102
4.3.4.	Degradação da matéria orgânica naturalmente presente no solo	104
4.3.5.	Análise do filtrado da lama	106
4.3.5.1.	<i>Solubilização de metais</i>	108
4.3.6.	APLICAÇÃO DOS PROCESSOS COMBINADOS: LAVAGEM DE SOLO E FOTO-FENTON/SOLAR	112
4.3.6.1.	<i>Solo contaminado com DDT e DDE</i>	112
4.3.6.2.	<i>Solo contaminado com óleo diesel</i>	114
5.	POTENCIAL DE APLICAÇÃO DOS PROCESSOS PROPOSTOS	117
5.1.	APLICAÇÃO DIRETA DOS REAGENTES DE FENTON À LAMA	117
5.2.	APLICAÇÃO DO PROCESSO COMBINADO: LAVAGEM DE SOLO E FOTO-FENTON/SOLAR	118
6.	CONCLUSÃO	120
7.	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	121

8. REFERÊNCIAS	122
APÊNDICE A - QUANTIFICAÇÃO DO DDT E DDE EM AR	134
APÊNDICE B - CÁLCULOS DO AUMENTO DA PRESSÃO DE VAPOR DE DDT E DO DDE COM A TEMPERATURA	136
APÊNDICE C – ESPECTROS DE MASSAS DE ALGUNS N-ALCANOS ENCONTRADOS NO DIESEL	138
APÊNDICE D - TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS	140

1. INTRODUÇÃO

Resultado muitas vezes de antigas atividades industriais ou de gerenciamento inadequado de compostos tóxicos, a contaminação de solo é uma das principais preocupações ambientais em países industrializados (PROKOP; SCHAMANN; EDELGAARD, 2000). Seus impactos dependem muito das características do solo, das propriedades do contaminante e dos níveis de contaminação. Os maiores níveis geralmente estão relacionados com contaminações pontuais como as causadas por indústrias e depósitos de substâncias potencialmente tóxicas. Esse tipo de contaminação geralmente envolve pequenas áreas de solo e altas concentrações do contaminante o que favorece sua infiltração às camadas mais profundas do solo, colocando em risco a qualidade de águas subterrâneas.

O problema torna-se ainda mais grave quando envolve substâncias persistentes, como alguns pesticidas organoclorados como o DDT, que podem permanecer no solo por décadas e atuar como fonte primária de contaminação da atmosfera e de ambientes aquáticos (BREIVIK; ALCOCK; LI; BAILEY; FIEDLER; PACYNA, 2004; BIDLAMAN; LEONE, 2004). Embora o uso desses pesticidas tenha sido proibido há décadas, em muitos países ainda é bastante comum encontrar solos altamente contaminados por pesticidas organoclorados (SPENCER; SINGH; TAYLOR; LEMERT; CLIATH; FARMER, 1996; VIEIRA, 2001; VILLA; DORES; CARBO; CUNHA, 2006). Isso se deve principalmente a acidentes, uso indiscriminado e ilegal dos mesmos, longos períodos de aplicação agrícola e principalmente devida à sua elevada persistência no ambiente.

A contaminação do solo por derivados de petróleo também tem chamado muito a atenção nos últimos anos. Estima-se que aproximadamente 3,5 trilhões de litros de óleo cru são refinados e consumidos anualmente no mundo na forma de combustíveis, graxas e óleos lubrificantes (XIE; BARCELONA, 2003). A extração, manuseio, transporte e estocagem desse volume tornam quase inevitáveis a contaminação ambiental por esses compostos. Acidentes catastróficos envolvendo derramamento de petróleo em ambientes aquáticos e em solo são documentados com frequência no mundo todo (EDGARA; BARRETT, 2000; NAMKOONG; HWANG; PARK; CHOI, 2002). No Brasil, um dos exemplos mais marcantes ocorreu na Bahia de Guanabara em Janeiro de 2000 onde houve o derramamento de

aproximadamente 1,3 milhões de toneladas de óleo (BRITO; GUYONEAUD; URRIZA; PEYRUSE; VERBAERE; CRAPEZ; WASSERMAN; DURAN, 2006).

A crescente contaminação do solo e seu papel na contaminação da atmosfera e de ambientes aquáticos, uma das maiores preocupações da atualidade, tem motivado o desenvolvimento e aplicação de inúmeros processos de remediação de solo. Em geral, estes processos podem ser divididos em biológicos, físicos e químicos. Nos processos físicos, na maioria das vezes o contaminante não é destruído e sim isolado, estabilizado ou transferido para uma outra fase para posterior tratamento (HAMBY, 1996).

Os processos biológicos além de dependerem da natureza do contaminante, que muitas vezes é tóxico ao próprio microorganismo responsável pela degradação, dependem de condições específicas do meio tais como pH, temperatura, umidade, nutrientes entre outras que nem sempre são fáceis de serem conseguidas (GOUBIER, 1994). Dentre os processos químicos, os oxidativos avançados (POA) têm surgido como alternativa promissora ao tratamento de solo (WATTS; KONG; DIPPRE; BARNES, 1994), superando muitas das limitações encontradas em processos convencionais. Entre os mais conhecidos POA estão os processos Fenton e foto-Fenton que possuem eficiência comprovada na degradação de inúmeros contaminantes orgânicos em solução aquosa, e que mais recentemente têm sido aplicados com sucesso à remediação de solos (MONAHAN; TEEL; WATTS, 2005; YARDIN; CHIRON, 2006). Os processos Fenton e foto-Fenton têm como principais atrativos os custos relativamente baixos, rapidez do tratamento e podem ser aplicados a uma ampla variedade de compostos orgânicos recalcitrantes.

O solo é uma matriz extremamente complexa e heterogênea que está em contato simultâneo com a água e o ar, propiciando ao contaminante uma infinidade de interações e de destinos no ambiente. Isso conseqüentemente implica numa série de restrições práticas à aplicação segura de muitos processos de remediação. Neste contexto, remediar o solo, além de ser uma necessidade ambiental é também um desafio para comunidade científica do mundo todo.

1.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DO SOLO

A palavra “solo”, assim como muitas palavras, possui diversas definições. Dentre elas, solo pode ser definido como a coleção de corpos naturais, constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, formados por materiais minerais e orgânicos, que ocupa a maior parte do manto superficial das extensões continentais do nosso planeta, contêm matéria viva e podem ser vegetados na natureza onde ocorrem. Ocasionalmente pode ter sido modificada por atividades humanas (EMBRAPA, 1999).

As partículas que constituem os solos são provenientes do intemperismo de rochas, que em sua maioria são formadas por silicatos minerais. Estes apresentam estruturas poliméricas cuja unidade fundamental é um átomo de silício tetraedricamente coordenado com quatro átomos de oxigênio, como apresentado na Figura 1.

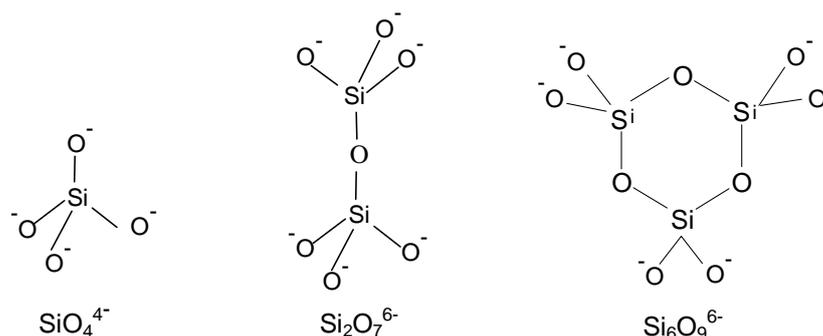


Figura 1 – Estruturas de alguns silicatos minerais constituintes do solo.

Há muitas variações nestas estruturas poliméricas, algumas delas, por exemplo, apresentam dois átomos de oxigênio (O^{2-}) e um átomo de silício (Si^{4+}) formando uma estrutura eletricamente neutra e relativamente estável, o quartzo (SiO_2). Quando a razão entre o número de átomos de silício e oxigênio difere de 1:2, ocorre a formação de estruturas eletricamente carregadas que podem ser neutralizadas pela presença de íons como Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} entre outros (BAIRD, 1995). Com o tempo os silicatos também podem passar por reações químicas e substituir os átomos de silício por outros átomos como ferro e alumínio, gerando diversas outras espécies minerais, que caracterizam um determinado tipo de solo. Estas transformações, entre outros fatores, dependem das condições ambientais e da disponibilidade de determinados elementos.

De acordo com a Sociedade Internacional da Ciência do Solo, as partículas que constituem os solos podem ser classificadas em ordem decrescente de tamanho como: areia, silte e argila (Figura 2).



Figura 2 – Classificação granulométrica das partículas de solo.

A areia tem como principais componentes minerais primários como o quartzo e feldspato. Esta é relativamente inerte, retêm pouca água, sendo facilmente drenada. A argila é composta por minerais primários finamente divididos, por matéria orgânica e por óxidos hidratados, tais como os de alumínio e ferro. A argila apresenta uma grande área superficial e exerce grande influência nos processos de sorção. Solos ricos em argila são geralmente densos, pouco drenados e de difícil aeração. A fração correspondente a silte apresenta características intermediárias entre a areia e a argila (VANLOON; DUFFY, 2000).

Uma vez que os solos são constituídos de partículas que variam consideravelmente quanto ao tamanho e à forma, são necessários termos específicos que forneçam certas indicações sobre suas propriedades físicas, um destes termos é chamado “classes texturais de solo”. A proporção relativa de areia, silte e argila determinam a classe textural do solo, parâmetro fundamental na inferência do potencial de compactação, da disponibilidade de água, da aeração, da condutividade do solo ao ar, à água e ao calor, da infiltração e da redistribuição de água. A determinação da classe textural de um solo geralmente é feita pelas combinações das porcentagens relativas de areia, silte e argila em um triângulo textural como o apresentado na Figura 3. Cada ponto neste triângulo representa uma combinação única da porcentagem de areia, silte e argila que corresponde a um polígono onde consta o respectivo nome da classe (BRADY; BUCKMAN, 1983).

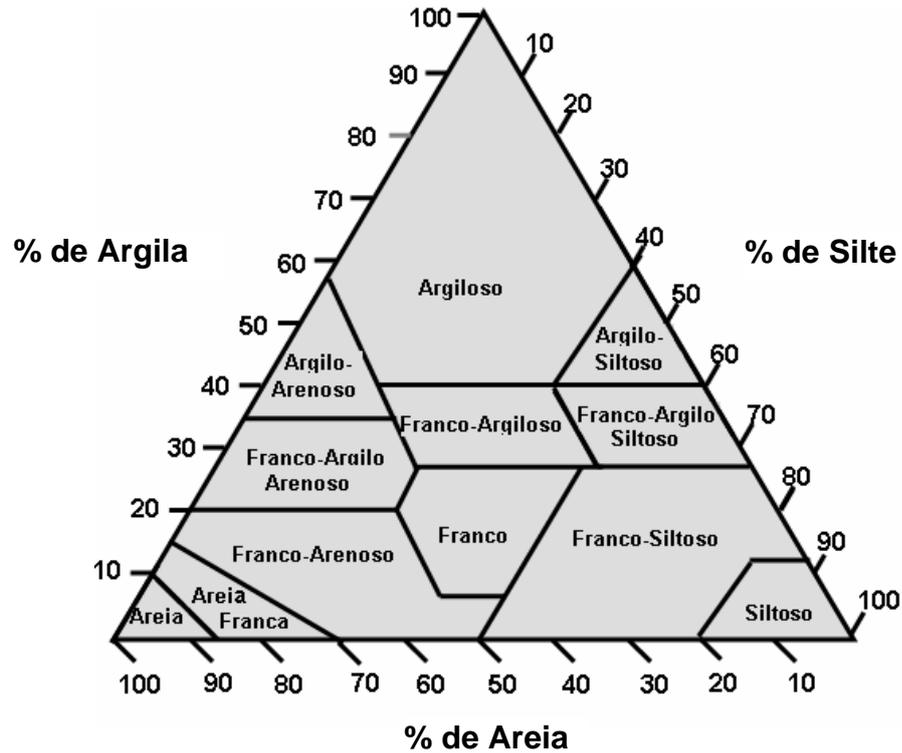


Figura 3 - Triângulo de classificação textural de solos (Adaptada de BRADY; BUCKMAN, 1983).

Os solos evoluídos possuem normalmente várias camadas sobrepostas, designadas por horizontes. Estas camadas são formadas pela ação simultânea de processos físicos, químicos e biológicos e podem distinguir-se entre si através de determinadas propriedades, como por exemplo, a cor, a textura e o teor em argilas e de matéria orgânica. O perfil de um solo pode ser dividido em 4 horizontes principais, denominados: O, A, B e C respectivamente (Figura 4).

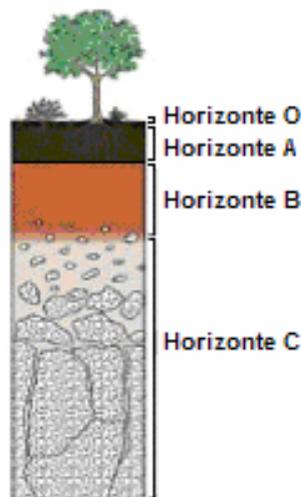


Figura 4 - Horizontes que podem estar presentes no perfil de um solo mineral (adaptada de Press e Siever, 1998).

O horizonte O é constituído por material orgânico não decomposto ou parcialmente decomposto como folhas, galhos, e outros materiais de origem vegetal e animal que se acumularam à superfície. Geralmente localiza-se no topo de solos minerais ou orgânicos ou em qualquer profundidade quando se trata de superfícies enterradas.

O horizonte A é geralmente constituído por material animal e vegetal em estágios de decomposição mais avançados. Este é um horizonte mineral formado principalmente por areia, silte e argila, misturados com matéria orgânica que tende a lhe conferir uma coloração mais escura que os horizontes inferiores. No horizonte A é muito comum a presença de substâncias húmicas (VIEIRA, 1988). Existem fortes evidências de que esta porção da matéria orgânica atua como um “surfactante” aumentando a solubilidade e conseqüentemente a mobilidade de compostos hidrofóbicos como o DDT no solo. (DING; WU, 1995; WORRALL; FERNANDEZ-PEREZ; JOHNSON; FLORES-CESPEREDES, GONSALEZ-PRADAS, 2001; SPARK; SWIFT, 2002).

O horizonte B é constituído por solo mineral, incluindo compostos inorgânicos resultantes da mineralização, migrados a partir do horizonte A. Neste horizonte pode também haver concentração de materiais migrados de outros horizontes, isolados ou em combinação com ferro, alumínio, húmus, carbonatos ou sílica. Neste horizonte é comum o predomínio da silte e da argila sobre a areia.

O horizonte C é representado pelo material originário (rocha-mãe), mais ou menos intacto, pouco afetado por processos pedogênicos; consiste principalmente de camadas minerais (VIEIRA, 1988). Cabe ressaltar que o perfil do solo pode ser caracterizado por vários outros horizontes cuja origem, extensão e complexidade fogem dos objetivos deste trabalho.

A variedade da composição orgânica, da fração mineral, da textura e de outras propriedades físico-químicas tais como pH e capacidade de troca iônica, torna o solo uma matriz extremamente complexa que propicia uma infinidade de interações com contaminantes orgânicos e inorgânicos.

1.2 INTERAÇÕES DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS COM O SOLO

A retenção, mobilidade e a persistência de contaminantes orgânicos no solo são determinadas principalmente pela extensão das reações de sorção, que são

dependentes das características físico-químicas do contaminante e do solo contaminado (SPARK; SWIFT, 2002). O termo sorção geralmente refere-se aos processos de retenção de forma geral, sem distinção aos processos específicos de adsorção, absorção, e/ou precipitação (REGITANO, 2002). Os processos de sorção podem ser governados por uma série de forças de interação tais como: forças de Van der Waals, dipolo-dipolo, dipolo-induzido, ligações de hidrogênio, interação eletrostática entre outras.

As reações de sorção de um contaminante orgânico no solo podem envolver tanto a fração orgânica quanto a inorgânica, ou ambas. A fração inorgânica geralmente fica pouco disponível para sorver contaminantes orgânicos neutros. Isso se deve principalmente à forte interação entre a fração inorgânica e a água, que compete pelo sítio de adsorção (VANLOON; DUFFY, 2000).

As superfícies mais disponíveis para a adsorção de contaminantes orgânicos neutros são as provenientes da matéria orgânica ou macromoléculas adsorvidas à superfície de minerais componentes do solo. A matéria orgânica, naturalmente presente no solo, possui regiões polares, devidas principalmente à presença de oxigênio, e regiões apolares devidas às longas cadeias carbônicas. As regiões polares permitem que a matéria orgânica compita com a água pelos sítios de sorção da fração mineral e a porção apolar serve como sítio de sorção para compostos hidrofóbicos, tais como o *p,p'* - DDT e outros pesticidas organoclorados. Como consequência disso, em solos ou sedimentos, uma quantidade relativamente baixa de matéria orgânica, da ordem de 5,0%, pode dominar o processo de sorção de contaminantes neutros (SPARK; SWIFT, 2002).

De maneira geral, os mecanismos de interação dos contaminantes orgânicos com o solo são extremamente complexos, pois além da interação com a fase sólida, deve-se também considerar as interações com as fases líquida e gasosa, bem como com a diversidade de microorganismos existentes no solo. Uma representação esquemática da interação de contaminantes orgânicos com os componentes do solo é apresentada na Figura 5.



Figura 5 - Representação esquemática da interação de contaminantes orgânicos com componentes do solo (Adaptada de ENVIRONMENTAL PROTECTION AND HERITAGE COUNCIL, 2006).

Diversos trabalhos têm avaliado a interação de contaminantes orgânicos como o solo, a fim de esclarecer os mecanismos de sorção e a influência das propriedades físico-químicas do solo e do contaminante sobre os mesmos (DING; WU, 1995; DIAMADOPOULOS; SAKELLARIADIS; KOUKOURAKI, 1998; GEVAO; SAMPLE; JONES, 2000; NORTHCOTT; JONES, 2000; SPARK; SWIFT, 2002).

1.3 CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS CONTAMINANTES DE SOLO

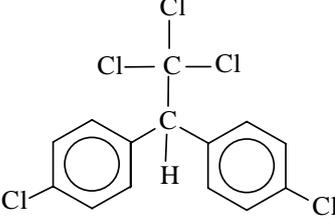
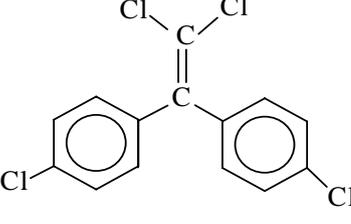
1.3.1 *p,p'*- DDT

O *p,p'* - DDT (1,1'- [2,2,2-tricloroetilideno]-bis[4-clorobenzeno]) é um dos mais conhecidos pesticidas organoclorados. Logo após a descoberta de suas propriedades inseticidas por Paul Miller em 1939, o *p,p'* - DDT parecia ser o pesticida ideal. Era aparentemente inofensivo ao homem e altamente tóxico para a maioria dos insetos; sua alta persistência no ambiente assegurava seus efeitos por tempo prolongado. Além disso, podia ser sintetizado facilmente e a baixos custos. Estas características fizeram com que o *p,p'* - DDT fosse um dos compostos sintéticos mais utilizados no século 20 (D' AMATO; TORRES; MALM, 2002).

O *p,p'* - DDT atravessa facilmente o exoesqueleto quitinoso da maioria dos insetos, no entanto é pouco absorvido pela pele humana o que explica sua relativa baixa toxicidade em nível tópico. Nos mamíferos, a inalação e a ingestão de alimentos contaminados são as principais vias de contaminação. No corpo humano, o *p,p'* - DDT é facilmente absorvido pelas vias digestivas e respiratórias e, devida à sua alta lipossolubilidade e lenta metabolização, acumula-se facilmente nos tecidos adiposos (ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA, 1989).

O *p,p'* - DDT atua sobre o sistema nervoso central, alterando o equilíbrio sódio/potássio nas membranas dos axônios, provocando impulsos nervosos constantes, que levam à contração muscular, convulsões, paralisia e até mesmo à morte. O *p,p'* - DDT também é um potente indutor das enzimas hepáticas do citocromo P 450, que promovem a ativação de outras substâncias carcinogênicas, como a aflatoxina B₁ e a ciclofosfamida. (D'AMATO; TORRES; MALM, 2002). O *p,p'* - DDE [1,1-dicloro-2,2-bis(4-clorofenil)etileno] é uma impureza minoritária do *p,p'* - DDT grau técnico e também um de seus principais produtos de degradação. Suas propriedades e comportamento no ambiente assemelham-se às do *p,p'* - DDT, especialmente sua persistência. O Quadro 1 apresenta as características gerais do *p,p'* - DDT e do *p,p'* - DDE

Quadro 1 - Características do *p,p'* DDT e do *p,p'* DDE

Características gerais	<i>p,p'</i> DDT	<i>p,p'</i> DDE
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	C ₁₄ H ₈ Cl ₄
Nome oficial	(1,1'- [2,2,2-tricloroetilideno]-bis[4-clorobenzeno])	[1,1-dicloro-2,2-bis(4-clorofenil)etileno]
Sinônimos	4,4'-DDT; 1,1,1-tricloro-2,2-bis(<i>p</i> -clorofenil)etano; Dicloro Difenil Tricloroetano; DDT; 1,1'-(2,2,2-tricloroetilideno)bis(4-clorobenzeno);	4,4'-DDE; Dicloro Difenildicloro Etano; 1,1-dicloro- 2,2-bis(<i>p</i> -clorofenil) etileno; 1,1'-(2,2-dicloroetilideno)bis(4-clorobenzeno); DDE
Formula estrutural		
Massa molar	354,5 g mol ⁻¹	318,0 g mol ⁻¹
Entalpia de vaporização (kJ mol ⁻¹)	106*	87,2**
Pressão de vapor a 25° C	2,5x10 ⁻⁵ Pa***	8,66 x10 ⁻⁴ Pa****
Ponto de ebulição	108,5 – 109 C****	88,4 C***
Solubilidade	Muito solúvel na maioria dos solventes orgânicos e pouco solúvel em água (1,0 µg L ⁻¹)****	Muito solúvel na maioria dos solventes orgânicos e pouco solúvel em água****
Odor	Não apresenta****	Não apresenta****
Estado físico a 25° C	Sólido cristalino****	Sólido cristalino****
Constante de Henry adimensional (H')	3,32 x 10 ⁻⁴ *****	8,61 x 10 ⁻⁴ *****
Coefficiente de partição octanol/água (K _{ow})	8,13 x 10 ⁶ *****	3,24 x 10 ⁶ *****

*PURI, S.; CHICKOS, J. S.; WELSH, W. J. Determination of Vaporization Enthalpies of Polychlorinated Biphenyls by Correlation Gas Chromatography. **Analytical Chemistry**, Washington, v.73, n. 7, p. 1480-1484, Apr. 2001.

NEW JERSEY DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION. **The New Jersey Atmospheric Deposition Network. Disponível em: <<http://www.state.nj.us/dep/>>. Acesso em: 09 Dez. 2006.

***THE EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK. **Pesticide information profiles – DDT** (dichlorodiphenyltrichloroethane). Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/ddt.htm>>. Acesso em: 01 Dez. 2006.

**** DDE. Disponível em: <<http://www.scorecard.org/chemical-profiles/html/dde.html>>. Acesso em: 09 Dez. 2006.

*****ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA: DDT and its derivatives - environmental aspects. Finland: World health organization, 1989. v. 83, p. 9-12.

***** JOINT COMMITTEE ADMINISTRATIVE RULES. **Administrative code**. Disponível em: <<http://www.ilga.gov/commission/jcar/admincode/035/03500742ZZ9996ceR.html>>. Acesso em: 20 Nov. 2006.

***** AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **DDT, DDE, and DDD - Chemical and physical information**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp35-c4.pdf>>. Acesso em: 06 Nov. 2006.

Para simplificação, no restante do texto a notação *p,p'* - DDT e *p,p'* - DDE foram substituídas por DDT e DDE, respectivamente.

1.3.2 Óleo diesel

O óleo diesel é uma mistura complexa de hidrocarbonetos com cadeia carbônica de 10 a 22 carbonos, da qual fazem parte compostos alifáticos, alicíclicos e policíclicos aromáticos como naftaleno, antraceno, fenantreno entre outros (DOBBINS; FLETCHER; BENNER; HOEFT, 2006). A porcentagem relativa destas espécies no diesel depende muito da origem do petróleo e do processo de refino utilizado.

As propriedades mutagênicas e carcinogênicas de componentes do óleo diesel, tais como a dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), têm sido amplamente documentadas (PEACHEY, 2003; REYNAUD; DESCHAUX, 2006; ARMSTRONG; HUTCHINSON; UNWIN; FLETCHER, 2006; RYBICKI; NOCK; SAVERA; TANG; RUNDLE, 2006). Outros componentes do diesel, embora não sejam carcinogênicos e tenham baixa toxicidade para o homem e animais, podem afetar o ambiente de outras formas, como por exemplo, comprometer a qualidade de água por alterações de cor, sabor e odor. Ou seja, a natureza multicomponente do diesel pode causar impactos bastante diversificados no ambiente.

Os hidrocarbonetos que compõem o óleo diesel, dependendo de suas propriedades físico-químicas, podem ter diferentes destinos após atingirem o solo. Dentre estas propriedades estão solubilidade e volatilidade, que geralmente estão relacionadas com o tamanho da cadeia carbônica. Pode ser observado no Quadro 2 que em geral quanto maior a cadeia carbônica, menor a solubilidade e a volatilidade dos hidrocarbonetos.

Quadro 2 - Propriedades físico-químicas de alguns hidrocarbonetos presentes no diesel

Cadeia carbônica	Solubilidade (mg L ⁻¹)	Pressão de vapor (atm)	H (atm.m ³ /mol)
C _{>8} – C ₁₀	0,44	6,3 x 10 ⁻³	55
C _{>10} – C ₁₂	0,03	6,3 x 10 ⁻⁴	60
C _{>12} – C ₁₆	7,59x10 ⁻⁴	7,6 x 10 ⁻⁵	69
C _{>16} – C ₃₅	2,5 x10 ⁻⁶	1,1 x 10 ⁻⁶	85
Fração aromática			
C _{>8} – C ₁₀	64	6,3 x 10 ⁻³	3,9 x 10 ⁻¹
C _{>10} – C ₁₂	25,1	6,3 x 10 ⁻⁴	1,3 x 10 ⁻¹
C _{>12} – C ₁₆	5,75	4,8 x 10 ⁻⁵	2,8 x 10 ⁻²
C _{>16} – C ₂₁	0,65	1,1 x 10 ⁻⁶	2,5 x 10 ⁻³
C _{>21} – C ₃₅	6,6 x10 ⁻³	4,4 x 10 ⁻¹⁰	1,7 x 10 ⁻⁵

Fonte: ENVIRONMENTAL PROTECTION AND HERITAGE COUNCIL. **Analytical methods for the determination of total petroleum hydrocarbons in soil**. Disponível em: <http://www.ephc.gov.au/pdf/cs/workshopdocs/09_TPHs_Sadler_Petrol_Hydro_Soil.pdf>. Acesso em: 20 Out. 2006.

A fração do diesel mais solúvel em água pode se dispersar rapidamente no ambiente e ter como destinos mais prováveis corpos d' água superficiais e subterrâneos. Dependendo principalmente da temperatura e das características do solo, a fração volátil é facilmente liberada para a atmosfera. A fração mais pesada do diesel, por ser pouco solúvel e pouco volátil tem uma maior tendência a associar-se com os componentes do solo, principalmente à matéria orgânica. Essa interação com o solo faz com que estes hidrocarbonetos tenham pouca mobilidade e sejam menos susceptíveis à degradação.

1.4 VALORES ORIENTADORES PARA SOLOS

A Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa nacional de avaliação da contaminação de solo e a estabelecer níveis de intervenção, considerando a multi-funcionalidade do solo, ou seja, as funções de agricultura, ecologia, transporte, suprimento de água potável, etc. O passo inicial foi dado em 1983 com a elaboração de uma lista que continha concentrações de riscos para vários contaminantes em solo. Esta lista servia como guia para avaliação de locais contaminados e ficou mundialmente conhecida como “Lista Holandesa” ou “Lista ABC”.

Após sucessivas reformulações, o Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda (VROM) publicou em 1994 uma nova lista de valores orientadores, elaborados com base em conhecimentos científicos, incluindo a modelagem matemática de avaliação de riscos e considerando a variação da

porcentagem de matéria orgânica e argila do solo (NATIONAL INSTITUTE FOR PUBLIC HEALTH AND THE ENVIRONMENT, 2006).

O método holandês de avaliação dos riscos oferecidos por contaminações de solos é amplamente conhecido, aceito e seguido por diversos países, inclusive o Brasil. Segundo a CETESB, muitas empresas de consultoria ambiental que atuam no Estado de São Paulo têm apresentado relatórios, utilizando a lista holandesa para avaliar a necessidade de intervenção em áreas contaminadas.

No Brasil os valores orientadores para solo mais recentes são os da CETESB, que se refere ao artigo 1º da Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. De acordo com esse artigo, os valores orientadores são definidos e têm a sua utilização como segue:

Valor de Referência de Qualidade - VRQ é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo, ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

Valor de Prevenção - VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizada para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes.

Valor de Intervenção - VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{ax}, Residencial e Industrial. Para a água subterrânea, considerou-se como valores de intervenção as concentrações que causam risco à saúde humana listadas na Portaria 518, de 25 de

Março de 2004, do Ministério da Saúde - MS, complementada com os padrões de potabilidade do Guia da Organização Mundial de Saúde - OMS de 2004, ou calculados segundo adaptação da metodologia da OMS utilizada na derivação destes padrões. Em caso de alteração dos padrões da Portaria 518 do MS, os valores de intervenção para águas subterrâneas serão conseqüentemente alterados. A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

O Quadro 3 apresenta os valores orientadores para alguns pesticidas organoclorados e para alguns hidrocarbonetos comumente encontrados em diesel e gasolina como benzeno, tolueno e xileno.

Quadro 3 - Valores orientadores para solo no Estado de São Paulo

Contaminantes	Prevenção	Intervenção		
		Agrícola APMax	Residencial	Industrial
mg kg ⁻¹				
Aldrin	0,0015	0,003	0,01	0,03
Dieldrin	0,043	0,2	0,6	1,3
Endrin	0,001	0,4	1,5	2,5
DDT	0,010	0,55	2	5
DDD	0,013	0,8	3	7
DDE	0,021	0,3	1	3
Benzeno	0,03	0,06	0,08	0,15
Estireno	0,2	15	35	80
Etilbenzeno	6,2	35	40	95
Tolueno	0,14	30	30	75
Xileno	0,13	25	30	70
Antraceno	0,039	-	-	-
Fenantreno	3,3	15	40	95

Fonte: CETESB, DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005.

1.5 PANORAMA DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS NO MUNDO

A questão da contaminação do solo tem sido objeto de grande preocupação em países industrializados. Um reflexo dessa preocupação foi a criação de programas como o “*Superfund*” nos Estados Unidos, em 1980, que tem como objetivo gerenciar áreas contaminadas que ofereçam riscos à saúde humana ou ao ambiente (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006). Mais recentemente, a Alemanha através do *Germany’s Federal Soil Protection Act* criado em 1995, a

Itália através do Decreto *Ronchi* de 1997 e o Reino Unido por meio da circular 02/2000 baseada na UK *Environmental Protection Act* de 1990, também manifestaram preocupação com a contaminação de solos (PROKOP; SCHAMANN; EDELGAARD, 2000).

Analistas estimam que somente em 1996 os Estados Unidos tiveram despesas da ordem de 9 bilhões de dólares com remediação de solos. Estimam também que serão gastos entre 234 e 389 bilhões de dólares nos próximos 75 anos para remediação dos locais contaminados pelos departamentos de defesa, energia, interior, agricultura e a NASA. Os custos para remediação de todos os sítios de contaminação norte americano, de departamentos públicos e privados, foram estimados entre 500 bilhões a 1 trilhão de dólares (COMMITTEE ON INNOVATIVE REMEDIATION TECHNOLOGIES, NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1997).

Na Europa existem aproximadamente 400.000 sítios contaminados que necessitam de remediação. Os custos estimados para o tratamento deste solo giram em torno de 109 bilhões de Euros. Para se ter uma idéia, somente na Finlândia, estima-se que de 2005 a 2025 serão gastos cerca de 1,2 bilhões Euros na remediação de solos contaminados (FINNISH ENVIRONMENT INSTITUTE, 2006).

No Brasil, assim como na maioria dos países em desenvolvimento, existem poucos dados referentes à contaminação de solos. A maior parte das informações sobre a contaminação de solos brasileiros restringe-se ao Estado de São Paulo, onde a Companhia de Saneamento Básico e Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) é a responsável pelos levantamentos. Em Maio de 2002, a CETESB divulgou a existência de 255 áreas contaminadas no Estado de São Paulo. Em Outubro de 2003 apresentou lista com 727 áreas, em Novembro de 2004, 1.336 áreas contaminadas, em maio de 2005, 1.504, em Novembro de 2005, 1.596, e em Maio de 2006 a lista foi novamente atualizada totalizando 1664 áreas contaminadas. Esse aumento do número de áreas contaminadas é consequência da intensificação das inspeções em indústrias, comércios e principalmente em postos de combustíveis.

Segundo a CETESB, os postos de combustíveis representam 73% do total de áreas contaminadas, seguidos das atividades industriais com 16%, das atividades comerciais com 6%, das instalações para destinação de resíduos com 4% e dos casos de acidentes e fonte de contaminação de origem desconhecida com 1%. Nos Estados Unidos, o derramamento derivado de petróleo também é uma das principais

fontes de contaminação do solo. De acordo com a EPA, a contaminação por derivados de petróleo afeta a maior parte dos estados norte americanos, ameaçando a saúde pública e a segurança, pois podem causar incêndios e explosões (CONWAY, 1999). A título de comparação, o Quadro 4 apresenta o número de sítios de contaminação em alguns países.

Quadro 4 – Número de sítios de contaminações no Brasil, nos Estados Unidos e em alguns países europeus.

País	Área territorial do País (km ²)	Número de sítios contaminados	Custos estimados para a remediação (bilhões de Euros)
Bélgica*	13.000	7.728	6,9
Holanda*	37.000	120.000	23 a 46
Dinamarca*	43.000	37.000	1,1
Áustria*	84.000	28.000	1,5
Itália*	301.000	8.873	0,51
Brasil (São Paulo)**	8.500.000	1.664	Não estimado
Estados Unidos***	9.300.000	300.000 a 400.000	0,5 a 1,0 trilhão de dólares

*PROKOP, G.; SCHAMANN, M.; EDELGAARD, I. (Ed.). **Management of contaminated sites in Western Europe**. Copenhagen: European Environment Agency, 2000. 171 p.

** COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANENAMENTO AMBIENTAL: Relação de áreas contaminadas. Disponível em:

<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp>. Acesso em: 10 jun. 2006.

***COMMITTEE ON INNOVATIVE REMEDIATION TECHNOLOGIES, NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Innovations in Ground Water and Soil Cleanup: From Concept to Commercialization** Washington D. C.: National Academy Press, 1997, 292 p.

Os dados apresentados no Quadro 4 sugerem que o número de sítios contaminados no Brasil pode ser muito maior, principalmente se for considerado que o país é um dos principais consumidores de pesticidas do mundo, e que os levantamentos de áreas contaminadas restringem-se principalmente ao Estado de São Paulo.

1.6 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS

A conscientização dos riscos ambientais oferecidos pelos milhares de sítios de contaminação espalhados pelo mundo tem motivado o desenvolvimento de diversos processos de remediação de solo. Em geral, esses processos podem ser divididos em físicos, biológicos e químicos. Os processos físicos geralmente visam a restauração da segurança sem a eliminação do contaminante. Dentre estes, os mais conhecidos são: a imobilização ou isolamento, estabilização-solidificação, a extração

a vapor, dessorção térmica e a lavagem de solo. Os processos biológicos mediados por microorganismos geralmente destroem o contaminante, no entanto quando são empregadas plantas para a remediação o processo pode não ser necessariamente destrutivo. Os processos químicos são caracterizados pela destruição do contaminante, os exemplos mais comuns destes processos são a incineração e a oxidação química.

3.11.1 Processos físicos

3.11.1.1 *Imobilização ou isolamento do contaminante*

O processo de imobilização ou isolamento é baseado no uso de barreiras de baixa permeabilidade capaz de isolar o contaminante. Essas barreiras podem ser construídas de material sintético ou natural como a madeira, por exemplo, ou a combinação de ambos, e podem ser colocadas, em baixo, acima ou ao redor do local contaminado ou da fonte de contaminação (KHAN; HUSAIN; HEJAZI, 2004). Esse procedimento é prático, de baixo custo, porém não elimina o contaminante, apenas evita que o mesmo se espalhe e cause maiores danos ao ambiente. O uso de barreira de contenção é muito comum em aterros sanitários.

Em alguns casos também é comum a utilização de tambores para o armazenamento de solo contaminado. Após o armazenamento, estes recipientes são enterrados ou levados para locais protegidos onde permanecerão pelo tempo necessário para que ocorra a degradação.

Um dos grandes limitantes desta prática é o espaço físico necessário, além disso, alguns contaminantes podem reagir com barreira de contenção com o tempo, tornando necessária a manutenção periódica das mesmas (GOUBIER, 1994).

3.11.1.2 *Solidificação–estabilização*

O processo de solidificação-estabilização, também conhecido como fixação, refere-se a um conjunto de técnicas capazes de reduzir a solubilidade, mobilidade e eventualmente a toxicidade de contaminantes por processos físico-químicos. O termo estabilização geralmente refere-se à redução da mobilidade, toxicidade e solubilidade do contaminante por meio de ligações químicas específicas entre o

contaminante e um outro composto. Já o termo solidificação refere-se a processo capaz de "encapsular" o contaminante transformando-o em um sólido estável. As principais técnicas utilizadas para fixar contaminantes orgânicos são a cimentação e a formação de asfalto. Na formação de asfalto, o solo contaminado é misturado com piche, substituindo agregados de pedra. Após a mistura os contaminantes ficam imobilizados na matriz de asfalto que é altamente impermeável à água. Nos processos de cimentação o solo contaminado é misturado com cimento, formando uma massa sólida capaz de imobilizar o contaminante (KHAN; HUSAIN; HEJAZI, 2004).

3.11.1.3 *Extração a vácuo*

A extração a vácuo é uma das técnicas mais indicadas para extração de compostos voláteis e semivoláteis do solo. O processo envolve a instalação de fossos na área contaminada nas quais é feito vácuo para retirada dos contaminantes. Os vapores são então recolhidos e tratados por outros processos antes de serem liberados para a atmosfera. A injeção de ar nas proximidades do local contaminado pode ajudar a dessorção dos contaminantes e estimular o processo de biodegradação dos contaminantes menos voláteis (HAMBY, 1996).

O processo é indicado a solos permeáveis e homogêneos e não é adequado para remoção de combustíveis pesados como diesel e querosene. A injeção de ar quente, vapores de água e CO₂ supercrítico pode aumentar a extração destes contaminantes, porém requer equipamentos especiais e uma grande quantidade de energia, o que pode inviabilizar a aplicação do processo. Também requer a implantação de um sistema de exaustão eficiente para evitar a transferência do contaminante para atmosfera (KHAN; HUSAIN; HEJAZI, 2004).

3.11.1.4 *Dessorção térmica*

Na dessorção térmica o solo contaminado é aquecido a uma temperatura suficiente para volatilizar os contaminantes, que posteriormente são recolhidos e tratados adequadamente. As temperaturas envolvidas no processo variam de 100 a 600° C, de acordo com a pressão de vapor dos contaminantes (KHAN; HUSAIN; HEJAZI, 2004). Este processo geralmente é confundido com incineração, no entanto

na dessorção térmica, ao contrário da incineração, não há destruição do contaminante e sim a transferência para uma fase onde este é mais facilmente tratável (HAMBY, 1996).

Dependendo das características do contaminante e do solo contaminado o processo de dessorção térmica pode ser aplicado *in situ* ou *ex situ*. O processo *ex situ* é indicado a casos em que a dessorção efetiva exige um maior controle de temperatura ou, por exemplo, a solos pouco permeáveis que necessitam ser desestruturados para favorecer a dessorção. Na dessorção *ex situ*, o solo é escavado e transportado para as câmaras de dessorção onde será tratado. Os custos de escavação, transporte e posterior restauração da área escavada, muitas vezes inviabilizam a aplicação do processo.

Nas remediações *in situ* o solo contaminado é aquecido diretamente por meio de resistências elétricas. Estas podem ser introduzidas ao solo na forma de bastonetes ou na forma de uma manta aquecedora, que cobrem o local contaminado e favorece processo de dessorção (KHAN; HUSAIN; HEJAZI, 2004).

A aplicação do processo de dessorção térmica é restrita a contaminantes voláteis como PAH (hidrocarbonetos poliaromáticos), dioxinas e alguns pesticidas. Também não podem ser aplicados a contaminações profundas onde o aquecimento *in situ* é muito difícil e a escavação do solo torna-se inviável. Os custos com eletricidade também são um dos principais limitantes do processo.

3.11.1.5 Lavagem de solo

A lavagem de solos baseia-se na transferência, mediada por processos mecânicos, de contaminantes presentes no solo para uma solução líquida, geralmente água combinada com aditivos, escolhidos de acordo com as propriedades físico-químicas do contaminante (GRIFFITHS, 1995). No caso de derivados de petróleo, pesticidas e outros contaminantes orgânicos é comum o uso de surfactantes (FENG; LORENZEN; ALDRICH; MARIÉ, 2001; LEE; KANG; DO, 2005). Para a remoção de metais é comum o uso de quelantes, ácidos e outros compostos que auxiliam sua dessorção e a solubilização na solução de lavagem.

Ao longo dos anos o processo de lavagem de solo tem sido continuamente aprimorado. Dentre os principais avanços estão as técnicas que permitem redução do volume de solo a ser lavado, o desenvolvimento de equipamentos para lavagem

in situ e o desenvolvimento de surfactantes capazes de aumentar a solubilidade do contaminante (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

Geralmente, as partículas de menor granulometria tais como silte e argila concentram a maior fração dos contaminantes presentes no solo, enquanto que as frações de maior granulometria como a areia e cascalho muitas vezes apresentam concentrações baixas, inferiores aos níveis de intervenção. Com isso tornou-se comum, antes do processo de lavagem, a separação da fração de menor granulometria com a finalidade de diminuir o volume de solo a ser lavado (COMMITTEE ON INNOVATIVE REMEDIATION TECHNOLOGIES, NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1997).

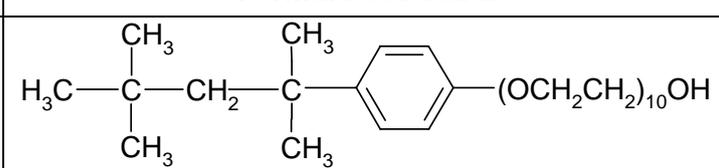
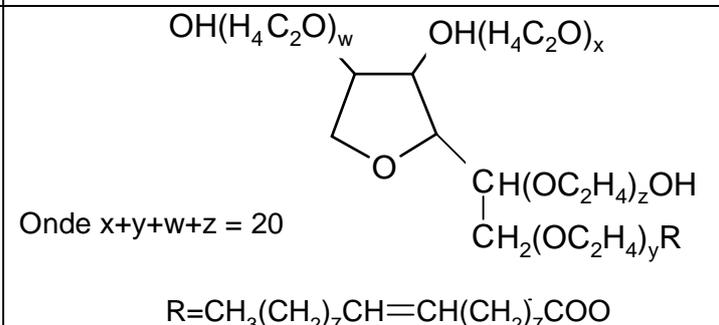
Uma variação do processo de lavagem de solo, conhecido como *soil flushing*, propicia a lavagem de solo *in situ*. Neste processo, a solução de lavagem é aplicada diretamente ao solo por meio de sondas ou de fossos distribuídos adequadamente sobre o local contaminado. Após a lavagem a solução é bombeada para a superfície e tratada. Este processo tem a vantagem de minimizar a movimentação do solo, no entanto sua aplicação é limitada a solos permeáveis e relativamente homogêneos, onde é possível a distribuição uniforme da solução de lavagem. Além disso, requer um sistema eficiente de bombeamento da solução de lavagem para evitar o espalhamento da contaminação.

O desenvolvimento de novos surfactantes tem possibilitado a aplicação da lavagem de solo a uma grande variedade de contaminantes orgânicos. Os surfactantes aumentam significativamente a solubilidade de compostos hidrofóbicos em água, especialmente quando sua concentração em solução excede a concentração micelar crítica (CMC), definida como a menor concentração necessária para a formação de micelas (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001). A CMC dos surfactantes iônicos geralmente é aumentada na presença de íons que interagem com a “cabeça” do surfactante, formada por grupamentos eletricamente carregados. O processo de adsorção a minerais também aumenta a CMC destes surfactantes, pois uma fração dos mesmos fica adsorvida e menos disponível para a formação de micelas. Os surfactantes não iônicos são pouco influenciados por esses fatores, como consequência suas CMC geralmente são menores (HAIGH, 1996).

Um exemplo típico de um surfactante não iônico é o Triton X-100, o qual é capaz de aumentar a solubilidade de pesticidas organoclorados como o DDT e hidrocarbonetos como fenantreno e naftaleno, comuns na formulação de

combustíveis como o óleo diesel. O Quadro 5 apresenta a fórmula estrutural e a CMC do Triton X-100 e de outros surfactantes não iônicos comumente utilizados na lavagem de solos (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001; LEE; KANG; DO, 2005).

Quadro 5 - Características de alguns surfactantes não iônicos utilizados na lavagem de solo.

Surfactante	Formula estrutural	CMC* (mg g ⁻¹)
Triton X-100		691
Brij 35	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{23}OH$	748
Tween 80	 <p>Onde $x+y+w+z = 20$</p> <p>$R = CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO$</p>	1.713

*Concentração micelar crítica para um sistema água/solo na razão 1:5.

Fonte: ZHENG, Z.; OBBARD, J. P. Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system. **Water Research**, New York, n. 36, n. 10, p. 2667-2672, May, 2002.

Após a lavagem do solo, a solução de lavagem geralmente contém altas concentrações do contaminante orgânico que deve ser tratada para evitar futuras contaminações. A destruição do contaminante presente na solução de lavagem tem sido tecnicamente difícil e muito cara, o que pode limitar a aplicação dos processos de lavagem de solo em muitos casos. O desenvolvimento de métodos eficientes de pós-tratamento para estas soluções é um dos requisitos para viabilização dos processos de lavagem de solo. No entanto estudos destinados ao pós-tratamento destas soluções são relativamente escassos (LEE; KANG; DO, 2005).

3.11.1.6 Processos biológicos

A Biorremediação é um processo bastante atraente, pois oferece a possibilidade de remediar solos utilizando recursos naturais a custos relativamente baixos. A base do processo é a utilização de microorganismos para degradar ou transformar o contaminante em uma substância menos tóxica. Usualmente resulta da atividade de fungos ou bactérias que utilizam o contaminante como fonte de carbono e energia (VIDALI, 2001).

Dependendo das características do solo, dos contaminantes e da profundidade da contaminação, os processos de biorremediação podem ser aplicados *in situ* ou *ex situ*. A biorremediação *in situ* é a preferida, pois apresenta menores custos e minimiza o revolvimento do solo. A eficácia do processo geralmente depende de uma população estável e diversificada de microorganismos cujo crescimento e desenvolvimento é restrito a uma série de condições ambientais, tais como pH, oxigênio, temperatura, umidade e nutrientes. Essas condições nem sempre são fáceis de serem controladas, principalmente quando o contaminante está em profundidades superiores a 30 cm, e limitam muito a biorremediação *in situ*.

Os processos *ex situ* requerem a escavação, transporte e condicionamento do solo em biorreatores que permitem o ajuste das condições adequadas para o desenvolvimento dos microorganismos e degradação do contaminante. Atualmente existe uma série de técnicas capazes de aumentar a eficiência dos processos *ex situ* de biorremediação. Entre elas estão: *Landfarming* que consiste em espalhar o solo em finas camadas (10 a 35 cm) sobre uma determinada superfície para facilitar sua oxigenação e assim estimular a biodegradação por microorganismos nativos aeróbios e *Composting*, que consiste em misturar o solo contaminado com compostos orgânicos não tóxicos, tais como resíduos agrícolas ricos em nutrientes, que auxiliam no desenvolvimento da população microbiana.

Os princípios básicos de como os micróbios degradam contaminantes são relativamente conhecidos. Contudo muitos detalhes do metabolismo microbiano não são completamente compreendidos ainda, e o uso bem sucedido da biorremediação não é uma tarefa fácil. Uma série de fatores pode complicar a biorremediação. Entre eles estão: i) a indisponibilidade dos contaminantes aos microorganismos, ii) a toxicidade dos contaminantes aos microorganismos, iii) a preferência microbiana por alguns componentes naturais do solo aos contaminantes, iv) a degradação parcial

dos contaminadores gerando subprodutos tóxicos e v) a incapacidade de remover os contaminantes até concentrações muito baixas (COMMITTEE ON IN SITU BIOREMEDIATION, NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1993).

Um outro processo biológico relativamente conhecido é a fitorremediação que utiliza diversos tipos de plantas para imobilizar, extrair, concentrar ou degradar contaminantes presentes no solo. Esta tecnologia tem ganhado atenção devido aos seus custos relativamente baixos e seu potencial de aplicação a inúmeros contaminantes orgânicos e inorgânicos comumente encontrados em solo. A fitorremediação é uma alternativa para remediação de áreas muito extensas, como as agrícolas, por exemplo, onde aplicação de outros métodos seria inviável. Também pode auxiliar outras técnicas de remediação como, por exemplo, nos casos onde o crescimento da vegetação contribui para o isolamento do local contaminado (OPPELT, 2000).

No entanto cabe ressaltar que o desenvolvimento de plantas no local contaminado é condicionado à disponibilidade de nutrientes, do pH, da umidade do solo entre outros fatores, que nem sempre são fáceis de serem controlados. Além disso, as plantas utilizadas na fitorremediação podem fazer parte da cadeia alimentar de insetos e animais e tornar ainda maior os impactos ambientais causados pela contaminação do solo.

3.11.2 Processos químicos

3.11.2.1 Incineração

A incineração, como processo de remediação de solos, baseia-se na combustão do contaminante a altas temperaturas, sob condições controladas (KHAN; HUSAIN; HEJAZI, 2004). Os sistemas de incineração geralmente são constituídos por diversos módulos, entre os principais estão as câmaras de combustão primária e secundária. Na câmara de combustão primária, o solo é inicialmente aquecido para volatilização do contaminante e queima dos resíduos mais inflamáveis. Em seguida os gases formados nesta etapa (contaminante volatilizado e produtos de combustão incompleta) são conduzidos para câmara de combustão secundária que opera sob altas temperaturas e condições otimizadas de combustão que assegura altas porcentagens de degradação do contaminante.

A eficiência do processo de combustão depende principalmente de três fatores: o tempo de residência do solo contaminado na câmara primária, a intensidade de agitação do solo durante a incineração e a temperatura das câmaras de combustão. A combustão da maioria dos compostos orgânicos ocorre em temperaturas que variam de 870 a 1200° C. No entanto a maioria dos incineradores opera em temperaturas próximas de 1650° C.

A incineração é um processo relativamente rápido e efetivo para a maioria dos contaminantes orgânicos presentes no solo. No entanto apresenta uma série de inconvenientes que limita muito seu uso, tais como: custos de tratamentos relativamente altos e geração de gases tóxicos durante a incineração.

A presença de cloro e enxofre é muito comum tanto no solo como na constituição de muitos contaminantes alvos da incineração. Com isso, durante a queima é muito comum a formação de gases como HCl e uma infinidade de dioxinas, que oferecem sérios riscos ambientais. Além disso, inúmeros metais como mercúrio, cádmio, arsênio podem ser volatilizados na temperatura de combustão exigida para destruição de contaminantes orgânicos (REIBLE; MARTIN; MCCUTCHEON, 1998).

Os gases gerados durante o processo de combustão podem requerer tratamentos bastante sofisticados, o que restringe muito a aplicação dos processos de incineração.

3.11.2.2 Oxidação química

O processo de oxidação química é baseado na aplicação de agentes oxidantes ao solo para destruir os contaminantes ou convertê-los em compostos menos tóxicos. Os oxidantes mais comumente aplicados neste processo são: peróxido de hidrogênio (H₂O₂), permanganato de potássio (KMnO₄), ozônio, oxigênio e hipoclorito (REIBLE; MARTIN; MCCUTCHEON, 1998). O potencial padrão de redução de alguns destes oxidantes são apresentados no Quadro 6.

Quadro 6 - Potencial padrão dos oxidantes utilizados nos processos de remediação de solos.

AGENTE OXIDANTE	POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO (V) (ENH)
Radical hidroxila (HO [*])	2,73
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36

Fonte: WARDMANN, P. J. **Phys. Chem. Ref. Data**, Melville, v. 18, n. 4, p. 1637-1723, oct.1989.

O permanganato tem um potencial padrão de redução relativamente alto, 1,68 V, capaz de oxidar diversos compostos orgânicos em solo. Além disso, as oxidações com permanganato ocorrem num amplo intervalo de pH e apresenta um elevado rendimento estequiométrico na degradação de vários organoclorados. O principal inconveniente do uso do permanganato é a geração de MnO₂, que pode se dissolver e oferecer riscos ambientais.

O ozônio (O₃) é um dos mais fortes agentes (2,07 V versus ENH) e apresenta custos de produção relativamente menores que o do permanganato e do peróxido de hidrogênio, no entanto é aplicado geralmente na forma gasosa o que dificulta sua permanência no solo. Com isso, para uma degradação efetiva tornam-se necessárias aplicações ininterruptas de O₃, o que pode tornar o processo inviável do ponto de vista econômico. A eficiência do processo também depende da distribuição homogênea do ozônio no solo o que geralmente é difícil ser conseguido tendo em vista que este reagente é um gás.

Alguns oxidantes clorados tais como cloro e ácido hipocloroso apresentam potenciais de redução capazes de oxidar uma variedade de contaminantes orgânicos, no entanto durante o processo de degradação pode ocorrer a formação de compostos organoclorados com toxicidade tão alta quanto a do composto alvo.

O peróxido de hidrogênio aparentemente atua de duas formas distintas na oxidação de contaminantes orgânicos: oxidação direta e, quando sob irradiação ultravioleta, geração de radicais livres altamente oxidantes (Equação 1). Na oxidação direta o H₂O₂ apresenta um potencial de redução de 1,78 V e na geração de radicais livres pode gerar espécies tais como o radical hidroxila (*OH) que possui um elevado potencial padrão de redução (Quadro 6).



A oxidação de compostos organoclorados é relativamente bem conhecida. O oxidante ataca a ligação C-C nestes compostos. As duplas ligações que caracterizam os compostos clorados insaturados, tais como PCE (percloroetileno) e TCE (tricloroetileno) são ainda mais susceptíveis à oxidação. Teoricamente estes compostos são convertidos a epóxidos instáveis que se decompõe em aldeídos e cetonas, que são eventualmente oxidados a dióxido de carbono, água e cloreto (ENVIRONMENTAL SECURITY TECHNOLOGY CERTIFICATION PROGRAM, 2006). Maiores informações sobre os processos de oxidação química podem ser encontradas no *Strategy Environmental Research & Development Program* no endereço eletrônico: <http://www.serdp-estcp.org/ISCO.cfm>.

1.7 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) - PROCESSO FENTON/FOTO-FENTON

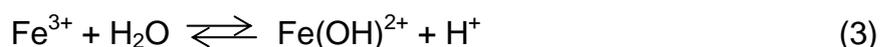
A principal diferença entre a oxidação química convencional e os processos oxidativos avançados é que estes últimos são baseados em reações oxidativas iniciadas pelo radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (GLAZE; KANG, 1988) que possui um potencial de redução (2,73 V *versus* ENH) muito superior a dos oxidantes convencionais (Quadro 6). O elevado potencial de redução deste radical possibilita a oxidação, não seletiva, de uma variedade de contaminantes orgânicos.

De acordo com o meio onde são produzidos os radicais $\cdot\text{OH}$, os POA podem ser divididos em homogêneos e heterogêneos. Nos processos homogêneos o radical $\cdot\text{OH}$ geralmente é produzido em reações que combinam ozônio, peróxido de hidrogênio, íons de ferro e radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis). Os processos heterogêneos frequentemente fazem uso de semicondutores insolúveis como o TiO_2 , peróxido de hidrogênio e radiação UV ou Vis. O crescente interesse pelos POA tem motivado a publicação de diversas revisões onde os princípios, aplicações e principais características desses processos são descritos detalhadamente (ANDREOZZI, CAPRIO, INSOLA; MAROTTA, 1999; NEYENS; BAEYENS, 2003, PERA-TITUS; GARCIA-MOLINA; BANOS; GIMENEZ; ESPLUGAS, 2004).

Uma das formas mais simples de se gerar o radical $\cdot\text{OH}$ é por meio da reação de Fenton, que basicamente consiste na decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por Fe^{2+} em meio ácido (Equação 2).



Quando em solução aquosa e na ausência de outros ligantes, os íons férricos formados na reação de Fenton existem como aquo-complexos, como por exemplo, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em pH 0. O aumento do pH da solução onde estão presentes estes complexos favorece reações de hidrólise e conseqüentemente a formação de espécies hidroxiladas. O primeiro equilíbrio de hidrólise envolvendo o Fe^{3+} é apresentado na Equação 3. Nesta equação, para maior simplicidade foram omitidas as águas de hidratação.



Durante a irradiação de complexos de Fe(III) um elétron de um orbital centrado no ligante é promovido para um orbital centrado no metal, que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e a oxidação do ligante, formando radical hidroxila (Equação 4). Esta transferência é chamada de transferência de carga ligante-metal (LANGFORD; CAREY, 1975).



Na presença de peróxido de hidrogênio, o Fe^{2+} gerado durante a irradiação dá seqüência à reação de Fenton (Equação 2), estabelecendo um ciclo em que Fe^{2+} é constantemente regenerado. A decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de $\text{Fe}^{2+/3+}$ sob irradiação é chamada de reação foto-Fenton.

Pignatello (1992) foi um dos primeiros pesquisadores a observar o efeito da irradiação na degradação de contaminantes orgânicos. Em um de seus trabalhos observou um aumento na eficiência de degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D) na presença de peróxido de hidrogênio e Fe^{3+} sob irradiação em relação à degradação feita na ausência de irradiação. Este efeito da irradiação sobre a eficiência de degradação foi atribuído à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , que reage com H_2O_2 e dá prosseguimento à reação de Fenton.

Watts e colaboradores (1990) foram os pioneiros no emprego do reagente de Fenton para a remediação de solos. Em seus experimentos iniciais observaram que o pentaclorofenol, presente em uma mistura de sílica e areia foi completamente mineralizado após aplicação do processo Fenton. Este estudo teve um importante papel na otimização do processo, pois estabeleceu que o pH ótimo para o tratamento de solo está entre 2 e 3. A partir de então, diversos outros trabalhos têm relatado a aplicação do processo Fenton na remediação de solos contaminados com uma infinidade de compostos orgânicos sob diferentes condições experimentais.

Tyre e colaboradores (1991) observaram que minerais de ferro presentes no solo podem atuar como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio, dispensando a aplicação de ferro solúvel ao tratamento. Mostraram que a degradação de pentaclorofenol, hexadecano, trifluralina e dieldrin presentes no solo, foi mais eficiente estequiometricamente (quantidade de H_2O_2 consumido por mol de contaminante) sem a adição de ferro solúvel. Outros trabalhos mais recentes corroboram que minerais de ferro podem catalisar a reação de Fenton, dispensando a adição de ferro solúvel nos processos de remediação de solos (WATTS; BOTTEMBERG; HESS; JENSEN; TEEL, 1999; TEEL; WARBERG; ATKINSON; WATTS, 2001).

Watts e colaboradores (1994) constataram que o aumento da concentração de H_2O_2 contribui significativamente para o aumento da oxidação de compostos adsorvidos ao solo. Observaram que em concentrações superiores a 100 mmol L^{-1} de H_2O_2 , cerca de 80% do hexaclorobenzeno adsorvido em areia silicosa foi oxidado em aproximadamente 30 minutos.

Kakarla e Watts (1997) investigaram a remediação de contaminações em sub-superfície pelo processo Fenton onde o H_2O_2 foi aplicado na superfície do solo. Estes pesquisadores observaram que compostos como KH_2PO_4 conseguem estabilizar o H_2O_2 permitindo que o mesmo atinja maiores profundidades no solo. Experimentos feitos em coluna de solo mostram que a adição de KH_2PO_4 , junto à solução oxidante, aumenta em três vezes a profundidade que o H_2O_2 pode atingir. Neste estudo foi observado que mais de 90% de hexadecano foi oxidado à profundidade de 2 cm, e de 20-40% à profundidade de 10-15 cm. Esses resultados incentivam a aplicação do processo Fenton à remediação *in situ*, pois possibilita o tratamento de contaminações sub-superficiais sem necessidade de equipamentos sofisticados para aplicação dos reagentes de Fenton.

Alguns trabalhos também têm destacado a possibilidade de combinar o processo Fenton com outros processos de remediação de solo. Goi e colaboradores (2006) avaliaram a remediação de solo contaminado com óleo de transformador utilizando o processo Fenton como pré-tratamento para o processo biológico. Estes pesquisadores observaram que quando foi utilizada apenas a biodegradação, para um solo com nível de contaminação de $17,4 \text{ g kg}^{-1}$ de óleo de transformador, cerca de 50% do mesmo foi degradado. Quando foi aplicado o processo Fenton como pré-

tratamento para o processo biológico, utilizando concentrações de H_2O_2 na razão 4:1 (massa de óleo/massa de H_2O_2), todo o óleo de transformador foi degradado.

Yardin e colaboradores (2006) utilizaram o processo foto-Fenton combinado com o processo de lavagem de solo para remediação de solo contaminado com 2,4,6 trinitrotolueno (TNT). Neste estudo o solo contaminado com TNT foi lavado com soluções de ciclodextrinas (hidroxipropil- β -ciclodextrina e metilada- β -ciclodextrinas) que foram posteriormente tratadas pelo processo foto-Fenton. Todos os resultados deste trabalho evidenciam que a combinação do processo de lavagem de solo com ciclodextrinas e o processo foto-Fenton é promissor para remediação de solos contaminados por TNT, pois as ciclodextrinas extraem eficientemente este contaminante do solo e o processo foto-Fenton mineraliza essas soluções de lavagem.

Assim como os demais processos de remediação, a eficiência do processo Fenton depende das características do contaminante e do solo a ser remediado. No entanto para um determinado tipo de solo e contaminante, a eficiência dos processos de remediação utilizando reações de Fenton é influenciada principalmente pela quantidade de ferro e H_2O_2 utilizada (UTSET; GARCIA; CASADO; DOMENECH; PERAL, 2000) e pela irradiação solar, no caso do processo foto-Fenton/solar, que é intensa em países tropicais como o Brasil. O H_2O_2 é um reagente de custo relativamente baixo e amplamente disponível no mercado. O ferro é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre e ocorre em diversas espécies minerais principalmente na forma de óxidos (VANLOON; DUFFY, 2000). Essas características têm incentivado o estudo e a aplicação do processo Fenton à degradação de diversos contaminantes orgânicos em solo (WATTS; UDELL; RAUCH, 1990; TYRE; WATTS; MILLER, 1991; WATTS; KONG; DIPPR; BARNES, 1994; KONG; WATTS; CHOI; WATTS, 1998; BOTTEMBERG; HESS; JENSEN; TEEL, 1999; TEEL; WARBERG; ATKINSON; WATTS, 2001; MONAHAN; TEEL; WATTS, 2005; PIGNATELLO, OLIVEROS, MACKAY, 2006).

2 OBJETIVOS

Estudar a degradação dos pesticidas DDT e DDE e de óleo diesel em solo por processo Fenton e foto-Fenton/solar e avaliar outros aspectos do processo de degradação tais como: solubilização de metais, solubilização dos contaminantes, degradação da matéria orgânica naturalmente presente no solo e a volatilização dos contaminantes durante o processo de remediação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES

Os padrões DDT, DDE, com grau pureza de 99%, foram fornecidos pela SUPELCO no kit de pesticidas organoclorados. As soluções padrão de trabalho foram preparadas por diluição dos padrões primários em isoctano Mallinckrodt Chemical. Nas extrações dos pesticidas do solo foram utilizados os solventes n-hexano (J. T. Baker) e diclorometano (Mallinckrodt Chemical), ambos grau pesticida, e colunas de vidro de 44 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro interno empacotadas com óxido de alumínio (Vetec) com granulometria 70 – 290 mesh.

O diesel utilizado foi um produto comercial. As soluções de diesel foram preparadas com n-hexano grau pesticida (J. T. Baker). As extrações do diesel do solo e das soluções de lavagem do solo foram feitas com solventes de grau pesticida, n-hexano e diclorometano (J. T. Baker). Para retirar água dos extratos foi utilizado Na_2SO_4 anidro (J. T. Baker).

As soluções de H_2O_2 utilizadas nos experimentos de degradação foram preparadas por diluição de uma solução 30% (m/v) de H_2O_2 (Synth). As soluções de Fe^{2+} foram preparadas a partir da dissolução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba) em solução 0,1 mol L^{-1} de H_2SO_4 (Synth). O pH dos experimentos foi ajustado por adições de NaOH (Synth) e/ou H_2SO_4 (Synth). Nos experimentos de lavagem de solo foi utilizado Triton X-100 Merck. Para diminuir a formação de emulsão durante as extrações líquido/líquido foi utilizado NaCl Mallinckrodt Chemical. Nas determinações da matéria orgânica presente no solo foi utilizado $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Merck

A limpeza da vidraria foi feita com solução de detergente Extran MA-01 alcalino (Merck) e acetona (Synth).

3.2. LIMPEZA DA VIDRARIA

Todos os materiais de vidro e aço inoxidável utilizados neste trabalho permaneceram em solução aquosa de detergente Extran MA-01 alcalino a 10% (v/v) por vinte e quatro horas. Após este período, a vidraria foi enxaguada seqüencialmente com água de torneira, água destilada e acetona para retirar possíveis resíduos. Os materiais não volumétricos foram secos em estufa à temperatura 120° C por 4 horas e os volumétricos à temperatura ambiente.

3.3. SOLO UTILIZADO NO ESTUDO

Com a restrição do uso de pesticidas organoclorados em campanhas de saúde pública no Brasil, o Estado de Mato Grosso, em 1997, recolheu os excedentes de DDT e os armazenou temporariamente de forma inadequada em um depósito de pesticidas da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), localizado na cidade de Várzea Grande/MT. O mau armazenamento deste pesticida causou uma forte contaminação do solo local (VILLA; DORES; CARBO; CUNHA, 2006).

Os experimentos de degradação feitos neste trabalho utilizaram amostras de solo contaminadas com DDT e seu produto de degradação DDE, coletadas no interior desse depósito e amostras de solo não contaminado, coletadas nas vizinhanças do mesmo.

No interior do depósito, em uma área de 180 m² foram tomadas porções de solo em cinco pontos distintos, a uma profundidade de 4,0 cm. Cada uma dessas porções, pesando aproximadamente 2,0 kg, foi misturada e homogeneizada a fim de constituir a “amostra bruta”. Esta foi peneirada em malha 3,0 mm, e posteriormente seca ao ar, formando a “subamostra”, que foi devidamente armazenada em frascos de solvente de vidro âmbar (com capacidade para quatro litros) para o transporte até o Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (IQ-UNESP) localizado na cidade de Araraquara-SP, onde foram feitos os experimentos. A concentração de DDT e DDE na subamostra é de 1,6 e 0,24 g kg⁻¹, respectivamente. As alíquotas de solo utilizadas nos experimentos e nas determinações da concentração inicial de DDT e DDE no solo foram retiradas da subamostra por processo de quarteamento.

A coleta nas vizinhanças do depósito foi feita há uma distância de 30 m do local contaminado, onde foram tomadas amostras também na profundidade de 4,0

cm. Este solo não estava contaminado e apresentava as mesmas características físico-químicas do solo coletado no interior do depósito. No mesmo local de coleta em superfície foi aberta uma vala onde foram coletadas amostras de solo em profundidades de 90 a 100 cm. O solo coletado nos dois horizontes foi seco, peneirado e quarteado de maneira semelhante à descrita anteriormente para o solo coletado no interior do depósito. A Figura 6 apresenta de forma esquemática os pontos de amostragem e o procedimento de coleta de solo utilizado.

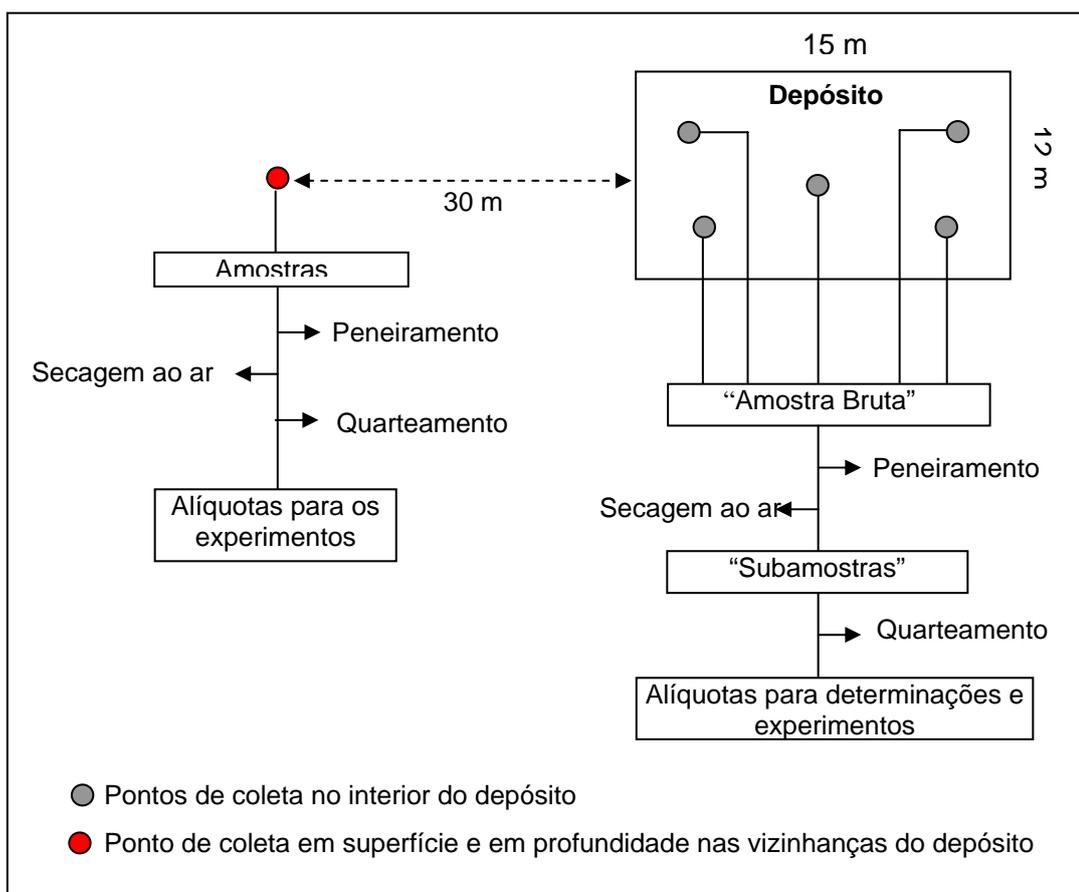


Figura 6 – Representação esquemática do procedimento de coleta de solo.

Durante a coleta não houve preocupação com a representatividade da amostragem, pois não foi objetivo do trabalho determinar os níveis de contaminação por DDT e DDE do referido local contaminado.

3.4. EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO DE DDT E DDE EM SOLO

3.4.1. Degradação utilizando sistema com lama

No ensaio sem adição de ferro solúvel a lama foi preparada pela mistura de 500 mL de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , com 150 gramas de solo contaminado. Nos ensaios com ferro solúvel a razão entre massa de solo e volume de solução foi mantida, porém a solução de ácido sulfúrico foi substituída por soluções 3,0; 6,0; 12 e 24 mmol L^{-1} de FeSO_4 . Em todos os experimentos a lama teve o pH ajustado no intervalo de 2,5 a 3,0. Nesses experimentos foram feitas múltiplas adições de H_2O_2 por meio de uma bomba peristáltica Ismatec modelo 78017-10. A quantidade de H_2O_2 adicionada e o intervalo de tempo entre cada adição são apresentados no Quadro 7.

Quadro 7 - Resumo das condições experimentais utilizadas nos experimentos de degradação do DDT e DDE nos sistemas com lama.

Exp.	Massa de solo (g)	Vol. da solução de Fe^{2+} (mL)	$[\text{Fe}^{2+}]$ mmol L^{-1}	Nº de adições de H_2O_2^*	Vol. de adição de H_2O_2 (mL)	Intervalo de adição (min)	Total de H_2O_2 adicionado (mmol)
1	150	500	0	3	1	60	21
2**	150	500	3,0	3	1	60	21
3	150	500	3,0	3	1	60	21
4	150	500	6,0	3	1	60	21
5	150	500	12	3	1	60	21
6	150	500	24	3	1	60	21
7	150	500	3,0	3	2	60	42
8	150	500	6,0	160	1	20	$1,12 \times 10^3$
9***	150	500	6,0	160	1	20	$1,12 \times 10^3$
10	2,5	8,33	6,0	48	0,017	20	5,7
11****	2,5	8,33	6,0	48	0,017	20	5,7
12*****	2,5	8,33	6,0	48	0,017	20	5,7

*Solução $7,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

**Experimento feito sob irradiação solar.

***Experimento com solo não contaminado.

****Experimento com solo com contaminação recente.

*****Experimento utilizando sílica contaminada.

Os experimentos de 1 a 9 foram feitos em béqueres de 1,0 litro como reator. Estes experimentos foram feitos à temperatura ambiente sob agitação mecânica em uma mesa agitadora a 110 rotações por minutos (rpm) (Figura 7). Para avaliar a eficiência de degradação nestes experimentos, foram coletadas amostras de lama em intervalos de 2, 4, 6 e 24 horas. Antes de cada coleta a agitação foi interrompida por 30 minutos para sedimentação das partículas suspensas. Em seguida, com o

auxílio de uma espátula de aço inoxidável, foram retirados 5,0 gramas de lama de cada reator. Estas amostras foram secas ao ar, resultando em aproximadamente 3,5 gramas de solo seco.



Figura 7 – Foto dos béqueres na mesa agitadora utilizada nos experimentos de degradação com lama.

Os experimentos 10 e 11 foram feitos com o objetivo de avaliar o efeito do tempo de contaminação sobre a eficiência de degradação. O experimento 10 foi feito com solo contaminado coletado no interior do depósito da FUNASA, enquanto que o experimento 11 foi feito com solo coletado nas vizinhanças do referido depósito, contaminado 24 horas antes do experimento de degradação. A contaminação do solo foi feita pela adição de 2,5 mL de solução padrão 1600 mg L^{-1} de DDT em isoctano a 2,5 g de solo, que resultou em níveis de contaminação igual ao do solo coletado no galpão sanitário, $1,6 \text{ mg g}^{-1}$. Após a contaminação, o solo foi vigorosamente homogeneizado e deixado em repouso por 24 horas para evaporação do solvente. Ambos os experimentos utilizaram apenas 2,5 gramas do solo contaminado, pois como os níveis de contaminação do solo coletado no depósito da FUNASA são altos, para contaminar uma massa maior de solo com os mesmos níveis de contaminação seriam necessárias grandes quantidades de DDT, superiores às comumente encontradas em padrões.

O experimento 12 foi feito em sílica para avaliar a eficiência de degradação na ausência de matéria orgânica. Neste experimento foram utilizadas 2,5 g de sílica, contaminada com os mesmos níveis de contaminação de DDT e de forma semelhante à descrita anteriormente para a contaminação do solo utilizado no

experimento 11. Nos experimentos 10, 11 e 12 a lama foi preparada pela adição de 8,33 mL de solução $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de FeSO_4 às matrizes contaminadas. Como reatores foram utilizados béqueres de 10 mL. Nestes experimentos foram feitas 48 adições de 0,017 mL de solução $7,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , com auxílio de micropipeta. A lama foi agitada com um agitador magnético. Devido à massa relativamente pequena de sílica foi feita apenas uma coleta de amostra ao término dos experimentos, que tiveram duração de 16 horas.

3.4.2. Degradação utilizando sistema sem lama (ou sistema de injeção em zona insaturada)

Nestes experimentos a adição das soluções de Fe^{2+} e de H_2O_2 ao solo contaminado foi feita através de um “tubo injetor” perfurado lateralmente e uma bomba peristáltica, como indicado na Figura 7.



Figura 8 - Foto do reator utilizado nos experimentos de degradação no sistema sem lama.

As soluções de ferro (II) e H_2O_2 ficaram armazenadas em frascos separados e foram misturadas imediatamente antes do contato com o solo, em uma conexão, evitando a decomposição do H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} antes do contato com o solo. Em todos os experimentos foram utilizados 2,0 kg de solo contaminado, 650 mL de solução 20 mmol L^{-1} de Fe^{2+} e 650 mL de solução de H_2O_2 , cujas concentrações variaram de acordo com o experimento.

Para avaliar o efeito da irradiação solar foi feito um experimento no escuro e outro sob irradiação solar, ambos utilizando solução $1,32 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . Nestes experimentos, nos primeiros 10 minutos a vazão de injeção no tubo injetor foi de 50 mL min^{-1} , para deixar o solo completamente umedecido com os reagentes de Fenton. A partir daí a bomba foi programada para fazer novas injeções em intervalos de três horas, a uma vazão de 10 mL min^{-1} durante 5 minutos, para manter o solo constantemente umedecido com os reagentes. O tempo total de experimento foi de 46 horas, nesse intervalo foram tomadas amostras em 1, 7, 32 e 46 horas. O efeito da concentração de H_2O_2 foi avaliado por meio da comparação entre os resultados obtidos no experimento feito no escuro, utilizando solução $1,32 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , descrito anteriormente, e um outro experimento utilizando solução $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , também feito no escuro.

Para evitar explosões e a brusca emissão de gases, que geralmente ocorrem durante a aplicação de soluções concentradas de H_2O_2 ao solo e que poderiam causar o derramamento do solo presente no reator, a adição inicial da solução $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 foi feita em vazões menores, que as utilizadas anteriormente. Nos primeiros 30 minutos de experimento a vazão de injeção no tubo injetor foi de 15 mL min^{-1} , para deixar o solo completamente umedecido com os reagentes. A partir daí a bomba foi programada para fazer injeções em intervalos de tempos e vazão de injeções iguais aos utilizados nos experimentos anteriores, feitos para avaliar a influência da irradiação solar.

3.4.2.1. Coleta de amostras de ar

As amostras de ar foram coletadas a 25 cm acima da superfície do solo contaminado por um pequeno tubo de teflon (com aproximadamente 0,2 cm de diâmetro) localizado no interior do reator e conectado a um cartucho de poliuretano, utilizado para extração dos contaminantes do ar. Por este cartucho, com 5,0 cm de diâmetro, 4,0 cm de comprimento e massa de 2,30 g, o ar foi aspirado, com o auxílio de uma bomba de vácuo à vazão constante de $4,0 \text{ L min}^{-1}$, durante todo o experimento. A foto do reator e do sistema de coleta de ar utilizados é mostrada na Figura 9.

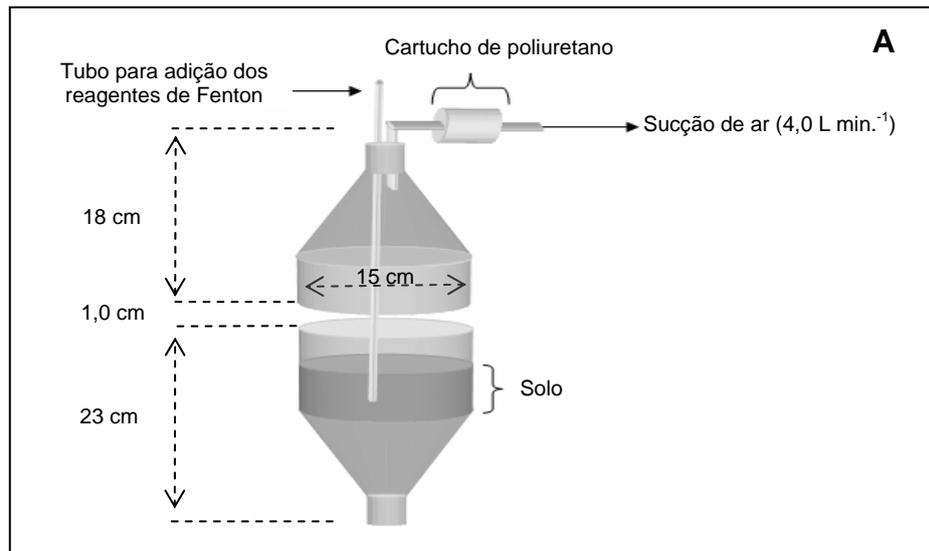


Figura 9 – Representação esquemática (A) e foto (B) do reator e do sistema de coleta de ar utilizados nos experimentos.

A fim de avaliar a intensidade de volatilização do DDT e do DDE durante a remediação do solo, foram coletadas amostras de ar em duas situações: antes e após a aplicação dos reagentes de Fenton. Nas duas situações o tempo de coleta foi de 48 horas e a vazão da bomba de $4,0 \text{ L min}^{-1}$.

3.5. EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO DE ÓLEO DIESEL EM SOLO

3.5.1. Contaminação do solo com diesel

O solo utilizado nos experimentos de degradação do diesel foi o coletado nas vizinhanças do depósito de pesticidas da FUNASA. A contaminação destas amostras de solo com óleo diesel foi feita pela adição de 200 mL de uma solução de diesel em n-hexano $0,050 \text{ g mL}^{-1}$ a 2,0 kg de solo. O solo contaminado foi vigorosamente homogeneizado e deixado em repouso por 24 horas para eliminação do solvente e favorecer a interação do diesel com o solo.

Nos experimentos de degradação de diesel em sílica, a contaminação da sílica (com partículas entre 0,006 e 0,20 mm) foi feita de maneira semelhante à contaminação do solo.

3.5.2. Experimentos de degradação de diesel no sistema em lama

A lama foi preparada pela adição de 500 mL de solução 12 mmol L^{-1} de FeSO_4 e 150 gramas de solo contaminado a um béquer com capacidade de 1,0 L, que foi utilizado como reator nos experimentos. Em todos os casos o pH da lama foi ajustado no intervalo de 2,5 a 3,0. Estes experimentos também foram feitos à temperatura ambiente sob agitação mecânica em mesa agitadora a 110 rpm. O tempo de experimento foi 84 horas, contado a partir da primeira adição de H_2O_2 . Nestes ensaios foram feitas sucessivas adições de H_2O_2 , por meio de uma bomba peristáltica, em intervalos de 20 minutos durante 12 horas. Após este tempo, as injeções eram interrompidas por 12 horas para que houvesse o consumo do H_2O_2 acumulado no período de injeção. O volume de cada injeção foi 1,1 mL de solução, cuja concentração variou de 1,25 a 10 mol L^{-1} . Ao total foram feitas 145 adições de cada solução de H_2O_2 . A única exceção foi o experimento com adição única, no qual foram adicionados 160 mL de solução 10 mol L^{-1} de H_2O_2 de uma única vez. O Quadro 8 resume as condições experimentais utilizadas nestes ensaios.

Quadro 8 - Resumo das condições experimentais utilizadas nos experimentos de degradação do óleo diesel em solo.

Experimento	[Fe ²⁺] mmol L ⁻¹	[H ₂ O ₂]* mol L ⁻¹	Número de adições de H ₂ O ₂	Volume de adição (mL)	Intervalo de adição (min.)	Total de H ₂ O ₂ adicionado (mol)
A	12	1,25	145	1,1	20	0,2
B	12	2,5	145	1,1	20	0,4
C	12	5,0	145	1,1	20	0,8
D	12	10	145	1,1	20	1,6
E	12	10	1	160	-----	1,6
F	----	10	145	1,1	20	1,6
G**	----	----	-----	-----	----	-----
H***	12	10	145	1,1	20	1,6
Branco	12	10	145	1,1	20	1,6

*Concentração da solução de H₂O₂ utilizada nas adições.

**Neste experimento foi utilizado apenas solo não contaminado e água deionizada.

***Experimento utilizando solo coletado na profundidade de 90-100 cm (Franco-argiloso)

Durante os experimentos foram coletadas amostras de lama nos intervalos de tempo: 4, 6, 12, 36 e 84 horas. O procedimento de coleta foi semelhante ao utilizado nos experimentos com lama para a degradação do DDT e DDE. Os experimentos de degradação de óleo diesel em sílica foram feitos nas mesmas condições que os experimentos de degradação em solo, a única exceção foi que apenas os filtrados desses experimentos foram analisados. Todos os experimentos foram feitos na ausência de irradiação solar.

3.6. EXPERIMENTOS DE LAVAGEM DO SOLO

Nestes experimentos o solo foi lavado com soluções do surfactante Triton X-100 (TX-100) cuja CMC num sistema água/solo é de aproximadamente 691 mg L⁻¹ (Quadro 5, Página 46).

Para avaliar o efeito da concentração do surfactante na remoção do contaminante do solo foram feitos três experimentos. Em cada um deles foram utilizados 150 gramas de solo e 1,0 L de solução de Triton X-100, cujas concentrações foram: 2,1, 4,1 e 8,3 g L⁻¹, que correspondem a 3, 6 e 12 CMC, respectivamente. Em todos os casos a lama permaneceu sob agitação mecânica em uma mesa agitadora a 110 rpm durante 12 horas. Após esse tempo a solução ficou em repouso por aproximadamente 1 hora para decantação das partículas em suspensão. Em seguida, o sobrenadante foi transferido para garrafas plásticas por meio de uma bomba peristáltica. Este procedimento de lavagem foi repetido por

mais duas vezes. Após cada lavagem foram retiradas amostras de solo para avaliar a eficiência de extração do contaminante pela solução de TX-100. Ao término dos experimentos, as soluções provenientes de cada lavagem foram reunidas em um recipiente, totalizando volume de 3,0 litros.

3.7. TRATAMENTO DA SOLUÇÃO DE LAVAGEM POR REAÇÕES FOTO-FENTON SOB IRRADIAÇÃO SOLAR

Os experimentos de degradação para o tratamento das soluções lavagens do solo contaminado com óleo diesel e do solo contaminado com DDT e DDE foram feitos de maneira semelhante. Nestes experimentos, alíquotas de 250 mL de cada solução de lavagem foram transferidas para béqueres de 500 mL onde em seguida foram adicionados 12 mL de solução de FeSO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, resultando numa solução 12 mmol L^{-1} de Fe^{2+} . O pH de cada solução foi ajustado para 2,8 com solução de H_2SO_4 . Os experimentos tiveram início com a adição de H_2O_2 , que foi feita seqüencialmente por meio de uma bomba peristáltica, calibrada para adicionar 2,0 mL de solução 10 mol L^{-1} de H_2O_2 a cada 20 minutos. Durante os ensaios foram coletadas amostras em intervalos de uma hora para determinação de carbono orgânico dissolvido (COD). A determinação do contaminante só foi feita nas amostras coletadas no início e no final de cada experimento. Para minimizar perdas por evaporação cada béquer foi selado com um filme de PVC transparente.

3.8. CONDIÇÕES DE IRRADIAÇÃO

O experimento com lama irradiada foi feito em Abril de 2003 no período das 10 às 16 horas. O experimento utilizando sistema sem lama, embora tenha tido duração de 46 horas permaneceu sob irradiação solar por apenas 12 horas, devido ao período noturno. Este experimento também foi feito em Abril de 2003. Os experimentos de degradação da solução de lavagem do solo foram feitos em Outubro de 2005 e tiveram duração de 6 horas, das 9:30 às 15:30 h. Todos experimentos irradiados foram feitos em dias ensolarados e com céu claro. A dose de energia acumulada no período foi monitorada por meio de um radiômetro (PMA 2100 Solar Light Co) com sensor UVA (320-400 nm) localizado na posição horizontal.

3.9. DETERMINAÇÕES

3.9.1. Determinação do DDT e DDE no meio aquoso, no solo e nos cartuchos de poliuretano.

Para a determinação do DDT e DDE em solo, foi utilizado o método descrito por Villa e colaboradores (2006). Em resumo, o solo após devidamente seco foi pulverizado em almofariz e por quarteamento tomou-se alíquota de 0,5 g do mesmo, em triplicata, que foi misturada com 1,0 g de óxido de alumínio (alumina). Esta mistura foi transferida para colunas cromatográficas, empacotadas com 2,0 g de alumina, onde os pesticidas foram eluídos com 210 mL de uma solução extratora de n-hexano:diclorometano (7:3). Os extratos provenientes das eluições foram concentrados em rota evaporador e retomados com 6,0 mL de hexano. A quantificação do DDT foi feita por cromatografia gasosa. O cromatógrafo utilizado é da marca Varian, modelo 3300, equipado com uma coluna capilar de sílica fundida ZB-5 (0,32 mm diâmetro interno x 30 m de comprimento) e um detector de captura de elétrons. Este equipamento operou nas seguintes condições: temperatura do injetor 280⁰ C; temperatura inicial do forno 110⁰ C; temperatura final do forno 250⁰ C, taxa de aquecimento de 10⁰ C min⁻¹; temperatura do detector 330⁰ C, o gás de arraste utilizado foi o nitrogênio a uma vazão de 5,0 mL min⁻¹. A eficiência do método adaptado foi testado fazendo-se a fortificação de amostras de solo não contaminado nos seguintes níveis, em triplicata: 0,1, 1,0, 2,0 mg g⁻¹ para o DDT e 0,050, 0,10 e 0,30 mg g⁻¹ de DDE. As recuperações médias do DDT variaram de 95 a 101% com coeficientes de variação de 7 a 10%. As recuperações médias para o DDE variaram de 99 a 111% com coeficiente de variação de 5 a 8%.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) do equipamento para o DDT foram 8,6 µg L⁻¹ e 28 µg L⁻¹, respectivamente, enquanto para o DDE o LD foi de 1,0 µg L⁻¹ e o LQ foi de 3,3 µg L⁻¹. O cálculo de LD e LQ foi feito com base no método descrito por Ribani e colaboradores (2004).

Para a determinação de DDT e DDE em meio aquoso foi utilizado o método padrão (CLESCERI; GREENBERG; TRUSSELL, 1999). Este consiste de uma extração líquido-líquido, onde a solução extratora é uma mistura de hexano/diclorometano (85:15). Estas extrações foram feitas em triplicatas, tomando-se amostras de 50 mL do filtrado da lama, com as quais foram feitas três extrações,

cada uma com 10 mL da solução extratora em funil de separação. Nestas extrações a agitação foi manual com duração de 10 minutos. Os extratos foram concentrados em rota evaporador e retomados com 6,0 mL de n-hexano. Antes das análises cromatográficas os extratos foram passados por uma coluna com sulfato de sódio anidro para eliminação de água. A quantificação dos pesticidas foi semelhante à feita nos extratos de solo.

A extração do DDT e DDE dos cartuchos de poliuretano, utilizados na coleta desses pesticidas do ar, foi feita por extração contínua num extrator de Soxhlet por 24 horas. Como solução extratora foram utilizados 200 mL de uma mistura de hexano:acetona (1:1). Após a extração, os extratos foram concentrados em rota-evaporador e retomados com 5,0 mL de hexano. A quantificação do DDT e DDE nas amostras foi feita por cromatografia gasosa, de forma semelhante à utilizada na quantificação dos pesticidas contidos nos extratos provenientes do solo e da água.

3.9.2. Determinação de óleo diesel em solo

Para a extração do diesel, foram transferidas alíquotas de 3,0 gramas de solo para tubos de ensaio com diâmetro interno de 13 mm e 15 cm de comprimento. Posteriormente foi adicionado 1,0 g de sulfato de sódio anidro em cada um destes tubos para eliminação de água. Para extração foram adicionados 7,0 mL de uma solução extratora de n-hexano:diclorometano (1:1) aos tubos com a amostra, os quais foram selados e deixados sob agitação mecânica a 240 rpm durante duas horas. Após este tempo o conteúdo dos tubos foi centrifugado por 5 minutos, à rotação de 250 rpm, para facilitar a retirada do sobrenadante. O processo de extração foi repetido por três vezes, utilizando um total de 21 mL da solução extratora. Em seguida os extratos foram concentrados para 10 mL e filtrados em membrana 0,45 μm para a posterior análise cromatográfica.

O cromatógrafo utilizado nestas determinações é da marca SHIMADZU, modelo 14B, equipado com coluna capilar DB-5 (0,32 mm diâmetro interno x 30 m de comprimento) e detector de ionização em chama. Este equipamento operou nas seguintes condições: temperatura do injetor 280⁰ C; temperatura inicial do forno 45⁰ C; temperatura final do forno 250⁰ C, taxa de aquecimento de 12⁰ C min⁻¹; temperatura do detector 330⁰ C, o gás de arraste utilizado foi o hidrogênio com vazão de 10 mL min⁻¹.

O método utilizado para quantificação do diesel em solo foi baseado no método 8015B de dezembro de 1996 da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) que utiliza o somatório da área dos picos num determinado intervalo de tempo de retenção, ao invés de picos individuais. Neste trabalho foi construída uma curva analítica onde a ordenada corresponde ao somatório da área dos picos no intervalo de 10 a 30 minutos e na abscissa foram colocadas massas do óleo diesel comercial utilizadas. O cromatograma de uma solução 1000 mg L^{-1} de diesel em n-hexano é apresentado na Figura 10.

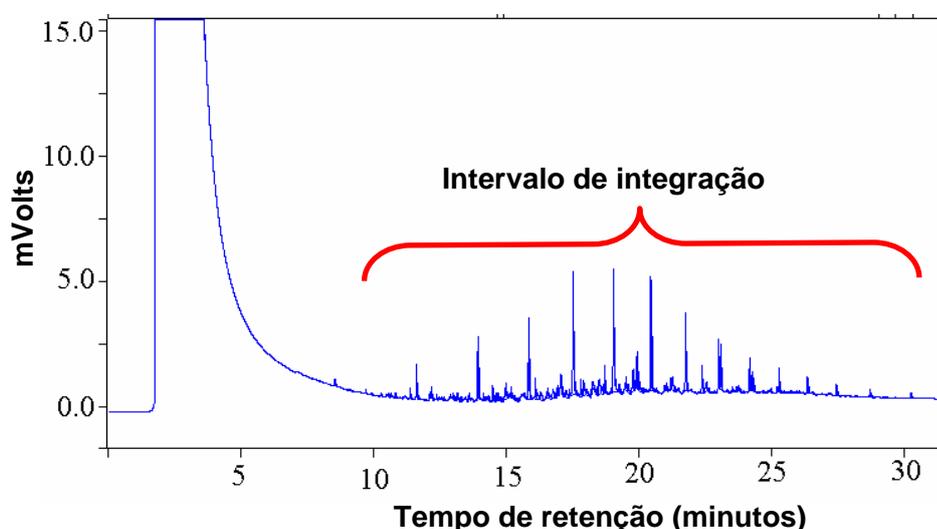


Figura 10 - Cromatograma do padrão de diesel 1000 mg L^{-1} em hexano obtido por CG-DIC.

A eficiência do método foi testada fazendo-se a fortificação de amostras de solo em triplicata nos seguintes níveis: 0,2; 1,0 e 10 mg kg^{-1} de óleo diesel. Os extratos provenientes dos testes de adição/recuperação para nível $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ foram concentrados para 5,0 mL. Para os demais níveis os extratos foram concentrados para 10 mL.

3.9.3. Determinação de óleo diesel em meio aquoso

Para a determinação do diesel em meio aquoso foi utilizada uma adaptação do método padrão (CLESCERI; GREENBERG; TRUSSELL, 1999). Em resumo foram feitas extrações líquido-líquido utilizando-se 200 mL da solução aquosa de diesel e TX-100 e 25 mL da solução extratora, uma mistura de hexano/diclorometano (1:1). Com cada amostra foram feitas três extrações, sob agitação manual durante

10 minutos. Para quebrar a forte emulsão formada durante as extrações foram adicionados 30 gramas de NaCl a cada funil de separação. Os extratos foram reunidos em balões volumétricos de 100 mL que tiveram os volumes ajustados com n-hexano. Antes das análises cromatográficas os extratos foram passados por uma coluna com sulfato de sódio para eliminação de água. A quantificação do óleo diesel nestes extratos foi semelhante à feita nos extratos obtidos do solo.

3.9.4. Determinação de COD e de H₂O₂ em solução aquosa

A determinação de COD foi feita em um analisador de carbono orgânico TOC 5000A – Shimadzu. Para as determinações de COD na fase aquosa da lama, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo e posteriormente em membrana 0,45 µm.

Durante os experimentos a concentração de peróxido de hidrogênio presente no meio reacional foi monitorada espectrofotometricamente (SHIMADZU UV mini-1240) pela formação de peroxovanádio formado pela reação do peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005).

3.9.5. Determinação das características mineralógicas do solo

A identificação das espécies minerais presentes no solo foi feita por difração de raios X num difratômetro de raios X da marca Siemens modelo D 5000, utilizando tubo de cobre, submetido a 20 kV e corrente de 20 mA. A determinação da abundância relativa dos minerais de ferro e dos óxidos comumente encontrados em solo tais como Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, K₂O, TiO₂, foi feita utilizando-se técnicas baseadas na fluorescência de raios X. O equipamento utilizado nestas determinações é marca Shimadzu modelo EDX-800.

3.9.6. Determinação das características físico-químicas do solo

Para a determinação do pH, da granulometria e da densidade do solo foram utilizados métodos descritos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. O pH foi medido uma suspensão de solo e água na razão 1:2,5. As determinações

granulométricas utilizaram o método da pipetagem (SUGUIO, 1973). A densidade do solo foi obtida pelo método da proveta (EMBRAPA, 1997).

Para a determinação da matéria orgânica (MO) e do teor carbono orgânico do solo foi utilizado o método descrito por Tedesco e colaboradores (1985). Neste método, a determinação da MO baseia-se em sua oxidação por dicromato de potássio, que é empregado em excesso, em meio ácido. O dicromato residual é então titulado com sulfato ferroso. O teor de carbono orgânico no solo é obtido dividindo-se a quantidade de MO presente no solo pelo fator de van Bemmelen 1,72.

Após os experimentos de degradação do óleo diesel as determinações da MO remanescentes no solo foram feitas por análises termogravimétricas (TGA). As curvas de TGA foram obtidas em um módulo de análise térmica simultâneo SDT-2960 da TA Instruments, capaz de operar até 1500° C. Os termopares para a amostra e referência são de Pt-Pt/Rh 13%, sensibilidade ΔT (DTA) de 0,001° C. O módulo apresenta sensibilidade de 0,1 μg , precisão de $\pm 1\%$ e capacidade de massa para 200 mg. O sistema foi calibrado com relação a massa TGA linha base DTA (Análise Térmica Diferencial) e temperatura (utilizando-se aproximadamente 7,0 mg de Índio de alta pureza). Foram utilizados cadinhos de alumina e como material de referência a α -alumina. As curvas de TG foram feitas em atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}), a razão de aquecimento foi de 20° C min^{-1} com uma temperatura inicial de 40° C e final de 800° C.

3.9.7. Determinação de metais presentes no solo e em solução aquosa

A abertura das amostras de solo foi feita pela adição de 20 mL de ácido nítrico concentrado e 5,0 mL de solução 10 mol L^{-1} de H_2O_2 a 1,5 gramas de solo. A mistura resultante permaneceu em ebulição por vinte e cinco minutos. Após este tempo, transferiu-se quantitativamente o conteúdo, até então presente em um erlenmeyer, para um balão volumétrico de 100 mL, que teve seu volume ajustado com água deionizada. Posteriormente, uma alíquota desta solução foi filtrada em uma membrana 0,45 μm e a concentração dos metais no filtrado foi determinada por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama. Para a determinação de metais na fase aquosa da lama as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo e posteriormente em membrana 0,45 μm . O espectrômetro

utilizado nas determinações é da marca Perkin Elmer modelo A Analyst 300. Todas as determinações foram feitas em triplicata e acompanhadas por um branco.

3.10. IDENTIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO DDT

Neste estudo, a identificação dos principais produtos de degradação do DDT foi feita por cromatografia gasosa, em um cromatógrafo Varian CP 3800 acoplado a um espectrômetro de massas Varian Saturn 2000 (CG-MS).

Inicialmente a identificação foi feita por comparação do perfil de fragmentação dos produtos de degradação com os existentes no banco de dados do equipamento. Posteriormente a identificação foi confirmada pela comparação com padrões. As condições cromatográficas utilizadas foram semelhantes às utilizadas na quantificação do DDT e DDE por CG-DCE.

3.11. PARTIÇÃO DO DDT NO SISTEMA SOLO/n-HEXANO

A partição do DDT no sistema solo/n-hexano foi feita pela adição de 1,5 grama de solo contaminado e 15 mL de n-hexano grau pesticida a um tubo de ensaio (2,0 cm de diâmetro interno x 15 cm de comprimento) que foi hermeticamente fechado. A mistura foi agitada por ultra-som durante 15 minutos, após este tempo o conteúdo do tubo foi centrifugado e o sobrenadante recolhido. O processo de extração foi repetido por mais duas vezes. Cada extrato foi analisado separadamente a fim de avaliar a eficiência de cada extração. As condições cromatográficas utilizadas nestas análises foram as mesmas descritas anteriormente na página 66 para análises dos extratos provenientes dos experimentos de degradação.

3.12. QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO VOLÁTIL DO DIESEL

O óleo diesel possui uma fração volátil que pode ser facilmente evaporada durante sua exposição ao ar livre. Isso pode interferir nos testes de adição e recuperação de diesel em solo ou até mesmo superestimar a eficiência do processo Fenton. A fim de avaliar melhor a extensão da volatilização, logo após a coleta do

diesel em um posto de combustível a fração volatilizada deste combustível foi quantificada. Na quantificação, 200 mL de diesel foram transferidos para um recipiente plástico, com 5,0 cm de altura e 200 cm² de área superficial, devidamente tarado, que ficou em exposição ao ar livre durante 12 horas. Após este tempo a porcentagem do diesel volatilizada foi determinada por diferença de massa em uma balança analítica Mettler Toledo AB204-5.

Após a quantificação da fração volatilizada, uma amostra de diesel que ficou exposta ao ar livre e uma outra amostra que permaneceu em um recipiente fechado foram analisadas por cromatografia gasosa em um equipamento Shimadzu modelo 17A acoplado a um espectrômetro de massas, QP-5000 (CG-MS).

As análises por CG-MS permitiram a identificação dos principais componentes presentes nestas duas amostras de diesel, que foi feita por comparação do perfil de fragmentação dos componentes das amostras com os existentes no banco de dados do equipamento. Uma vez identificados os componentes do diesel presentes na amostra exposta e não exposta ao ar, foi possível, por comparação, identificar os componentes volatilizados. O perfil de fragmentação de alguns dos principais componentes do diesel é apresentado no Apêndice C.

A identificação dos componentes do diesel volatilizados a partir do solo foi feita de maneira semelhante. Nestes ensaios, 10 g de solo contaminado com diesel (1,0 mg g⁻¹), permaneceram expostos ao ar livre por 24 horas. Em seguida, o diesel contido nesta amostra foi extraído e o extrato foi analisado por CG-MS. A identificação da fração volatilizada também foi feita por comparação do perfil de fragmentação dos componentes do diesel com os existentes no banco de dados do equipamento. Posteriormente, o cromatograma obtido neste extrato foi comparado com o do diesel que ficou no sistema fechado, o que permitiu a identificação dos compostos volatilizados.

Para garantir a eliminação da fração mais volátil do diesel, que possivelmente poderia interferir nos resultados dos experimentos, um volume de 200 mL de diesel permaneceu sob agitação durante 12 horas, ao ar livre, em um frasco de 5,0 cm de altura e 200 cm² de área superficial. Nos testes de adição e recuperação e em todos os experimentos de degradação foram utilizadas amostras deste diesel, isento da fração mais volátil.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS

Visto que as características físico-químicas do solo são um dos principais fatores que governam o destino de um contaminante no ambiente, uma das etapas deste trabalho foi determinar tais características.

O solo coletado no interior do depósito de pesticidas, utilizado nos experimentos de degradação de DDT e DDE, é um solo levemente ácido com uma quantidade relativamente baixa de matéria orgânica (Tabela1). Interpolando as porcentagens de areia, silte e argila (Tabela 1) no triângulo textural (Figura 3) também se observa- que este solo pode ser classificado como Franco, onde a silte e a areia são as frações granulométricas predominantes.

Tabela 1 - Concentração de DDT e DDE e características do solo coletado no interior do depósito de pesticidas.

<i>p,p'</i> DDT (g kg ⁻¹)	1,6
<i>p,p'</i> DDE (g kg ⁻¹)	0,24
Matéria orgânica (%)	7,5
Carbono orgânico (g kg ⁻¹)	4,35
Areia (%)	41
Silte (%)	47
Argila (%)	12
pH (H ₂ O)	5,7
Densidade (kg m ⁻³)	1500
SiO ₂ (%)	48
Al ₂ O ₃ (%)	32
Fe ₂ O ₃ (%)	15
K ₂ O (%)	3,4
TiO ₂ (%)	1,1
ZrO ₂ (%)	0,1

Os solos Francos apresentam área superficial pequena quando comparado a solos argilosos, retêm pouca água, são facilmente drenados e geralmente apresentam baixa plasticidade (BRADY; BUCKMAN 1983). Essas características colaboram para mobilidade de muitos contaminantes em solo, principalmente dos iônicos solúveis em água. No caso do DDT e do DDE, que são compostos neutros, hidrofóbicos e que em solo estão associados principalmente à matéria orgânica, a granulometria do solo tem menor influência sobre suas retenções e mobilidades (SPARK; SWIFT, 2002).

A mineralogia do solo estudado é relativamente simples, sendo este constituído principalmente por óxidos de ferro (Fe_2O_3), óxidos de alumínio (Al_2O_3) e em menor proporção por minerais do tipo 2:1 tais como K_2O . Esta mineralogia é característica de solo de regiões tropicais (COSTA; ALMEIDA; LENZI; NOZAKI, 2002).

A hematita (Fe_2O_3) é o terceiro mineral mais abundante no solo estudado. Esse mineral juntamente com os óxidos de alumínio, na periferia de argilas silicatadas, serve como sítio de adsorção para diversos metais presentes em solo tais como: Cu, Pb, Zn, Cd, Co entre outros. Além da capacidade de sorção, na ausência de matéria orgânica a hematita é um dos principais responsáveis pela coloração do solo devido à sua intensa coloração vermelha (LEINZ; AMARAL, 2001).

Pode ser observado também que a concentração de DDT no solo coletado no interior do depósito de pesticidas (Tabela 1), excede em 800 vezes a concentração de intervenção estabelecida pela CETESB para contaminações em áreas residenciais (Quadro 3, página 39).

Para os experimentos de degradação de óleo diesel e de degradação de DDT em solo com contaminação recente foi utilizado solo coletado nas vizinhanças do depósito de pesticidas. Este solo não estava contaminado e apresentava as mesmas características físico-químicas do solo coletado no interior do depósito de pesticidas.

Nas vizinhanças do depósito, no mesmo local onde foram coletadas amostras de solo em superfície, também foram coletadas amostras de solo na profundidade de 90-100 cm. Este solo foi utilizado em experimentos de degradação de diesel pelo processo Fenton, onde foi avaliado o efeito da mudança das características do solo, como consequência do aumento de profundidade, sobre as porcentagens de degradação.

Comparando os dados apresentados nas Tabelas 1 e 2 pode ser observado que há diferenças na textura, no pH e no teor de matéria orgânica entre os solos coletados nos dois horizontes. O solo coletado na faixa de 90-100 cm, é neutro, praticamente isento de matéria orgânica e pode ser classificado como Franco-argiloso, onde a silte e a argila são as frações granulométricas predominantes.

Tabela 2 - Características do solo coletado em profundidade nas vizinhanças do depósito de pesticidas.

Solo	pH (H ₂ O)	MO	Areia	Silte	argila	Classe textural*	[Diesel] mg g ⁻¹
			%				
Profundidade (90-100 cm)	6,7	0,5	30	36	33	Franco argiloso	5,0

*Classificado no triângulo textural da Figura 3 (Adaptado de BRADY; BUCKMAN, 1983).

Quando comparado ao solo Franco, o solo Franco-argiloso é mais denso, retêm mais água, é menos drenado e apresenta maior área superficial, em função do aumento do teor de argila (BRADY; BUCKMAN, 1983). Devido a essas propriedades, o solo franco-argiloso situado logo abaixo do solo Franco, pode atuar como uma barreira de adsorção a contaminantes orgânicos provenientes da superfície do solo (VILLA; DORES; CARBO; CUNHA, 2006).

Para os experimentos de degradação as amostras coletadas em superfície e em profundidade nas vizinhanças do depósito de pesticidas foram contaminadas em laboratório.

4.2. DEGRADAÇÃO DE DDT E DDE EM SOLO

4.2.1. Degradação utilizando sistema com lama

4.2.1.1. *Influência da concentração de Fe²⁺*

Alguns trabalhos têm demonstrado que minerais de ferro naturalmente presentes no solo podem catalisar as reações de Fenton e proporcionar a degradação de diversos contaminantes orgânicos tais como pentaclorofenol, hexadecano, trifluralina, dieldrin e diesel (TYRE; WATTS; MILLER, 1991; KONG; WATTS; CHOI, 1998; WATTS; BOTTEMBERG; HESS; JENSEN; TEEL, 1999) dispensando a adição de ferro solúvel.

No entanto, neste trabalho a degradação de DDT e DDE foi dependente da adição de ferro solúvel. No experimento sem adição de ferro, Experimento 1 (Quadro 7, página 58) foram obtidos 24% de degradação de DDT e 4,0% de degradação do DDE em seis horas de reação, enquanto que na presença de uma solução 24 mmol L⁻¹ de Fe²⁺, Experimento 6 (Quadro 7), as porcentagens de degradação foram de 53 e 46% para o DDT e DDE, respectivamente, em quatro horas de reação (Figura 11).

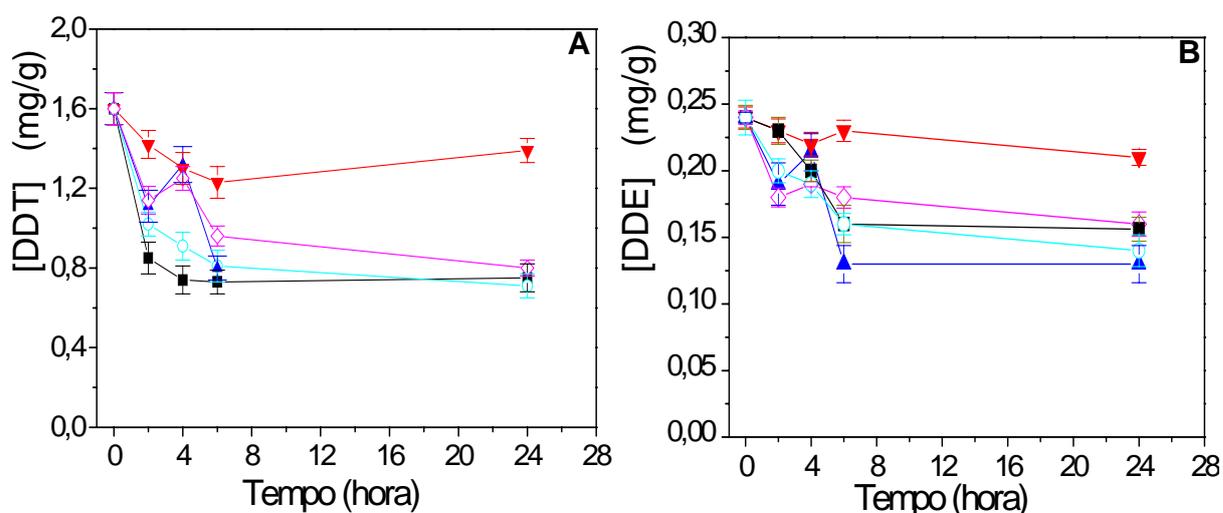


Figura 11 - Influência da concentração de ferro solúvel na degradação de DDT (A) e DDE (B) com o tempo. Adição de ferro solúvel (Fe^{2+}): \blacktriangledown 0; \blacklozenge 3.0; \blacktriangle 6.0; \circ 12; \blacksquare 24 mmol L^{-1} . Quantidade de H_2O_2 adicionada: 21 mmol.

A velocidade inicial de consumo de H_2O_2 foi muito baixa nos experimentos sem a adição do ferro solúvel (Tabela 3), o que provavelmente resultou na baixa geração de radicais $\cdot\text{OH}$ e conseqüentemente na menor porcentagem de degradação dos contaminantes.

Tabela 3 - Velocidade inicial (20 minutos) de consumo de H_2O_2 em experimentos com lama utilizando diferentes concentrações de ferro solúvel.

Concentração de ferro solúvel (mmol L^{-1})	Velocidade inicial de consumo de H_2O_2 (mmol min^{-1})
0,0	0,060
3,0	0,20
6,0	1,1
12	1,4
24	1,8

A decomposição catalítica do H_2O_2 por minerais de ferro é geralmente mais lenta que com ferro solúvel, principalmente devido à menor disponibilidade desse metal em solução. Além disso, a decomposição ocorre apenas na superfície do mineral e depende de diversos fatores tais como área superficial do mineral e transferência de massa dos reagentes para superfície do mesmo.

Entre os minerais de ferro mais abundantes no solo, a hematita é a que apresenta menor atividade catalítica na decomposição do H_2O_2 (HUANG; LU; CHEN, 2001). A menor atividade catalítica da hematita na decomposição do H_2O_2 foi

previamente observada por Watts e colaboradores (1990), que atribuiu este efeito ao fato deste mineral ser constituído exclusivamente de Fe(III), espécie que possui baixa atividade catalítica na decomposição do H₂O₂. A hematita é o mineral mais abundante no solo estudado e contribuiu para a baixa eficiência de degradação do sistema, tornando a adição de ferro solúvel necessária.

Também pode ser observado na Figura 11 que a velocidade inicial de degradação do DDT foi maior nos experimentos que utilizaram as maiores concentrações de Fe²⁺. No entanto, após 24 horas quando o H₂O₂ foi totalmente consumido em todos os experimentos com ferro solúvel, as porcentagens de degradação foram praticamente as mesmas. Estes resultados, junto com as velocidades iniciais de consumo de H₂O₂ indicam que a concentração de ferro solúvel está mais relacionada com a velocidade de consumo de H₂O₂ do que com as porcentagens de degradação de DDT. Sugerem também que se o tempo de reação for suficiente para o total consumo do H₂O₂, a quantidade de ferro solúvel utilizada tem pouca influência sobre a eficiência de degradação. Outros trabalhos também demonstram que concentrações de ferro no intervalo de 1,0 a 10 mmol L⁻¹ têm pouca influência na oxidação de hexadecano adsorvido em sílica e na oxidação de diesel no solo por reações de Fenton (KONG; WATTS; CHOI, 1998; WATTS; BOTTEMBERG; HESS; JENSEN; TEEL, 1999).

O mesmo comportamento foi observado para o DDE para o qual a porcentagem de degradação nos experimentos sem adição de ferro solúvel foi de 12% em 24 horas, enquanto que em experimentos com adição de ferro as porcentagens de degradação atingiram 50% para um mesmo intervalo de tempo (Figura 11B).

Embora estas porcentagens sejam próximas às obtidas para o DDT, a concentração de DDE no solo estudado é cerca de 7 vezes menor que a de DDT. Isto indica que a quantidade de DDE removida do solo (0,12 mg g⁻¹) foi muito menor que a do DDT (0,80 mg g⁻¹). Uma vez que o DDE é um dos principais produtos de degradação do DDT (HONG; YOO; JUNG; KIM, 1997), deve ser considerado que o DDE pode ser gerado – bem como degradado – durante a reação de Fenton, portanto é difícil avaliar qual a porcentagem de DDE que realmente foi degradada.

4.2.1.2. Influência da concentração de H₂O₂

A eficiência do processo Fenton depende principalmente da concentração de H₂O₂, pois sua decomposição gera radicais hidroxila (Equação 2), que são os principais responsáveis pelo processo de degradação. Para avaliar o efeito da concentração de H₂O₂ na eficiência de degradação do DDT e DDE, inicialmente foram feitos os Experimentos 3 e 7, resumidos no Quadro 7. O aumento da concentração de H₂O₂ não resultou no aumento das porcentagens de degradação dos contaminantes, que foi maior nas primeiras duas horas de reação, atingindo 56% para o DDT e 25% para o DDE (Figura 12).

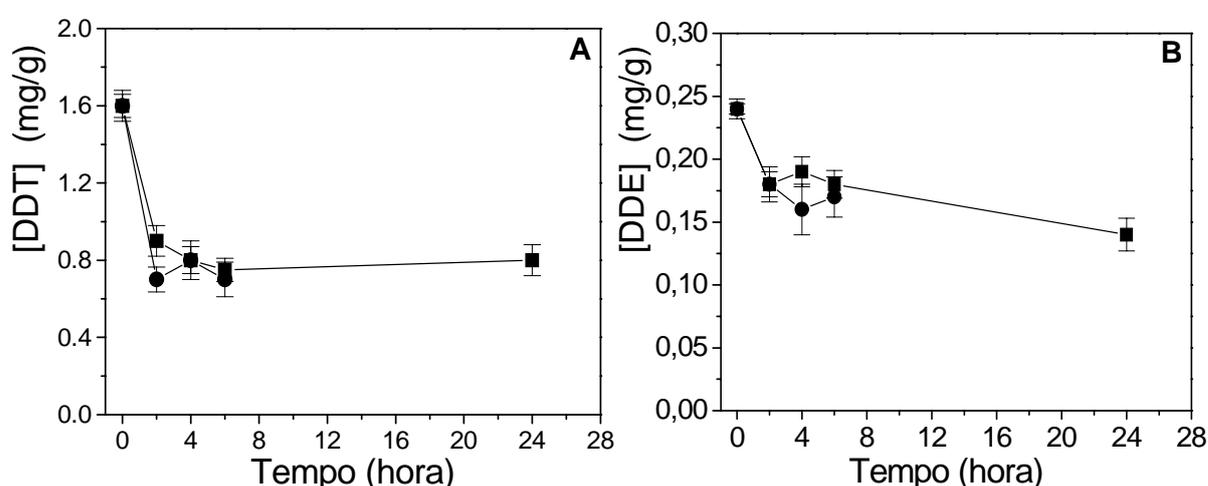
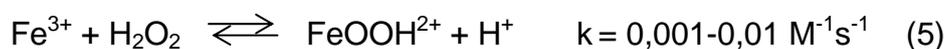


Figura 12 - Influência da concentração de H₂O₂ na degradação de DDT (A) e DDE (B). Adição de 21 mmol —●— e 42 mmol —■— de H₂O₂. Concentração de Fe²⁺: 3.0 mmol L⁻¹.

Também pode ser observado que depois de duas horas de reação a degradação foi muito lenta em ambos os experimentos. Considerando que a fonte de ferro utilizada foi FeSO₄, inicialmente o ferro solúvel estava exclusivamente na forma Fe²⁺, que reage rapidamente com H₂O₂ gerando HO• e Fe³⁺ (Equação 2). Embora o Fe³⁺ também reaja com o peróxido de hidrogênio, a reação é lenta e a espécie oxidante gerada é o radical hidroperoxila (HO₂•) (Equação 6) que é menos oxidante que o radical hidroxila, com um potencial de redução de 1,42 V *versus* ENH (WARDMANN, 1989). Essa pode ser uma das causas da baixa degradação após as primeiras horas de experimento.



Além da oxidação do ferro nas primeiras horas de experimento, a estagnação da degradação também pode ser consequência de fatores cinéticos, visto que a concentração do DDT diminui, e pela presença de uma fração do contaminante mais fortemente adsorvida ao solo.

A baixa solubilidade do DDT em água ($1,0 \mu\text{g L}^{-1}$) e sua alta concentração no solo estudado, centenas de vezes maior que a concentração suficiente para saturar a água, torna experimentos de sorção em meio aquoso inviável. Para uma melhor compreensão do processo de sorção do contaminante ao solo, foi feito um experimento para avaliar a partição do DDT na mistura solo/n-hexano. Os resultados destes experimentos mostraram que cerca de 50% do contaminante é transferido para o n-hexano na primeira extração. No entanto, a quantidade transferida nas extrações seguintes é inferior a 10% da quantidade de DDT remanescente no solo. Essa queda brusca na eficiência de extração reforça a hipótese da existência de uma fração do DDT mais fortemente adsorvida, que pode estar associada à fração de menor granulometria ou à matéria orgânica, que é o principal adsorvente deste composto no solo.

Dois mecanismos para oxidação de compostos hidrofóbicos adsorvidos ao solo foram previamente propostos (WATTS; KONG; DIPPRE; BARNES, 1994). No primeiro, em condições oxidantes agressivas, associadas com altas concentrações de H_2O_2 , é possível ocorrer a transferência das espécies oxidantes através da interface sólido-líquido para oxidação do contaminante adsorvido. No segundo, altas concentrações de H_2O_2 podem proporcionar a dessorção do contaminante, facilitando sua passagem para solução, onde ocorre sua oxidação. A degradação de hexaclorobenzeno adsorvido usando altas concentrações de H_2O_2 ($>300 \text{ mmol L}^{-1}$) foi demonstrada previamente (WATTS; KONG; DIPPRE; BARNES, 1994).

Com o objetivo de aumentar a eficiência de degradação dos contaminantes adsorvidos ao solo, foi feito um experimento utilizando um excesso de H_2O_2 , Experimento 8 (Quadro 7, página 58). Pode ser observado na Figura 13A que houve um aumento na degradação do DDT com a utilização de um excesso de H_2O_2 , atingindo 75% de degradação em 64 horas de experimento, o que representa um aumento de 19% em relação ao experimento que utilizou 42 mmol de H_2O_2 .

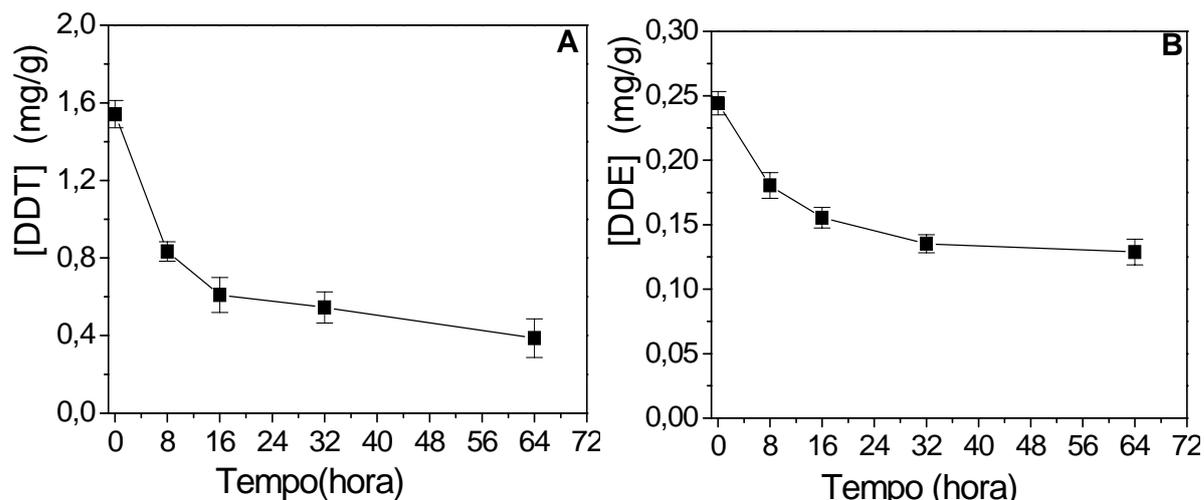


Figura 13 - Degradação de DDT (A) e DDE (B) na presença de excesso de H_2O_2 . Condições iniciais: $[\text{Fe}^{2+}] = 6,0 \text{ mmol L}^{-1}$; adições múltiplas de $1,0 \text{ mL}$ de H_2O_2 $7,0 \text{ mol L}^{-1}$ a cada vinte minutos (total de adições = 160, total de H_2O_2 adicionado = $1,1 \text{ mol}$).

Ao término deste experimento, cerca de 70% da matéria orgânica presente no solo foi degradada. Considerando-se que o DDT é um composto neutro e altamente hidrofóbico que em solo encontra-se associado principalmente à matéria orgânica (DING; WU, 1995; WORRALL; FERNANDEZ-PEREZ; JOHNSON; FLORES-CESPEREDES; GONSALEZ-PRADAS, 2001; SPARK; SWIFT, 2002) a oxidação desta matriz tornou-o mais disponível para degradação em solução.

Com relação ao DDE, as porcentagens de degradação não ultrapassaram 40% com o uso de excesso de H_2O_2 (Figura 13B). No entanto como mencionado anteriormente, este composto é o principal produto de degradação do DDT e pode ter sido formado e degradado ao mesmo tempo durante os experimentos.

4.2.1.3. Degradação do DDT em sílica e em solo com diferentes tempos de contaminação

Os resultados apresentados no item anterior sugerem que a matéria orgânica pode diminuir a eficiência de degradação pelo processo Fenton por, entre outros fatores, adsorver fortemente o DDT diminuindo sua disponibilidade para degradação. Com isso em vista foi feito um experimento de degradação de DDT em sílica, onde a única fonte de matéria orgânica foi o contaminante.

Diversos trabalhos têm destacado a eficiência do processo Fenton na remediação de solos contaminados com pesticidas, diesel, querosene e outros contaminantes orgânicos (KONG; WATTS; CHOI, 1998; WATTS; STANTON, 1999;

WATTS; STANTON; HOWSAWKENG; TEEL, 2002). No entanto muitos destes trabalhos são feitos em sílica o que dificulta avaliar suas respectivas aplicabilidades a situações reais, visto que o solo é uma matriz extremamente complexa quando comparada à sílica.

Neste trabalho foi observado que cerca de 93% do DDT presente em sílica (Experimento 12, Quadro 7), com nível de contaminação de $1,6 \text{ mg g}^{-1}$, foi degradado em 16 horas de experimento enquanto que em solo (Experimento 10, Quadro 7), a degradação foi de cerca 60% para um mesmo intervalo de tempo. Comparado com o tempo de degradação de contaminantes orgânicos em solução aquosa pelo processo Fenton, 16 horas é um intervalo de tempo relativamente grande, porém para remediação de solos, onde a degradação do contaminante pode durar dias (HO; SHEBL; WATTS, 1995; KONG; WATTS; CHOI, 1998; TEEL; WARBERG; ATKINSON; WATTS, 2001), este tempo é relativamente pequeno.

O DDT, por ser um composto neutro, tem pouca interação com a sílica e com isso fica mais vulnerável ao ataque do radical hidroxila, o que justifica a alta porcentagem de degradação nesta matriz. A alta porcentagem de degradação obtida nos experimentos com sílica evidencia que o DDT embora seja extremamente persistente no ambiente, pode ser extensivamente degradado pelo processo Fenton. No entanto, a eficiência de degradação vai depender da complexidade da matriz a ser remediada.

No solo, por exemplo, o DDT é envolvido por um conjunto bastante diversificado de minerais, com diferentes granulometrias, que associados à matéria orgânica podem diminuir sua disponibilidade à degradação. Além disso, a matéria orgânica naturalmente presente no solo provavelmente compete com o DDT pelo consumo de HO^\bullet e H_2O_2 , contribuindo para a perda de eficiência do processo Fenton. Na degradação em sílica a única fonte de matéria orgânica é o contaminante e, além disso, a sílica é uma matriz monocomponente bastante homogênea que favorece a dispersão uniforme das espécies oxidantes.

Além da complexidade da matriz, uma outra questão que deve ser considerada no processo de remediação de solos é o tempo de contaminação. Há muitas evidências de que o tempo de contato do contaminante com solo intensifica a adsorção e conseqüentemente a recalcitrância de contaminantes orgânicos (GEVAO; SAMPLE, 2000; SPARK; SWIFT, 2002). Sheldon e Kochi (1981, apud WATTS; KONG; DIPPRE; BARNES, 1994, p. 34) afirmam que contaminantes

adsorvidos são dificilmente atacados por espécies oxidantes devido a limitações causadas por transferência de massa.

Neste trabalho foi comparada a degradação do DDT presente no solo do galpão sanitário, cuja contaminação ocorreu há sete anos antes do início deste estudo, com uma contaminação recente de apenas 24 horas (Experimentos 11, Quadro 7). Foi observado que após 16 horas de experimento cerca de 75% da massa de DDT proveniente do solo com contaminação recente foi degradada enquanto que no solo com contaminação antiga a degradação foi de cerca de 60% para o mesmo intervalo de tempo (Figura 14).

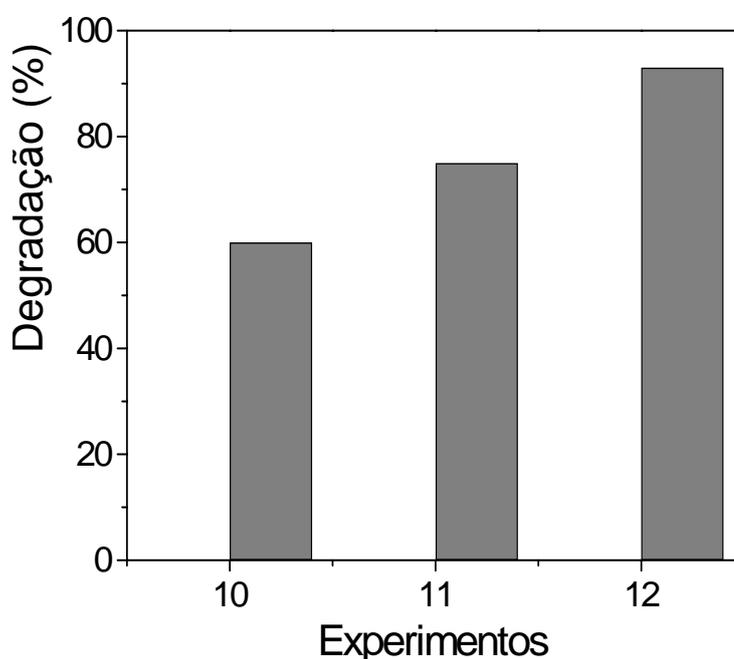


Figura 14 – Porcentagem de degradação do DDT em sílica e em solo com diferentes tempos de contaminação. 10 - Solo com sete anos de contaminação; 11 – solo com 24 horas de contaminação; 12 - sílica com 24 horas de contaminação. Concentração inicial de DDT em todos os experimentos foi de $1,6 \text{ mg g}^{-1}$.

Esses resultados reforçam a hipótese de que há uma fração do DDT mais fortemente adsorvida ao solo com contaminação antiga e ajudam a explicar a estagnação do processo de degradação, observada nos ensaios anteriores, após as primeiras horas de reação.

4.2.1.4. Influência da irradiação solar

A fim de avaliar os efeitos da irradiação solar sobre a eficiência de degradação do DDT e DDE nos sistemas com lama, foram feitos experimentos irradiados e não irradiados (Experimentos 2 e 3, Quadro 7). Como pode ser observado na Figura 15, a concentração final dos contaminantes em ambos os experimentos é estatisticamente igual (Teste t, $P = 0,05$), indicando que a irradiação solar tem pouca influência no processo.

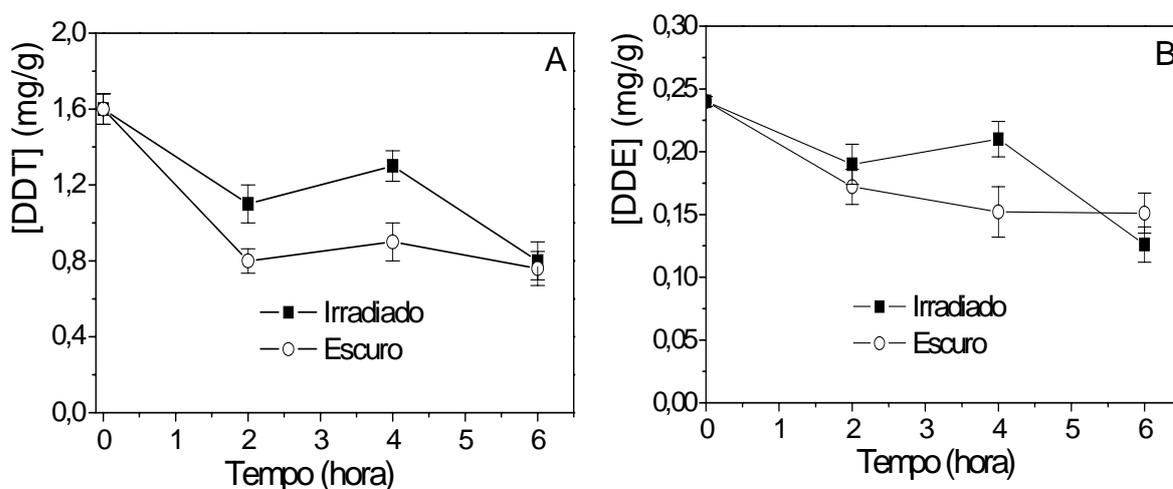


Figura 15 - Degradação do DDT (A) e DDE (B) em lama, com e sem irradiação solar. Adição de 21 mmol de H_2O_2 . Concentração de ferro solúvel: $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$. A dose de energia acumulada em 6 horas no experimento irradiado foi de $42,620 \text{ J cm}^{-2}$.

Em meio aquoso, as reações fotoquímicas desempenham um importante papel na degradação de contaminantes orgânicos (PIGNATELLO, 1992; KONG; WATTS; CHOI, 1998). Contudo, no solo não foram observadas diferenças significativas na degradação do contaminante em experimentos feitos com e sem irradiação solar, provavelmente devido à limitada penetração de irradiação solar nos sistemas.

4.2.2. Concentração de COD e DDT no filtrado da lama

Além do monitoramento do processo de degradação feito em solo, também foram feitas as análises da fase aquosa da lama, pois esta deverá ser adequadamente descartada após uma eventual aplicação do processo de remediação proposto. Estas análises foram feitas no Experimento 8 (Quadro 7,

página 58), já que este apresentou a maior porcentagem de degradação do DDT. Ao término deste experimento, a lama foi filtrada e no filtrado determinada a concentração de DDT. A concentração de COD foi monitorada durante todo o experimento.

Pode ser observado na Figura 16 que durante o experimento de degradação à medida que a concentração de DDT no solo diminui o COD do filtrado da lama aumenta de 80 para 880 mg L⁻¹ após 64 horas de reação.

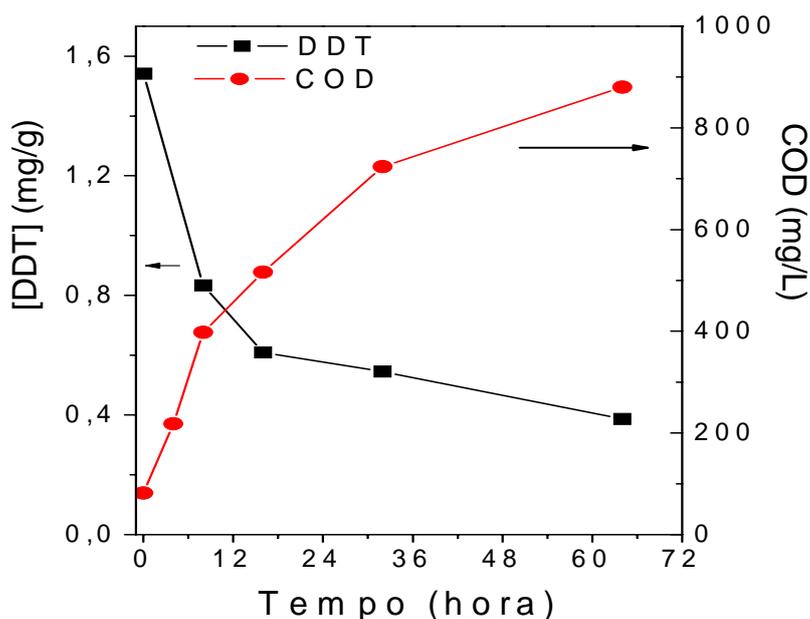


Figura 16 - Degradação do DDT em solo e aumento do COD no filtrado da lama com o tempo. Experimento 8 Quadro 7.

A matéria orgânica presente no solo consiste de uma mistura complexa de compostos de origem animal e vegetal que se encontra em vários estágios de oxidação. Geralmente quanto maior o estágio de oxidação, maior é a solubilidade da matéria orgânica em água (ROCHA; ROSA, 2003). Durante os experimentos de degradação as condições oxidantes do meio reacional contribuíram para o avanço do estágio de oxidação da matéria orgânica presente no solo e conseqüentemente para o aumento do COD no filtrado da lama.

Durante este experimento também foi observado que a concentração do DDT no filtrado da lama aumentou de 10 para 50 µg L⁻¹ depois de 64 horas de reação (Figura 17).

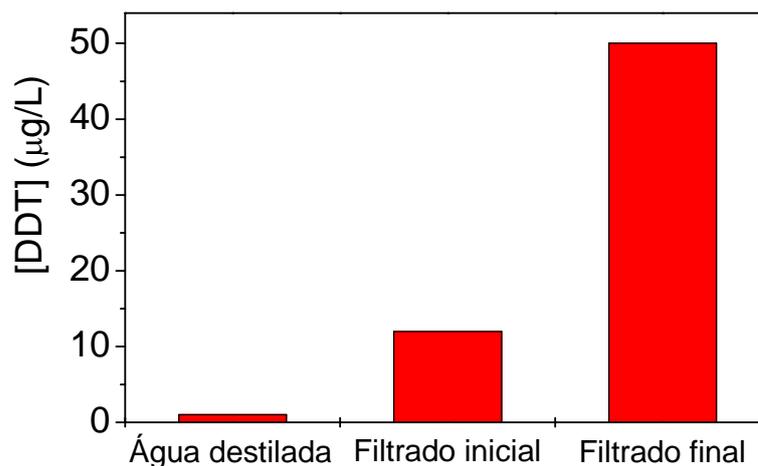


Figura 17 - Aumento da concentração de DDT no filtrado da lama no experimento 8, Quadro 7. Adição de 1,1 mol H₂O₂. Concentração de ferro solúvel: 6,0 mmol L⁻¹.

A solubilização do DDT provavelmente é consequência da solubilização da matéria orgânica presente no solo. Existem fortes evidências de que a matéria orgânica solúvel atua como um surfactante aumentando a solubilidade de compostos hidrofóbicos, como DDT (SPARK; SWIFT, 2002; WORRALL; FERNANDEZ-PEREZ; JOHNSON; FLORES-CESPEREDES; GONSALEZ-PRADAS, 2001; DING; WU, 1995).

Nos 150 g de solo utilizado no experimento havia cerca de 0,24 g de DDT, sendo que sua concentração final no filtrado da lama atingiu 50 µg L⁻¹. Considerando-se que o volume de solução aquosa na lama foi 0,5 L, cerca de 0,01% da massa total do contaminante inicialmente presente no solo foi solubilizada. No entanto, essa quantidade foi suficiente para tornar a concentração do DDT no filtrado da lama 50 vezes maior que a concentração máxima permitida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), 1,0 µg L⁻¹, resolução nº 357, de 17 de março de 2005, para água doce classe 3, que pode ser destinada à irrigação, à recreação de contato secundário, à pesca entre outras finalidades.

4.2.3. Solubilização de metais durante o processo de degradação

Tendo em vista que a solubilização de metais presentes no solo é fortemente influenciada pelas condições oxidantes do meio e pelo baixo valor de pH (BRADY; BUCKMAN, 1983), após o Experimento 8 (Quadro 7) foi feita a determinação de alguns metais no filtrado da lama (Tabela 4). Comparando-se os resultados desta

determinação com os obtidos no filtrado do Experimento G (Quadro 8, página 64), feito apenas com solo e água deionizada, observa-se que com exceção do cádmio os demais metais inicialmente presentes no solo foram solubilizados em alguma extensão, após a adição dos reagentes de Fenton.

Tabela 4 - Concentração de metais inicialmente presentes no solo e no filtrado da lama dos experimentos 8 (Quadro 7) e F (Quadro 8).

Metal	[Metal] no	Exp. G	Exp. 8	LD*	CMR**	% de metal dissolvido (m/m)
	Solo (mg kg ⁻¹)					
Zn	12	0,90	2,20	0,70	5,00	61
Cr	64	0,036	0,29	0,019	0,05	1,5
Ni	16	≤LD	0,63	0,040	0,025	13
Cu	27	≤LD	0,87	6,4x10 ⁻³	0,013	11
Cd	<LD	≤LD	<LD	6,2x10 ⁻³	0,010	0

*LD - Limite de detecção do equipamento, calculado de acordo com as recomendações da IUPAC (CURRIE, 1999).

**CMR – Concentração máxima de metais recomendada em água doce classe 3 pelo CONAMA, resolução N^o 357, de 17 março de 2005.

No solo os metais pesados podem estar: (a) participando de reações de dissolução e precipitação; (b) adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca; (c) incorporados na superfície da fase inorgânica (cristalina ou amorfa); (d) ligados à fração orgânica (SODRÉ; LENZI; COSTA, 2001). Em geral, os fatores mais importantes que influenciam no fenômeno de sorção de cátions ao solo são o pH, a valência e o raio iônico (GONÇALVES JUNIOR; LUCHESE; LENZI, 2000).

Os argilominerais assim como a matéria orgânica possuem sítios de sorção tais como —OH, —COO⁻ e —NH₂ onde diversos metais encontram-se sorvidos. A diminuição do pH para 2,5-3,0, requerida pelo processo Fenton, faz com que o íon hidrônio (H₃O⁺) compita mais efetivamente com os metais por estes sítios de adsorção, contribuindo assim para suas respectivas dessorções e solubilizações. A diminuição do pH também aumenta a solubilidade de muitos óxidos e hidróxidos de metais pouco solúveis em solo (MATOS; FONTES; JORDÃO; COSTA, 1996).

As condições fortemente oxidantes, características do processo Fenton, pode mudar o estado de oxidação dos metais tornando-os mais solúveis; ou degradar a matéria orgânica do solo, disponibilizando-os para solução (MONAHAN; TEEL; WATTS, 2005)

Dentre os metais analisados neste estudo o cobre, níquel e o crômio são os que apresentam maiores limitações ao processo proposto devido às suas

toxicidades relativamente altas. Suas concentrações no filtrado da lama excedem várias vezes a concentração máxima permitida pelo CONAMA, resolução N° 357 de 17 março de 2005 para água doce classe 3, mencionada anteriormente.

Rock e colaboradores (2001) avaliaram o efeito da aplicação de H_2O_2 na solubilização de cromo em diferentes tipos de solos e observaram que em todos os casos a adição de H_2O_2 aumentou acentuadamente a solubilização deste metal. Estes pesquisadores propuseram várias hipóteses para a solubilização do cromo durante as adições de H_2O_2 , entre elas estão: i) A capacidade do H_2O_2 oxidar espécies pouco solúveis de Cr(III) presente no solo como hidróxidos, por exemplo, a formas mais solúveis como o $HCrO_4^-$ (Equação 7).



ii) a formação de espécies solúveis de peróxidos de Cr(VI) (Equação 8) a partir de minerais pouco solúveis como a cromatita ($CaCrO_4$).



iii) a solubilização do cromo associada à degradação da matéria orgânica presente no solo, já que uma fração deste metal encontra-se associado a essa matriz.

De maneira geral, a solubilização de metais presentes em solo é um processo complexo que envolve reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução de diversas espécies iônicas presentes no meio (AMARAL; VELLOSO; COSTA; OLIVEIRA, 1998). Estudos da solubilização de metais durante a remediação de solos por processos oxidativos são escassos (MONAHAN; TEEL; WATTS, 2005) e os mecanismos envolvidos na solubilização são muito poucos conhecidos.

4.2.4. Identificação dos principais produtos de degradação do DDT no sistema com lama

A identificação dos produtos de degradação formados durante um processo de remediação é de extrema importância para avaliar a aplicabilidade do processo. Neste estudo, foi feita a identificação dos principais produtos de degradação do DDT, antes e após a aplicação dos reagentes de Fenton ao solo.

Antes do tratamento foram identificados o 2,2-bis(4-clorofenil)-1,1-dicloroetano (*p,p'* - DDD), *p,p'* - DDE e o 2,2-bis(4-clorofenil)-1-cloroetileno (*p,p'* DDMU). Estes compostos geralmente surgem como impurezas durante a fabricação do DDT nível técnico ou como produto de sua degradação natural no ambiente (ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA, 1989).

Depois da aplicação do processo Fenton, além dos compostos mencionados anteriormente também foi encontrado o *o,p'* - DDE [1,1-dicloro-2-(*p*-clorofenil)-2-*o*-chlorofenil)etileno]. A Figura 18 apresenta as estruturas dos principais produtos de degradação do DDT em solo depois de 24 horas de reação no Experimento 3, Quadro 7, página 58.

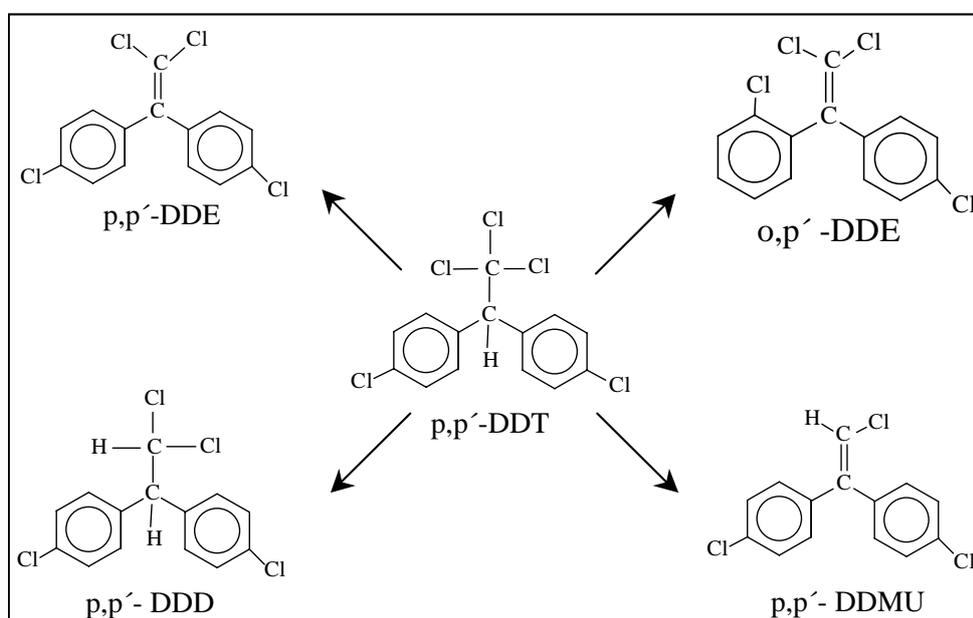


Figura 18 - Estrutura dos principais produtos de degradação identificados durante a oxidação do DDT em solo pelo processo Fenton.

Outros estudos também identificaram o DDD, DDE e DDMU como os principais produtos da fotodegradação do DDT em meio aquoso e também constataram a formação de pares isoméricos tais como o *p,p'* - DDE e *o,p'* - DDE durante a degradação do *p,p'* - DDT (HONG; YOO; JUNG; KIM, 1997; JANG; KIM; KIM, 2005).

Estes resultados indicam que os principais produtos de degradação do DDT formados durante a aplicação do processo Fenton coincidem com os formados durante a degradação natural do DDT no ambiente (ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA, 1989).

4.2.5. Experimentos de degradação utilizando sistema sem lama

Nos experimentos com lama foram feitos ensaios para avaliar a eficiência de degradação na presença de diferentes concentrações de ferro solúvel e na presença do ferro mineral, naturalmente presente no solo. Nestes experimentos foi observado que a concentração de ferro solúvel tem pouca influência sobre o processo de degradação e que o ferro mineral apresenta baixa atividade catalítica na decomposição do H_2O_2 . Com isso em vista, em todos os ensaios sem lama foi adicionado ferro solúvel, porém com adição de solução em uma única concentração, $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

4.2.5.1. Influência da irradiação solar e da concentração de H_2O_2

Poder ser observado na Figura 19, que assim como nos ensaios com lama, a degradação dos contaminantes é maior nas primeiras horas de experimento. No entanto, neste caso a estagnação da degradação após 8 horas de reação não pode ser atribuída à oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} , pois o Fe^{2+} é constantemente adicionado ao meio reacional juntamente com o H_2O_2 . Estes resultados também corroboram com a hipótese de que a adsorção do contaminante ao solo é um dos principais fatores responsáveis pela estagnação da degradação após as primeiras horas de experimento.

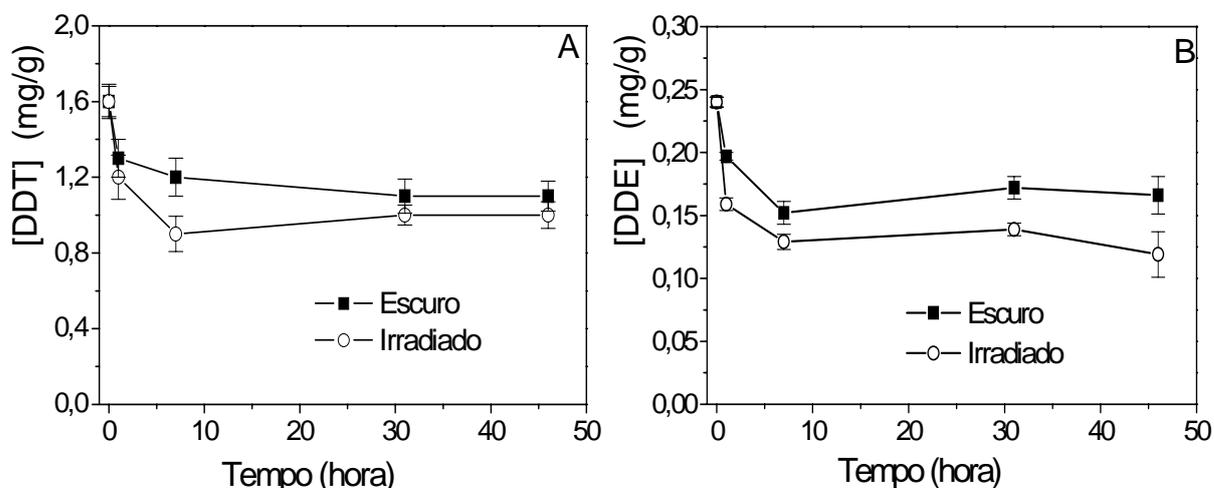


Figura 19 - Degradação do DDT (A) e DDE (B) em experimentos sem lama, com e sem irradiação solar. Adição contínua de 650 mL de solução 20 mmol L^{-1} de Fe^{2+} e 650 mL de solução $1,32 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . A dose de energia acumulada durante o experimento irradiado foi de $94,180 \text{ J cm}^{-2}$.

Nestes experimentos as porcentagens finais de degradação foram de cerca de 37 e 30% para o DDT e DDE, respectivamente, sendo menores que as obtidas nos ensaios com lama. Nos ensaios com lama, a razão entre a massa de solo e o volume de solução é muito menor o que facilita a transferência do contaminante para o meio aquoso onde poderá ser oxidado mais facilmente. Além disso, na lama a distribuição dos reagentes é mais uniforme e as limitações causadas por transferência de massa são menores. Também pode ser observado na Figura 19, que as porcentagens de degradação nos experimentos irradiados e não irradiados são bastante próximas. Esses resultados não são surpreendentes, pois apenas a superfície do solo é irradiada durante os experimentos. Esses resultados, apesar de certa forma já esperados, foram importantes para verificar a influência da irradiação sobre o processo de degradação, pois na maioria das vezes o solo contaminado permanece exposto à irradiação solar.

Também foram feitos experimentos de degradação com sistema sem lama utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 . Nestes experimentos foi observado que o aumento da concentração da solução de H_2O_2 de 1,32 para $4,00 \text{ mol L}^{-1}$ resultou num aumento da porcentagem de degradação do DDT de 31 para 50%, respectivamente (Figura 20). As porcentagens de degradação do DDE passaram de 31 para 54% com aumento da concentração de H_2O_2 .

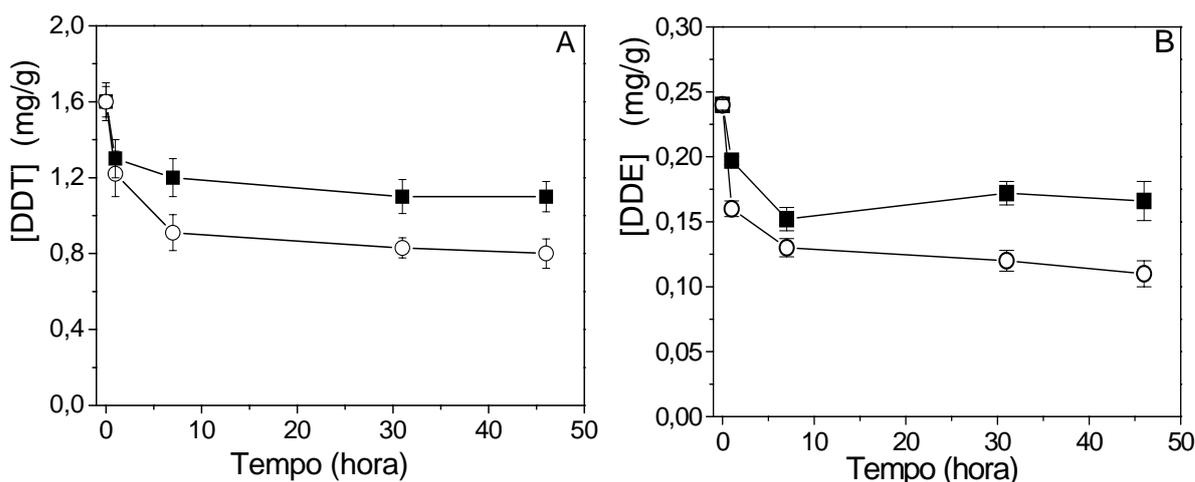


Figura 20 - Degradação do DDT (A) e DDE (B) em experimentos sem lama utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 . Adição contínua de 650 mL de solução 20 mmol L^{-1} de Fe^{2+} e 650 mL de solução —■— $1,32$ e —○— $4,00 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

O aumento da porcentagem de degradação do DDT e do DDE com o aumento da concentração de H_2O_2 pode ser explicado utilizando os mesmos

argumentos utilizados anteriormente para explicar o efeito da concentração de H_2O_2 no sistema com lama.

4.2.5.2. Volatilização e solubilização do contaminante

Nos experimentos com lama, o H_2O_2 adicionado ao reator é prontamente diluído na lama que está sob agitação mecânica. No entanto no sistema sem lama as aplicações de H_2O_2 são pontuais e fazem com que soluções concentradas deste reagente entrem em contato direto com o solo, o que contribui para o aumento brusco de temperatura, visto que a reação de Fenton é altamente exotérmica, e para emissão de gases, principalmente nas proximidades do ponto de aplicação do H_2O_2 .

No início do experimento utilizando solução $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , por exemplo, foi necessária a adição de 250 mL de solução $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 e 250 mL de solução 20 mmol L^{-1} de Fe^{2+} para deixar o solo completamente umedecido com os reagentes de Fenton. Após a aplicação desses 500 mL de solução houve um aumento da temperatura do solo de 25 para 55°C em 30 minutos de experimento acompanhada de uma intensa emissão de gases, provavelmente produtos da oxidação da matéria orgânica e da decomposição do H_2O_2 tais como: CO , CO_2 , O_2 entre outros. A temperatura permaneceu em 55°C por cerca de 40 minutos, após este tempo começou a diminuir gradativamente, permanecendo entre 30 e 35°C durante o restante do experimento.

A elevação da temperatura e a forte emissão de gases que acompanhou o processo motivaram a realização de experimentos para determinar a quantidade de DDT e DDE volatilizados a partir do solo durante a aplicação dos reagentes de Fenton. Para isso foram coletadas amostras de ar nas proximidades do reator (Figura 9, página 62) em duas situações: antes e após a aplicação dos reagentes de Fenton.

Foi observado que a concentração de DDT e DDE nas amostras de ar coletadas durante 48 horas antes da aplicação dos reagentes de Fenton foi de 78 e $28,6 \text{ ng m}^{-3}$, respectivamente. Após a aplicação dos reagentes de Fenton ao solo a concentração de DDT e DDE nas amostras de ar, coletadas durante 48 horas de experimento, aumentou para 2474 e 5620 ng m^{-3} , respectivamente. Os cálculos feitos para determinar estas concentrações estão no Apêndice A.

Pode ser observado que a concentração de DDE no solo ($0,24 \text{ mg g}^{-1}$) é cerca de 7 vezes menor que a do DDT ($1,6 \text{ mg g}^{-1}$) no entanto, a concentração do DDE no ar coletado antes da aplicação dos reagentes de Fenton, foi apenas 2,7 vezes menor que a concentração do DDT no ar. Após a aplicação dos reagentes de Fenton a concentração do DDE no ar foi quase o dobro da concentração do DDT.

A volatilização de um composto a partir do solo depende das características do contaminante, solo contaminando e de vários processos que contribuem para evaporação e subsequente passagem do contaminante para a atmosfera. Entre estes processos estão: a movimentação do solo, a transferência de massa devido à evaporação da água, difusão do contaminante em resposta a um gradiente de concentração na superfície do solo entre outros (COUSINS; BECK; JONES, 1999).

A determinação do coeficiente de partição de um pesticida entre o solo e o ar (K_{SA}) permite avaliar a magnitude de volatilização, considerando simultaneamente as propriedades do pesticida e do solo. O K_{SA} pode ser determinado a partir da fração de carbono orgânico presente no solo (f_{OC}), da densidade do solo em kg m^{-3} (ρ_b), da constante de Henry adimensional (H') e do coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) do pesticida (Equação 9).

$$K_{SA} = 0,411 f_{OC} \rho_b (K_{ow} / H') \quad (9)$$

Utilizando a Equação 9 e os dados apresentados na Quadro 1 e na Tabela 1 foi encontrado que o K_{SA} para o DDT e DDE no solo estudado é de $6,6 \times 10^{10}$ e $1,0 \times 10^{10} \text{ kg m}^{-3}$, respectivamente. O menor valor de K_{SA} encontrado para o DDE justifica sua maior tendência a ser volatilizado do solo quando comparado ao DDT.

Hippelmn (1997) documentou que K_{SA} é fortemente dependente da temperatura e observou que o K_{SA} de PCB (Bifenila policlorada) aumentou quase 2000 vezes com o aumento da temperatura de 5 para 60°C . Esses dados sugerem que o intenso aumento na concentração de DDT e do DDE no ar possa ser justificado pelo brusco aumento de temperatura observado durante a aplicação dos reagentes de Fenton. Spencer e colaboradores (1996) avaliaram a volatilização do DDT e de seus subprodutos a partir do solo e também destacaram a maior volatilização do DDE em relação ao DDT.

Cabe ressaltar que neste estudo o valor de K_{SA} permite apenas avaliar qualitativamente a volatilização dos contaminantes estudados, pois as propriedades do solo, consideradas no seu cálculo tais como teor de carbono orgânico, são constantemente mudadas devido às condições fortemente oxidantes do meio.

Quando são consideradas apenas as propriedades do DDT e do DDE, tais como a pressão de vapor, o efeito da temperatura sobre o processo de volatilização fica muito mais evidente. A Equação de Clausius-Clapeyron (Equação 10) relaciona a mudança da pressão de vapor com a mudança de temperatura.

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (10)$$

Nesta equação, p_1 e p_2 são as pressões de vapor do contaminante nas temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente; ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização do contaminante e R é a constante da equação de estado dos gases ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Substituindo-se na Equação 10 os valores de ΔH_{vap} e p_1 apresentados no Quadro 1 para o DDT e DDE, as temperaturas T_1 (25° C) e T_2 (55° C) determinadas durante o experimento e R encontra-se que p_2 para o DDT e DDE é 1,24 e 21,7 mPa, respectivamente (Cálculos no Apêndice B).

Observa-se que o valor de p_2 do DDT é cerca de 50 vezes maior que o valor de p_1 . Para o DDE essa diferença é menor, sendo p_2 25 vezes maior que p_1 . Observa-se também que p_2 do DDE é cerca de 20 vezes maior que p_2 do DDT. Esses resultados deixam claro o efeito da temperatura sobre a volatilização dos contaminantes. Além disso, a intensa emissão de gases proveniente dos produtos da oxidação da matéria orgânica e da decomposição do H_2O_2 , tais como CO , CO_2 , O_2 entre outros, provavelmente contribuiu para a volatilização do DDT e do DDE, uma vez que podem arrastar o contaminante do solo.

Ferguson e colaboradores (2004) relataram o aumento de temperatura de 8 para 60° C durante a remediação de solo contaminado com óleo diesel na Antártida pela aplicação do processo Fenton e mencionaram a possibilidade de volatilização dos contaminantes durante o processo de remediação. Em geral, trabalhos que avaliam a volatilização de contaminantes orgânicos durante a remediação de solos são bastante escassos o que dificultou a comparação dos resultados obtidos neste estudo.

4.3. EXPERIMENTOS COM ÓLEO DIESEL EM SOLO

4.3.1. Volatilização do diesel a partir do solo

Comparando os cromatogramas apresentados na Figura 21AB que correspondem respectivamente às amostras de diesel que permaneceram num sistema fechado e que ficaram expostas por 12 horas ao ar livre, observa-se que a fração mais leve do diesel foi volatilizada. Esta fração corresponde a n-alcenos com cadeia carbônica entre C_{11} e C_{13} , cujos espectros de massas são mostrados no Apêndice D, e uma série de outros hidrocarbonetos insaturados e/ou cíclicos que aparecem em tempos de retenção entre os n-alcenos. Análises gravimétricas evidenciaram que essa fração corresponde a cerca de 8% da massa inicial do diesel.

Em um outro experimento, o solo contaminado com diesel ficou exposto ao ar livre por 12 horas. Pode ser observado na Figura 21C que praticamente os mesmos componentes do diesel foram volatilizados a partir do solo.

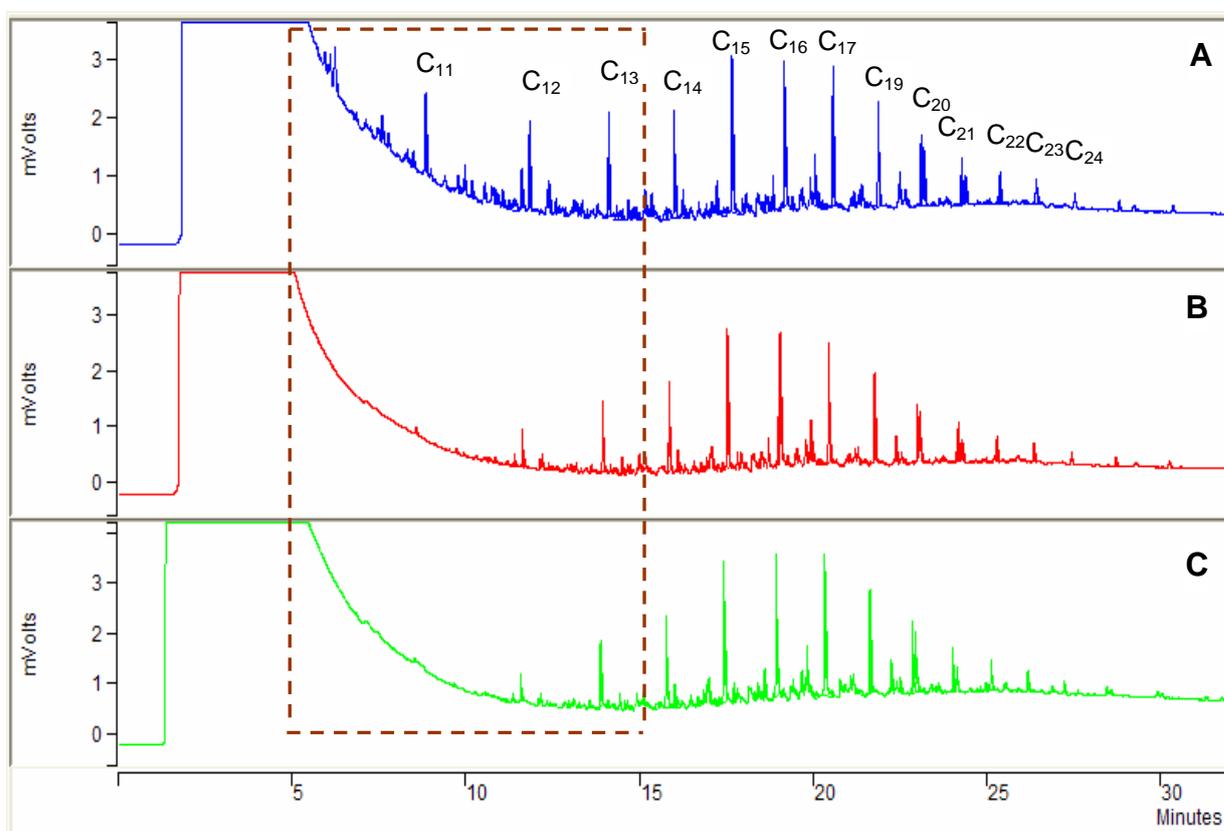


Figura 21 – Cromatogramas: do diesel comercial que permaneceu em um recipiente fechado (A), do diesel após 12 horas de exposição ao ar livre (B) e do extrato do solo contaminado que ficou exposto ao ar livre por 12 horas (C). C_{11} , C_{12} , C_{13} ... C_{24} referem-se a n-alcenos com cadeias que vão de 11 a 24 carbonos.

Analisando a área delimitada pelo retângulo tracejado na Figura 21, observa-se que o cromatograma do diesel que permaneceu num recipiente fechado apresenta uma série de picos com tempo de retenção entre 5 e 15 minutos, que estão ausentes ou com menor intensidade nos cromatogramas do diesel e do sistema diesel/solo que ficaram expostos ao ar livre, Figura 21BC. Esses resultados sugerem que se um solo contaminado com diesel for exposto ao ar livre por mais de 12 horas a temperaturas entre 25 a 35° C, comuns em países tropicais, provavelmente perderá a maior parte dos hidrocarbonetos com cadeia carbônica com menos de 14 carbonos. Processos de remediação que envolvem escavação, remoção e transporte do solo, como os *ex situ*, contribuem ainda mais para esse processo. Nestes casos os voláteis não são alvos dos processos de remediação, e podem superestimar a eficiência dos processos de degradação.

A volatilização também pode dificultar muito os procedimentos analíticos para a quantificação do diesel e com isso, o monitoramento do processo de remediação. Os testes de adição e recuperação, por exemplo, estão sujeitos a variações que vão depender da extensão da volatilização. Com base nestes resultados, foi considerado que seria mais viável do ponto de vista analítico-experimental contaminar o solo com óleo diesel isento dos componentes mais voláteis.

A utilização do diesel isento dos componentes mais voláteis para construção das curvas analíticas simplificou os problemas com a quantificação, pois como pode ser observado na Figura 21BC, o perfil do cromatograma do extrato do solo e de um padrão de diesel que permaneceu exposto ao ar livre por 12 horas, é bastante semelhante. Por esse motivo em todos os experimentos e nos testes de adição-recuperação foi utilizado diesel isento dos componentes mais voláteis.

4.3.2. Testes de adição recuperação de diesel em solo

A Tabela 5 apresenta os resultados dos testes de adição e recuperação para os níveis de contaminação estudados e os respectivos coeficientes de variação (desvio padrão relativo), calculados pela razão entre os desvios padrão relativos e a porcentagem média das recuperações.

Tabela 5 - Recuperação, desvio padrão e coeficiente de variação expressos em porcentagem para os diferentes níveis de contaminação de diesel em solo.

Solo	Nível de contaminação (g kg ⁻¹)	Recuperação (%)			Porcentagem média de recuperação	Coeficiente de variação (%)
		Replicatas				
Franco	10	84,9	89,1	92,8	88,9 ± 3,95	4,4
	1,0	96,6	100,1	100,1	99,5 ± 2,00	2,0
	0,20	83,5	73,5	78,2	78,4 ± 5,00	6,4
Franco-argiloso	10	88,0	79,1	83,5	83,5 ± 4,5	5,4
	1,0	74,1	80,3	76,8	77,1 ± 3,1	4,0
	0,20	60,4	72,2	63,6	65,4 ± 6,1	9,4

Pode ser observado na Tabela 5 que para os três níveis de fortificação avaliados para o solo Franco, coletado em superfície, a recuperação média variou de 78,4 a 99,5% com coeficientes de variação relativamente baixos. Para o solo Franco-argiloso as porcentagens de recuperação foram um pouco menor, variando de 65,4 a 83,5% para o menor e o maior nível de fortificação, respectivamente. A plasticidade do solo Franco-argiloso pode ter contribuído para a menor porcentagem de recuperação, uma vez que esta favorece a formação de aglomerados de solo que dificultam a distribuição da solução extratora através do mesmo. Nestes testes, os coeficientes de variação foram um pouco maiores que os obtidos no solo Franco, para os mesmos níveis de contaminação.

Na análise de resíduos, geralmente são aceitas porcentagens de recuperações no intervalo entre 70 e 120% com precisão de mais ou menos 20%. No entanto dependendo da complexidade analítica do método e da amostra, este intervalo pode ser estendido de 50 a 120% com precisão de mais ou menos 15% (RIBANI; BOTTOLI; COLLINS; JARDIM; MELLO, 2004). Como o solo e o diesel são respectivamente matriz e analito de alta complexidade, o processo de extração utilizado mostra-se adequado para determinação de hidrocarbonetos totais no intervalo de concentração estudado.

A curva analítica utilizada na quantificação do diesel foi construída utilizando-se soluções padrões de diesel nas seguintes concentrações: 50, 100, 200, 500 e 1000 mg L⁻¹ (massa de diesel/volume de n-hexano). Os extratos que apresentaram concentrações superiores a 1000 mg L⁻¹ foram devidamente diluídos para a análise cromatográfica. A Tabela 6 apresenta a equação desta curva analítica, o coeficiente de correlação (r^2) e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do equipamento para a determinação do diesel em solo.

Tabela 6 - Equação da curva analítica, intervalo de linearidade, coeficiente de correlação (r^2), limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do equipamento para o diesel.

Analito	Curva analítica	r^2	s^*	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
diesel comercial	$y = -1972 + 96,57x$	0,996	1329,4	41,3	137,5

*Estimativa do desvio padrão da equação da linha de regressão linear feito pelo programa de estatística *Origin*.

O LD foi calculado com os dados de regressão linear da curva analítica, por meio da Equação 11:

$$LD = 3 s/b \quad (11)$$

onde, s é a estimativa do desvio padrão da equação da linha de regressão linear e b é o coeficiente angular da curva analítica. O LQ foi calculado como sendo 3,33 vezes o LD (RIBANI; BOTTOLI; COLLINS; JARDINS; MELLO, 2004).

Para avaliar possíveis interferências causadas pela fração orgânica do solo na quantificação do diesel, já que no método adotado foram contabilizados todos os hidrocarbonetos com tempos de retenção entre 10 e 30 minutos, foi feito um branco utilizando condições oxidantes semelhantes às do experimento D. Os componentes do solo tiveram pequena contribuição para área dos picos, com uma participação inferior a 5% no somatório das concentrações dos hidrocarbonetos pertencentes ao intervalo estudado.

4.3.3. Experimentos de degradação de diesel em solo

4.3.3.1. Efeito da textura do solo

A textura do solo tem grande influência sobre a eficiência de diversos processos de remediação tais como: extração a vapor, a dessorção térmica e a lavagem de solo (HAMBY, 1996; KHAN; HUSAIN; HEJAZI, 2004). Com isso em vista, foi avaliado o efeito da textura do solo sobre a eficiência de degradação do diesel utilizando processo Fenton.

Foi observado que no experimento com solo Franco-argiloso a porcentagem de degradação do diesel foi de 20%, enquanto que em solo Franco, sob as mesmas condições oxidantes, aproximadamente 80% do diesel foi degradado (Figura 22).

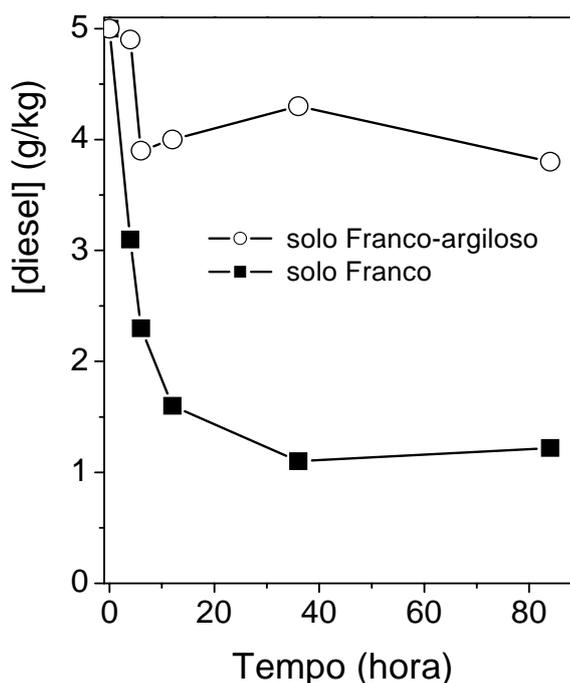


Figura 22 - Comparação da degradação de diesel em solo Franco e Franco-argiloso, Experimentos D e H, Quadro 8 . Condições iniciais: $[Fe^{2+}] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$; adições múltiplas de 1,1 mL de H_2O_2 10 mol L^{-1} a cada vinte minutos (total de adições = 145).

O solo argiloso, por apresentar uma maior área superficial, adsorve mais intensamente o contaminante deixando-o menos disponível à degradação. Como discutido anteriormente, contaminantes adsorvidos são dificilmente atacados por radicais hidroxila devido a limitações causadas por transferência de massa (WATTS; KONG; DIPPRE; BARNES, 1994). Além disso, a argila tem uma baixa permeabilidade e uma alta força de coesão entre as partículas o que dificulta a dispersão das espécies oxidantes.

Aproximadamente 39% do território brasileiro é formado por Latossolo (NICOLELLA; DRAGONE; BACHA, 2005) que é uma das classes de solo do Sistema Brasileiro de Classificação de Solo. Os latossolos são caracterizados por serem solos profundos, homogêneos e altamente intemperizados, que apresentam textura desde média até muito argilosa. Essas características podem dificultar a aplicação do processo Fenton à remediação de contaminações profundas em grande parte dos solos brasileiros.

Como a porcentagem de degradação do diesel foi muito baixa nos experimentos com solo argiloso, os demais experimentos foram feitos com solo arenoso, coletado em superfície.

4.3.3.2. Influência do ferro mineral na degradação do diesel em solo

Foi observado que durante o experimento sem adição de ferro solúvel, 28% do diesel foi degradado em seis horas de reação, enquanto na presença de uma solução 12 mmol L^{-1} de Fe^{2+} , a porcentagem de degradação foi de 58% para o mesmo intervalo de tempo (Figura 23). Durante todo o experimento, a degradação do diesel com ferro mineral foi mais lenta que com ferro solúvel. Após 84 horas, cerca de 45% do diesel foi degradado no experimento com ferro mineral, sendo que essa mesma porcentagem foi obtida em menos de seis horas no experimento utilizando ferro solúvel.

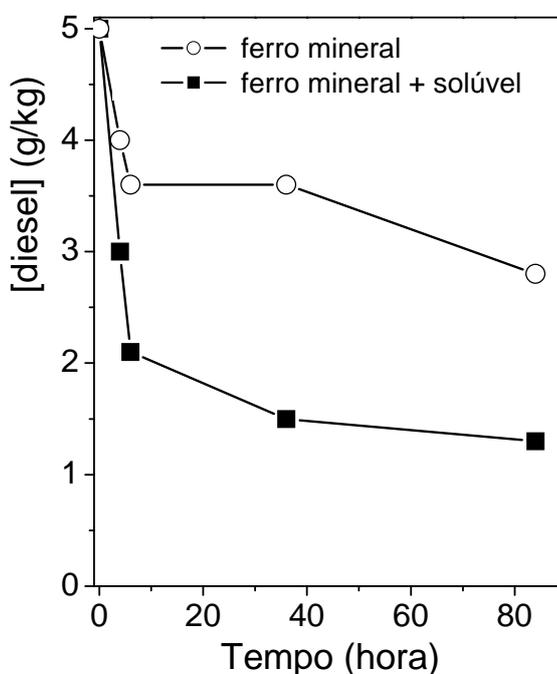


Figura 23 - Degradação de diesel em solo utilizando ferro mineral e ferro solúvel Experimentos D e F, Quadro 8. —■— $[\text{Fe}^{2+}] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$, —○— sem adição de ferro solúvel. Adições de 1,1 mL de solução $1,25 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 a cada vinte minutos (total de adições = 145).

As justificativas para a menor degradação do diesel nos experimentos sem a adição de ferro solúvel são as mesmas utilizadas anteriormente para justificar a menor degradação do DDT num experimento semelhante. Comparando os resultados apresentados nas Figuras 11 (página 76) e 23, para o tempo de reação de seis horas, observa-se que a adição de ferro solúvel (12 mmol L^{-1}) aumentou as porcentagens de degradação tanto para o DDT quanto para o diesel em cerca de

30%. Estes resultados destacam a importância da adição de ferro solúvel na degradação de ambos os contaminantes estudados.

Também foi observado que a velocidade de consumo de H_2O_2 nos primeiros 20 minutos de experimento de degradação de diesel na ausência de ferro solúvel foi de $0,10 \text{ mmol min}^{-1}$ enquanto que nos experimentos de degradação do DDT foi de apenas $0,06 \text{ mmol min}^{-1}$ (Tabela 3). Um dos fatores que podem justificar esta diferença de 40% na velocidade inicial de consumo de H_2O_2 é a concentração inicial de diesel em solo, que é muito maior que a do DDT e provavelmente favorece a cinética do processo de degradação e conseqüentemente o consumo de H_2O_2 . Além disso, o H_2O_2 é um agente oxidante relativamente forte (Quadro 5) que pode degradar mais facilmente alguns hidrocarbonetos presentes no diesel que o DDT, contribuindo assim para a maior velocidade de consumo deste reagente nos experimentos de degradação com diesel.

4.3.3.3. Efeitos da adição única e múltipla de H_2O_2

Diversos trabalhos têm relatado o efeito da adição única e múltipla de peróxido de hidrogênio durante o tratamento de solo e água por reações de Fenton/foto-Fenton (KONG; WATTS; CHOI, 1998; TEEL; WARBERG; ATKINSON; WATTS, 2001). Apesar da adição única simplificar o processo, em geral tem-se observado que as adições múltiplas aumentam a eficiência do tratamento. Neste experimento foi comparado o efeito da adição múltipla e única de H_2O_2 na degradação de diesel em solo. Os resultados destes experimentos são apresentados na Figura 24.

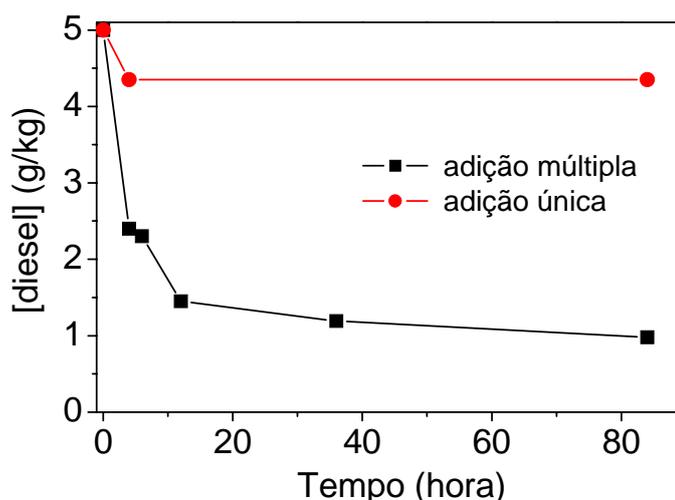


Figura 24 - Efeito da adição única e múltipla de H_2O_2 na degradação de diesel em solo, Experimentos D e E, Quadro 8. —●— adição única de 160 mL de solução 10 mol L^{-1} de H_2O_2 ; —■— adições de 1,1 mL de solução 10 mol L^{-1} de H_2O_2 a cada vinte minutos (total de adições = 145), $[\text{Fe}^{2+}] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$.

No experimento com adição única houve apenas uma pequena degradação de aproximadamente 14% nas primeiras quatro horas de experimento. Neste ensaio, em 20 minutos de reação todo o H_2O_2 havia sido consumido, o que pode justificar a ausência de degradação nas horas seguintes. Com adições múltiplas, a porcentagem de degradação foi de aproximadamente 80% e a velocidade de consumo inicial de H_2O_2 foi relativamente baixa, cerca de $0,4 \text{ mmol min}^{-1}$, medida nos primeiros 20 minutos de reação. Segundo Parra e colaboradores (2000) altas concentrações de H_2O_2 favorecem reações de autodecomposição (Equação 12) e de “seqüestro” de radicais hidroxila, que geram radicais com menor poder oxidante (Equação 13). Esses fatores contribuem para perda de eficiência do processo.



Teel e colaboradores (2001) observaram que quando o H_2O_2 é adicionado lentamente ao meio reacional estes efeitos são negligenciáveis. Esses pesquisadores observaram que a degradação de tricloroetileno aumentou de 35%, com adição única, para 78% quando foram feitas adições múltiplas de H_2O_2 . Kong e colaboradores (1998) também tiveram resultados semelhantes na degradação da mistura diesel e querosene em solo utilizando reações de Fenton catalisadas por ferro mineral.

Durante os experimentos também foi observado que a adição única de H_2O_2 resultou num aumento brusco de temperatura, de 25 para 72° C em 17 minutos de reação, o que favorece ainda mais sua decomposição em H_2O e O_2 (Equação 12) e provavelmente a volatilização do diesel. Nos experimentos com adições múltiplas não houve grande variação de temperatura.

4.3.3.4. Efeito da concentração de H_2O_2

Devido à menor eficiência de degradação obtida nos experimentos com adição única de H_2O_2 optou-se por avaliar o efeito da concentração deste reagente em adições múltiplas. A Figura 25 apresenta os resultados de degradação do diesel em solo utilizando diferentes concentrações de H_2O_2 .

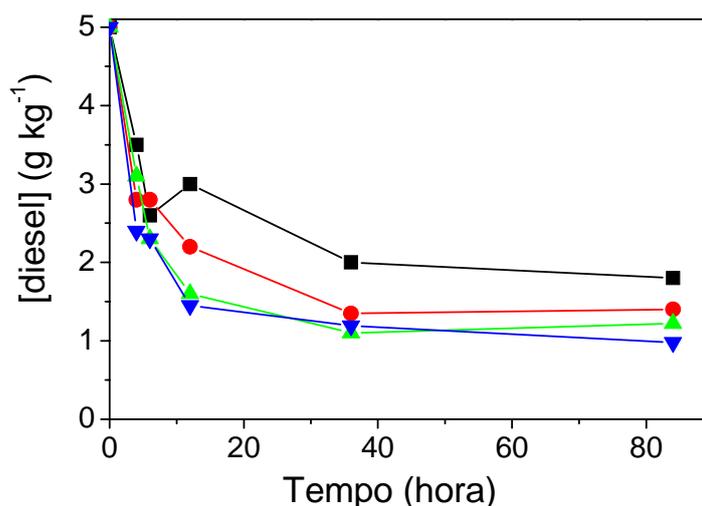


Figura 25 - Influência da concentração inicial de H_2O_2 na degradação de diesel em solo. Adições de 1,1 mL de solução —■— 1,25; —●— 2,5; —▲— 5,0 e —▼— 10 mol L⁻¹ de H_2O_2 a cada vinte minutos (total de adições = 145); $[\text{Fe}^{2+}] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$. Experimentos A, B, C e D, Quadro 8.

Nas primeiras 12 horas de reação houve uma redução de 40 e 71% da concentração do diesel nos experimentos utilizando a menor e a maior concentração de H_2O_2 , respectivamente. A partir daí, a reação foi lenta principalmente nos experimentos utilizando solução 5,0 e 10 mol L⁻¹ de H_2O_2 cuja degradação aumentou cerca de 10% nas 72 horas seguintes. Algumas das causas da diminuição na porcentagem de degradação durante estes experimentos provavelmente são as mesmas discutidas anteriormente para a estagnação da degradação do DDT e DDE, como por exemplo, a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Watts e colaboradores (1996) também relataram que a utilização de em altas concentrações de H_2O_2 no tratamento de solo contaminado faz com que a concentração de ferro solúvel diminua rapidamente após trinta minutos de reação devido à formação de flocos amorfos de ferro, insolúveis em água. Afirmam também que os sistemas que contêm essas espécies de ferro são caracterizados pela baixa eficiência estequiométrica do tratamento, cerca de 50.000 mol de H_2O_2 para cada mol do composto degradado.

O monitoramento da concentração de H_2O_2 mostrou que a velocidade de consumo deste reagente diminuiu gradativamente com o tempo, principalmente nos experimentos C e D que utilizaram as maiores concentrações de H_2O_2 . Em 76 horas o experimento D não consumia mais peróxido, os experimentos B e C consumiam cerca de 0,19 e 0,10 mmol min^{-1} enquanto o experimento A consumia todo o peróxido adicionado em 15 minutos após sua adição.

Deve-se também considerar que o óleo diesel é uma mistura de compostos com diferentes propriedades físico-químicas e que conseqüentemente possuem diferentes velocidades de degradação. Neste contexto, a rápida degradação nas primeiras horas de experimento pode ser conseqüência da solubilidade de alguns componentes do diesel, por exemplo, que em solução são mais vulneráveis à degradação. De Jonge e colaboradores (1997) avaliaram a biodegradação de hidrocarbonetos com cadeia carbônica entre C_{16} e C_{20} e observaram que em concentrações acima de $4,0 \text{ g kg}^{-1}$ o processo de degradação é controlado pela solubilidade dos hidrocarbonetos em água. Afirmam também que abaixo de $4,0 \text{ g kg}^{-1}$ o fator limitante da degradação é o processo de sorção e a difusão dos contaminantes, que estão relacionados com suas respectivas propriedades físico-químicas.

Comparando os cromatogramas apresentados na Figura 26 observa-se que os componentes do diesel de cadeia mais curta, que apresentam os menores tempos de retenção, foram totalmente degradados durante o experimento. Isso reforça a hipótese de que os componentes mais solúveis do diesel são mais facilmente degradados.

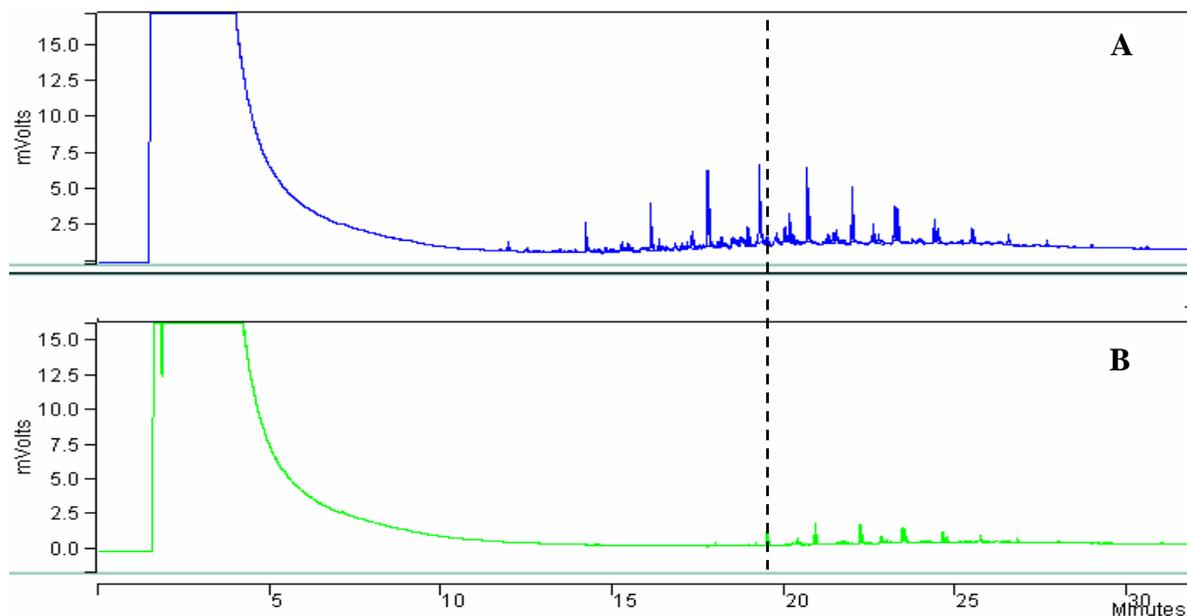


Figura 26 - Cromatogramas dos extratos de solo antes (A) e depois (B) de 84 horas de reação, Experimento D, Quadro 8.

Namkoong e colaboradores (2002) obtiveram resultados semelhantes quando estudaram a biodegradação de diesel em solo. Esses pesquisadores observaram que a degradação de compostos com cadeia carbônica entre C_{10} e C_{15} foi mais rápida por serem mais solúveis em água e facilitar a ação de microorganismos.

4.3.4. Degradação da matéria orgânica naturalmente presente no solo

Nos experimentos de degradação de óleo diesel foi feita a determinação da matéria orgânica presente no solo antes e após a adição de diferentes concentrações de H_2O_2 . O decaimento da matéria orgânica presente no solo teve um comportamento semelhante com o decaimento da concentração de óleo diesel, ou seja, quanto maior a concentração de H_2O_2 maior a quantidade de matéria orgânica degradada (Figura 27).

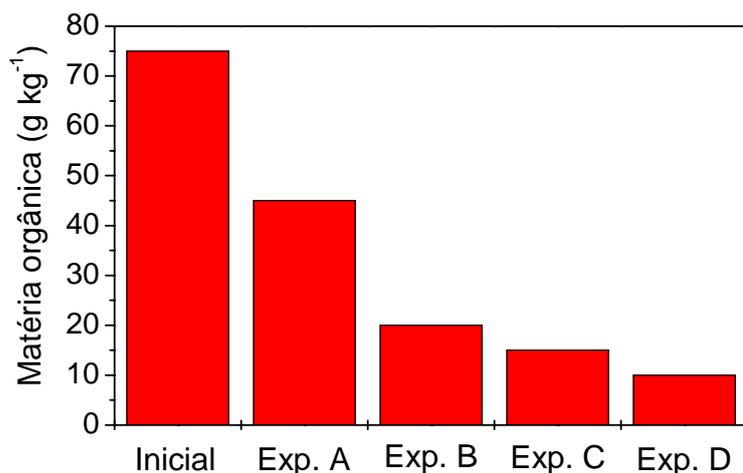


Figura 27 – Concentração de matéria orgânica presente no solo antes e após experimentos utilizando diferentes concentrações de H₂O₂. Experimentos A, B, C e D – Quadro 8.

Estes resultados indicam que o processo é extremamente agressivo ao solo. No experimento D, por exemplo, 87% da MO inicialmente presente no solo foi degradada. Além de contribuir para a desestruturação do solo o processo Fenton contribui para a sua esterilização. Ferguson e colaboradores (2004) observaram a eliminação de grande parte dos microorganismos inicialmente presentes no solo após a aplicação do processo Fenton na remediação de solo contaminado com diesel. Eles atribuíram a morte dos microorganismos às condições fortemente oxidantes do meio, alteração do pH e à elevação da temperatura.

A Figura 28AB apresenta amostras de solo utilizado antes e após a aplicação do processo do processo Fenton no Experimento D (Quadro 8, página 64). Observa-se que as mudanças nas características originais do solo são visuais. A redução da matéria orgânica mudou a coloração do solo de escura para avermelhada, característica dos óxidos de ferro presentes no solo.

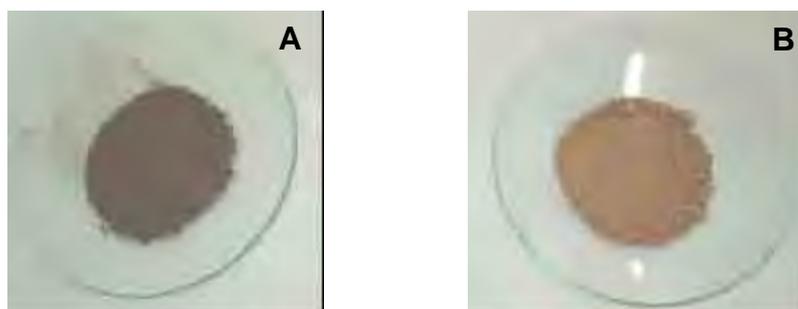


Figura 28 – Foto do solo antes (A) e após (B) a aplicação dos reagentes de Fenton no experimento D, Quadro 8

4.3.5. Análise do filtrado da lama

A determinação de COD no filtrado da lama indicou que durante os experimentos de degradação do óleo diesel, a matéria orgânica presente no solo está sendo extensivamente solubilizada (Figura 29).

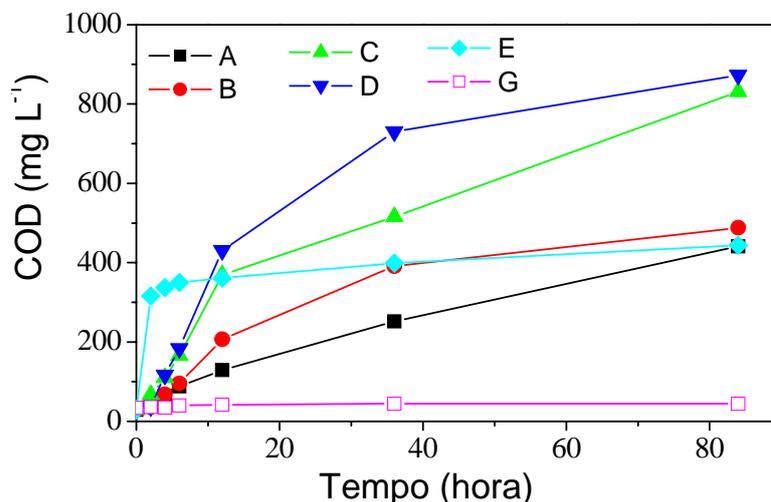


Figura 29 - Influência da concentração de H_2O_2 na solubilização da matéria orgânica do solo durante a degradação do diesel. Condições iniciais: $[diesel] = 5 \text{ g kg}^{-1}$; $[Fe^{2+}] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$; Adições de 1,1 mL de solução —■— 1,25; —●— 2,5; —▲— 5,0 e —▼— 10 mol L^{-1} de H_2O_2 a cada vinte minutos (total de adições = 145); —◆— adição única de 160 mL de 10 mol L^{-1} de H_2O_2 ; —□— água + solo.

Pode ser observado que o COD aumenta com as adições de H_2O_2 , sendo que este aumento é proporcional à quantidade de H_2O_2 adicionada. No experimento com adição única houve um grande aumento do COD, no entanto logo após o H_2O_2 ser totalmente consumido o COD permaneceu praticamente constante. No ensaio sem adição de H_2O_2 o COD permaneceu constante em todo o intervalo de tempo analisado. Esses resultados evidenciam que a solubilização da matéria orgânica está relacionada com as condições oxidantes do meio.

Experimentos com solo contaminado e não contaminado também sugerem que parte da matéria orgânica solubilizada provém do óleo diesel (Figura 30).

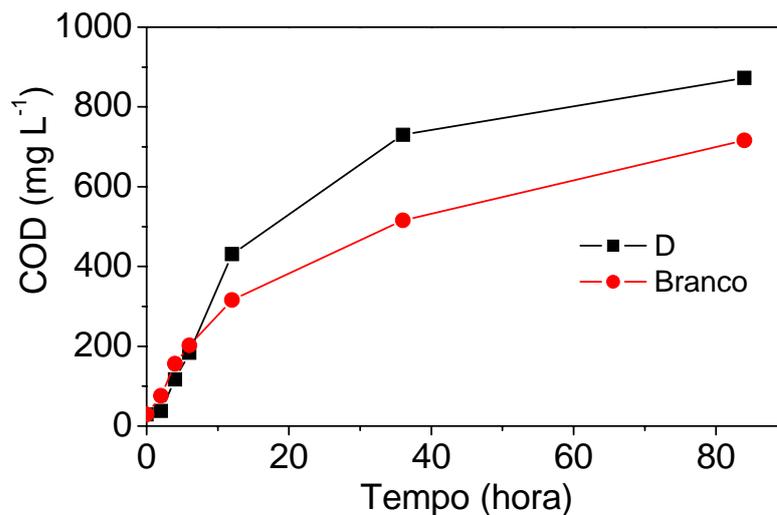


Figura 30 - Experimentos de degradação com solo contaminado e não contaminado. —■— Experimento D, utilizando excesso de H_2O_2 , —●— Experimento Branco, utilizando solo não contaminado e excesso de H_2O_2 .

No experimento com solo não contaminado o COD atingiu 716 mg L^{-1} enquanto que num outro experimento nas mesmas condições oxidantes, porém com solo contaminado com diesel o COD atingiu 873 mg L^{-1} num mesmo intervalo de tempo. Essa diferença de 157 mg L^{-1} de COD provavelmente se deve à solubilização do diesel ou de seus produtos de oxidação.

Para confirmar a contribuição do óleo diesel para o aumento de COD foram feitos experimentos em sílica, onde a única fonte de matéria orgânica foi o diesel. Novamente pode ser observado que o COD aumenta com as sucessivas adições de H_2O_2 (Figura 31) e que a concentração de COD corresponde à diferença observada entre o solo contaminado e não contaminado.

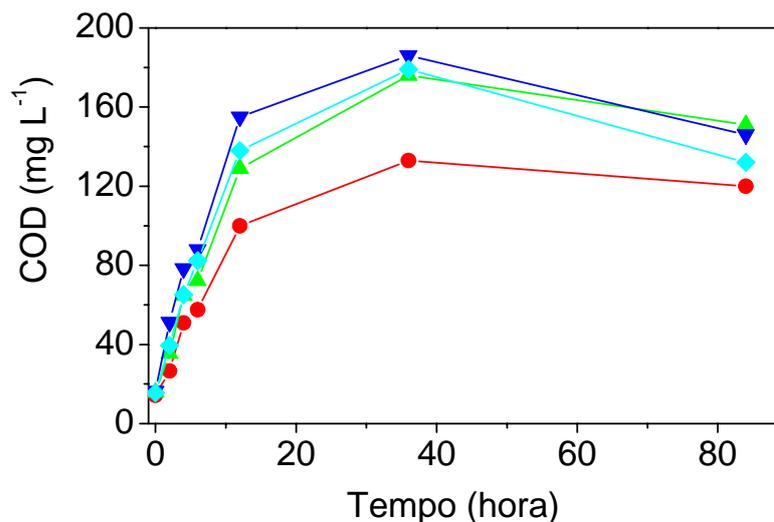


Figura 31 - Aumento do COD durante os experimentos de degradação de diesel em sílica utilizando-se reações de Fenton. Condições iniciais: [diesel] = 5 g kg⁻¹; [Fe²⁺] = 12 mmol L⁻¹; Adições de 1,1 mL de solução —●— 1,25; —▲— 2,5; —▼— 5,0 e —◆— 10 mol L⁻¹ de H₂O₂ a cada vinte minutos (total de adições = 145).

Esses resultados confirmam que a formação de compostos solúveis durante a oxidação do diesel foi responsável pelo aumento de COD nestes experimentos. O óleo diesel é uma mistura complexa onde estão presentes diversos compostos aromáticos e outros hidrocarbonetos insaturados que podem sofrer clivagens oxidativas na presença de H₂O₂ e gerar inúmeros compostos solúveis em água, entre eles: ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos (SOLOMONS, 1996).

4.3.5.1. Solubilização de metais

Foi observado que durante a aplicação do processo Fenton à degradação de DDT e DDE em solo (Experimento 8, Quadro 8, página 64) houve a solubilização de cobre, zinco, cromo e manganês. Com isso em vista durante os experimentos de degradação de diesel foi dada uma atenção especial à solubilização de metais. Nestes experimentos foi avaliada a solubilização de um número maior de metais e o efeito da concentração de H₂O₂ adicionada ao solo sobre a solubilização dos mesmos.

Dentre os metais analisados estão o chumbo, cádmio, níquel que além de altamente tóxicos são comumente encontrados no ambiente devido a seus usos extensivos (BAIRD, 1995) e zinco, cobre, cromo e manganês que são comuns em muitos tipos de solos (SELIM; SPARK, 2001).

Tabela 7 apresenta a concentração de metais inicialmente presentes nos filtrados das lamas de experimentos sem e com a adição de soluções com diferentes concentrações de H₂O₂.

Tabela 7 - Concentração de metais nos filtrados das lamas dos experimentos A, B, C, D e G (Quadro 8).

Metal	[Metal] no filtrado dos Experimentos					CMR*	LD**
	A	B	C	D	G		
	(mg L ⁻¹)						
Zn	2,0	2,2	2,5	2,2	0,9	5,0	0,70
Pb	0,051	0,052	0,036	0,043	≤LD	0,033	0,080
Cr	0,056	0,079	0,16	0,20	0,036	0,05	0,019
Ni	0,035	0,35	0,35	0,43	≤LD	0,025	0,04
Cu	0,31	0,54	0,85	1,0	≤LD	0,013	6,4x10 ⁻³
Cd	≤LD	≤LD	≤LD	≤LD	≤LD	0,01	6,2x10 ⁻³
Mn	4,1	4,2	4,2	4,9	2,7	0,5	0,013
Co	0,065	0,12	0,13	0,20	≤LD	0,2	0,078

*CMR – Concentração máxima recomendada de Zn, Cr, Ni e Cd em água doce classe 3 pelo CONAMA resolução N^o 357, de 17 março de 2005.

**LD – limite de detecção calculado de acordo com as recomendações da IUPAC (CURRIE, 1999).

Comparando-se as concentrações de metais nos filtrados das lamas dos Experimentos A, B, C e D (Quadro 8), com os obtidos no experimento G (Quadro 8) feito apenas com solo e água deionizada, observa-se que todos os metais foram solubilizados após a adição dos reagentes de Fenton.

Como descrito na parte experimental, nestes experimentos foi utilizado 0,5 L de solução aquosa de sulfato ferroso para o preparo da lama. Multiplicando-se este volume de solução pelas concentrações de cada metal no filtrado da lama, apresentados na Tabela 7, obtêm-se a massa do metal solubilizado, que pode então ser utilizada para o cálculo da porcentagem de metal (massa/massa) inicialmente presente no solo que foi solubilizada. A concentração inicial de metais presentes no solo e suas respectivas porcentagens de solubilização, em experimentos utilizando diferentes concentrações de H₂O₂, são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Concentração de metais no solo, intervalos de concentrações de metais em solos dados pela literatura e porcentagem de solubilização de metais nos experimentos A, B, C, D e F (Quadro 8).

Metal	[Metal]*	[Metal] no	Experimentos				
	Literatura	Solo estudado	A	B	C	D	G
	(mg kg ⁻¹)		% de solubilização (m/m)				
Zn	10-250	12	55	61	69	61	25
Pb	1-50	23	0,74	0,75	0,52	0,62	0,00
Cr	10-50	64	0,29	0,41	0,83	1,0	0,2
Ni	20-30	16	0,73	7,3	7,3	8,9	0,00
Cu	2-100**	27	3,8	6,7	10	12	0,00
Cd	0,1-7**	≤LD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	400	492	2,8	2,8	2,8	3,3	5,9
Co	1-20	153	0,14	0,26	0,28	0,44	0,00

*BRADY, N. C.; BUCKMAN, H. O. **Natureza e propriedades do solo**. 6 ed. Rio de Janeiro: Editora Freitas Bastos, 1983. 647 p

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental Chemistry - in a global perspective. 1st ed. New York: Oxford University Press, 2000. 515 p.

Pode ser observado na Tabela 8 que o zinco foi isoladamente o metal mais solubilizado em todos os experimentos, com porcentagens de solubilização entre 55 e 69% (m/m) da quantidade total de zinco inicialmente presente no solo. Em seguida vem o cobre e o níquel cujas maiores porcentagem de solubilização foram 12 e 8,9% respectivamente, para o experimento utilizando a maior concentração de H₂O₂ (Experimento D, Quadro 8). Os demais metais apresentaram porcentagens de solubilização inferiores a 6,0% (m/m).

Devido a suas toxicidades relativamente altas o cobre, chumbo, cromo, níquel e o manganês são os metais que provavelmente oferecem maiores limitações à eventual aplicação do processo Fenton, principalmente para remediações *in situ*, onde os metais solubilizados poderiam atingir águas subterrâneas. Pode ser observado na Tabela 8 que estes metais apresentaram porcentagens de solubilização relativamente baixas, porém suficientes para tornarem suas concentrações no filtrado da lama várias vezes maior que a concentração máxima em água recomendada pela legislação.

O zinco apesar de ter sido o metal mais solubilizado em todos os experimentos, apresenta toxicidade relativamente baixa, oferecendo menos riscos à aplicação do processo Fenton. A concentração de Zn no filtrado da lama não ultrapassou a quantidade máxima em água recomendada pela legislação em nenhum dos experimentos (Tabela 7).

Também pode ser observado na Tabela 8 que com exceção do Pb, a solubilização dos demais metais analisados aumentou com o aumento da concentração de H₂O₂. Como discutido anteriormente, altas concentrações de H₂O₂ favorecem a degradação da matéria orgânica e conseqüentemente a solubilização metais a ela associada. Além disso, o meio fortemente oxidante, relacionado com altas concentrações de H₂O₂, favorece a mudança do estado de oxidação dos metais contribuindo para sua solubilização.

Monahan e colaboradores (2005) investigaram o efeito da concentração de H₂O₂ na solubilização de Cd, Zn, Pb, Cu e Ni, adsorvidos em caolinita, durante a aplicação do processo Fenton. E também observaram um aumento da solubilização de metais com o aumento concentração de H₂O₂. Segundo estes pesquisadores altas concentrações de H₂O₂ promovem a formação de espécies transientes, tais como o ânion radical superóxido (O₂^{•-}), geradas durante a reação entre o radical hidroxila (HO[•]), que é um dos produtos da reação de Fenton, e o H₂O₂ (Equações 14 e 15).



O radical superóxido pode reduzir metais de acordo com a seguinte reação:



Onde M é um metal de transição. A redução do metal adsorvido provavelmente diminui a intensidade da força de adsorção, o que facilita sua respectiva passagem para solução.

Estes pesquisadores também afirmam que a solubilização de metais pode ser minimizada se forem utilizadas soluções mais diluídas de H₂O₂ (<200 mmol L⁻¹). No entanto isso limitaria muito a aplicação do processo Fenton, pois como observado neste trabalho a degradação efetiva dos contaminantes orgânicos em solo requer grandes quantidade de H₂O₂. Segundo Watts e colaboradores (1994) a degradação de compostos adsorvidos exige condições fortemente oxidantes para ser degradados e recomenda a utilização de soluções de H₂O₂ com concentrações superiores a 300 mmol L⁻¹. Curiosamente Watts é co-autor no trabalho do Monahan mencionado anteriormente.

Esses resultados sugerem que é muito importante a determinação da concentração de metais inicialmente presentes no solo antes da aplicação do

processo Fenton. Pois caso o solo seja enriquecido por algum metal, seja naturalmente ou por ação antropogênica, a aplicação do processo Fenton deve ser cautelosa ou até mesmo evitada.

4.3.6. APLICAÇÃO DOS PROCESSOS COMBINADOS: LAVAGEM DE SOLO E FOTO-FENTON/SOLAR

Como visto anteriormente, a aplicação direta dos reagentes de Fenton ao solo pode proporcionar uma alta porcentagem de degradação dos contaminantes avaliados neste estudo. No entanto apresenta uma série de inconvenientes, que incluem a volatilização dos contaminantes devido ao aquecimento do solo, a solubilização de metais, a degradação do solo entre outros. Além disso, a aplicação direta dos reagentes de Fenton ao solo impossibilita a utilização efetiva da irradiação solar que pode aumentar significativamente a eficiência do processo degradação (NOGUEIRA; TROVÓ; SILVA; OLIVEIRA; VILLA, 2007).

Com isso em vista foram feitos alguns experimentos em que o solo foi lavado com o surfactante TX-100, conhecido por sua eficiência em solubilizar compostos hidrofóbicos, e as soluções de lavagens foram separadas do solo e posteriormente tratadas pelo processo foto-Fenton/solar.

4.3.6.1. Solo contaminado com DDT e DDE

Assim como previsto pela literatura, a maior concentração do TX-100 resultou na maior remoção do contaminante presente no solo. Nos experimentos com 12 CMC cerca de 60% do DDT foi removido do solo na primeira lavagem (Figura 32). Também houve uma remoção de aproximadamente 80% do DDE nos experimentos utilizando 6 e 12 CMC. Para todas as concentrações de TX-100 a maior parte do contaminante foi removida do solo na primeira lavagem.

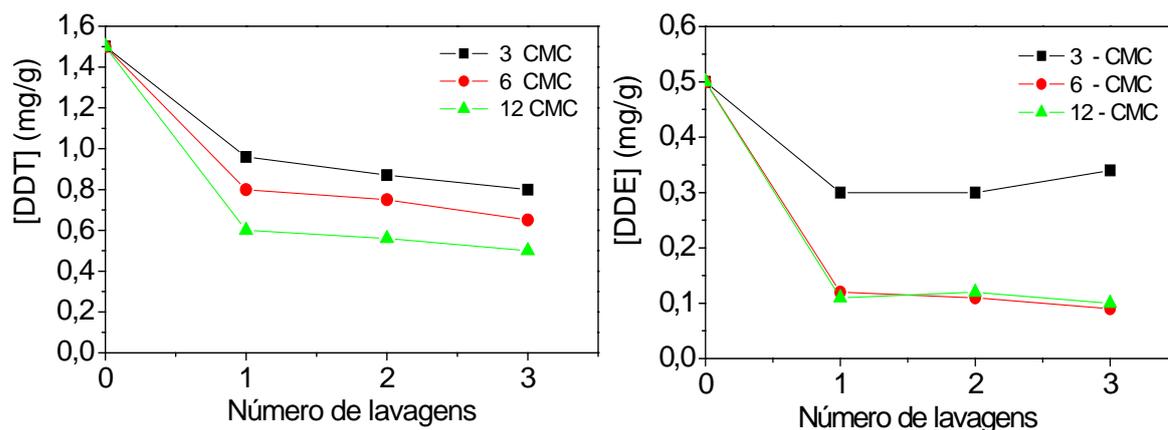


Figura 32 – Concentração do DDT (A) e DDE (B) no solo após cada lavagem com soluções de TX-100 a diferentes CMC.

Após a lavagem, mesmo no experimento que utilizou 12 CMC de TX-100, permaneceram no solo concentrações de DDT muito superiores às concentrações de risco estabelecidas pela CETESB (Quadro 3, página 39). No entanto, esta fração remanescente do contaminante provavelmente está muito fortemente adsorvida ao solo, visto que nem altas concentrações de TX-100 conseguiram extraí-la, o que diminui os riscos ambientais oferecidos pela mesma.

As soluções de lavagens com mesmas CMC, obtidas nos experimentos anteriores, foram misturadas e destinadas ao tratamento por processo foto-Fenton/solar. Após seis horas de experimento, o COD das soluções de lavagens foi reduzido a concentrações inferiores a 30 mg L^{-1} (Figura 33) indicando a degradação do DDT e do detergente.

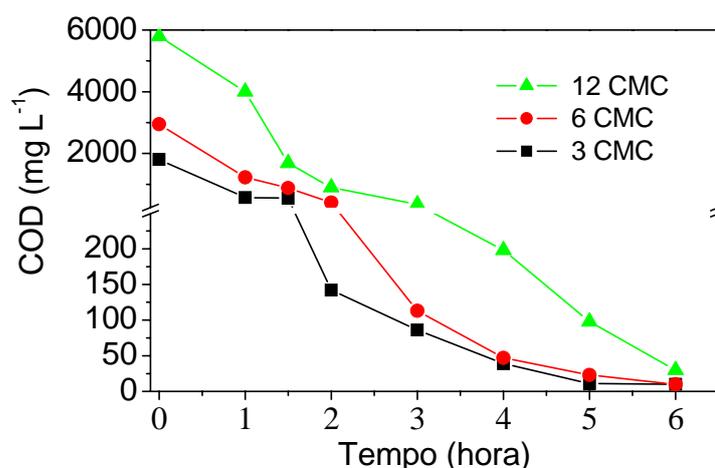


Figura 33 – Decaimento do COD nas soluções de TX-100 provenientes de lavagem do solo contaminado com DDT e DDE em experimentos de degradação utilizando reações foto-Fenton/solar. $[\text{Fe}^{2+}] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$, adição de $2,0 \text{ mL}$ de solução 10 mol L^{-1} de H_2O_2 a cada 20 minutos. A dose de energia em 6 horas foi de $36,5 \text{ J cm}^{-2}$, com uma intensidade média de $1,5 \text{ mW cm}^{-2}$.

A concentração de DDT e DDE nas soluções dos surfactantes foi determinada no início e no final de cada experimento (Tabela 9), quando o COD das soluções de lavagens atingiram concentrações inferiores a 20 mg L⁻¹. No final desses experimentos a concentração de DDT nas soluções utilizado 3, 6 e 12 CMC foram de 0,21; 0,42 e 0,51 mg L⁻¹. Isso corresponde a uma porcentagem de degradação superior a 98% em todas as soluções de TX-100. As concentrações finais do DDE nos experimentos com 3, 6 e 12 CMC foram de 0,011, 0,012 e 0,021 mg L⁻¹ respectivamente, indicando também porcentagens de degradação superiores a 99%.

Tabela 9 - Concentração inicial e final de DDT e DDE nas soluções de TX-100.

Solução de TX-100	[DDT] _{inicial}	[DDT] _{final}	[DDE] _{inicial}	[DDE] _{final}	DDT	DDE
	mg L ⁻¹				Degradação (%)	
3 CMC	19	0,21	9,0	0,011	98,9	99,9
6 CMC	27	0,42	16	0,012	98,4	99,2
12 CMC	38	0,51	17	0,021	98,7	99,9

Estas altas porcentagens de degradação devem-se principalmente ao fato do contaminante estar em solução, o que facilita a ação do radical $\cdot\text{OH}$, e à utilização de irradiação solar que aumenta consideravelmente a eficiência de degradação de compostos orgânicos em solução (PIGNATELLO, 1992, NOGUEIRA; TROVÓ; SILVA; OLIVEIRA; VILLA, 2007). Como dito anteriormente, os íons férricos formados na reação de Fenton H_2O_2 (Equação 2) são hidrolisados, formando hidroxí complexos. A irradiação dessas espécies na região do UV e UV-vis reduz o Fe^{3+} a Fe^{2+} , que pode ser novamente utilizado na reação de Fenton, gerando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), como mostrado na Equação 4. O Fe^{2+} gerado durante irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando seqüência à reação de Fenton. Desta forma, é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é constantemente regenerado em solução.

4.3.6.2. Solo contaminado com óleo diesel

Novamente a porcentagem de remoção do contaminante foi proporcional à quantidade de TX-100 utilizada. Nos experimentos utilizando 12 CMC, após as três lavagens do solo todo o diesel foi removido, sendo que cerca de 90% foi removido logo na primeira lavagem (Figura 34).

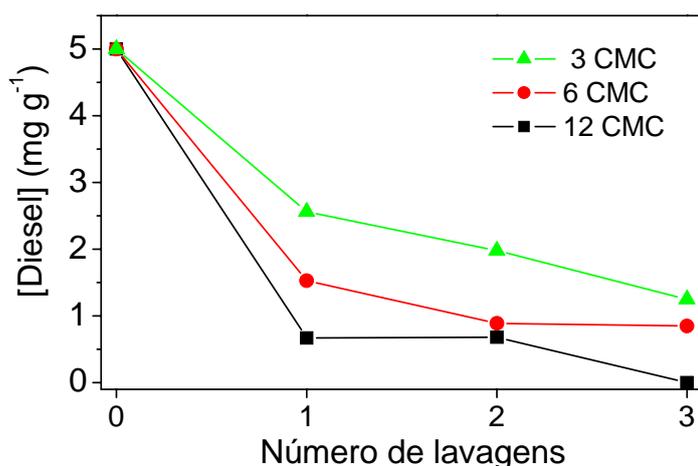


Figura 34 – Concentração do óleo diesel no solo após lavagem com soluções de TX-100 a diferentes CMC.

No experimento utilizando 3 CMC cerca de 50% do contaminante foi removido na primeira lavagem. Nas lavagens seguintes a porcentagem de diesel removida foi menor, atingindo 75% após três lavagens. Em todos os casos a maior remoção do diesel ocorreu na primeira lavagem. As porcentagens de extração obtidas no experimento utilizado 6 CMC ficaram entre as obtidas nos experimentos utilizando 3 e 12 CMC, respectivamente.

Após as lavagens do solo, as soluções contendo TX-100 e diesel foram destinadas ao tratamento pelo processo foto-Fenton/solar. A Figura 35 apresenta o COD destas soluções em diferentes intervalos de tempo.

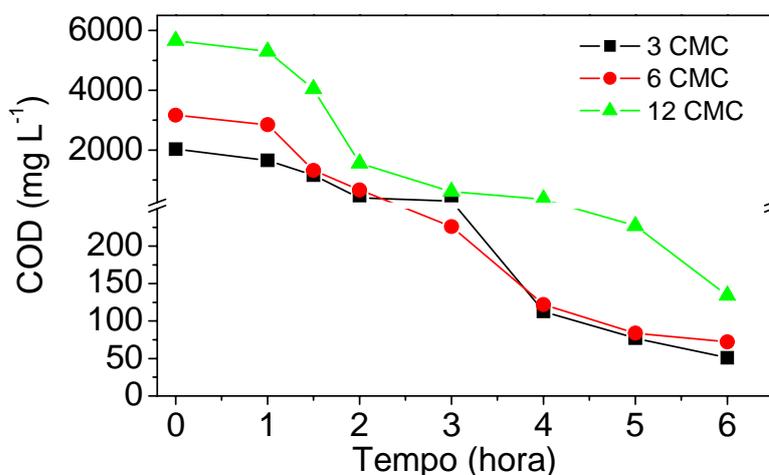


Figura 35 - Decaimento do COD durante os experimentos utilizando o processo foto-Fenton/solar para diferentes concentrações de TX-100. $[Fe^{2+}] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$, adição de 2,0 mL de solução 10 mol L^{-1} de H_2O_2 a cada 20 minutos. A dose de energia em 6 horas foi de 25 J cm^{-2} com uma intensidade média de $1,0 \text{ mW cm}^{-2}$.

Para todas as concentrações de TX-100 utilizadas a redução de COD foi superior a 96%, sendo que o COD final nessas soluções não excedeu 134 mg L^{-1} proveniente do detergente e da MO do solo. Estas concentrações de COD são maiores que as obtidas nos experimentos de degradação das soluções de lavagens do solo contaminado com DDT (Figura 33). Durante os experimentos de degradação das soluções de lavagem do solo contaminado com diesel a intensidade média de irradiação foi de $1,0 \text{ mW cm}^{-2}$, enquanto que nos experimentos de degradação das soluções de lavagem do solo contaminado com DDT foi de $1,5 \text{ mW cm}^{-2}$. Essa diferença na intensidade de irradiação pode explicar as diferenças nas concentrações finais de COD nestes experimentos.

No início desses experimentos a concentração de diesel nas soluções utilizando 3, 6 e 12 CMC foi de 230, 290 e 350 mg L^{-1} , respectivamente. Após seis horas de reação, quando o COD atingiu concentrações inferiores a 134 mg L^{-1} , não foi detectado diesel em nenhuma das amostras analisadas.

Pode ser observado na Figura 25 que durante a aplicação direta dos reagentes de Fenton à lama, aproximadamente 80% do diesel foi degradado em 84 horas de reação, enquanto que com o uso de surfactante, utilizando solução 12 CMC de Triton X-100, cerca de 90% foi extraído e degradado em apenas 18 horas (12 h para extração e 6 h para degradação). Essa diferença no tempo e nas porcentagens de degradação provavelmente deve-se ao fato do diesel estar em solução, devido ao uso do surfactante, o que facilita o ataque por radicais hidroxila. Além disso, a solução de lavagem do solo é transparente e favorece uso do processo foto-Fenton/solar, que também contribui para o aumento da velocidade de degradação.

Após os experimentos de degradação das soluções de lavagens foi feita a determinação de metais nestas soluções para avaliar a capacidade do TX-100 em extrair metais presentes no solo durante o tratamento. A Tabela 10 apresenta a concentração de metais em cada uma das soluções de TX-100 utilizadas.

Tabela 10 - Concentração de metais no filtrado dos experimentos com TX-100.

Metal	[Meta] nos experimentos			
	G	Exp. 3 CMC	Exp. 6 CMC	Exp. 12 CMC
	(mg L ⁻¹)			
Zn	0,090	0,057	0,060	0,078
Pb	≤LD	≤LD	≤LD	≤LD
Cr	0,036	0,12	0,089	0,14
Ni	≤LD	≤LD	≤LD	≤LD
Cu	≤LD	≤LD	≤LD	≤LD
Cd	≤LD	≤LD	≤LD	≤LD
Mn	2,7	2,6	2,7	2,8
Co	≤LD	≤LD	≤LD	≤LD

Pode ser observado que o único metal que aumentou sua concentração nas soluções de TX-100 com relação ao Experimento G, Quadro 8, foi o cromo, no entanto sua solubilização foi menor que nos experimentos C e D (Quadro 8, página 64) que utilizaram quantidades relativamente altas de H₂O₂.

5. POTENCIAL DE APLICAÇÃO DOS PROCESSOS PROPOSTOS

5.1. APLICAÇÃO DIRETA DOS REAGENTES DE FENTON À LAMA

Supondo-se que a eficiência do sistema de remediação em lama permanecesse constante com a mudança de escala, com base em resultados de laboratório o tratamento de uma tonelada de solo contaminado com diesel, em níveis de 5,0 g kg⁻¹, ou com DDT, em níveis de 1,6 g kg⁻¹, poderia ser feito da seguinte maneira:

- ✓ Escavar o solo.
- ✓ Transferir o solo contaminado a um caminhão betoneira juntamente com 3300 litros de água para formação da lama.
- ✓ Adicionar cerca de 300 mL de solução 18 mol L⁻¹ de H₂SO₄ para ajustar o pH da lama no intervalo de 2,5-3,0 e então adicionar 11 kg de FeSO₄.7H₂O. A quantidade de ácido adicionada dependerá das características do solo.
- ✓ Sob agitação mecânica, fazer adições de 4,0 litros de solução de H₂O₂ (30% m/v) em intervalos de 20 minutos durante 12 horas. Deixar a lama em repouso por mais 12 horas para o total consumo de H₂O₂ e para decantação do solo e retirada do sobrenadante.

Estima-se que com este procedimento cerca de 70 a 80% do diesel ou cerca de 60 a 70% do DDT podem ser degradados em solo. Dependendo dos riscos ambientais oferecidos pela contaminação, este tratamento pode ser utilizado como tratamento único ou como pré-tratamento para outros processos. A água pode ser reutilizada na remediação de outra porção de solo contaminado ou descartada após tratamento adequado. Os metais solubilizados podem ser precipitados pela adição de hidróxido enquanto que os contaminantes solubilizados podem ser degradados pelo processo foto-Fenton/solar. A utilização de água de chuva para formação da lama também é uma alternativa que pode contribuir para a viabilidade do processo.

5.2. APLICAÇÃO DO PROCESSO COMBINADO: LAVAGEM DE SOLO E FOTO-FENTON/SOLAR

O processo de lavagem de solo combinado com o processo foto-Fenton/solar pode ser uma alternativa rápida e eficiente para remediações de solos contaminados por diesel ou por DDT. O processo de lavagem de solo é um processo já bem estabelecido que tem ao seu dispor inúmeros equipamentos, com diferentes níveis de sofisticação para a remoção de contaminantes do solo, inclusive para remediações *in situ* (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001; FENG; LORENZEN; ALDRICH; MARIÉ, 2001; LEE; KANG; DO, 2005). Com isso em vista, não foi objetivo deste trabalho desenvolver uma nova técnica de lavagem de solo e sim mostrar que o processo foto-Fenton/solar pode ser de grande utilidade no tratamento de soluções de lavagem contendo diesel e DDT.

Desta forma, foram feitas apenas estimativas da quantidade de reagentes necessária para o tratamento de 1000 L de solução de lavagem com concentrações de DDT ou de diesel da ordem de 0,038 e 0,35 g L⁻¹, respectivamente em soluções de Triton X-100 com concentrações em torno de 8,3 g L⁻¹. O tratamento desse volume de solução, com estes níveis de contaminação, poderia ser feito da seguinte maneira:

- ✓ Adicionar 1000 L de solução de lavagem a um reator tipo tanque com 0,1 m de altura e raio de aproximadamente 1,8 m, que deverá ficar exposto à irradiação solar. Um reator com estas dimensões elimina a necessidade de agitação devido à baixa altura de solução, e diminui os custos de tratamento (NOGUEIRA; TROVÓ; MODÉ, 2002).

- ✓ Ajustar o pH da solução para 2,5-2,8, o que pode ser feito pela adição de aproximadamente 80 mL de solução 18 mol L⁻¹ de H₂SO₄. A quantidade de ácido adicionada depende das características do solo lavado.
- ✓ Adicionar cerca de 3,3 kg de FeSO₄.7H₂O.
- ✓ Fazer adições de 8,0 L de solução de H₂O₂ (30% m/v) em intervalos de 20 minutos durante 6 horas, com o sistema sob irradiação solar (preferencialmente das 9 às 15 horas, pois neste período a intensidade luminosa solar é maior).

Para o tratamento de 1000 L de solução de lavagem seriam necessários 144 L de solução de H₂O₂ (30% m/v) o que representa um gasto de aproximadamente R\$ 720,00 considerando que o preço do H₂O₂ comercial nestas concentrações seja de cerca de R\$ 5,00 o litro. O gasto com peróxido de hidrogênio na maioria das vezes representa a maior fração do custo total dos tratamentos por processo Fenton/foto-Fenton, já que o ferro pode ser precipitado e reutilizado, além do que pode ser feito o reuso da água de lavagem assim como utilizar água de chuva no tratamento.

Os custos e a eficiência de um processo de remediação geralmente são difíceis de serem estimados, pois dependem de uma série de fatores. Entre eles estão: as propriedades físico-químicas do contaminante, sua concentração no solo, o local e a profundidade da contaminação e as características físico-químicas do solo contaminado entre outros. Como dito anteriormente, estima-se que para remediar os cerca de 400.000 sítios de contaminação existentes na Europa seriam necessários aproximadamente de 109 bilhões de Euros, ou seja, em média 0,3 milhões de Euros por sítio de contaminação (FINNISH ENVIRONMENT INSTITUTE, 2006). Esses custos podem ser considerados altos quando comparados a bens comerciais, mas quando comparados a bens naturais ficam totalmente sem parâmetro, pois qual é o preço de um rio ou de um aquífero?

6. CONCLUSÃO

Tanto o sistema com lama quanto o sistema de injeção na zona insaturada (sistema sem lama) apresentaram resultados significativos na degradação do DDT e DDE, evidenciando a potencialidade de aplicação das reações de Fenton ao tratamento de solos contaminados por pesticidas organoclorados. Embora o sistema sem lama tenha apresentado uma menor porcentagem de degradação, este tem uma grande importância do ponto de vista de aplicação, pois pode ser adaptado para tratamentos *in situ*, o que é restrito a muito poucos processos de remediação. No entanto, nos experimentos com lama foi observado que para atingir altas porcentagens de degradação do DDT e do óleo diesel presente no solo foram necessárias grandes quantidades de H_2O_2 . Nestas condições, ocorreu a solubilização de metais, da matéria orgânica do solo e do composto alvo, o que pode inviabilizar a aplicação destes processos de tratamento.

A adição de ferro solúvel foi imprescindível para obtenção de altas porcentagens de degradação dos contaminantes no solo. A hematita, mineral de ferro mais abundante nos solos brasileiros, não é um bom catalisador para as reações de Fenton. Portanto, no Brasil processos de remediação de solos envolvendo reações de Fenton provavelmente necessitarão da adição de ferro solúvel. A concentração de Fe^{2+} , no intervalo estudado, adicionada à lama, 3,0 a 24 $mmol L^{-1}$, teve forte influência na velocidade de consumo de H_2O_2 , no entanto teve pouca influência sobre a porcentagem final de degradação dos contaminantes, o que permite a utilização de baixas concentrações de ferro.

Cerca de 50% do DDT e do óleo diesel foi degradado nas primeiras horas de experimento, no entanto a partir daí a degradação foi lenta, mesmo com a contínua adição de H_2O_2 . A estagnação da degradação após as primeiras horas de experimento pode ser atribuída à geração de Fe^{3+} , que reage lentamente com o H_2O_2 , e à adsorção do contaminante ao solo, que dificulta a ação das espécies oxidantes.

A granulometria do solo teve grande influência na eficiência de degradação do diesel. Considerando-se que essas características podem variar muito com a profundidade, um processo de remediação pode ter boa eficiência em superfície porem não ser apropriado para a remediação de um solo coletado a alguns cm de profundidade.

De maneira geral, a irradiação solar teve pouca influência na degradação dos contaminantes durante a aplicação direta dos reagentes de Fenton ao solo, provavelmente devido à limitada penetração da irradiação solar nestes sistemas. O TX-100 removeu altas quantidades dos contaminantes presentes no solo e possibilitou a utilização de reações foto-Fenton/solar no tratamento da água de lavagem, já que estas são transparentes à irradiação solar. A lavagem do solo e o posterior tratamento da água de lavagem evita a degradação do solo e a solubilização de metais e parece ser a alternativa mais viável e menos impactante dos processos propostos neste trabalho.

7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

- ✓ Avaliar a mobilidade de metais no solo durante a aplicação do processo Fenton. Um dos principais problemas relacionados à solubilização de metais durante a aplicação do processo de remediação *in situ* é a contaminação de águas superficiais e subterrâneas. No entanto se os metais solubilizados forem pouco móveis no solo esses riscos podem ser pequenos, ou até mesmo inexistentes.
- ✓ Avaliar a possibilidade da utilização de espumas de poliuretano na prevenção da volatilização dos contaminantes durante a aplicação do processo Fenton. O poliuretano é um material de baixo custo e que possui grande afinidade por diversos contaminantes orgânicos, principalmente organoclorados. Durante a aplicação do processo Fenton o local contaminado poderia ser coberto com camadas de poliuretano que impediria a volatilização dos contaminantes. Posteriormente estas espumas poderiam ser incineradas ou até mesmo tratadas pelo próprio processo Fenton. Isso contribuiria ainda mais para a aplicabilidade do processo proposto neste estudo.
- ✓ Identificar os produtos de degradação do óleo diesel e determinar suas respectivas toxicidades.
- ✓ Avaliar a aplicação consciente do processo proposto neste estudo para remediações em grande escala.

8. REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **DDT, DDE, and DDD**: chemical and physical information. Disponível em:

<<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp35-c4.pdf>>. Acesso em: 06 Nov. 2006.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 22, n. 2, p. 345 - 353. 1998.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 53, n. 1, p. 51-53, Oct. 1999.

ARMSTRONG, B.; HUTCHINSON, E.; UNWIN J.; FLETCHER, T. Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review and meta-analysis. **Environmental Health Perspectives**, Res. Triangle, v. 112, n. 9, p. 970 - 978, June 2004.

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 1995. 347 p.

BIDLEMAN, T. F.; LEONE, A. D. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States. **Environmental Pollution**, Barking, v. 128, n. 1/2, p. 49-57, Mar. 2004.

BRADY, N. C.; BUCKMAN, H. O. **Natureza e propriedades do solo**. 6. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1983. 647 p.

BREIVIK, K.; ALCOCK, R.; LI, Y.; BAILEY, R. E.; FIEDLER, H.; PACYNA, J. M. Primary source of selected POPs: regional and global scale emission inventories. **Environmental Pollution**, Barking, v. 128, n. 1/2, p. 3-16, Mar. 2004.

BRITO, E. M. S.; GUYONEAUD, R.; GOÑI-URRIZA, M.; RANCHOU-PEYRUSE, A.; VERBAERE, A.; CRAPEZ, M. A. C.; WASSERMAN, J. A. C.; DURAN, R. Characterization of hydrocarbonoclastic bacterial communities from mangrove sediments in Guanabara Bay, Brazil. **Research in Microbiology**, Amsterdam, v. 157, n. 8, p. 752-762, Oct. 2006.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; TRUSSELL, R. R. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. New York: American Public Health Association, 1999. 1325 p.

COMMITTEE ON INNOVATIVE REMEDIATION TECHNOLOGIES, NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Innovations in ground water and soil cleanup**: from concept to commercialization. Washington: National Academy Press, 1997. 292 p.

COMMITTEE ON IN SITU BIOREMEDIATION, NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **In situ bioremediation**: when does it work? Washington: National Academy Press, 1993. 208 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANENAMENTO AMBIENTAL: relação de áreas contaminadas. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp>. Acesso em: 10 jun. 2006.

CONWAY, K. (Coord.). **Waste research strategy**. Cincinnati: Environmental Protection Agency, 1999. 61 p.

COSTA, A. C. S.; ALMEIDA, V. C.; LENZI, E.; NOZAKI, J. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações seqüenciais. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 548 - 552, jul. 2002.

COUSINS, I. T.; BECK, A. J.; JONES, K. C. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 228, n. 1, p. 5-24, Mar. 1999.

CURIE, L. A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 391, n. 2, p. 127-134, May 1999.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT (Dicloro Difênil Tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental – uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6a, p. 995-1002, nov. 2002.

DDE. Disponível em: <<http://www.scorecard.org/chemical-profiles/html/dde.html>>. Acesso em: 09 dez. 2006.

DIAMADOPOULOS, E.; SAKELLARIADIS, D.; KOUKOURAKI, E. The effect of humic acid on the transport of volatile chlorinated hydrocarbons in soil. **Water Research**, New York, v. 32, n. 11, p. 3325-3330, Nov. 1998.

DING, J. Y.; WU, S. C. Partition coefficients of organochlorine pesticides on soil and on the dissolved organic matter in water. **Chemosphere**, Oxford, v. 30, n. 12, p. 2259–2266, June 1995.

DIPPLE, A.; KHAN, Q. A.; PAGE, J. E.; PONTEN, I; SZELIGA, J. DNA reactions, mutagenic action and stealth properties of polycyclic aromatic hydrocarbon carcinogens (Review). **International Journal of Oncology**, Athens, v. 14, n. 1, p. 103-111, Jan. 1999.

DOBBINS, R. A.; FLETCHER, R. A.; BENNER, B. A.; HOEFT S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in flames, in diesel fuels, and in diesel missions. **Combustion and Flame**, New York, v. 144, n. 4, p. 773–781, Mar. 2006.

EDGARA, G. J.; BARRETT, N. S. Impact of the iron baron oil spill on subtidal reef assemblages in Tasmania. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 36-49, Jan. 2000.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de Solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 243 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1999. 376 p.

ENVIRONMENTAL health criteria: DDT and its derivatives - environmental aspects. Finland: World health organization, 1989. v. 83, p. 9-12.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **CERCLA overview**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/superfund/action/law/cercla.htm>>. Acesso em: 15 ago. 2006.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AND HERITAGE COUNCIL. **Analytical methods for the determination of total petroleum hydrocarbons in soil**. Disponível em: <http://www.ephc.gov.au/pdf/cs/workshopdocs/09_TPHs_Sadler_Petrol_Hydro_Soil.pdf>. Acesso em: 20 out. 2006.

ENVIRONMENTAL SECURITY TECHNOLOGY CERTIFICATION PROGRAM.

Technology status review in situ oxidation. Disponível em:

<http://www.estcp.org/documents/techdocs/ISO_Report.pdf>. Acesso em: 02 dez. 2006.

ESPOSITO, E.; PAULILLO, S. M.; MANFIO, G. P. Biodegradation of the herbicide Diuron in soil by indigenous actinomycetes. **Chemosphere**, Oxford, v. 37, n. 3, p. 541-548, Aug. 1998.

FENG, D.; LORENZEN, L.; ALDRICH, C.; MARIÉ, P. W. Ex situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 14, n. 9, p. 1093-1100, Sept. 2001.

FERGUSON, S. H.; WOINARSKI, A. Z.; SNAPE, I.; MORRIS, C. E.; REVILL, A. T. A field trial of in situ chemical oxidation to remediate long-term diesel contaminated Antarctic soil. **Cold Regions Science and Technology**, Amsterdam, v. 40, n. 1/2, p. 47-60, Nov. 2004.

FINNISH ENVIRONMENT INSTITUTE (SYKE). **Costs for remediation of contaminated sites now estimated in Finland.** Disponível em:

<<http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=100433&lan=EN>>. Acesso em: 14 set. 2006.

GEVAO, B.; SAMPLE, K. T.; JONES, K. C. Bound pesticide residues in soils: a review. **Environmental Pollution**, Barking, v. 108, n. 1, p. 3-14, Apr. 2000.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W. Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE - laboratory studies. **Journal American Water Works Association**. v. 80, n. 5, p. 57-63, May 1988.

GOI, A.; KULIK, N.; TRAPIDO, M. Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 63, n. 10, p. 1754-1763, June 2006.

GONÇALVES, A. C. Jr.; LUCHESE, E. B.; LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 173-176, abr. 2000.

GOUBIER, R. The rehabilitation of polluted soil. **Analisis Magazines**, Paris, v. 2, n. 22, p. 26-27, Mar. 1994.

GRIFFITHS, R. A. Soil-washing technology and practice. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 40, n. 2, p. 175-189, Feb. 1995.

HAIGH, S. D. A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 185, n. 1/3, p. 161-170, June 1996.

HAMBY, D. M. Site remediation of techniques supporting environmental restoration activities – a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 191, n. 3, p. 230-224, Apr. 1996.

HIPPELEIN, M.; McLACHLAN, M. S. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. Part I: method development and influence of physical-chemical properties. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 32, n. 2, p. 310-316, Jan. 1998.

HO, C. L.; SHEBL, M. A. A.; WATTS, R. J. Development of an injection system for *in situ* catalyzed peroxide remediation of contaminated soil. **Hazardous Waste & Hazardous Materials**, New York, v. 12, n. 1, p. 15-25, 1995.

HONG, J.; YOO, J. S.; JUNG, S. Y.; KIM, K. J. Identification of photodegradation products of DDT in water. **Analytical Science**, Tokyo, v. 13, n. 1, p. 75-81, Feb. 1997.

HUANG, H.; LU, M.; CHEN, J. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water Research**, New York, v. 35, n. 9, p. 2291-2299, June 2001.

JANG, S. J.; KIM, M. S.; KIM, B. W. Photodegradation of DDT with the photodeposited ferric ion on the TiO₂ film. **Water Research**, New York, v. 39, n. 10, p. 2178-2188, May 2005.

JOINT COMMITTEE ADMINISTRATIVE RULES. **Administrative code**. Disponível em:
<<http://www.ilga.gov/commission/jcar/admincode/035/03500742ZZ9996ceR.html>>.
Acesso em: 20 Nov. 2006.

JONER, E. J.; HIRMAN, D.; SZOLAR, O. H. J.; TODOROVIC, D.; LEYVAL, C.; LIBNER, A. P. Priming effects on PAH degradation and ecotoxicity during a phytoremediation experiment. **Environmental Pollution**, Barking, v. 128, n. 3, p. 429-435, Feb. 2004.

JONGE, H.; FREIJER, J. I.; VERSTRATEN, J. M.; WESTERVELD, J. Relation between bioavailability and fuel oil hydrocarbon composition in contaminated soils. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 31, n. 3, p. 771-775, Mar. 1997.

KAKARLA, P. K. C.; WATTS, R. J. Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soil. **Journal of Environmental Engineering-ASCE**, New York, v. 123, n. 1, p. 11-17, Jan. 1997.

KHAN, F. L.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R. An overview and analysis of site remediation technologies. **Journal of Environmental Management**, London, v. 71, n. 2, p. 95-122, June 2004.

KONG, S.; WATTS, R. J.; CHOI, J. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 37, n. 8, p. 1473-1482, Oct. 1998.

LANGFORD, C. H.; CAREY, J. H. The charge transfer photochemistry of the hexaaquoiron(III) ion, the chloropentaaquoiron(III) ion, and the μ -dihydroxo dimer explored with *tert*-butyl alcohol scavenging. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie**, Ottawa, v. 53, p. 2430-2435, 1975.

LEE, M.; KANG, H.; DO, W. Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site. **Water Research**, New York, v. 39, n. 1, p. 139-146, Jan. 2005.

LEINZ, V.; AMARAL, S. E. **Geologia geral**. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2001. 397 p.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P.; COSTA, L. M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 20, n. 2, p. 379-386, 1996.

MEYER, A.; CHRISMAN, J.; MORCIRA, J. C.; KOIFMAN, S. Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Research**, San Diego, v. 93, n. 3, p. 264-271, Nov. 2003.

MONAHAN, M. J.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Displacement of five metals sorbed on kaolinite during treatment with modified Fenton's reagent. **Water Research**, New York, v. 39, n. 13, p. 2955-2963, Aug. 2005.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. **Engineering Geology**, Amsterdam, v. 60, n. 1/4, p. 371-380, June 2001.

NAMKOONG, W.; HWANG, E. Y.; PARK, J. S.; CHOI, J. H. Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting. **Environmental Pollution**, Barking, v. 119, n. 1, p. 23-31, Aug. 2002.

NATIONAL INSTITUTE FOR PUBLIC HEALTH AND THE ENVIRONMENT. **Ecotoxicological serious risk concentrations for soil, sediment and (ground) water: updated proposals for first series of compounds**. Disponível em: <<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701020.pdf>>. Acesso em: 09 dez. 2006.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1/3, p. 33-50, Mar. 2003.

NEW JERSEY DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION. **The New Jersey Atmospheric Deposition Network**. Disponível em: <<http://www.state.nj.us/dep/>>. Acesso em: 09 dez. 2006.

NICOLELLA, A. C.; DRAGONE, D. S.; BACHA, C. J. C. Determinantes da demanda de fertilizantes no Brasil no período de 1970 a 2002. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, Rio de Janeiro, v. 43, n. 1, p. 81-100, Mar. 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; MODÉ, D. F. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, n. 4, p. 385-391, July 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, Amsterdam, v. 66, n. 1, p. 86-91, Mar. 2005.

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

NORTHCOTT, G. L.; JONES, K. C. Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment. **Environmental Pollution**, Barking, v. 108, n. 1, p. 19-43, Apr. 2000.

OPPELT, E. T. **Introduction to phytoremediation**. Cincinnati: Environmental Protection Agency, 2000. 72 p.

PARRA, S.; SARRIA, V.; MALATO, S.; PÉRINGER, P.; PULGARIN, C. Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metribromuron and isoproturon. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 27, n. 3, p. 153-168, Aug. 2000.

PEACHEY, R. B. J. Tributyltin and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in mobile bay, Alabama: a review. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 46, n. 11, p. 1365–1371, Nov. 2003.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BANOS, M. A.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. **Applied Catalysis B-Environmental**, Amsterdam, v. 47, n. 4, p. 219-256, Feb. 2004.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 26, n. 5, p. 944-951, May 1992.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Philadelphia, v. 36, n. 1, p. 1-84, Jan./Feb. 2006.

PRESS, F.; SIEVER, R. **Understanding earth**. 2nd ed. New York: W. H. Freeman & Company, 1997. 672 p.

PROKOP, G.; SCHAMANN, M.; EDELGAARD, I. (Ed.). **Management of contaminated sites in Western Europe**. Copenhagen: European Environment Agency, 2000. 171 p.

PURI, S.; CHICKOS, J. S.; WELSH, W. J. Determination of vaporization enthalpies of polychlorinated biphenyls by correlation gas chromatography. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 73, n. 7, p. 1480-1484, Apr. 2001.

REIBLE, D. D.; MARTIN, J. L.; MCCUTCHEON, S. C. **Fundamentals of Environmental Engineering**. Boca Raton: CRC Press, 1998. p. 482-493.

REGITANO, J. B. **Propriedades físico-químicas dos defensivos e seu destino no ambiente.** In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO – ASPECTOS PRÁTICOS E AMBIENTAIS. Piracicaba: ESALQ, 2002. p. 40-50. Apostila.

REYNAUD, S.; DESCHAUX, P. The effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on the immune system of fish: a review. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 77, n. 2, p. 229–238, May 2006.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELLO, S. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-781, June 2004.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas:** interação com espécies metálicas. São Paulo: Editora UNESP, 2003. p. 17-48.

ROCK, M. L.; JAMES, B. R.; HELZ, G. R. Hydrogen peroxide effects on chromium state and solubility in four diverse, chromium-enriched soils. **Environment Science & Technology**, Washington, v. 35, n. 20, p. 4054-4059, Oct. 2001.

RYBICKI, B. A.; NOCK, N. L.; SAVERA, A. T.; TANG, D.; RUNDLE, A. Polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adduct formation in prostate carcinogenesis. **Cancer Letters**, Clare, v. 239, n. 2, p. 157–167, Aug. 2006.

SELIM, H. M.; SPARK D. L. **Heavy metals release in soil.** Boca Raton: CRC Press, 2001. 434 p.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 324 - 330, jun. 2001.

SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 373 p.

SPARK, K. M.; SWIFT, R. S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 298, n. 1/3, p. 147-161, Oct. 2002.

SPENCER, W. F.; SINGH, G.; TAYLOR, C. D.; LEMERT, R. A.; CLIATH, M. M.; FARMER, W. J. DDT persistence and volatility as affected by management practices after 23 years. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, n. 4, p. 815-821, Aug. 1996.

STAIKOVA, M.; WANIA, F.; DONALDSON, D. J. Molecular polarizability as single-parameter predictor of vapour pressures and octanol-air partitioning coefficients of non-polar compounds: a priori approach and results. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 38, p. 213–225. 2004.

STRATEGY ENVIRONMENTAL RESEARCH & DEVELOPMENT PROGRAM. **In situ chemical oxidation initiative**. Disponível em: <<http://www.serdp-estcp.org/ISCO.cfm>>. Acesso em: 08 nov. 2006.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: Ltda & EDUSP, 1973. 317 p.

TEDESCO, M. J.; VOLKWEISS, S. J.; BOHNEN, H. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: UFRGS / Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia. 1985. 186 p. (Boletim Técnico; 5).

TEEL, A. L.; WARBERG, C. R.; ATKINSON, D. A.; WATTS, R. J. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. **Water Research**, New York, v. 35, n. 4, p. 977-984, Mar. 2001.

THE EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK. **Pesticide information profiles – DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane)**. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/ddt.htm>>. Acesso em: 01 dez. 2006.

TYRE, B. W.; WATTS, R. J.; MILLER, G. C. Treatment of four biorefractory contaminants in soil using catalyzed hydrogen peroxide. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 20, n. 4, p. 832-838, Oct. /Dez. 1991.

UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, n. 8, p. 1187-1192, Dec. 2000.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental chemistry - in a global perspective**. New York: Oxford University Press, 2000. 515 p.

VIDALI, M. Bioremediation: an overview. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 73, n. 7, p. 1163-1172, July 2001.

VILLA, R. D.; DORES, E. F. G. C.; CARBO, L.; CUNHA, M. L. F. Dissipation of DDT in a heavily contaminated soil in Mato Grosso, Brazil. **Chemosphere**, Oxford, v. 64, n. 4, p. 549-554, July 2006.

VIEIRA, L. S. **Manual da ciência do solo com ênfase aos solos tropicais**. 2. ed. São Paulo: Editora Agronômica CERES, 1988. p. 120-206.

WARDMANN, P. J. **Phys. Chem. Ref. Data**, Melville, v. 18, n. 4, p. 1637-1723, Oct. 1989.

WATTS, R. J.; BOTTEMBERG, B. C.; HESS, T. F.; JENSEN, M. D.; TEEL, A. L. Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reactions. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 33, n. 19, p. 3432-3437, Oct. 1999.

WATTS, R. J.; KONG, S.; DIPPRE, M.; BARNES, W. T. Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 39, n. 1, p. 33-47, Oct. 1994.

WATTS, R. J.; UDELL, M. D.; RAUCH, P. A. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. **Hazardous Waste & Hazardous Materials**, New York, v. 7, n. 4, p. 335-345, 1990.

WATTS, R. J.; STANTON, P. C.; HOWSAWKENG, J.; TEEL, A. L. Mineralization of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in soil using catalyzed hydrogen peroxide. **Water Research**, New York, v. 36, n. 7, p. 4283-4292, Oct. 2002.

WATTS, R. J.; STANTON, P. C. Mineralization of sorbed and NAPL-PHASE hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide. **Water Research**, New York, v. 33, n. 6, p. 1405-1414, Apr. 1999.

WORRALL, F.; FERNANDEZ-PEREZ, M.; JOHNSON, A. C.; FLORES-CESPEREDES, F.; GONSALEZ-PRADAS, E. Limitations on the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 49, n. 3/4, p. 241-262, June 2001.

XIE, G.; BARCELONA, M. J. Sequential chemical oxidation and aerobic biodegradation of equivalent carbon number-based hydrocarbon fractions in jet fuel. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 37, n. 20, p. 4751-4760, Oct. 2003.

YARDIN, G.; CHIRON, S. Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin. **Chemosphere**, Oxford, v. 62, n. 9, p. 1395-1402, Mar. 2006.

ZHENG, Z.; OBBARD, J. P. Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system. **Water Research**, New York, v. 36, n. 10, p. 2667-2672, May 2002.

APÊNDICE A - Quantificação do DDT e DDE em ar

A equação da reta obtida da curva analítica para o DDT foi a seguinte:

$$y = 6806,5x - 29581 \quad (\text{Equação I})$$

Onde y é igual a área do pico (mV) e x a concentração da solução padrão em $\mu\text{g L}^{-1}$.

O extrato obtido no experimento sem adição dos reagentes de Fenton foi diluído 20 vezes e resultou numa área de 31959 mV. A diluição foi necessária para prevenir danos à coluna cromatográfica por compostos desconhecidos volatilizados do solo ou até mesmo de componentes do poliuretano solubilizados durante o processo de extração. Rearranjando a Equação I e substituindo-se área do pico tem-se que:

$$x = (y + 29581)/6806,5$$

$$x = (31959 + 29581)/6806,5 = 9,0 \mu\text{g L}^{-1}$$

Como os extratos foram retomados com 5,0 mL de n-hexano e diluídos 20 vezes, a massa de DDT no poliuretano é de:

$$(9,0 \mu\text{g L}^{-1} \times 5,0 \text{ mL}) \times 20 = 900 \text{ ng de DDT}$$

A quantidade de ar que passou pelo cartucho foi de:

$$4,0 \text{ L min.}^{-1} \times 2880 \text{ min.} = 11520 \text{ L ou } 11,520 \text{ m}^3 \text{ de ar.}$$

Ou seja, a concentração de DDT na amostra de ar antes da aplicação dos reagentes de Fenton foi $960 \text{ ng} / 11,520 \text{ m}^3 = 78 \text{ ng m}^{-3}$.

Após a aplicação dos reagentes de Fenton a área do pico do DDT, referente ao extrato diluído 20 vezes, foi de 1857180 mV. Seguindo o mesmo raciocínio encontrou-se que a concentração de DDT no ar após a aplicação dos reagentes de Fenton é de 2474 ng m^{-3} .

A equação da reta obtida da curva analítica para o DDE foi a seguinte:

$$y = 6738,2x + 26040 \quad (\text{Equação II})$$

O extrato obtido no experimento sem adição dos reagentes de Fenton foi diluído 20 vezes e resultou numa área de 48122 mV. Rearranjando a Equação II e substituindo-se área do pico tem-se que:

$$x = (y - 26040)/6738,2$$

$$x = (48122 - 26040)/6738,2 = 3,3 \mu\text{g L}^{-1}$$

Como os extratos foram retomados com 5,0 mL de n-hexano e diluídos 20 vezes, a massa de DDE no poliuretano é de:

$$(3,3 \mu\text{g L}^{-1} \times 5,0 \text{ mL}) \times 20 = 330 \text{ ng de DDE}$$

Como calculado anteriormente a quantidade de ar que passou pelo cartucho foi 11,520 m³, com isso a concentração de DDE nas amostras de ar antes da aplicação dos reagentes de Fenton é igual a 330 ng/11,520 m³, ou seja, 28,64 ng/m³. Após a aplicação dos reagentes de Fenton a área do pico do DDE, referente ao extrato diluído 20 vezes foi 4388794 mV. Seguido o mesmo raciocínio seguido anteriormente encontra-se que a concentração de DDE no após a aplicação dos reagentes de Fenton foi de 5620 ng/m³.

APÊNDICE B - Cálculos do aumento da pressão de vapor de DDT e do DDE com a temperatura

Do Quadro 1 tem-se que p_1 e ΔH_{vap} a 25°C para o DDT é $0,025\text{ mPa}$ e 106 kJ mol^{-1} , respectivamente e que R é igual a $8,314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. Como dito anteriormente, durante a aplicação dos reagentes de Fenton a temperatura do solo aumentou de 25°C ($298,15\text{ K}$) para 55°C ($328,15\text{ K}$). De posse destes dados, da Equação de Clausius-Clapeyron (Equação 10) e considerando que ΔH_{vap} permanece constante para o intervalo de temperatura avaliado (STAIKOVA; WANIA; DONALDSON, 2004), foi calculado o aumento da pressão de vapor do DDT causado pela elevação da temperatura como segue abaixo:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad 10$$

Nesta equação, p_1 e p_2 são as pressões de vapores do DDT nas temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente, ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização do DDT e R é a constante da equação de estado dos gases ($8,314\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$). Substituindo os valores de T_1 ($298,15\text{ K}$), T_2 ($328,15\text{ K}$), p_1 e R na Equação 10 tem-se que:

$$\ln \frac{p_2}{2,5 \times 10^{-5}\text{ Pa}} = \frac{106 \times 10^3\text{ Jmol}^{-1}}{8,314\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298,15\text{ K}} - \frac{1}{328,15\text{ K}} \right)$$

Resolvendo o segundo membro, tem-se que:

$$\ln \frac{p_2}{2,5 \times 10^{-5}\text{ Pa}} = 3,91$$

Rearranjando:

$$\ln p_2 - \ln 2,5 \times 10^{-5} = 3,91$$

$$\ln p_2 - (-10,60) = 3,91$$

$$\ln p_2 = 3,91 - 10,60 = -6,69$$

$$p_2 = 1,24 \times 10^{-3}\text{ Pa}$$

Utilizando-se o mesmo raciocínio e os dados apresentado no Quadro 1 encontra-se que p_2 para o DDE é de $21,7 \times 10^{-3}$ Pa.

$$\ln \frac{p_2}{8,66 \times 10^{-4} \text{ Pa}} = \frac{87,2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298,15 \text{ K}} - \frac{1}{328,15 \text{ K}} \right)$$

Resolvendo o segundo membro, tem-se que:

$$\ln \frac{p_2}{8,66 \times 10^{-4} \text{ Pa}} = 3,22$$

Rearranjando:

$$\ln p_2 - \ln 8,66 \times 10^{-4} = 3,22$$

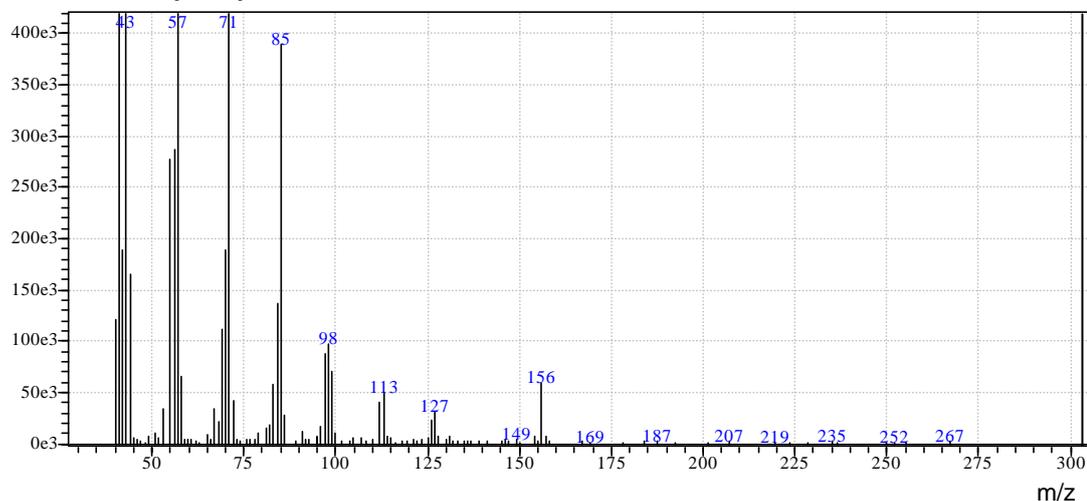
$$\ln p_2 - (-7,05) = 3,22$$

$$\ln p_2 = 3,22 - 7,5 = -3,83$$

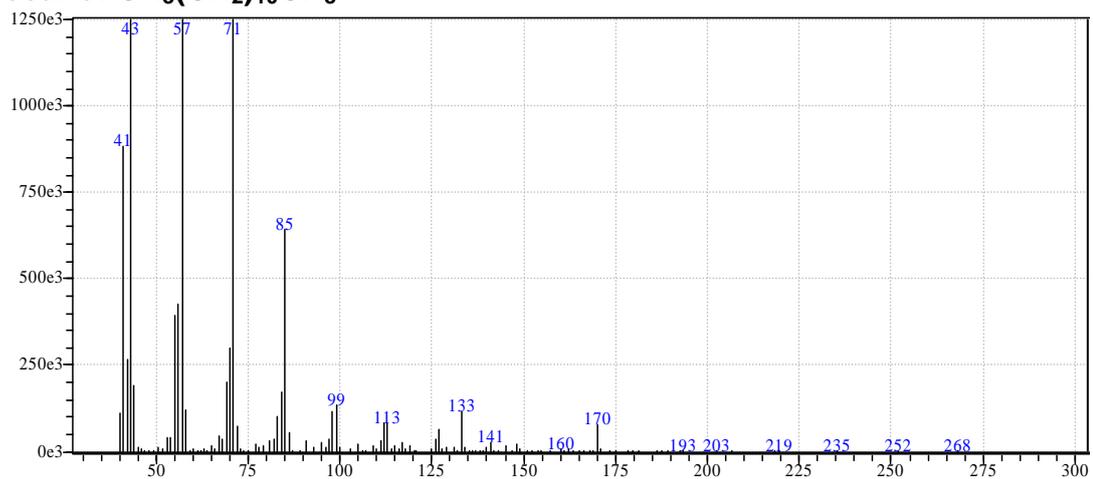
$$p_2 = 21,7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$$

APÊNDICE C – Espectros de massas de alguns n-alcenos encontrados no diesel

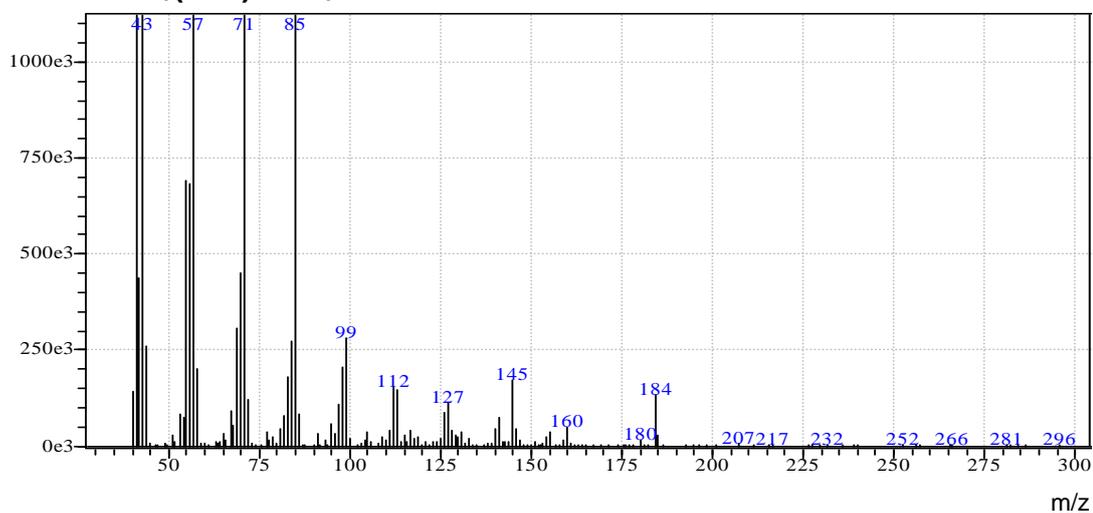
Undecano: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$

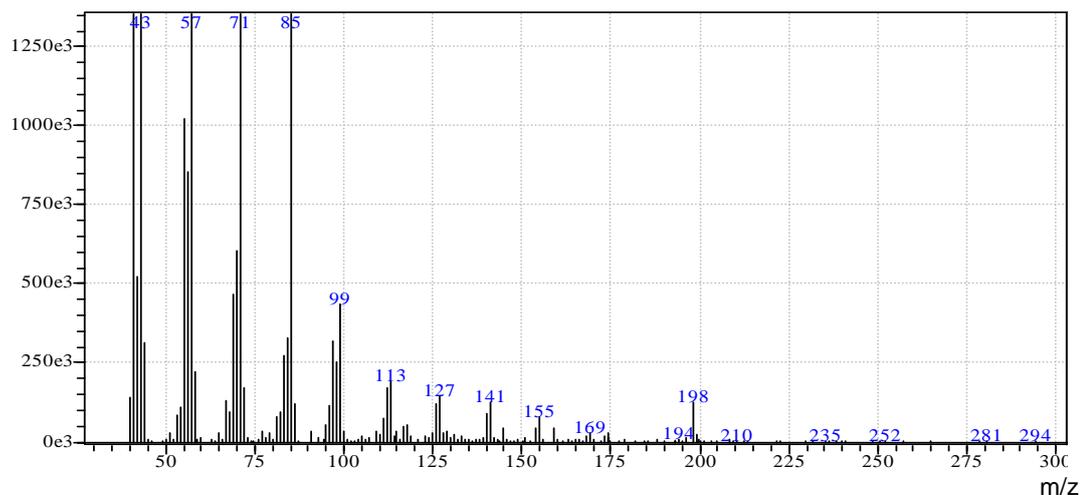


Dodecano: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$



Tridecano: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$



Tetradecano: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$


Todos estes espectros de massas tiveram concordância acima de 90% com os padrões de fragmentação da biblioteca de dados utilizada no software *LabSolutions* da Shimadzu.

Analisando o espectro de massas do undecano observa-se que os picos com razão carga/massa (m/z) superiores a 156 aparecem praticamente como ruídos. O pico com m/z 156 é o que apresenta maior valor de m/z com intensidade apreciável, e coincide exatamente com a massa molar do undecano. Provavelmente este é o pico do íon molecular neste espectro $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3]^+$.

O dodecano, tridecano, tetradecano e os demais n-alcenos presentes no diesel apresentaram um perfil de fragmentações semelhante ao do undecano, com exceção, que nestes hidrocarbonetos o pico do íon molecular ocorre acrescentado sequencialmente de 14 unidades de massa atômica que corresponde a uma unidade $-\text{CH}_2-$.

APÊNDICE D - Tratamento dos resíduos gerados

Os resíduos gerados durante o desenvolvimento deste projeto foram tratados da seguinte forma:

- ✓ Solventes orgânicos: foram destinados à recuperação, no Laboratório de Resíduos Químicos do IQ/UNESP-Araraquara.
- ✓ Os excedentes de solo contaminado voltarão para o local de origem, no Estado do Mato Grosso.
- ✓ Outros resíduos químicos gerados durante o desenvolvimento deste trabalho foram tratados conforme portaria do endereço <<http://intranet.iq.unesp.br/apoiotec/droga.htm>> e encaminhados ao laboratório de resíduos do IQ/UNESP-Araraquara, juntamente com os resíduos de solventes.