



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química



TESE DE DOUTORADO

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO
TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE PETRÓLEO**

OTIDENE ROSSITER SÁ DA ROCHA

Orientadora: Prof.^a Márcia Maria Lima Duarte
Co-orientadora: Prof.^a Valdinete Lins da Silva

Natal/ RN
Setembro/2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Otidene Rossiter Sá da Rocha

Estudo da viabilidade da destilação solar para polimento de águas produzidas de petróleo.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação da Profa. Dra. Márcia Maria Lima Duarte e co-orientação da Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva.

Natal / RN
Fevereiro / 2010

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ
Biblioteca Setorial “Professor Horácio Nicolas Solimo”.

Rocha, Otidene Rossier Sá da.

Avaliação de diferentes processos oxidativos avançados no tratamento de resíduos de petróleo / Otidene Rossier Sá da Rocha. - Natal, 2010.

100 f.: il.

Orientadora: Márcia Maria Lima Duarte.

Co-orientadora: Valdinete Lins da Silva.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Resíduos de petróleo – Degradação - Tese. 2. Processos Oxidativos Avançados - Tese. 3. Fotocatálise heterogênea - Tese. 4. Hidrocarbonetos - Tese. I. Duarte, Márcia Maria Lima. II. Silva, Valdinete Lins da. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 622.323(043.2)

ROCHA, Otidene Rossiter Sá – Avaliação de diferentes Processos Oxidativos Avançados no tratamento de resíduos de petróleo. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dra Márcia Maria Lima Duarte.

Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Valdinete Lins da Silva

RESUMO. A indústria de petróleo lida com problemas de difícil solução em relação às atividades voltadas para a proteção ambiental, devido à geração de resíduos de diversos tipos e níveis de periculosidade. A contaminação do solo por compostos de fase líquida não aquosa, especificamente os hidrocarbonetos de petróleo tem sido motivo de preocupação, principalmente os aromáticos e poliaromáticos, apresentam risco à saúde humana devido a seu caráter carcinogênico e mutagênico. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são tecnologias eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação biológica e, muitas vezes, presentes em baixas concentrações. Podem ser consideradas tecnologias limpas, pois não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes. O objetivo desse trabalho foi estudar a degradação de resíduos da indústria de petróleo, por Processos Oxidativos Avançados. Foram realizados tratamentos de borra de petróleo, solo contaminado com petróleo e água de produção de petróleo alcançando uma degradação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) de 100 % em 96 horas de tratamento para a borra, 100% em 6 horas de tratamento para água de produção de petróleo e uma degradação de Carbono Orgânico Total (COT) de 50,3% em 12 horas de tratamento para o solo contaminado com petróleo. Os POA foram eficientes no tratamento de resíduos de petróleo apresentando-se como uma alternativa promissora no tratamento desses resíduos.

Palavras-Chave: Resíduo de Petróleo, Degradação Fotoquímica, Fotocatálise Heterogênea, Hidrocarbonetos.

Otidene Rossiter Sá da Rocha Oliveira

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE
RESÍDUOS DE PETRÓLEO**

*Tese de doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química,
da Universidade Federal do Rio Grande do
Norte, como requisito parcial para a obtenção
do título de Doutor em Engenharia Química.*

Aprovada em 01 de setembro de 2010



Prof. Dra. Márcia Maria Lima Duarte
Orientadora – DEQ/UFRN



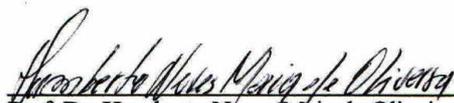
Prof. Dra. Valdinete Lins da Silva
Co-Orientadora – DEQ/UFPE



Prof. Dra. Marta Maria Menezes B. Duarte
Membro Externo – DEQ/UFPE



Prof. Dr. Osvaldo Chivone Filho
Membro Interno – DEQ/UFRN



Prof. Dr. Humberto Néves Maia de Oliveira
Membro Externo – UFERSA



Prof. Dr. Renato Falcão Dantas
Membro Externo – UB - Espanha

ROCHA, Otidene Rossiter Sá - Evaluation of different Advanced Oxidation Processes for the treatment of petroleum waste. UFRN, Program of Masters Degree in Chemical Engineering.

ABSTRACT. The petroleum industry deals with problems which are difficult to solve because of their relation to environmental issues. This is because amounts of residue are generated which vary in type and danger level. The soil contamination by non aqueous liquid phase mixtures, specifically hydrocarbon petroleum has been a reason for great concern, mainly the aromatic and polycyclic aromatic, which present risk to human health due to its carcinogenic and mutagenic character. The Advanced Oxidative Processes (AOP) are efficient technologies for destruction of organic compounds of difficult degradation and, often, they are present in low concentrations. They can be considered clean technologies, because there is no formation of solid by-products or the transfer of pollutant phases. This work focuses on the study of the degradation of petroleum industrial waste, by Advanced Oxidation Processes. Treatments tackling petroleum residues, contaminated soil, and water occurring in the production of petroleum reached the following Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) degradation levels: solid residues – 100% in 96 treatment hours; water residue - 100% in 6 treatment hours; soil contamination (COT degradation) - 50.3% in 12 treatment hours. AOP were effective in dealing with petroleum residues thus revealing themselves to be a promising treatment alternative.

Key Words: Petroleum Waste, Photochemistry Degradation, Heterogeneous Photocatalysis, Hydrocarbons.

Dedicatória e agradecimentos

Meu agradecimento especial a Deus, companheiro presente em todos os momentos de minha vida.

Agradeço aos amigos do curso, à UFRN, ao PPGEQ, a *Eusamar Coelho de Lima* (Mazinha), muito querida pelo apoio e amizade conferidos à minha pessoa.

Um agradecimento especial às minhas orientadoras *Márcia Maria Lima Duarte* e *Valdinete Lins da Silva* que, além de excelentes profissionais, são maravilhosas pessoas.

Agradeço aos meus colegas do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ-DEQ-UFPE), em especial à *Marta M. M. Bezerra Duarte* e ao meu amigo *Renato Falcão Dantas*, pelo companheirismo e interesse. Aos colegas da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE pelas análises realizadas.

Ao suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). À PETROBRAS que cedeu as amostras para a realização desse trabalho.

Esta tese é dedicada às minhas filhas, *Isabelle B. Rossiter Sá Oliveira* e *Camille B. Rossiter Sá Oliveira*.

ÍNDICE

Lista de Figuras	X
Lista de Tabelas	X
1. Introdução.....	2
2. Aspectos teóricos.....	6
2.1. - Solos.....	6
2.2. - Água	7
2.3. - Borra de Petróleo.....	8
2.4. - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)	9
2.5. - Processos Oxidativos Avançados (POA).....	16
2.6. - Peróxido de Hidrogênio e Reagente de Fenton.....	19
2.7. - Fotocatálise.....	23
2.8. - Fotocatálise Heterogênea	23
2.9. - Fotocatálise heterogênea e TiO ₂	26
2.10. - Radiação UV	30
2.11. - Planejamentos fatoriais.....	32
- 2.11.1. - Planejamento Fatorial em dois níveis	34
- 2.11.2. - Análise da variância	35
- 2.11.3. - Metodologia da superfície de resposta	36
3. Estado da arte	38
4. Metodologia experimental	42
4.1. - Metodologia para o tratamento de borra de petróleo.....	42
- 4.1.1. - Caracterização da borra de petróleo	42
- 4.1.2. - Extração e quantificação dos HPA na borra de petróleo	42
- 4.1.3. - Determinação do carbono orgânico total (COT)	44
- 4.1.4. - Fotocatálise usando luz branca e negra (remoção de COT)	46
- 4.1.5. - Remoção de HPA por fotocatálise com luz branca e negra	47
4.2. - Metodologia para o tratamento de solo contaminado com petróleo.....	47
- 4.2.1. - Caracterização do solo utilizado nos experimentos	47
- 4.2.2. - Preparo e contaminação do solo	47
- 4.2.3. - Realização de experimentos utilizando o processo Foto Fenton (UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	48
4.3. - Metodologia para o tratamento de água de produção de petróleo	49
- 4.3.1. - Caracterização da água de produção	49
- 4.3.2. - Experimentos de fotodegradação da Água de Produção	49
- 4.3.3. - Extração da fração oleosa	50
- 4.3.4. - Análise espectroscópica dos Hidrocarbonetos	50
- 4.3.5. - Ensaio de toxicidade	51

5. Resultados e discussões	53
5.1. - <i>Tratamento da borra de petróleo</i>	53
- 5.1.1. - <i>Caracterização da borra de petróleo</i>	53
- 5.1.2. - <i>Mineralização da borra de petróleo usando luz negra e branca</i>	55
- 5.1.3. - <i>Análise de significância estatística para as variáveis independentes</i>	56
- 5.1.4. - <i>Remoção de HPA por fotocátalise com luz branca e negra</i>	58
5.2. - <i>Tratamento do solo contaminado com petróleo</i>	60
- 5.2.1. - <i>Caracterização do solo utilizado nos experimentos</i>	60
- 5.2.2. - <i>Realização de experimentos utilizando o processo Foto Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺)</i>	62
- 5.2.3. - <i>Análise da significância e as equações do modelo empírico</i>	63
5.3. - <i>Tratamento de água de produção de petróleo.....</i>	71
- 5.3.1. - <i>Caracterização da água de produção</i>	71
- 5.3.2. - <i>Análise de Hidrocarbonetos por Espectroscopia</i>	72
- 5.3.3. - <i>Experimentos de Fotodegradação da Água de Produção</i>	73
- 5.3.4. - <i>Análise cromatográfica dos HPA</i>	76
- 5.3.5. - <i>Toxicidade</i>	77
6. Conclusões.....	80
6.1. - <i>Tratamento de borra de petróleo.....</i>	80
6.2. - <i>Tratamento de solo contaminado com petróleo</i>	80
6.3. - <i>Tratamento de água de produção de petróleo.....</i>	80
7. Referências Bibliográficas	83
8. Anexo.....	101
8.1. - <i>Anexo A: Certicado de análise do Mix de HPA.....</i>	101

Lista de Figuras

Figura 2.1. Estruturas e nomenclatura de alguns HPA.....	12
Figura 2.2. Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO_2	24
Figura 2.3. Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatasio e (b) rutilo.	26
Figura 4.1- Extrator soxhlet utilizado para remoção dos HPA na borra.....	43
Figura 4.2- Esquema do reator fotocatalítico	46
Figura 5.1. Cubo mostrando os resultados em termos de % de remoção de COT, na borra de petróleo. Com destaque em vermelho para o maior e menor valor.....	55
Figura 5.2. Borra antes e após o tratamento.....	56
Figura 5.3. Carta de Pareto dos efeitos das variáveis e de suas interações para o planejamento experimental usando luz negra e branca no tratamento da borra de petróleo.	58
Figura 5.4. Carta de Pareto dos valores dos efeitos de todas as variáveis estudadas para o reator de luz branca utilizando o processo $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ no tratamento do solo contaminado.....	64
Figura 5.5. Superfície de resposta para o % remoção de COT, usando luz branca no tratamento do solo. (a) H_2O_2 (mmol) vs. Fe (mmol); (b) H_2O_2 (mmol) vs tempo (h); (c) Fe (mmol) vs tempo (h).....	65
Figura 5.6. Carta de Pareto para o reator de luz negra utilizando o processo $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ no tratamento do solo.....	67
Figura 5.7. Superfície de resposta Tempo (h) vs. H_2O_2 (mmol) para remoção de COT (%), usando luz negra no tratamento do solo.....	68
Figura 5.8. Carta de Pareto para o reator de luz germicida utilizando o processo $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ no tratamento do solo.	70
Figura 5.9. Espectro de absorção (a) do mix padrão contendo 16 HPA; (b) da amostra de água de produção antes do tratamento.....	72
Figura 5.10: Remoção de HPA(\diamond) e de hidrocarbonetos (\square) obtida com diferentes concentrações de H_2O_2 após 6 horas de radiação solar utilizando o processo Foto-Fenton-like.	73
Figura 5.11. Espectro de absorção da água de produção após 6 horas de exposição à radiação solar utilizando o processo Foto-Fenton-like com $485,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ de H_2O_2	74
Figura 5.12. Remoção de HPA na $ABS_{230,5}$. utilizando Δ = Fenton-like / H_2O_2 485 mmol L^{-1} ; \square = Foto-Fenton-like / H_2O_2 485 mmol L^{-1} ; \circ = Foto-Fenton-like / H_2O_2 $1132,3 \text{ mmol L}^{-1}$	75
Figura 5.13. Remoção de hidrocarbonetos aromáticos na ABS_{254} . utilizando Δ = Fenton-like / H_2O_2 485 mmol L^{-1} ; \square = Foto-Fenton-like / H_2O_2 485 mmol L^{-1} ; \circ = Foto-Fenton-like / H_2O_2 $1132,3 \text{ mmol L}^{-1}$	75
Figura 5.14. Concentração de naftaleno ao longo do tratamento Foto-Fenton-like. $[H_2O_2] = 485,3 \text{ mmol L}^{-1}$	77
Figura 5.15. Percentagem de inibição da germinação das sementes em diferentes concentrações da amostra antes (\square) e após (\circ) o tratamento.	78

Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.1. Concentrações de HPA encontrados em amostras ambientais e biológicas</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 2.2. Propriedades físico-químicas de alguns HPA</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 2.3. Evidências de carcinogenicidade e/ou mutagenicidade de alguns processos industriais e misturas complexas.....</i>	<i>11</i>
<i>Tabela 2.4. Efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPA</i>	<i>13</i>
<i>Tabela 2.5. Derramamentos de petróleo no mar.....</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 2.6. Potenciais de oxidação para algumas espécies químicas.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 2.7. Alguns tipos de sistemas de tratamento por Processos Oxidativos Avançados.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 2.8. Classe de Riscos para o Peróxido de Hidrogênio.</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 2.9. Compostos passíveis de degradação por fotocatalise heterogênea.....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 4.1 - Parâmetros cromatográficos utilizados para a identificação dos HPA.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 4.2- Níveis do planejamento fatorial 2³ para experimentos usando o processo Foto-fenton no tratamento do solo contaminado.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 5.1 – Teor de metal na borra de petróleo in natura</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 5.2 – Concentração de HPA na borra de petróleo</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 5.3. Valores dos efeitos principais e das suas interações calculados para o planejamento 2³ na borra de petróleo.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 5.4. Remoção de HPA da borra em diferentes lâmpadas e tempos radiação (%).....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 5.5. Características Física e Química do Solo.</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 5.6. Planejamento fatorial 2³ e resultados obtidos em diferentes tipos de radiação no tratamento do solo. Destacando-se em negrito as maiores e menores % de Degradação obtida para cada Reator.</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 5.7. Valores dos efeitos principais e das suas interações calculados para o planejamento 2³ no tratamento do solo com reator de luz branca.</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 5.8. Valores dos efeitos principais e das suas interações calculados para o planejamento 2³ no tratamento do solo com reator de luz negra.</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 5.9. Valores dos efeitos principais e das suas interações calculados para o planejamento 2³ no tratamento do solo com reator de luz germicida.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 5.10. Teor de metais na água de produção.....</i>	<i>71</i>

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornando cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Esses problemas refletem-se na poluição de solo e das águas superficiais e subterrâneas, tanto por escoamento, infiltração e percolação, como por precipitação de poluentes atmosféricos.

A indústria de petróleo, por proporcionar riscos de contaminação ambiental devido a possíveis derramamentos acidentais, preocupa-se com soluções voltadas às atividades de proteção ambiental. Seus produtos e resíduos, em sua maioria, apresentam riscos à saúde humana por conta de sua toxicidade. Dentre os compostos presentes no petróleo encontram-se os hidrocarbonetos e seus derivados. Os que representam maior fonte de contaminação para o meio ambiente são os aromáticos, merecendo destaque os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (Rocha *et al.*, 2010; Tiburtius; Peralts; Leal, 2004).

A busca por tecnologias limpas e altamente eficientes, com alto poder de destruição de poluentes e com menor custo possível, vem se tornando constante, devido, entre outras causas, a existência de cada vez mais rigorosas, imposições legais de qualidade de descarte de resíduos.

Existem poucos métodos disponíveis para degradação de poluentes que não gerem novos resíduos. Dentre eles encontram-se os Processos de Oxidação Avançada (POA), em que são gerados radicais livres $\bullet\text{OH}$, podendo ser ou não, fotoquímicos (Teixeira & Jardim, 2004).

Independente dos diferentes sistemas de reação, os POA são caracterizados pelo mesmo procedimento químico, ou seja, produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Sua versatilidade reside no fato deles oferecerem diferentes possibilidades para a produção desses radicais, permitindo assim se adequar aos requerimentos específicos de cada tratamento (Fernández-Alba *et al.*, 2002; Amiri; Bolton; Cater, 1997).

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existem, e com poder oxidante superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio e, em reações catalíticas, pode ser convertido em radicais hidroxila. Os agentes catalíticos mais comumente

empregados para conversão de H_2O_2 em $\bullet\text{OH}$ são: Fe^{+2} , radiação UV e semicondutores (Rocha, 2004).

Nos métodos fotoquímicos existem duas estratégias para geração de radicais $\bullet\text{OH}$: a Fotólise Homogênea, que usa soluções homogêneas contendo H_2O_2 , O_3 ou uma combinação dos dois, os quais são submetidos à luz ultravioleta e a Fotólise Heterogênea, que utiliza partículas coloidais de semicondutor, como o TiO_2 , ZnS e CdS , e outros, os quais absorvem a luz ultravioleta, gerando o radical $\bullet\text{OH}$ na interface partícula/solução. Neste caso, a fotoexcitação é transferida para comprimentos de onda maiores (com menor energia) pelo uso do semicondutor como fotoreceptor (Teixeira & Jardim, 2004).

O objetivo desse trabalho foi estudar a degradação de resíduos da indústria de petróleo, por Processos Oxidativos Avançados.

Os objetivos específicos são:

- Caracterizar química e fisicamente os solos contaminados com petróleo bruto, a borra de petróleo e a água de produção de petróleo de alguns poços de petróleo do estado do Rio Grande do Norte - RN;

- Estudar os diferentes tipos de processos oxidativos avançados tais como: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ na degradação dos contaminantes;

- Avaliar a degradação dos hidrocarbonetos através de determinação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA) e de carbono orgânico total (COT);

- Empregar a luz solar, a luz branca, a luz negra e a lâmpada germicida, nos diferentes tipos de processos oxidativos avançados e comparar os resultados;

- Efetuar planejamento experimental para avaliar a influência da quantidade do catalisador, quantidade do oxidante e tempo de reação, obtendo uma relação entre esses parâmetros.

O Capítulo 1 da presente tese apresenta uma introdução, incluindo os objetivos, enquanto o Capítulo 2 trata dos aspectos teóricos. O estado da arte está descrito no Capítulo 3 e a metodologia experimental é apresentada no Capítulo 4. O Capítulo 5 apresenta e discute

os resultados obtidos na presente tese e os Capítulos 6 e 7 são constituídos respectivamente das conclusões obtidas e da bibliografia consultada.

Capítulo 2

Aspectos teóricos

2. Aspectos teóricos

2.1. - Solos

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

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

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

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

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

A contaminação do solo pode ser pontual e difusa. A contaminação pontual se caracteriza pelas altas concentrações do contaminante em pequenas áreas (geralmente industriais). A difusa é caracterizada pelas baixas concentrações dos contaminantes em vastas

áreas, na maioria das vezes, resultantes dos processos agrícolas. Essa contaminação dificilmente pode ser medida. Por outro lado, levantamentos feitos em diversos países revelaram um enorme número de sítios pontuais contaminados, que constituem uma grave ameaça à saúde humana e à integração do meio ambiente (Higarashi, 1999).

O processo de contaminação pode ainda ser definido como a adição ao solo de compostos que, qualitativamente e/ou quantitativamente, podem modificar as suas características naturais e utilizações, produzindo então efeitos negativos. Uma importante parcela do processo de contaminação do solo normalmente é atribuída às atividades das refinarias de petróleo e seus derivados, podendo essa contaminação ocorrer desde a exploração do petróleo, transporte, refino, até a destinação final ou descarte (Tam; Wong; Wong, 2005; Freire *et al.*, 2000).

Mesmo com o avanço da tecnologia, os processos são susceptíveis a falhas. No caso de uma indústria de petróleo, essas falhas podem gerar, na fase de exploração do óleo, contaminação da água, no caso de plataformas offshore, ou do solo, em plataformas onshore. Outra fonte de contaminação seria através de vazamentos, em que boa parte do material fica adsorvida no solo (matéria orgânica), especialmente, a fração hidrofóbica. Esses compostos desorvem vagarosamente podendo atingir o lençol freático, promovendo ao longo do tempo níveis consideráveis de contaminação (Robinson *et al.*, 1990).

A contaminação por compostos líquidos não-aquosos tem gerado muita preocupação. Dentre os poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no petróleo e em seus derivados, merecem destaque os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA). Esses hidrocarbonetos são biorefratários, hidrofóbicos e recalcitrantes, sendo conhecidos como tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Devido à sua hidrofobicidade, os HPA tendem a ser adsorvidos fortemente na matéria orgânica do solo por muitos anos, tornando-se reservatórios desses compostos (Wang *et al.*, 2008; Gao *et al.*, 2006; Ennel *et al.*, 2004).

2.2. - Água

A água é a substância essencial à vida, estando presente em todos os seres vivos. Ela é o principal meio em que ocorrem as reações fisiológicas nas células dos animais, vegetais e microrganismos. Os oceanos concentram aproximadamente 97 % do total da água existente, entretanto do percentual restante, apenas 1 % da água terrestre, está diretamente disponível ao

homem e aos outros seres nos rios, lagoas, lagos, na umidade do ar, presente no solo, na atmosfera e como componente dos mais diversos organismos (Baird, 2002).

Entretanto, mesmo o homem vivendo uma grande era de desenvolvimento tecnológico e científico, segundo dados da Organização Mundial de Saúde (*OMS*, do inglês *World Health Organization* – WHO), cerca de 1 bilhão de pessoas em todo o mundo não têm acesso à água potável e também 2,6 bilhões de pessoas vivem sem saneamento (WHO, 2001).

O alto nível de urbanização tem levado à degradação dos corpos hídricos a um grau tão elevado que afeta gravemente a saúde de grande parte população, impondo custos sociais associados à queda da expectativa de vida, gastos com saúde e perda de renda. Conforme afirmação de Roomratanapun (2001), a poluição da água não afeta apenas a qualidade das águas superficiais, mas pode também afetar a qualidade de vida.

A indústria de petróleo, em especial, lida com problemas de difícil solução em relação às atividades voltadas para a proteção ambiental, principalmente as ligadas a águas superficiais, subterrâneas e solo. Isso acontece em virtude de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e armazenamento do petróleo e seus derivados.

A água de produção de petróleo é o principal resíduo gerado durante a atividade petrolífera, em que volumes substanciais de água salina são produzidos juntamente com o petróleo. Nessa água estão presentes compostos orgânicos recalcitrantes e óleo, apresentando como desafios ao emprego de tratamentos biológicos e tornando-se necessário o uso de tecnologias alternativas para degradação de seus componentes orgânicos. Seu tratamento em campos de petróleo é necessário, uma vez que as grandes quantidades de poluentes contidas em diferentes concentrações não podem ser descarregadas no ambiente marinho (Duarte *et al* 2004; Grigson *et al.*, 2000).

2.3. - Borra de Petróleo

Os resíduos da indústria de petróleo, por ser um resíduo químico tóxico, e em sua maioria, classificado como classe I – perigoso segundo a NBR 10004, não pode ser lançado diretamente no meio ambiente ou comercializado (ABNT, 2004).

Um resíduo abundante nessa atividade é o material oleoso, chamado borra de petróleo, o qual apresenta a capacidade adesiva de aglomerar areia ou pó de pedra, podendo formar uma massa de resíduo final entre 10-20 vezes maior que o resíduo inicial. Em decorrência, principalmente, do elevado teor de óleo, este tipo de resíduo não pode ser simplesmente disposto em lagos ou diques, dando origem a um problema de relevância ambiental. A prática comum para destino deste resíduo tem sido o seu armazenamento em tambores. O resíduo também pode ser submetido a um tratamento com um agente encapsulante. Este tratamento consiste basicamente em misturar a borra oleosa com 20%, em peso, de bentonita organofílica em forma de pó. O encapsulante tem a função de formar uma barreira física permanente no resíduo, evitando a lixiviação de produtos tóxicos para o meio ambiente, sobretudo o solo e as águas superficiais. Após encapsulamento a borra é classificada como classe IIa - não inerte segundo NBR 10004 (ABNT, 2004). Entretanto, esta ainda não é uma solução definitiva do ponto de vista ambiental (Santos; Souza; Holanda, 2002).

2.4. - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

No solo os HPA são considerados como um importante poluente (Wild & Jones, 1995). A interação desses poluentes com o solo ocorre por forças atrativas tais como dipolo-dipolo, dipolo induzido e pontes de hidrogênio (Pignatello & Xing, 1996). Na sua forma associada, são mais resistentes à biodegradação em comparação com os HPA dissolvidos (De Luca *et al.*, 2005).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados. Estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas nos compartimentos ambientais (Boonyatumannond *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2007)

As principais emissões de HPA são derivadas de fontes antrópicas como a queima de combustíveis fósseis, transporte atmosférico por meio da adsorção em fuligem ou material particulado, arraste e deposição do produto de abrasão entre asfalto e pneus, emissões veiculares, vazamentos de petróleo e subprodutos que contém complexas misturas de HPA (Martins *et al.*, 2007). Sua composição e a complexidade das misturas dependem das fontes emissoras (USEPA, 2003). Essa composição e complexidade das misturas de HPA em função

dos diferentes processos de geração impossibilitaram, até o momento, o seu detalhamento, o que justifica o crescente aporte nos estudos em relação a esses compostos liberados no meio ambiente (Faria & Rosa, 2004).

De maneira geral, tanto os HPA quanto seus derivados estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de cânceres no homem (Pereira Netto *et al.*, 2000).

As concentrações de HPA encontrados em amostras ambientais e biológicas são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Concentrações de HPA encontrados em amostras ambientais e biológicas

Tipo de amostra	Concentração
Ar	1,3 a 500ng.m ⁻³
Solo	0,8 ng/kg – 100 mg.kg ⁻¹
Água	2,5 a 500 ng.L ⁻¹
Plantas	<150 µg.kg ⁻¹
Alimentos	0,1 a 20 µg.kg ⁻¹

Fonte: Pereira Netto *et al.*, 2000

Algumas propriedades físico-químicas importantes de representantes do grupo dos HPA podem ser observadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Propriedades físico-químicas de alguns HPA

Substância	Peso Molecular (g/mol)	Pressão de vapor (Pa, 25°C)	Constante de Henry	Solubilidade em água (mg/L)	Tempo de meia vida no solo *
Naftaleno	128	36,8	1,74 x 10 ⁻²	31	<125 d
Acenaftileno	152	4,14	3,39 x 10 ⁻³	16,1	43–60 d
Fluoreno	166	0,71	3,18 x 10 ⁻³	1,9	32d
Fenantreno	178	0,113	1,31 x 10 ⁻³	1,1	2d
Antraceno	178	0,0778	1,60 x 10 ⁻³	0,045	50d – 1,3a
Pireno	202	0,0119	3,72 x 10 ⁻⁴	0,132	210d -5,2a
Benzo[a]pireno	252	2,13 x 10 ⁻⁵	1,86 x 10 ⁻⁵	0,0038	269d – 8,2a
Benzo[ghi]perileno	276	2,25 x 10 ⁻⁵	3,03 x 10 ⁻⁵	0,00026	<9,5a

* d = dias e a = ano

Fonte: Pereira Netto *et al.*, 2000

Conforme pode ser observado na Tabela 2.2, os HPA apresentam baixa solubilidade em água e alto coeficiente de partição octanol-água, superiores a 1000, demonstrando grande afinidade lipofílica que aumenta com o número de anéis aromáticos da molécula. Por outro lado, a volatilidade destes compostos diminui com o aumento do peso molecular e, conseqüentemente, HPA de pesos moleculares mais baixos são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor que os mais pesados (Pereira Netto *et al.*, 2000).

Segundo os mesmos autores, devido às propriedades físico-químicas dos HPA e à grande distribuição ambiental, o risco de contaminação humana por estas substâncias é significativo. De fato, em conseqüência ao seu caráter lipofílico, HPA e seus derivados podem ser assimilados pela pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente espalhados pelo organismo.

Alguns processos industriais contribuem para o aumento da concentração atmosférica destas substâncias, como pode ser observado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Evidências de carcinogenicidade e/ou mutagenicidade de alguns processos industriais e misturas complexas.

Processos/misturas	Evidências epidemiológicas	Evidências experimentais	Classificação k pelo IARC* grupo
Produção de alumínio	Suficientes	--	1
Gaseificação de carvão	Suficientes	--	1
Produção de coque	Suficientes	--	1
Produção de eletrodos de carbono	Suficientes	--	1
Betumes (extratos)	--	Suficientes	2B
Negro de carvão	Inadequada	Suficientes	2B
Exaustão de motores a diesel	Limitadas	Suficientes	2 A
Exaustão de motores a gasolina	Inadequadas	Suficientes	2B
Óleos minerais (não ou pouco tratados)	Suficientes	Suficientes	1
Óleo de xisto	Suficientes	Suficientes	1
Fuligem	Suficientes	--	1

* International Agency for Research on Câncer
Fonte: Pereira Netto *et al.*, 2000

O primeiro indício de carcinogenicidade química de produtos de combustão orgânica foi publicado em 1775, quando foi observada uma maior incidência de cânceres em limpadores de chaminés (Pott, 1775). Vários trabalhos têm relatado efeitos adversos produzidos pelos HPA, principalmente os efeitos relacionados ao desenvolvimento de câncer. Segundo a “International Agency for Research on Câncer” (IARC, 1995), seis HPA são provavelmente carcinogênicos para o homem: benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-c,d)pireno (Faria & Rosa, 2004).

As estruturas desses compostos e de outros HPA estão apresentadas na Figura 2.1.

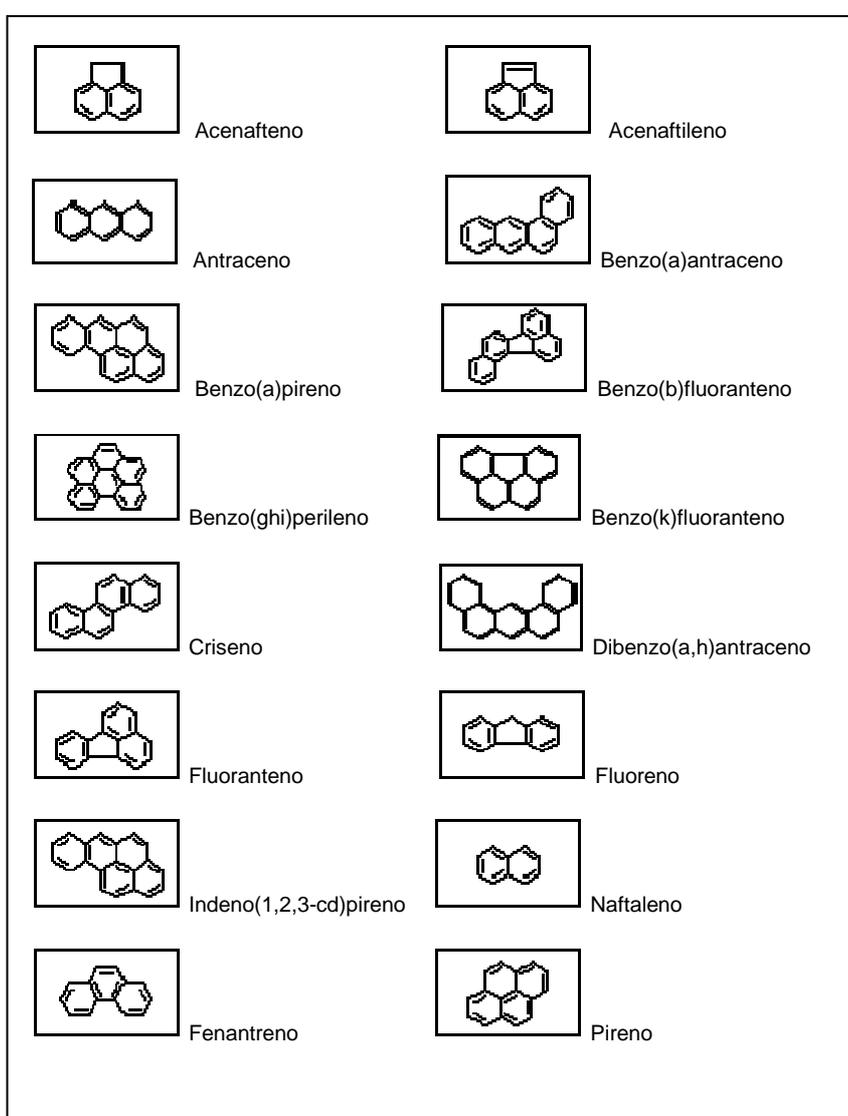


Figura 2.1. Estruturas e nomenclatura de alguns HPA.

Fonte: Rocha, 2004.

Estudos realizados em diversas matrizes ambientais como o efluente da combustão de carvão, a exaustão veicular, óleos lubrificantes, fumaça do cigarro, entre outros, têm demonstrado que os HPA presentes nestas misturas são os principais responsáveis pelo seu potencial de toxicidade (Faria & Rosa, 2004). Devido à ampliação industrial no último século, como o aumento do trânsito nos grandes centros urbanos e os freqüentes vazamentos de diesel provenientes de postos de combustíveis, a concentração de benzo(a)pireno (BAP) no solo tem aumentado consideravelmente. Dados sobre a carcinogenicidade, genotoxicidade e mutagenicidade de alguns HPA e seus derivados encontram-se na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPA

HPA	Carcinogenicidade	Genotoxicidade	Mutagenicidade
Fluoreno	I	L	-
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Fluoranteno	N	L	+
Pirene	N	L	+
Benzofluorenos	I	I	?
Benzofluorantenos	S	I	+
Ciclopenta[cd]pireno	L	S	+
Benzoflantraceno	S	S	+
Criseno	L	L	+
Trifenileno	I	I	+
Benzo[e]pireno	I	L	+
Benzofalpireno	S	S	+
Perileno	I	I	+
Dibenz[ac]antraceno	L	S	+
Dibenz[al]antraceno	S	S	+
Dibenz[ai]antraceno	L	I	+
Benzofghi]perileno	I	I	+
Antantreno	L	I	+
Coroneno	I	I	+
Dibenzofae]fluotanteno	L	N	
Dibenzopirenos	S	I	+

Dados disponíveis para a comprovação do efeito: S = suficientes; I=insuficientes; L = limitados; N = não carcinogênico. Genotoxicidade foi avaliada através dos teste de deterioração do DNA; aberração cromossômica, mutagenicidade. Mutagenicidade (teste Ames); + (positivo); - (negativo); ? (inconclusivo).

Fonte: Pereira Netto *et al.*, 2000

Derramamentos de óleo e outros derivados do petróleo têm o potencial de causar significativos efeitos ambientais e econômicos sobre uma grande variedade de recursos naturais e serviços. A extensão de tais efeitos depende de onde a descarga ocorre, do tipo e volume da descarga, da época do ano e das condições ambientais da época da descarga (Michel & Reinharz, 1994).

Os vários casos de poluição ambiental promovidos por petróleo e derivados impulsionaram esforços da comunidade técnica e científica visando o entendimento e o desenvolvimento de técnicas para recuperação de ambientes degradados (Oliveira, 2001). No Brasil, os acidentes com derrames de petróleo passaram a ser mais frequentes, devido ao aumento da produção, à falta de manutenção preventiva das tubulações e à redução do quadro de profissionais especializados (Silva, 2002). Podem ser observadas na Tabela 2.5 as quantidades de petróleo derramadas em meio marítimo, para diversos acidentes em vários lugares do mundo nas últimas quatro décadas.

Tabela 2.5. Derramamentos de petróleo no mar.

Fonte	Ano	Lugar ou Região	Quantidade (1000 Toneladas)
Torrey Canyon	1967	Reino Unido	119
Wafra	1971	África do Sul	65
Metula	1974	Chile	53
Jakdo	1975	Portugal	80
Urquiola	1976	Espanha	108
Hawaiian Patriot	1977	Honolulu	99
Amoco Cádiz	1978	França	227
Atlantic Empress	1978	Trinidade Tobago	280
Ixtoc	1979	Golfo do México	290
Independet	1979	Turquia	93
Castillo de Bellver	1983	África	257
Assnla	1983	Oman	53
Nova	1985	Golfo Pérsico	70
Odyssey	1988	Canadá	132
Exxon Valdez	1989	Alaska/EUA	37
Mega Borg	1990	Galveston, Texas	14
Guerra do Golfo	1991	Golfo Pérsico	1.400
ABT Sumer	1991	Angola	260
Haven	1991	Itália	140
Asgean Sea	1992	Espanha	72
Katina	1992	Moçambique	72
Braer	1993	Reino unido	85
Petrobras	2000	Paraná e Rio de Janeiro/Brasil	4,8
British Petroleum	2010	Golfo do México	124,6

Fonte: Nicodem *et al*, 1997; Seymour & Geyer, 1992; Silva, 2002, Adaptado por Rocha, 2010.

O mercado de tecnologias ambientais disponíveis hoje é bastante amplo, todavia uma atenção maior tem sido oferecida aos tratamentos e remediação de solos e águas subterrâneas. Isto deve-se ao fato da geração de resíduos estar cada vez maior, como também pela existência de políticas ambientais cada vez mais restritas nos últimos anos. Com isso os pesquisadores, que atuam na área, são estimulados a desenvolver técnicas, de um lado menos

dispendiosas, e de outro, tão eficientes quanto às tecnologias já consolidadas como, por exemplo, a incineração (Silva, 2004).

Os Processos Oxidativos Avançados têm se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais. A grande vantagem desses processos reside no fato deles serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, e sim, degradados através de uma série de reações químicas (Higarashi, *et al.*, 2000). Outra vantagem deste processo é que os produtos finais da oxidação são espécies inócuas ao ambiente, tais como CO₂, H₂O e íons de hidrogênio provenientes dos heteroátomos. Esses processos de tratamento são considerados como métodos promissores para a remediação de solos contaminados e águas residuárias contendo poluentes orgânicos não-biodegradáveis (Rodriguez, 2003).

2.5. - Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos oxidativos convencionais utilizam como agentes oxidantes o oxigênio, ozônio, cloro, hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio. Existem numerosos compostos que são resistentes à ação direta dos agentes oxidantes convencionais. Nestes casos torna-se necessário recorrer a processos de oxidação avançados, os quais se baseiam na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que apresentam um potencial de oxidação bastante elevado ($E_0=2,8\text{V}$) e são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos (Higarashi *et al.* 2000).

Os princípios fundamentais e aplicações dos Processos Oxidativos Avançados foram revisados por Huang, Dong e Tang em 1993. Na Tabela 2.6 estão listadas algumas espécies químicas comumente utilizadas no tratamento de águas e efluentes, juntamente com seu potencial de oxidação (Teixeira & Jardim, 2004).

Tabela 2.6. Potenciais de oxidação para algumas espécies químicas.

Espécies oxidativas	Potencial redox (V)
Flúor (F ₂)	3,00
Radical hidroxila (•OH)	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	1,69
Ácido hipocloroso (HClO ₂)	1,58
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,56
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23

Fonte: Teixeira & Jardim, 2004

Dentre estas espécies podem-se destacar os radicais hidroxila (•OH), que são oriundos de reações que envolvem oxidantes fortes como ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), etc. Estes radicais são altamente oxidantes.

O ataque inicia-se pela extração de um átomo de hidrogênio da molécula ou pela adição do •OH a um átomo pertencente à insaturações nas moléculas.

Estes processos podem ser classificados em dois grandes grupos: sistemas homogêneos e heterogêneos. Os homogêneos ocorrem em uma fase e envolvem reações com ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com ou sem luz UV. Os sistemas heterogêneos empregam semicondutores como catalisadores. A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos radicais hidroxila e a conseqüente oxidação do efluente (Teixeira & Jardim, 2004).

Na Tabela 2.7 estão apresentados os principais tipos de POA.

Tabela 2.7. Alguns tipos de sistemas de tratamento por Processos Oxidativos Avançados

Tipo de POA	Tipo de Sistema	Irradiação UV
O ₃	■	●
H ₂ O ₂	■	●
O ₃ /H ₂ O ₂	■	●
O ₃ /H ₂ O ₂	■	○
O ₃ /OH ⁻	■	○
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	■	○
TiO ₂	□	●
TiO ₂ /H ₂ O ₂	□	●
Foto-Fenton	■	●

■ Sistemas homogêneos; □ Sistemas heterogêneos; ● Com luz ultravioleta; ○ Sem luz ultravioleta
 Fonte: Teixeira & Jardim, 2004

Os POA são tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação e, muitas vezes, presentes em baixas concentrações. Podem ser consideradas tecnologias limpas, pois não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes (Dezotti, 2003) como na separação com carvão ativo, filtração, injeção de vapor e dessorção térmica.

Os POA podem ser utilizados como pré-tratamento de um processo biológico para destruição de contaminantes resistentes a biodegradação, ou após o tratamento biológico para melhoria da qualidade do efluente final antes de ser despejado em corpos receptores (Domènech; Jardim; Litter, 2001). A degradação de compostos biologicamente recalcitrantes é difícil de ser realizada através de processos biológicos. Sendo assim, nas últimas décadas têm-se estudado bastante os Processos de Oxidação Avançados para o tratamento de águas, solo e efluentes industriais (Balcioglu & Ötker, 2003; Rodriguez *et al.*, 2002; Oturan *et al.*, 2001).

Independente dos diferentes sistemas de reação, os POA são caracterizados pelo mesmo procedimento químico, ou seja, produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Sua versatilidade reside no fato deles oferecerem diferentes possibilidades para a produção de radicais hidroxil, permitindo assim se adequar aos específicos requerimentos do tratamento (Fernández-Alba *et al.*, 2002; Amiri; Bolton; Cater, 1997). Entre os POA, os sistemas combinados UV/TiO₂/H₂O₂ e UV/Fe²⁺/H₂O₂ são considerados por alguns autores como os mais promissores para a remediação de águas contaminadas (Schrack, 2003).

Os Processos Oxidativos Avançados apresentam as seguintes vantagens:

- A área necessária para o sistema biológico pode ser reduzida e, em alguns casos, eliminada.
- Não ocorre a formação de resíduos, isto é, nem carvão ativado contaminado nem lodos, por exemplo, precisam ser tratados antes da disposição final.
- O processo é de fácil operação e de grande estabilidade.
- Substâncias de difícil tratabilidade biológica podem ser eliminadas com oxidação úmida ou tornarem-se biologicamente degradáveis.

As desvantagens são as seguintes:

- O peróxido de hidrogênio não é seletivo;
- Deve-se usar a quantidade estequiométrica para evitar oxidações indesejáveis;
- A taxa de oxidação química é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxilas e é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema;

2.6. - Peróxido de Hidrogênio e Reagente de Fenton

O conhecimento das propriedades de composto ou reagente é de fundamental importância para sua segura manipulação. O peróxido de hidrogênio, que não foge ao contexto mencionado, possui aparência de água, tem odor característico, é miscível com água em todas as proporções e é geralmente vendido como solução aquosa com concentrações na faixa de 20 a 60% (Mattos *et al.*, 2003). Uma das reações de decomposição pode ser representada de acordo com a Equação (1):



Segundo Mattos *et al.*(2003), dependendo da concentração das soluções, o peróxido de hidrogênio pode ser classificado em função das classes de risco, como apresentada na Tabela 2.8.

Tabela 2.8. Classe de Riscos para o Peróxido de Hidrogênio.

Concentração (m/V)	Riscos	Empregos
Solução < 8%	Irritação nos olhos	Creme de Dental a 0,5%. Detergentes para lentes de contato a 0,2%. Detergente para branqueamento a 5%. Loção para tratamento de cabelos a 7,5%.
Entre 8% e 27,5%	Dependendo das condições de armazenamento e manipulação apresenta risco de queima e explosão. São consideradas de Classe 1.	Empregadas para fins industriais.
Entre 27,5% e 52%	Consideradas de Classe 2. Queimaduras na pele e tecido se forem colocadas em contato. Causa moderado incremento na taxa de queima de combustíveis.	Empregadas para fins industriais.
Entre 52 e 91%	Consideradas de Classe 3. Podem levar a morte, São altamente corrosivas. Reação explosiva sob tratamentos a altas temperaturas.	Soluções empregadas em processos químicos especiais.
Solução > 91%	Reação explosiva. Podem causar ignição espontânea de combustíveis. Altamente reativas.	Empregadas como propulsores de foguetes.

Fonte: Mattos *et al.*, 2003.

Peróxido de hidrogênio pode reagir diretamente com compostos orgânicos ou se decompor formando dois radicais hidroxila $\bullet\text{OH}$, segundo as Equações (2) e (3).



em que S^* é o composto orgânico oxidado.

O H_2O_2 com radiação UV são um dos modos mais simples de se produzir radicais hidroxila. A radiação UV por si, pode atacar e decompor algumas moléculas orgânicas pela quebra de ligações, gerando radicais livres, entretanto essa decomposição ocorre em velocidades muito baixas. A combinação supracitada pode aumentar a velocidade de decomposição, sendo bastante eficiente.

As principais reações de dissociação de peróxido de hidrogênio que ocorrem na presença de radiação UV são representadas pelas equações (4) a (8) (Andreozzi *et al.*, 2003 e Andreozzi; D'Apuzzo; Marotta, 2000):



Os radicais hidroxila gerados atacam o substrato S, oxidando-o, ou atacam o peróxido de hidrogênio formando radicais hidroperoxil HO_2^\bullet .



A degradação dos compostos orgânicos na reação de Fenton é feita pelos radicais hidroxilas gerados pela decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{+2} em meio ácido, descrita nas Equações (9) a (12) (Kusvuran *et al.*, 2004).





O método de Fenton não pode ser aplicado em soluções alcalinas nem em lodos com forte capacidade tamponante, uma vez que, em pH maior que 4, os íons Fe^{2+} começam a precipitar e o H_2O_2 se torna mais instável, se decompondo mais rapidamente. Outra desvantagem do método de Fenton é a produção de um lodo contendo ferro, quando há variação do pH ou durante um tratamento por precipitação. Por outro lado, o custo da aplicação da reação de Fenton é mais baixo comparado a outros processos oxidativos. Um fator essencial a se observar quando a etapa de tratamento, pelo método de Fenton, antecede o tratamento biológico, em que o excesso de H_2O_2 poderia inibir ou matar os microrganismos. Além disso, algumas análises, como Demanda Química de Oxigênio (DQO), poderiam sofrer a mesma interferência (Teixeira & Jardim, 2004).

Conforme exposto, a fotodecomposição do H_2O_2 é a técnica mais eficiente para a geração de radical hidroxila. Em consequência, o rendimento da remoção do contaminante também é maior, em comparação com o processo tradicional (Zhou & Smith, 2002). A reação de Fenton, quando executada na presença de luz, dá origem ao processo chamado de Foto-Fenton. A fonte de luz utilizada pode ser uma lâmpada de ultravioleta, luz branca ou luz solar. A absorção de um fóton por uma molécula de H_2O_2 gera dois radicais hidroxilas de acordo com a Equação (13).



Muitas técnicas que utilizam fontes de luz requerem fótons de alta energia gerados por luz artificial, tornando o custo do processo muito alto para aplicações práticas. Contudo, o processo Foto-Fenton pode ser executado utilizando fótons de baixa energia na região visível do espectro, como, por exemplo, os fornecidos pela luz solar, tornando esta técnica economicamente viável (Torrades *et al.*, 2004).

2.7. - Fotocatálise

Fotocatálise é “uma mudança na taxa de reações químicas gerada sob ação da luz na presença de substâncias (fotocatalisadores) que absorvem um quantum de luz e são envolvidos nas transformações químicas dos participantes da reação, entram repetidamente com eles em interações intermediárias e regeneram sua composição química depois de cada ciclo de tais interações” (Parmon, 1997).

Reações fotocatalíticas são aquelas em que partículas de semicondutor absorvem um fóton de luz mais energético que a quantidade mínima de energia requerida para excitar o elétron (bandgap). Então o elétron é excitado da banda de valência para a banda de condução, formando um par elétron/lacuna, podendo iniciar processos de oxidação e/ou redução de substratos adsorvidos. Em soluções aquosas, as lacunas na superfície do catalisador são aberturas onde os grupos hidroxilas reagem gerando poderosos agentes oxidantes, radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que podem promover a oxidação de compostos orgânicos (Parmon, 1997).

2.8. - Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea envolve a irradiação de um fotocatalizador (semicondutor inorgânico). Existe uma variedade de catalisadores utilizados com esse objetivo (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , ZnS , SrTiO_3 e Fe_2O_3), sendo o dióxido de titânio o mais ativo na degradação de compostos orgânicos. Óxido de titânio e óxido de zinco são os mais atrativos fotocatalisadores porque são mais baratos, menos nocivo ao meio ambiente e fáceis de serem recuperados (Perez *et al.*, 1998). O ZnO é um catalisador que tem recebido bastante atenção por seu baixo custo de produção, alta foto-atividade em diversos processos fotoquímicos e fotoeletroquímicos (Khalil; Mourad; Rophael., 1998). Entretanto o ZnO geralmente é instável em soluções aquosas iluminadas, especialmente onde o pH apresenta-se com baixos valores (Litter, 1999).

O TiO_2 é o mais útil para objetivos fotocatalíticos, têm demonstrado ser o mais adequado pela sua propriedade ótica e eletrônica, além da eficiência, estabilidade, atoxidade e insolubilidade em água (Percherencier; Chapelon; Pouyet, 1995).

Uma ilustração do mecanismo para a fotoativação do TiO_2 está apresentada na Figura 2.2.

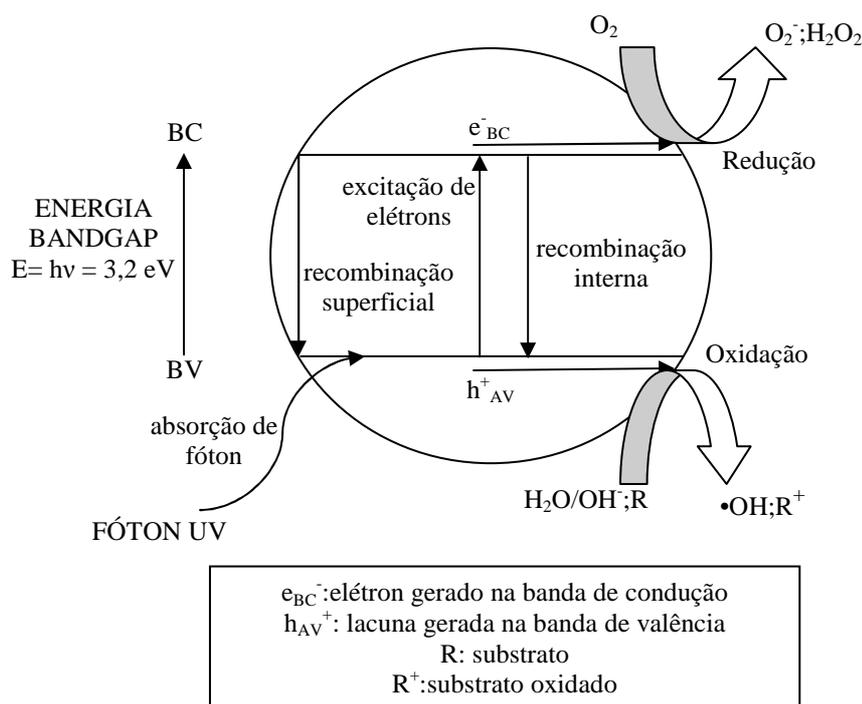


Figura 2.2. Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO_2

Fonte: Ferreira, 2005.

O mecanismo de descontaminação utilizando TiO_2 baseia-se na absorção pelo TiO_2 de fótons de energia maior ou igual à energia do “bandgap” suficiente para que o elétron seja promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do semicondutor, ($E_{abs} \geq E_{bandgap}$), gerando sítios oxidantes (lacunas) na banda de valência. Estas lacunas possuem potenciais capazes de oxidar a água adsorvida na superfície do semicondutor a radicais hidroxilas que, por sua vez, desencadeiam as reações de oxidação que resultam na destruição dos compostos orgânicos presentes no meio. Os elétrons promovidos para a banda de condução podem migrar para a superfície do catalisador gerando sítios redutores.

Os sítios são capazes de oxidar uma diversidade de compostos orgânicos a CO_2 e H_2O , com potenciais bastante positivos (faixa de +2.0 a +3.5 V, dependendo do semicondutor e do pH), tendo em vista que os radicais hidroxilas são gerados a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. Em contrapartida, os potenciais negativos (faixa de 0 a -1 V) são capazes de reduzir metais presentes sobre a superfície do óxido, além de ser suficiente para reduzir O_2 adsorvido a íon radical superóxido (O_2^-).

Segundo Jardim (1998), a classe de compostos que são degradados, embora não necessariamente completamente mineralizados pelo semicondutor na fotocatalise, incluem alcanos, haloalcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos, alcenos, aromáticos, haloaromáticos, polímeros, surfactantes, herbicidas, pesticidas e corantes. Alguns desses compostos estão relacionados na Tabela 2.9.

Tabela 2.9. Compostos passíveis de degradação por fotocatalise heterogênea

Classe do Composto Orgânico	Exemplos
Alcanos	Metano, pentano, heptano
Alcanos Halogenados	Diclorometano, clorofórmio, dibromometano, bromofórmio, cloro de etila, brometo de etila
Alcenos Halogenados	Tricloroetileno, dicloroetileno, tetracloro-etileno, percloroetileno
Aromáticos	Benzeno, fenol, cresol, tolueno, xileno, cumeno
Aromáticos Halogenados	Clorobenzeno, nitrobenzeno, 2,4-dicloro-fenol, 2,3,5-triclorofenol, pentaclorofenol, 4-clorofenol, 2-nitrofenol, bifenilas policloradas (PCBs)
Ácido Carboxílicos	Ácido benzóico, salicílico, clorobenzóico, dicloroacético, acético, fórmico, oxálico
Álcoois	Metanol, etanol, propanol
Surfactantes	Dodecilbenzeno sulfonado de sódio (DBS), cloreto de benzildodecildimetilamônio (BDDAC)
Herbicidas	Ác. 2,4,5-triclorofenoxiacético, atrazina, bentazon, carbetamida
Inseticidas	Trimetilfosfato, 4,4-diclorodifeniltricloro-etano (DDT), permethrin
Inorgânicos	H ₂ S, HCN

Fonte: Jardim, 1998

2.9. - Fotocatálise heterogênea e TiO_2

O dióxido de titânio, conforme citado anteriormente é o catalisador mais utilizado na fotocatalise heterogênea. Isso ocorre porque ele reúne as seguintes características: natureza atóxica, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação pela luz solar, reduzindo assim os custos do processo (Nogueira; Alberici; Jardim, 1997). Seu ponto de fusão encontra-se por volta de 1800°C , possui propriedade dielétrica, alta absorção UV e alta estabilidade permitindo seu uso em aplicações especiais.

O dióxido de titânio comercial possui forma de um pó ultrafino, com tamanho de partícula variando de 50 a 100 nm. As matérias-primas para sua produção são ilmenita, rutilo, rutilo sintético, leucoxeno e anatasio natural. No Brasil são encontrados os depósitos mais importantes do mundo de anatasio natural (Candal; Bilmes; Blesa, 2001).

O dióxido de titânio pode ser encontrado em 3 espécies de estrutura cristalina: Anatasio, Rutilo e Brooquita, entretanto somente as estruturas anatasio e rutilo são produzidas comercialmente. A obtenção das formas cristalinas se dá em função do pré-tratamento e preparação do TiO_2 (Ziulli & Jardim, 1998). As formas rutilo e anatasio podem ser observadas na Figura 2.3.

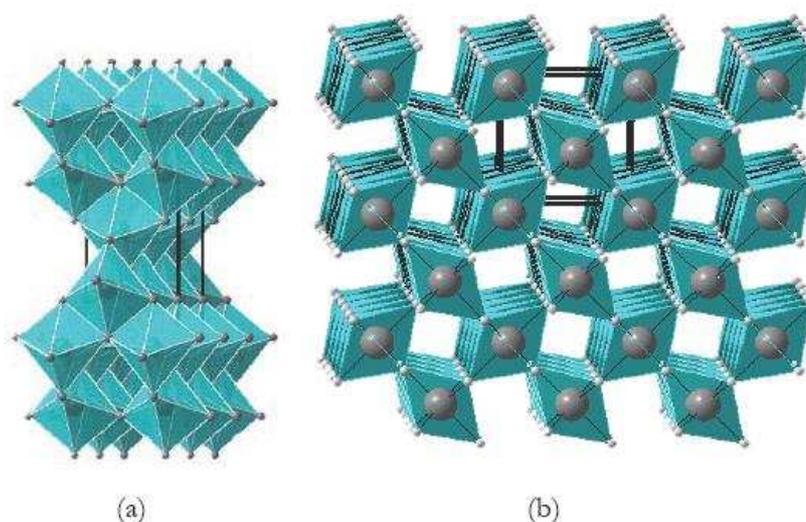


Figura 2.3. Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatasio e (b) rutilo.

Fonte: Candal, Bilmes e Blesa (2001)

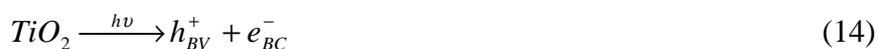
O TiO_2 Degussa P-25 é composto por uma mistura de fases com uma composição aproximada de 75% anatásio e 25% rutilo, apresentando uma área superficial BET de cerca de $50\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (Blake *et al.*, 1999).

Diversos fatores podem influenciar a atividade de um catalisador, tais como: morfologia do cristal, área superficial da partícula, capacidade de adsorção e prevenção da recombinação dos pares elétron/lacuna (Suri *et al.*, 1993).

Na forma anatásio, o TiO_2 é o mais foto-ativo e o mais prático dos semicondutores para aplicação ambiental, sendo sua energia “bandgap” de 3,23 eV (384 nm) e na forma rutilo de 3,02eV (411nm). A forma anatásio tem demonstrado ser mais ativa em reações fotocatalíticas que a forma rutilo, devido a menor recombinação elétron-lacuna, uma vez que a energia do “bandgap” é um pouco maior que a da forma rutilo (Litter, 1999).

As principais reações que ocorrem quando o dióxido de titânio é irradiado, em que várias espécies transientes de alta reatividade são formadas, além dos radicais hidroxilas, podem ser observadas nas equações (14) a (24) (Teixeira & Jardim, 2004):

Fotoativação da partícula de semicondutor:



Reação entre a lacuna fotoagerada e a água adsorvida



Reação entre a lacuna fotoagerada e os grupos OH na superfície da partícula do TiO_2 :



Formação de íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:





Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação (fotólise) com produção de radicais hidroxilas:



O caminho oxidativo pode ser executado por ataque direto da lacuna ou mediado por radicais $\bullet OH$, na sua forma livre adsorvida (Litter, 1999). Esse caminho conduz, em muitos casos, à completa mineralização de um substrato orgânico a CO_2 e H_2O . Muitas vezes o oxigênio dissolvido é transformado em ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e pode promover a formação adicional de $\bullet OH$.

A adição de metais de transição ao dióxido de titânio pode aumentar sua atividade fotocatalítica. O aumento da velocidade da reação é atribuído à atuação dos íons metálicos como seqüestrante de elétrons.

Na superfície do semicondutor, os elétrons na Banda de Condução (BC) seguem a reação da Equação (25).

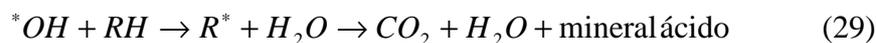
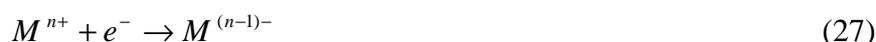


em que M^{n+} representa Fe^{3+} , Mn^{2+} ou Cu^{2+} , íons metálicos mais utilizados para aumentar a velocidade da degradação fotocatalítica.

A referida reação impede a recombinação elétron-lacuna, com o conseqüente aumento da velocidade de formação de radicais $\bullet OH$. As lacunas fotogeradas oxidam as moléculas de água, surgindo radicais hidroxila na superfície. Os metais de transição também aumentam a

velocidade de fotodegradação por induzir reações como a Fenton e por produzir mais radicais •OH (San *et al.*, 2002).

O processo redox pode ser representado pela redução dos íons metálicos através da captura dos elétrons foto-excitados da BC, e a água ou outros compostos orgânicos são oxidados pelas lacunas da banda de valência. O ciclo, conforme as equações (26) a (30) pode ocorrer (Chen & Ray, 2001):



em que M representa o íon metálico e RH espécies orgânicas.

Quando houver espécies orgânicas, as lacunas fotogeradas na Equação (26) são consumidas através das reações das Equações (28) e (29) para neutralizar o sistema. Se não houver composto orgânico presente, a água poderá ser oxidada pela reação da Equação (30) e a redução catalítica de íons metálicos na reação da Equação (27) poderá ser limitada pela baixa velocidade de oxidação da água (Chen & Ray, 2001).

Para aplicação prática o TiO_2 pode ser usado em suspensão ou como fotocatalisador suportado. O primeiro tem a desvantagem de necessitar de um tratamento posterior para a separação das partículas do semicondutor da parte líquida, o que aumenta o nível de complexidade e diminui a viabilidade econômica desses reatores (Hoffman *et al.*, 1995).

O uso do fotocatalisador suportado tem algumas vantagens como não precisar ser recuperado no final do processo e ter a possibilidade de modificação de sua atividade catalítica. Entretanto há uma série de inconvenientes decorrentes desse arranjo, como a dificuldade da luz em atingir, tanto a superfície do catalisador quanto os compostos a serem degradados e os reagentes coadjuvantes, além de ser dependente da geometria do reator.

Outro inconveniente está relacionado aos problemas decorrentes da transferência de massa, efeito geralmente desprezado para suspensões (Bideau *et al.*, 1995).

A fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens em relação aos outros Processos Oxidativos Avançados, pois incluem ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados, eliminam a adição de oxidantes químicos e o reuso do catalisador é um processo de baixo custo.

2.10. - Radiação UV

A radiação ultravioleta (RUV) é uma radiação não ionizante, que ocupa o espectro eletromagnético entre a luz visível e os raios X. A radiação eletromagnética é geralmente caracterizada pelo comprimento de onda, frequência e energia do fóton.

O Comitê Internacional da Iluminação (“Commission Internationale de l’Eclairage”) recomenda a classificação em UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280) e UV-C (280-100 nm), sendo que, amiúde, se refere à primeira faixa como ultravioleta próximo e à última, como ultravioleta extremo ou de vácuo. A denominação de ultravioleta de vácuo deve-se à necessidade de, ao se operar em baixos comprimentos de onda, remover o O₂ atmosférico que absorve radiação em $\lambda < 200$ nm. Na prática, o aproveitamento do espectro ultravioleta é limitado pelos três tipos de fontes disponíveis comercialmente: lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio (Cavicchioli & Gutz, 2003).

Um dos grandes desafios no projeto de um reator fotocatalítico é a eficiência de iluminação do catalisador. Uma grande área deve ser iluminada, desse modo, em sistemas imobilizados, a espessura da camada com catalisador suportado deve ser fina o suficiente para possibilitar o alcance da luz em todo o catalisador. Para os sistemas em suspensão, a camada de líquido deve ser muito fina para se garantir a eficácia, ou a suspensão deve receber uma agitação para que ocorra uma mistura total para capacitar todo catalisador a alcançar a zona iluminada (Dijkstra, Buwalda, Jong, 2001).

A energia necessária para ativar o dióxido de titânio é de 3,2 eV, que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm, conforme a Equação de Planck (31):

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{h\nu} \quad (31)$$

em que:

λ : comprimento de onda (nm)

h: Constante de Planck = $4,136 \times 10^{-15}$ (eV.s)

c: velocidade da luz = $2,998 \times 10^8$ (m/s)

$h\nu$: energia de ativação do TiO_2 = 3,2 (eV)

As lâmpadas fluorescentes funcionam segundo o princípio da descarga de um gás sob baixa pressão, com uma pequena quantidade de mercúrio.

As lâmpadas de descarga são lâmpadas que funcionam segundo um princípio totalmente diferente ao da lâmpada incandescente. São lâmpadas que existem desde o início do século XIX, sendo utilizadas em muitas regiões da antiga Inglaterra como opção às luminárias a gás.

Dentre as lâmpadas de descarga, a lâmpada fluorescente é a de maior destaque. Inventada nas primeiras décadas do século XX, a lâmpada fluorescente é a mais popular lâmpada de descarga do mundo, sendo utilizada em aplicações residenciais, comerciais, industriais, dentre outras.

A geração de radiação UV é feita por lâmpadas de UV que podem ser classificadas e caracterizadas como (Jardim & Litter, 2002):

- Baixa Pressão: emitem comprimento de onda entre 185 e 254 nm

Vaporização parcial do mercúrio

Potência 30 W, 65 W, 105 W

Vida útil, em geral, é de 5000 a 8000 horas

- Média Pressão: emitem comprimento de ondas de 180 a 400 nm

Vaporização total do mercúrio

Potência 5 kW

Considerando a absorção de radiação ultravioleta pelo TiO₂ anatásio até 400nm, a grande vantagem desse processo deve-se à possibilidade da utilização da energia solar como fonte de radiação luminosa (Nogueira & Jardim, 1996), uma vez que o espectro solar apresenta uma pequena componente de radiação ultravioleta que se estende de 290 a 400 nm. As vantagens são o baixo custo e a possibilidade de aumento de escala. As desvantagens são a operação impossível quando o dia estiver nublado ou chuvoso e o pouco controle sobre o processo. Outra possibilidade de fonte de radiação UV, seria a lâmpada fluorescente comum, que emite também comprimentos de onda entre 185 e 254 nm, possui baixo custo e vida útil longa quando comparadas às de média pressão. As vantagens dessa última são a alta eficiência do processo devido à manutenção de radiação UV constante, a possibilidade de controle de temperatura e o maior rendimento. As desvantagens são alto custo de energia elétrica e baixo volume tratado.

2.11. - Planejamentos fatoriais

Geralmente um dos problemas mais comumente encontrados na realização de experimentos, está na determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre o sistema em estudo. No planejamento de qualquer experimento, a primeira etapa a ser feita é decidir quais são os fatores interferentes e a influência das variáveis controladas pelo experimentador, assim como as respostas de interesse. Os fatores podem ser qualitativos ou quantitativos. Deve-se definir, também, o objetivo do experimento para se optar pelo tipo de planejamento mais adequado.

O Planejamento Fatorial é uma ferramenta estatística que permite determinar se as variáveis escolhidas para serem estudadas em um sistema, têm ou não influência sobre a resposta desse sistema. Permite, também, avaliar e quantificar o nível dessa influência e a existência de interação entre as variáveis (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2001).

O objetivo esperado, utilizando-se planejamentos fatoriais baseados em princípios estatísticos, é extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos. A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação procurada.

Werkema & Aguiar (1996) enfatizam que, para realizar um experimento de forma eficiente, deve ser utilizada uma abordagem científica para o seu planejamento. Esta abordagem é identificada por meio do termo planejamento estatístico de experimentos, que se refere ao procedimento de planejar um experimento de forma que dados apropriados sejam coletados em tempo e custo mínimos. A análise destes dados por meio de técnicas estatísticas resultará em conclusões confiáveis. São três os princípios básicos do planejamento de experimentos: réplica, aleatorização e formação de blocos.

a) Réplicas: São repetições dos experimentos feitas sob as mesmas condições.

As réplicas permitem a obtenção de uma estimativa da variabilidade devida ao erro experimental ou erros aleatórios. Erros aleatórios são erros pequenos, impossíveis de controlar, que se manifestam de forma aleatória, ora alterando para mais, ora para menos, mas seu efeito parece se dar ao acaso. A partir desta estimativa é possível avaliar se a variabilidade presente nos dados coletados é devida somente ao erro experimental ou se existe influência das diferentes condições avaliadas pelo pesquisador.

b) Aleatorização: A aleatorização ou randomização é uma técnica de planejamento experimental puramente estatística em que a seqüência dos ensaios é aleatória e a escolha dos materiais que serão utilizados nesses ensaios também as são. Uma das exigências do uso da metodologia estatística para o planejamento experimental e para a análise dos resultados é que as variáveis estudadas e os erros experimentais observados apresentem um caráter aleatório, o que é conseguido pelo emprego desta técnica.

A aleatorização permite que os efeitos de fatores não controlados, que afetam a variável resposta e que podem estar presentes durante a realização do experimento, sejam balanceados entre todas as medidas. Este balanceamento evita possíveis confusões na avaliação dos resultados devido à atuação desses fatores.

c) Formação de blocos: os blocos são conjuntos homogêneos de unidades experimentais (unidade básica para a qual será feita a medida da resposta).

A técnica dos blocos permite realizar a experimentação com uma maior precisão, reduzindo a influência de variáveis incontroláveis. Um bloco é uma porção do material experimental que tem como característica o fato de ser mais homogêneo que o conjunto completo do material analisado. O uso de blocos envolve comparações entre as condições de

interesse na experimentação dentro de cada bloco. Na análise com blocos, a aleatorização é restringida à seqüência de ensaios interna dos blocos e não ao conjunto total de ensaios.

O planejamento fatorial é indicado quando deseja-se estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência. Em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigados. Quando o efeito de uma variável depende do nível das outras variáveis, diz-se que há interação dessas variáveis.

2.11.1. - Planejamento Fatorial em dois níveis

Um caso particular é o planejamento fatorial com k fatores e 2 níveis, que é denominado planejamento fatorial 2^k . Os fatores e os níveis são pré-determinados, configurando esse planejamento como um modelo de efeitos fixos. Para que a análise seja objetiva, as hipóteses de normalidade devem ser satisfeitas. Esse tipo de planejamento é usado normalmente nos estágios iniciais da pesquisa, permitindo o estudo de diversos fatores com um número reduzido de experimentos.

Como há somente dois níveis para análise de cada fator, admite-se que a variável de resposta apresente comportamento linear entre esses níveis.

É necessário especificar os níveis (superior e inferior) em que cada variável será estudada, ou seja, estabelecer os valores dos fatores empregados nos experimentos. Os níveis inferior e superior são representados por (-) e (+), respectivamente.

Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Em geral, se houver n_1 níveis na variável 1, n_2 na variável 2, ..., n_k na variável k , o planejamento fatorial terá $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$ ensaios diferentes.

Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é portanto o mais simples de todos eles. Havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes. Costuma-se então representar um planejamento fatorial de dois níveis e k variáveis por 2^k (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2001).

Segundo Fernandes Jr. (2002), os experimentos fatoriais 2^k são amplamente utilizados principalmente pelos seguintes motivos:

A interpretação dos resultados é bastante intuitiva;

- a) O número de ensaios envolvidos na realização desses experimentos, por fator estudado, é relativamente pequeno;
- b) Esses experimentos podem ser aumentados, com a inclusão de novos níveis e/ou fatores, quando for necessário realizar uma avaliação mais detalhada do fenômeno que está sendo estudado.

Barros Neto; Scarminio; Bruns (2001) explicam que quando um efeito de uma variável depende do nível de outra, diz-se que estas variáveis interagem e pode-se calcular o efeito de interação entre elas. A existência da interação torna incorreta a análise isolada do efeito de um único fator. Se o comportamento de um fator não é o mesmo nos dois níveis do outro fator, diz-se que existe interação entre os fatores. O efeito da interação entre dois fatores é definido como a metade da diferença entre os efeitos de um fator nos dois níveis do outro fator. Quando a interação é muito significativa, os efeitos principais correspondentes apresentam pouco sentido prático.

No modelo estatístico a repetição dos experimentos permite estimar o erro experimental, sendo que a importância de uma interação para um modelo deve decrescer com o número de fatores envolvidos na sua definição (Fernandes Jr, 2002).

2.11.2. - Análise da variância

Werkema & Aguiar (1996) afirmam que a análise da variância é utilizada para verificar se os efeitos das interações são de fato significativos. Para que as conclusões estabelecidas por meio da análise de variância possam ser consideradas válidas é necessário que os termos de erro sejam independentes, normalmente distribuídos e com a mesma variância em cada tratamento.

De acordo com Barros Neto; Scarminio; Bruns (2001), o método mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade de ajuste de um modelo é a análise de variância. O exame dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é um modelo ruim. O modelo ideal não deixa resíduo algum, pois todas as suas predições coincidiriam com os resultados observados.

2.11.3. - Metodologia da superfície de resposta

A metodologia da superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais. A metodologia das superfícies de respostas é composta de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Estas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem é o ajustamento dos modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos. O deslocamento dá-se ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo. Na metodologia das superfícies de resposta nem o número de variáveis nem o número de respostas constituem uma restrição (Fernandes Jr, 2002).

Uma superfície de resposta é a figura obtida quando uma variável resposta é representada graficamente em função de dois ou mais fatores do processo. Outra representação é através da curva de nível que identifica os valores dos fatores para os quais a variável resposta é constante.

Capítulo 3

Estado da arte

3. Estado da arte

Os solos ou sedimentos contaminados com óleo são misturas complexas que contêm espécies químicas diferentes, com propriedades físico-químicas distintas, podendo mostrar uma larga escala de toxicidade ao ser vivo (Olajire *et al.*, 2005). Entre os diferentes compostos químicos nesses resíduos perigosos, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA) são uma das primeiras classes dos compostos identificados como genotóxicos e são frequentemente produtos químicos do interesse no regulamento ambiental devido aos efeitos adversos potenciais na saúde pública (Yang *et al.*, 1991).

A contaminação de óleo nos solos pode ser gerada por derramamento acidental, vazamento dos tanques de armazenamento subterrâneos, etc. Tecnologias atuais, tais como a incineração e o aterro em locais seguros, são caras. O tratamento biológico, por sua vez, apresenta algumas desvantagens como dificuldades operacionais, pois o processo é sensível às condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo, a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis (Mrayyan & Battikhi, 2005; Hidaka *et al.*, 1989; Lu *et al.*, 1995), e a grande quantidade de biomassa gerada ao longo do tempo (Woods; Ferguson; Benjamin, 1989). Assim, a fim de minimizar o impacto ambiental potencial deste resíduo, deve-se submetê-lo a um tratamento químico eficiente.

A degradação de compostos biologicamente recalcitrantes é difícil de ser realizada através de processos biológicos. Sendo assim, na última década, tem-se sido estudado os Processos de Oxidação Avançados (POA) para tratamento desses compostos presentes em águas, solo e efluentes industriais (Rocha *et al.*, 2010, Deng, 2007, Balcioglu & Ötker, 2003; Rodriguez *et al.*, 2002; Oturan *et al.*, 2001). Entre as diferentes tecnologias químicas para o tratamento de solos contaminados com petróleo, a oxidação avançada surge portanto como uma nova alternativa.

Os POA são técnicas que envolvem a geração de radicais altamente reativos, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), capazes de oxidar contaminantes orgânicos, formando água, dióxido de carbono e íons inorgânicos (De Laat *et al.*, 1999; Glaze; Lay; Kang, 1995; Legrini; Oliveiros; Braun, 1993) ou ainda, transformá-los em compostos intermediários mais biodegradáveis (Arslan & Balcioglu, 2001; Higarashi, 1999).

Os Processos Oxidativos Avançados vêm sendo estudados há pouco tempo, embora tenha demonstrado alto potencial de utilização na degradação de contaminantes orgânicos não biodegradáveis (Klavarioti; Mantzavinos; Kassinos, 2009, Pérez *et al.*, 2002a). Estes processos promovem a oxidação e eventual destruição de contaminantes em águas poluídas e ar (Bolton *et al.*, 1995). Eles vêm sendo aplicados com sucesso na descontaminação *in situ* em solos, na desinfecção de águas, na remoção de cor e contaminantes orgânicos em efluentes industriais (Mesquita, 2004), na remediação de águas subterrâneas, no tratamento de efluentes municipais ou efluentes contendo surfactantes (Deng, 2007; Sanz *et al.*, 2003), água para consumo humano, lixiviado de aterros e águas superficiais.

Domínguez *et al.* (1998) sugerem que qualquer substância orgânica possa ser oxidada por processos que fazem uso do radical hidroxila. O alto potencial de oxidação deste radical permite que moléculas estáveis sofram degradação pela ação do agente oxidante.

Dentre os Processos Oxidativos Avançados o reagente Fenton tem sido bastante estudado nos últimos anos como um dos sistemas mais atrativos para a destruição de compostos orgânicos perigosos em águas e solos contaminados (Yeh *et al.*, 2008; Oliveira *et al.*, 2007; Kong; Watts; Choi, 1998). O processo de oxidação Fenton tem sido aplicado com sucesso ao tratamento de efluente têxtil (Oliveira, 2003; Pérez *et al.*, 2002a; Kang; Liao; Chen, 2002), efluente de papel e celulose (Pérez *et al.*, 2002b) e contaminantes em solução aquosas (Oturán *et al.* 2001; Maletzky & Bauer, 1998).

Em 1876, H.J.H. Fenton observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio e íons Fe^{2+} (Fenton, 1876 apud Castro, *et al.* 2001). Utilizando este reagente, muitas moléculas orgânicas podiam ser facilmente oxidadas sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamentos complexos.

No processo de Fenton uma reação de decomposição catalítica ocorre onde o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é decomposto pelo ferro (II) para gerar os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$). É um processo oxidativo de baixo custo e usado em grande número de aplicações ambientais, incluindo o pré-tratamento dos efluentes industriais (Bowers *et al.*, 1989; Murphy *et al.*, 1989), no tratamento da água que contém concentrações diluídas de xenobióticos (Sedlak & Andren, 1991), e na remediação dos solos e de águas subterrâneas (Barbeni *et al.*, 1987; Gates & Siegrist, 1995; Watts *et al.*, 1990).

Pratap e Lemley (1994) e Roe e Lemley (1996) propuseram o processo Fenton Eletroquímico para tratamento de soluções aquosas de herbicidas e pesticidas. Saltmiras e Lemley (2001) descreveram a degradação da atrazina pelo Tratamento Fenton Anódico (AFT). AFT separa as reações anódicas e catódicas e é assim uma versão mais eficiente do método de Tratamento Eletroquímico.

A fotocatalise heterogênea foi reconhecida pela primeira vez como tecnologia que poderia ser aplicada à remediação ambiental em 1983, quando foi demonstrada a mineralização de clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de suspensão de TiO₂ (Pruden & Ollis, 1983). Desde então, fotocatalise heterogênea tem sido bastante estudada como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos, apresentando a vantagem de poder fazer uso da energia solar como fonte de irradiação (Ibhadon *et al.*, 2008; Pare *et al.*, 2008; Ferreira, 2005; Teixeira, 2002; Donaire, 2001).

Em 1998, a USEPA publicou o Handbook of Advanced Oxidation Processes, reconhecendo sua importância, o que acelerou ainda mais o desenvolvimento nessa área.

No Brasil este assunto é objeto de estudo de vários grupos de pesquisa. Os objetivos desses estudos e as matrizes ambientais avaliadas foram as mais diversas, podendo-se citar: trabalhos aplicando POA em fase gasosa (Canela, 1999; Alberici, 1996) e em solos (Rocha *et al.* 2010; Ghiselli, 2001; Higarashi, 1999). Foram feitos também vários estudos em efluentes líquidos, tanto utilizando luz solar (Oliveira, 2003; Silva, 2002) quanto utilizando fonte luminosa artificial, com objetivo de mineralizar compostos orgânicos (Oliveira, 2003; Teixeira, 2002) ou visando inativação de microrganismos patogênicos (Donaire, 2001). Além disso, foi avaliada a toxicidade de intermediários (Moraes, 1995), a interação dos compostos orgânicos com metais (Campos, 1988) e a degradação de compostos halogenados (Kondo, 1990).

Capítulo 4

Metodología experimental

4. Metodologia experimental

A metodologia experimental será dividida em três temas: Metodologia para o tratamento de borra de petróleo, metodologia para o tratamento de água de produção de petróleo e metodologia para o tratamento de solo contaminado com petróleo.

4.1. - Metodologia para o tratamento de borra de petróleo

4.1.1. - Caracterização da borra de petróleo

A borra usada nesta pesquisa foi coletada do fundo de tanques de armazenamento de petróleo da Petrobras SA, Brasil. Estes reservatórios estão localizados no Estado do Rio Grande do Norte, Brasil. A borra de petróleo foi inicialmente caracterizada em termos de pH e de concentração de metais. Os metais, incluindo ferro, foram analisados por espectrometria de absorção atômica (marca CG modelo 6500) seguindo a metodologia padrão (APHA, 2005).

4.1.2. - Extração e quantificação dos HPA na borra de petróleo

Nesta etapa, foi determinado o índice de contaminação da borra com relação aos 16 HPA listados pela EPA (1980): Acenafteno, Acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno e pireno. O método utilizado para a extração de HPA seguiu o método EPA 3540 - protocolo de extração Soxhlet (USEPA, 1995), utilizando 300 mg de borra de óleo (antes ou depois do tratamento). Para a quantificação dos HPA, método EPA 8270 (USEPA, 1996) foi aplicado.

Método EPA 3540

Reagentes e Materiais

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

- Hexano (Merck)
- Acetona (Merck)
- Diclorometano (Merck)
- Lã de vidro
- Sílica básica KS
- Sílica lavada com CH_2Cl_2
- Vidrarias em geral

Foram transferidas 300 mg de borra de petróleo para o envelope de papel de filtro. Montou-se o sistema *soxhlet* sobre um balão de fundo chato de 250 mL, adicionaram-se 150 mL da mistura (V:V) hexano e acetona. A temperatura foi controlada e o contaminante extraído por um período de 8 h. Ao final da extração, levou-se o balão para o rotoevaporador até atingir cerca de 2 mL do extrato. Montou-se a coluna de *clean-up*, adicionando-se a lã de vidro, 2 cm aproximadamente de Na_2SO_4 , 5 g de sílica lavada com CH_2Cl_2 , 3 g sílica básica KS e, novamente, 2 cm aproximadamente de Na_2SO_4 . Adicionaram-se 10 mL da solução de eluição (70% v/v de hexano + 30% v/v diclorometano). Em seguida, lavou-se o balão 2 vezes com 2 mL da mesma solução de eluição e essa mistura foi colocada na coluna. Lavaram-se o balão mais vezes com a solução de eluição, até que todo o resíduo do balão tivesse passado para a coluna. Este novo extrato foi recolhido. O balão foi levado com este extrato para o rotoevaporador até um volume de 1 mL. O extrato foi então aferido numa proveta para um volume de 5 mL, com diclorometano. Ao final dessa etapa, o extrato foi colocado num recipiente apropriado e levado à geladeira para, posteriormente, ser analisado, seguindo-se o método EPA 8270.

Uma ilustração da aparelhagem usada está apresentada na Figura 4.1.

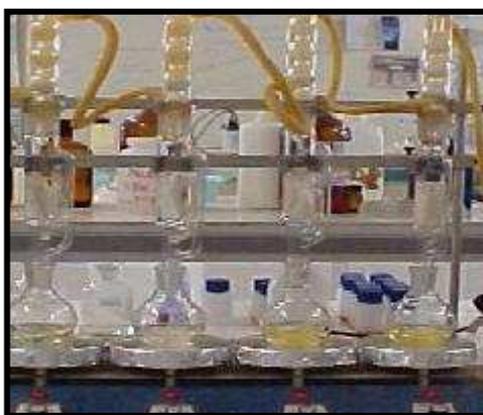


Figura 4.1- Extrator *soxhlet* utilizado para remoção dos HPA na borra.

Método EPA 8270

As determinações de HPA foram realizadas por CG/MS, utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu – QP5050A, pela técnica de monitoramento de íon seletivo (SIM) e modo de varredura (SCAN). A obtenção dos tempos de retenção foi feita através da injeção do padrão em modo de varredura (SCAN), enquanto a curva foi realizada no modo SIM, por ser o mais sensível. As condições de operação do cromatógrafo são apresentadas na Tabela 4.1. Estas análises foram realizadas nas dependências do Laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (LQA/IQ/UNICAMP).

Tabela 4.1 - Parâmetros cromatográficos utilizados para a identificação dos HPA

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

4.1.3. - Determinação do carbono orgânico total (COT)

Reagentes e materiais

- $K_2Cr_2O_7$ 0,4N
- H_2SO_4 p.a.

- Difenilamina
- $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$ 0,1N
- H_3PO_4 p.a.
- Chapa aquecedora
- Bureta
- Agitador magnético
- Condensador
- Balão de fundo chato (250 mL)

A metodologia utilizada para determinação do COT foi o método Walkley-Black modificado (EMBRAPA, 1997; Camargo, 1986; Walkley & Black, 1934).

O método consiste em oxidar o carbono orgânico do solo pelo dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ 0,4N) em meio sulfúrico, formando gás carbônico e água conforme a Equação (32).



O dicromato de potássio que não é utilizado na oxidação do carbono orgânico é titulado com sulfato ferroso ($FeSO_4$), segundo a Equação (33).



Para esse trabalho pesou-se 0,3 g da borra em um balão de fundo chato de 250 mL e adicionou-se 10 mL da solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,4N. Em seguida o balão foi levado a chapa de aquecimento até a fervura branda, durante 5 minutos. Deixou-se esfriar e adicionou-se 80 mL de água destilada, 2 mL de H_3PO_4 e 3 gotas de difenilamina. Titulou-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal até o aparecimento de uma coloração verde, indicando o ponto final da titulação.

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

4.1.4. - Fotocatálise usando luz branca e negra (remoção de COT)

Experimentos fotocatalíticos foram realizados em placas de Petri com uma superfície de 63,6 cm² em reatores fotocatalíticos. Foram utilizados 2 reatores, um com lâmpadas negras e outro com brancas. Cada reator foi constituído por três lâmpadas com capacidade de irradiar quatro placas de Petri. As fontes de luz utilizadas neste estudo foram: a UV-365, lâmpada de mercúrio de luz negra (UV-A, Higuchi, F20T10 20W) e a lâmpada de luz branca (Philips, 20W). O reator de luz negra emitiu 98 lux e 373 $\mu\text{W cm}^{-2}$ na faixa de comprimento de onda de 290-390 nm e 10,4 $\mu\text{W cm}^{-2}$ em 254 nm, enquanto que o reator de luz branca emitiu 1900 lux e 74 $\mu\text{W cm}^{-2}$ na faixa de comprimento de onda de 290-390 nm e 11,2 $\mu\text{W cm}^{-2}$ a 254 nm. Para realizar os experimentos, 300 mg de amostras foram irradiadas pela luz negra e branca no interior dos reatores (Figura 4.2).

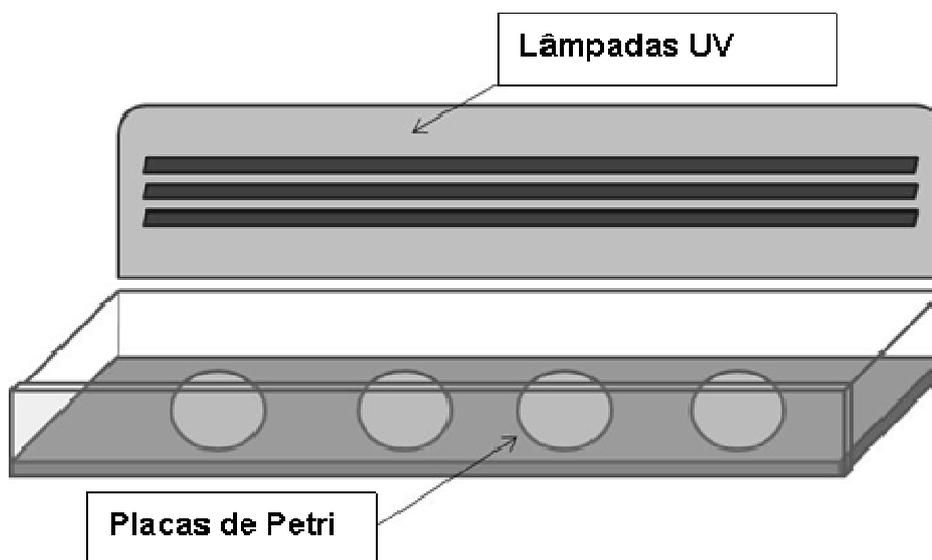


Figura 4.2- Esquema do reator fotocatalítico

Para verificar a influência das condições experimentais sobre a eficiência do processo, um planejamento fatorial 2³ foi utilizado e as variáveis: fonte de radiação UV (branca e negra), concentração (0,4 e 0,8 mol L⁻¹) do H₂O₂ (30% w / w, Merck, Brasil) e a massa (5 e 6 mg) do dióxido de titânio (Degussa P25) foram avaliadas, utilizando como resposta o percentual de remoção de COT. Os níveis do planejamento foram escolhidos através de testes preliminares realizados em laboratório.

A comparação entre as medidas de COT, antes e após a fotodegradação determinou a eficiência do processo em cada experiência individual. A concentração de peróxido de hidrogênio refere-se ao volume de 21 mL adicionados a cada 24 horas por um período de 144 horas.

4.1.5. - Remoção de HPA por fotocatalise com luz branca e negra

Depois de investigar a mineralização da borra de petróleo por fotocatalise heterogênea, o nível de remoção individual de cada HPA também foi estudado para o experimento que proporcionou melhor resultado. Portanto, nesta parte do estudo, foram realizados experimentos com 5 mg de TiO_2 , H_2O_2 em concentração de $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ por 24, 72 e 96 horas de irradiação. Cada concentração de HPA foi determinada antes e após a irradiação e os resultados foram expressos como percentual de remoção individual de HPA.

4.2. - Metodologia para o tratamento de solo contaminado com petróleo

Foram coletados cinco tipos diferentes de solos predominantes na área que será implantada a Refinaria Abreu e Lima-PE ($8^\circ 23' 37.20'' \text{ S}$, $34^\circ 58' 37.95'' \text{ W}$).

Dos cinco tipos de solo coletados apenas um foi escolhido para ser utilizado, pois era o predominante no local.

4.2.1. - Caracterização do solo utilizado nos experimentos

Os ensaios de caracterização do solo foram realizados de acordo com a metodologia da EMBRAPA, 1997. Foram avaliadas as características físicas e químicas do solo como: Granulometria, pH, condutividade elétrica (dS.m^{-1}), carbono orgânico total (g. kg^{-1}), matéria orgânica (g. kg^{-1}), nitrogênio (g. kg^{-1}), relação C/N, fósforo assimilável (g. kg^{-1}) e complexo sortivo (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} , H^+ ($\text{cmol}(+). \text{kg}^{-1}$))

4.2.2. - Preparo e contaminação do solo

Reagentes e Materiais

- *Petróleo bruto*
- *Prato de vidro*
- *Espátulas*

Nessa etapa, contaminaram-se amostras de solo com petróleo bruto fornecido pela Petrobrás S.A.

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

Inicialmente as amostras dos solos foram separadas e espalhadas em pratos para garantir uma contaminação homogênea. Para cada kg do solo foram adicionados 20 mL de petróleo bruto. Ao adicionar o contaminante, cada amostra foi continuamente homogeneizada com uma espátula. Após a contaminação, as amostras foram armazenadas em depósitos de vidro e levadas à geladeira para serem efetuados os estudos de remediação.

4.2.3. - Realização de experimentos utilizando o processo Foto Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺)

Foram realizados experimentos preliminares envolvendo POA em sistemas homogêneos (H₂O₂/ Fe²⁺/UV).

Os experimentos foram realizados em placa de Petri com uma área de 63,3 cm², com 2 g de solo, em reatores fotocatalíticos. Foram utilizados três reatores sendo um de Luz Branca (Philips, 20W), um de Luz Negra (UV-A, Higuchi, F20T10 20W) e um de Luz Germicida (Philips, 20W). O esquema do reator fotocatalítico pode ser visualizado na Figura 4.2, da seção anterior. O reator de lâmpada germicida emitiu 2500 lux e radiação de 53 μW cm⁻² com comprimento de onda na faixa de 290 a 390 nm e 18.6 μW cm⁻² com comprimento de onda de 254 nm.. As características dos reatores de Luz branca e negra estão apresentadas no item 4.1.4.

Visando avaliar a influencia das condições experimentais com relação ao catalisador (Fe²⁺ 0,17mol.L⁻¹ de Fe(SO₄)₂•7H₂O), à concentração de peróxido de hidrogênio (30% w/w, Merck, Brasil) e tempo de exposição à radiação na eficiência do processo, foi elaborado um Planejamento Fatorial 2³. Os níveis do planejamento foram escolhidos através de testes preliminares realizados em laboratório e estão apresentados na Tabela 4.2. A eficiência do processo foi avaliada em função de % de Degradação de COT. A análise de Carbono Orgânico Total (COT) foi realizada segundo o método de Walkle-Black modificado (EMBRAPA, 1997).

Tabela 4.2- Níveis do planejamento fatorial 2^3 para experimentos usando o processo Foto-fenton no tratamento do solo contaminado

Variável	Níveis		
	-1	0	+1
Fe ²⁺ (mmol)	Endógeno	0,17	0,34
H ₂ O ₂ (mmol)	68,0	102,0	136,0
Tempo (h)	6	9	12

A partir dos dados obtidos após os experimentos, utilizou-se o programa Statistica Experimental Design para a obtenção de um modelo empírico capaz de prever a eficiência da degradação de COT (%), dentro do intervalo de estudo para as três variáveis avaliadas.

4.3. - Metodologia para o tratamento de água de produção de petróleo

4.3.1. - Caracterização da água de produção

O efluente utilizado neste trabalho, a água de produção, foi produzido em conjunto com o petróleo na unidade de extração de petróleo (Petrobras S.A.), localizada no estado do Rio Grande do Norte, Brasil. As amostras foram analisadas antes dos experimentos para obter suas propriedades químicas e físicas. A caracterização da água de produção foi realizada pela quantificação do pH e teor de metais, tais como Fe_{total}, Mn, Cu, Pb, Zn, Cr, Cd e Ni de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater methodology (APHA, 2005). As análises de metais foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo AA240. As medições de pH foram realizadas por um medidor de pH Digimed, modelo DM20.

4.3.2. - Experimentos de fotodegradação da Água de Produção

Os experimentos de fotodegradação foram realizados através da adição de H₂O₂ às amostras de água de produção fazendo uso ou não de radiação solar. Como a amostra continha ferro, nos experimentos realizados ocorreram as reações Fenton-like e Foto-Fenton-

like ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{solar}$). O pH da amostra foi pré-ajustado para 3 a fim de favorecer as reações de Fenton. Inicialmente, 30 mL da amostra foram transferidas para cada unidade experimental (placas de Petri). Quantidades pré-estabelecidas de uma solução padrão de H_2O_2 foram adicionadas e as amostras foram, então, expostas ao sol por um período de 1 a 7 horas. Os experimentos foram realizados em Recife, Brasil ($8^\circ 04'03'' \text{S}$, $34^\circ 55'00'' \text{W}$) em outubro de 2009.

As concentrações de peróxido de hidrogênio nas unidades experimentais foram de 0,3; 8,8; 50,0; 247,0; 485,3 e 1.132,3 mmol.L^{-1} , equivalente a 0,01; 0,02; 0,10; 0,50; 1,00 e 2,00 mL de H_2O_2 51% de solução padrão. As primeiras quatro concentrações foram expostas ao sol por seis horas e as outras duas entre 1 e 7 horas, considerando que para uma maior concentração de peróxido de hidrogênio seria necessário menos tempo para degradar os contaminantes, o processo foi avaliado a cada hora de tratamento. O experimento com concentração de H_2O_2 de 485,3 mmol.L^{-1} foi repetido na ausência de luz para determinar a contribuição de H_2O_2 na oxidação dos compostos orgânicos em geral. A remoção dos Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) foi medida através de análise cromatográfica, conforme seção 4.1.2.2, e por espectroscopia UV-Vis, descrito a seguir. Para medir a oxidação da matéria orgânica em todo o tempo de reação, a demanda química de oxigênio (DQO) foi realizada de acordo com APHA (2005).

4.3.3. - Extração da fração oleosa

Antes da análise cromatográfica, a fração de petróleo, fase oleosa, especificamente os HPA, foi extraída da água de produção, usando extração simples líquido-líquido. Para este fim, foi adicionada três alíquotas de 6 mL de diclorometano redestilado (DCM) (Merck, Brasil) à 30 mL da amostra. Para cada alíquota, o funil de separação contendo a mistura foi agitado vigorosamente durante 5 minutos e colocado em repouso por 5 minutos para posteriormente ser recolhido o extrato e em seguida concentrado no rotaevaporador até um volume final de 5 mL para posterior análise.

4.3.4. - Análise espectroscópica dos Hidrocarbonetos

Os HPA presentes nas amostras foram analisados antes e após o tratamento Foto-Fenton-like usando espectroscopia de fluorescência no ultravioleta e visível (UV-Vis). Para obter o espectro de absorção da mistura de compostos, registrou-se inicialmente, uma solução padrão de concentração 1 mg L^{-1} do mix de HPA, contendo 16 HPA: Acenafteno,

Acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno, pireno, de acordo com Anexo A.

Em seguida, uma curva de calibração foi construída utilizando um comprimento de onda de 230,5 nm, em relação ao pico mais alto dos HPA encontrados na amostra de água de produção, bem como no padrão de HPA. O comprimento de onda de 254 nm também foi investigado, uma vez que é a faixa de comprimento de onda absorvida pelos compostos aromáticos segundo Ravikumar e Gurol (1994).

4.3.5. - Ensaio de toxicidade

A toxicidade aguda das amostras antes e após o tratamento foi determinada por um teste de toxicidade utilizando sementes de alface *Lactuca Sativa*, segundo o método aplicado por Dutka (1989). Para evitar interferências na análise, o peróxido de hidrogênio foi removido antes de realizar a DQO e os testes de toxicidade, com a adição de catalase (2,950 U / mg de fígado bovino, 100 mg.L⁻¹), adquiridos da Sigma-Aldrich depois de ajustar o pH da amostra entre 6 e 8.

As amostras de água de produção foram colocadas em contato com as sementes nos primeiros dias de crescimento, correspondente ao período de germinação. Na realização do teste, forrou-se uma placa de Petri (9 cm de diâmetro) com um disco de papel umedecido com 4 mL das amostras em concentrações de 3, 10, 30, 70 e 100%, em água destilada. As sementes foram distribuídas uniformemente sobre o papel.

A toxicidade foi estimada pelo cálculo da concentração de inibição (IC50). IC50 é a concentração que provoca uma resposta inibitória em 50% dos organismos expostos. Após a exposição, o comprimento da raiz de cada semente foi medido e o percentual de inibição foi calculado de acordo com a equação (34):

$$\% \text{ Inibição} = 100 - [(x \text{ amostra} / x \text{ controle}) * 100] \quad (34)$$

Em que x controle é o comprimento da raiz na germinação em água mineral.

Capítulo 5

Resultados e discussões

5. Resultados e discussões

5.1. - Tratamento da borra de petróleo

5.1.1. - Caracterização da borra de petróleo

A primeira parte deste trabalho tratou da caracterização da borra de petróleo *in natura*. Na Tabela 5.1 estão os teores de metais revelados pela análise de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

Tabela 5.1 – Teor de metal na borra de petróleo *in natura*

Metal	Concentração (mg kg ⁻¹)
Chumbo	565
Cobalto	100
Cobre	213.5
Cromo	119
Ferro	34500
Manganês	542
Níquel	125
Zinco	769

De acordo com a Tabela 5.1, o teor de ferro (34.500 mg kg⁻¹) foi o mais significativo, o que poderia ser explicado pela origem da borra. A mesma é proveniente da limpeza (raspagem) de tanques de armazenamento de petróleo, o que explica o alto teor de ferro encontrado na amostra. A presença considerável de ferro contribuiu para o desenvolvimento de reações de Fenton e Foto-Fenton. No entanto, como o pH das amostras foi de cerca de 5.0, essas reações não foram favorecidas. Para verificar este ponto, experiências apenas com H₂O₂ foram realizadas, verificando-se que não ocorreu nenhuma degradação significativa. Uma vez em água, a amostra também apresentou um pH de cerca de 5 e aspecto de graxa preta, exibindo alta viscosidade e um forte odor.

A concentração de HPA foi determinada em três diferentes amostras de borra e a média dessas medidas serviram para calcular o percentual de degradação de HPA após o tratamento. Dois dos 16 HPA analisados (Acenaftileno e antraceno) não foram detectados ou suas concentrações estiveram inferior ao limite de quantificação de 0,83 mg kg⁻¹. Os resultados das medidas de HPA presentes na borra antes do tratamento com seus respectivos desvios padrões são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Concentração de HPA na borra de petróleo

HPA	mg kg ⁻¹	σ
Naftaleno	6.34	±1.54
Acenaftileno	< LQ*	-
Acenafteno	7.99	±0.34
Fluoreno	21.29	±0.22
Fenantreno	40.90	±0.68
Antraceno	< LQ*	-
Fluoranteno	20.68	±0.50
Pireno	23.70	±0.52
Benzo(a)antraceno	21.29	±0.05
Criseno	26.07	±0.63
Benzo(b)fluoranteno	29.41	±3.80
Benzo(k)fluoranteno	4.61	±1.36
Benzo(a)pireno	10.42	±0.74
Indeno(1,2,3-cd)pireno	4.56	±0.96
Dibenzo(a,h)antraceno	7.02	±1.70
Benzo(ghi)perileno	8.58	±0.91
Total	218.22	±1.54

* LQ = Limite de quantificação 0.83 mg kg⁻¹.

Deve ser salientado que, para confirmar a viabilidade do método de caracterização em termos de concentração de HPA, a análise no GC-MS foi realizada após a extração, descrito na seção experimental, em três diferentes amostras de borra de petróleo. Os baixos desvios padrão obtidos nas medidas de HPA garantiram a viabilidade dos valores encontrados.

5.1.2. - Mineralização da borra de petróleo usando luz negra e branca

Para estudar a influência a quantidade de peróxido de hidrogênio empregada, da massa do catalisador adicionada e da fonte de radiação UV na mineralização da borra de petróleo, em 144 horas de tratamento, um planejamento experimental 2^3 foi utilizado. Assim, oito experimentos, usando diferentes combinações de variáveis, foram realizados e os resultados são apresentados na Figura 5.1.

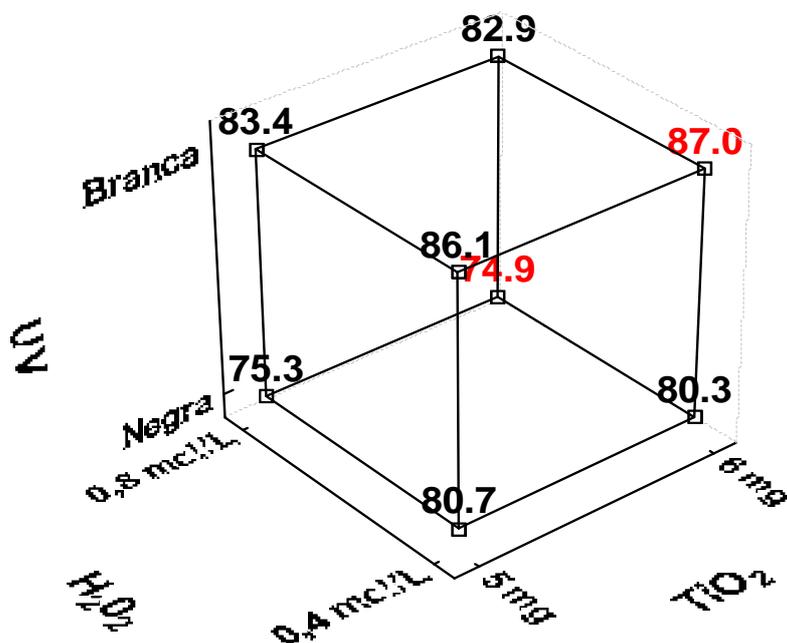


Figura 5.1. Cubo mostrando os resultados em termos de % de remoção de COT, na borra de petróleo. Com destaque em vermelho para o maior e menor valor.

As respostas, em termos de porcentagens de remoção de COT foram utilizadas para determinar as condições ideais de funcionamento deste tratamento. É importante ressaltar que experimentos preliminares (testes em branco) foram realizados e nenhuma degradação significativa foi obtida utilizando unicamente a fotólise direta com luz ultravioleta, ou peróxido de hidrogênio ou suspensão de TiO_2 . Além disso, os níveis das variáveis selecionados para o planejamento fatorial foram baseados em experiências adquiridas durante testes preliminares.

Na Figura 5.1 observa-se um elevado grau de mineralização, cerca de 81% em média, como também foi verificado que o reator de luz branca (RLB) se apresentou mais eficiente do que o reator de luz negra (RLN). Os valores variaram de 74,9% a 80,7% para o RLN, e entre 82,9% e 87% para a RLB.

Uma ilustração da borra de petróleo antes e após o melhor tratamento está apresentada na Figura 5.2.



Figura 5.2. Borra antes e após o tratamento.

O melhor resultado foi obtido em RLB, alcançando uma remoção de COT de 87% utilizando-se 6 mg de TiO_2 e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . A menor remoção de COT foi obtida em RLN utilizando-se 6 mg de TiO_2 e $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

5.1.3. - Análise de significância estatística para as variáveis independentes

A Tabela 5.3 apresenta os valores da estimativa dos efeitos para todas as variáveis estudadas. Segundo o programa Statistica experimental Design, com exceção do valor da média (constante), o ajuste do fator de um nível baixo para um alto (-1 para +1) provoca um efeito que pode ser positivo ou negativo e de intensidade igual ao valor dos efeitos estimados.

Tabela 5.3. Valores dos efeitos principais e das suas interações calculados para o planejamento 2^3 na borra de petróleo.

Variáveis independentes	Efeitos Estimados	Desvio Padrão	Limite de Confiança de -95%	Limite de Confiança de 95%
Média (constante)	81,34	0,18	79,09	83,60
H ₂ O ₂	-0,08	0,36	-4,59	4,44
TiO ₂	4,38	0,36	-0,14	8,89
UV	7,02	0,36	2,50	11,53
TiO ₂ x H ₂ O ₂	0,36	0,36	-4,16	4,87
H ₂ O ₂ x UV	0,30	0,36	-4,22	4,81
TiO ₂ x UV	-1,03	0,36	-5,54	3,49

Nota: Os efeitos estimados são os resultados da média aritmética entre as colunas referentes aos Limites de confiança $\pm 95\%$.

Observa-se que a variável UV seguida da variável H₂O₂, possuiu maior efeito para um ajuste, sendo o mesmo um ajuste positivo. O maior limite de confiança de 95% foi atribuído a variável UV.

Considerando que os dois reatores fotocatalíticos têm potência de irradiação similar, pode-se aludir que o comprimento de onda visível emitido pelas lâmpadas de luz branca promoveu melhor degradação fotocatalítica na borra de petróleo, quando comparado com o comprimento de onda UV-A emitida pelas lâmpadas de luz negra.

A Figura 5.3 apresenta uma carta de Pareto para os efeitos de todas as variáveis estudadas e suas interações. No eixo Y têm-se as variáveis independentes ou as interações entre variáveis. No eixo X têm-se o valor absoluto do Efeito Estimado, calculado pela razão entre os efeitos estimados e seus respectivos desvios padrões, cujos valores foram obtidos da Tabela 5.3. Todos os valores que aparecem na carta de Pareto que se situem à direita do valor P de 0,05 são de elevada significância estatística ou estatisticamente significante.

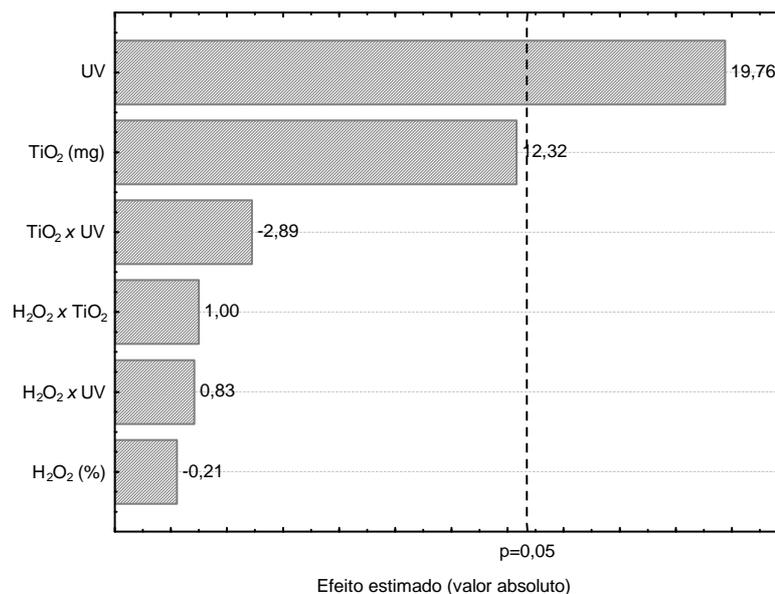


Figura 5.3. Carta de Pareto dos efeitos das variáveis e de suas interações para o planejamento experimental usando luz negra e branca no tratamento da borra de petróleo.

Pode-se observar na Figura 5.3 que a radiação UV é o único efeito estatisticamente significativo. Neste caso, as demais variáveis e suas interações não apresentaram significância estatística.

5.1.4. - Remoção de HPA por fotocatalise com luz branca e negra

O delineamento experimental anterior foi útil para se obter as melhores condições operacionais na mineralização da borra de petróleo. De acordo com o planejamento experimental, os melhores resultados de remoção de COT foram obtidos com concentração de 6 mg de TiO₂ e H₂O₂ de 0,4 mol L⁻¹. Para ambos os reatores essas condições experimentais foram utilizadas para realizar os experimentos com luz negra e branca com tempos de tratamento de 24, 72 e 96 horas. A Tabela 5.4 mostra o resultado da remoção de 16 HPA após a irradiação nestes respectivos tempos.

Tabela 5.4. Remoção de HPA da borra em diferentes lâmpadas e tempos radiação (%)

	Luz Branca			Luz negra		
	24 horas	72 horas	96 horas	24 horas	72 horas	96 horas
Naftaleno	26,4	100,0	100,0	36,9	50,0	50,0
Acenaftileno	-	-	-	-	-	-
Acenafteno	27,0	100,0	100,0	38,8	100,0	100,0
Fluoreno	21,7	100,0	100,0	37,4	65,2	100,0
Fenantreno	36,4	43,0	100,0	38,9	43,0	43,0
Antraceno	-	-	-	-	-	-
Fluoranteno	36,3	59,7	100,0	27,5	46,8	59,8
Pireno	52,2	65,5	100,0	29,7	55,7	66,4
Benzo(a)antraceno	14,7	100,0	100,0	19,4	29,6	100,0
Criseno	5,4	100,0	100,0	0,0	58,5	62,9
Benzo(b)fluoranteno	39,9	100,0	100,0	32,0	45,6	100,0
Benzo(k)fluoranteno	100,0	100,0	100,0	0,0	0,0	100,0
Benzo(a)pireno	0,0	100,0	100,0	0,0	100,0	100,0
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,0	100,0	100,0	0,0	100,0	100,0
Dibenzo(a,h)antraceno	100,0	100,0	100,0	0,0	100,0	100,0
Benzo(ghi)perileno	0,0	0,0	100,0	0,0	100,0	100,0
Remoção media (%)	24,7	76,9	100,0	15,7	50,5	75,5

Foi observado que os melhores resultados foram obtidos com o RLB, seguindo a tendência do estudo de remoção de COT. O aumento da remoção de HPA em função do

tempo de radiação ocorreu até as 72 horas, em que a remoção considerável foi observada para a maioria dos HPA estudados. No que diz respeito à remoção total de HPA, o reator de luz branca promoveu uma remoção de 76,9% após 72 horas de radiação, percentual semelhante ao obtido pelo RLN (75,5%) após 96 horas de tratamento. Após 96 horas de tratamento, o RLB alcançou uma taxa de remoção de 100% para todos os HPA estudados.

O RLN não removeu, em 96 horas, alguns HPA na sua totalidade mas atingiu remoções iguais ou superiores a 50%, com exceção do Fenantreno.

Uma grande variedade de processos tem sido utilizada para tratar a borra de petróleo. Cada um deles apresenta uma série de vantagens e desvantagens. Segundo Mrayyan e Battikhi (2005) e Huang *et al.* (2005) a biorremediação apesar de ser um processo de baixo custo obtêm uma degradação do COT em torno de 50% porém apresenta um tempo de tratamento elevado cerca de 4 meses. Em contrapartida, segundo Karayildirim *et al.* (2006), na pirólise obteve-se degradação de estruturas orgânicas em uma primeira fase com temperatura de até 500⁰C, além de gerar subprodutos que devem ser cuidadosamente descartados necessita de grande quantidade de energia.

No presente trabalho, a degradação da borra de petróleo aconteceu em 96 h, tempo relativamente pequeno quando comparado com a biorremediação, devido ao tratamento ou degradação se reporta ao próprio contaminante e não a um material (solo, por exemplo) contaminado com borra de petróleo. A degradação foi alcançada e pode-se constatar que o tratamento da borra obteve uma remoção de até 87% do COT e 100% dos HPA avaliados, nas condições estudadas, além da eliminação do cheiro forte e característico de óleo, confirmando a eficiência do processo.

5.2. - Tratamento do solo contaminado com petróleo

5.2.1. - Caracterização do solo utilizado nos experimentos

Na Tabela 5.5 encontram-se os resultados das propriedades físicas e químicas do solo utilizado nos experimentos.

Tabela 5.5. Características Física e Química do Solo.

Propriedades	Valores
pH	4,7
Condutividade elétrica (dS m ⁻¹)	0,21
Carbono (g kg ⁻¹)	0,20
Matéria orgânica (g kg ⁻¹)	0,34
Nitrogênio (g kg ⁻¹)	0,1
Relação C/N	2,0
Areia grossa 2 - 0,2 mm (g.kg ⁻¹)	487
Areia fina 0,2 - 0,05 mm (g.kg ⁻¹)	105
Silte 0,05 - 0,002 mm (g.kg ⁻¹)	108
Argila < 0,002 mm (g.kg ⁻¹)	300
Classificação textural	Franco argilo arenoso
Fósforo assimilável (mg kg ⁻¹)	2,0
CTC a pH 7.0	1,74
Fe facilmente extraível (g kg ⁻¹)	9,0
Complexo Sortivo (cmol (+) kg⁻¹)	
Ca	0,10
MG	0,10
K	0,00
Na	0,00
H	0,37
Al	1,17
Solo contaminado	
Carbono (g kg ⁻¹)	13,61

O solo estudado tem caráter levemente ácido, pH 4,7, tendo como maiores porções a Areia grossa 2 - 0,2 mm com 487 g.kg⁻¹, seguida por Argila < 0,002 mm com 300g.kg⁻¹. Verifica-se a presença de ferro na amostra de solo, o que indica que pode ocorrer a reação Foto Feton Like, contribuindo para a degradação do COT.

5.2.2. - Realização de experimentos utilizando o processo Foto Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺)

A influência do peróxido de hidrogênio, do catalisador e do tempo de radiação UV foi avaliada utilizando um planejamento experimental 2³. A resposta, em termos de % de degradação de COT foi usada para avaliar a eficiência dos processos.

Os resultados obtidos para a degradação do COT utilizando Luz Branca, Negra e Germicida para o processo Foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV) estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Planejamento fatorial 2³ e resultados obtidos em diferentes tipos de radiação no tratamento do solo. Destacando-se em negrito as maiores e menores % de Degradação obtida para cada Reator.

Experimento	Tempo	Fe ²⁺	H ₂ O ₂	Degradação do COT em Luz Branca (%)	Degradação do COT em Luz Negra (%)	Degradação do COT em Luz Germicida (%)
1	-1	-1	-1	14,3	22,0	27,0
2	+1	-1	-1	19,7	18,3	25,0
3	-1	+1	-1	16,5	15,1	11,5
4	+1	+1	-1	21,9	20,7	33,7
5	-1	-1	+1	21,4	20,6	25,1
6	+1	-1	+1	38,4	42,7	38,5
7	-1	+1	+1	25,6	27,2	29,8
8	+1	+1	+1	38,8	50,3	31,0
9	0	0	0	41,2	36,4	30,0
10	0	0	0	41,0	36,3	29,5
11	0	0	0	39,5	31,0	33,3

A faixa de % de Degradação do COT para o reator de Luz Branca foi de 14,3 a 41,2% para Luz Negra de 15,1 a 50,3% e para de Luz Germicida foi de 11,5 a 38,5%. O melhor resultado foi obtido quando se utilizou Luz Negra, 0,34 mmol de Fe^{+2} e 136 mmol de H_2O_2 e tempo de 12 horas.

5.2.3. - Análise da significância e as equações do modelo empírico

A Tabela 5.7 apresenta os valores da estimativa dos efeitos para todas as variáveis estudadas e suas interações para o reator de luz branca.

Tabela 5.7. Valores dos efeitos principais e das suas interações calculados para o planejamento 2^3 no tratamento do solo com reator de luz branca.

Variáveis independentes	Efeitos Estimados	Desvio Padrão	Limite de Confiança de -95%	Limite de Confiança de 95%
Média (constante)	27,12	0,31	25,78	28,47
Tempo	5,22	0,63	2,52	7,91
Fe^{+2}	-2,73	0,63	-5,43	-0,03
H_2O_2	7,94	0,63	5,24	10,64
Tempo x Fe^{+2}	3,98	0,63	1,27	6,68
Tempo x H_2O_2	9,76	0,63	7,05	12,46
Fe^{+2} x H_2O_2	4,98	0,63	2,28	7,68
Tempo x Fe^{+2} x H_2O_2	-5,79	0,63	-8,50	-3,08

Nota: Os efeitos estimados são os resultados da média aritmética entre as colunas referentes aos Limites de confiança $\pm 95\%$.

Observa-se que o efeito da interação entre as variáveis Tempo e H_2O_2 , seguido da variável H_2O_2 , apresentou maior valor para um ajuste, sendo o mesmo um ajuste positivo. O maior limite de confiança de 95% foi atribuído a interação entre as variáveis Tempo e H_2O_2 .

Na Figura 5.4 está apresentada uma carta de Pareto para os efeitos de todas as variáveis estudadas e suas interações para o reator de luz branca. No eixo Y têm-se as variáveis independentes ou as interações entre variáveis. No eixo X tem-se o valor absoluto do Efeito Estimado, calculado pela razão entre os efeitos estimados e seus respectivos desvios padrões. Todos os valores que aparecem na carta de Pareto que se situem à direita do valor P de 0,05 são de elevada significância estatística ou estatisticamente significantes.

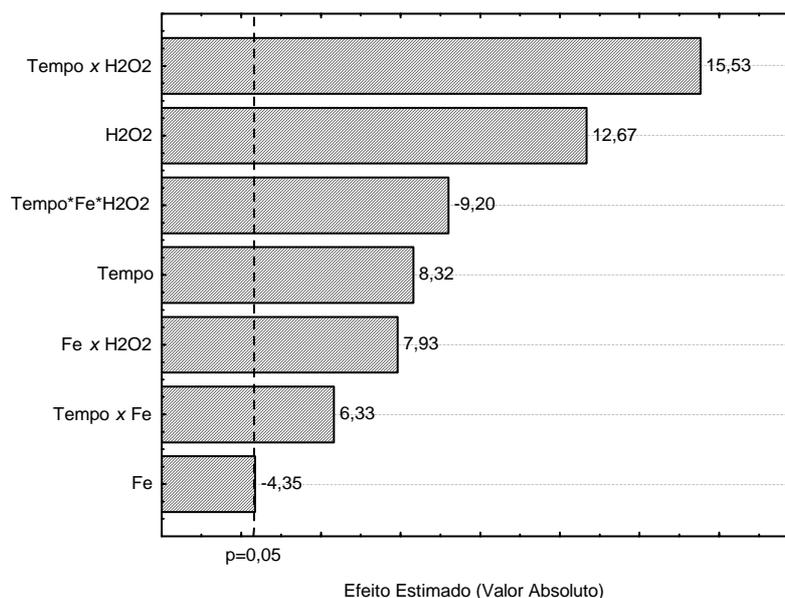


Figura 5.4. Carta de Pareto dos valores dos efeitos de todas as variáveis estudadas para o reator de luz branca utilizando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ no tratamento do solo contaminado.

Observa-se na Figura 5.4 que todos os efeitos foram estatisticamente significativos. Para avaliar melhor os resultados foram analisadas as superfícies de resposta geradas pelo programa Statistica Experimental Design com base na variável dependente Remoção de COT (%), conforme Figuras 5.5 a), b) e c).

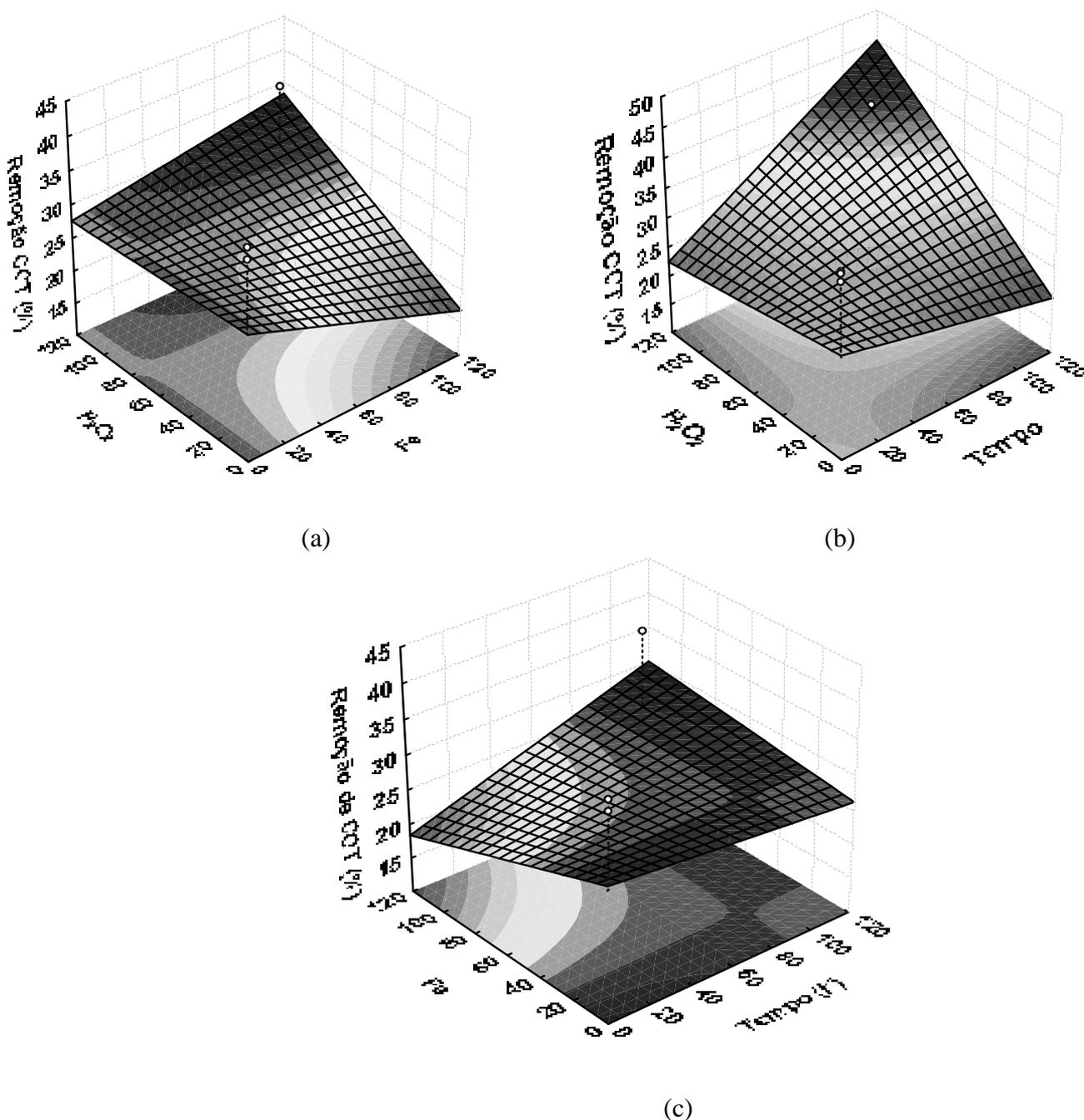


Figura 5.5. Superfície de resposta para o % remoção de COT, usando luz branca no tratamento do solo. (a) H_2O_2 (mmol) vs. Fe (mmol); (b) H_2O_2 (mmol) vs tempo (h); (c) Fe (mmol) vs tempo (h).

Observa-se na Figura 5.5a que o percentual de remoção de COT cresce a medida que aumenta-se a quantidade de peróxido de hidrogênio e de Fe. Na Figura 5.5b, verifica-se que qualquer quantidade de H_2O_2 para baixos valores de tempo não é significativa estatisticamente e que bons resultados são obtidos quando se aumenta a quantidade de H_2O_2 e o tempo. Na

Figura 5.5c observa-se que à medida que o tempo passa e uma maior quantidade de Fe é adicionada, melhores resultados no percentual de degradação de COT são obtidos.

A partir dos dados obtidos com os experimentos e do programa Statistica Experimental Design foi obtido um modelo empírico capaz de prever a eficiência da degradação de COT (%), dentro do intervalo de estudo, para as três variáveis estudadas. (Equação 35).

$$D_{\text{branca}} = 27,12 + 2,61 X_{\text{Tempo}} - 1,36 X_{\text{Fe}} + 3,97 X_{\text{H}_2\text{O}_2} + 1,99 X_{\text{Tempo}} X_{\text{Fe}} + 4,88 X_{\text{Tempo}} X_{\text{H}_2\text{O}_2} + 2,49 X_{\text{Fe}} X_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2,89 X_{\text{Tempo}} X_{\text{Fe}} X_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (35)$$

A Tabela 5.8 apresenta os valores da estimativa dos efeitos para todas as variáveis estudadas e suas interações para o reator de luz negra.

Tabela 5.8. Valores dos efeitos principais e das suas interações calculados para o planejamento 2^3 no tratamento do solo com reator de luz negra.

Variáveis independentes	Efeitos Estimados	Desvio Padrão	Limite de Confiança de -95%	Limite de Confiança de 95%
Média (constante)	28,35	1,03	23,90	32,80
Tempo	9,35	2,07	0,44	18,26
Fe ⁺²	-0,03	2,07	-8,94	8,88
H ₂ O ₂	13,73	2,07	4,82	22,65
Tempo x Fe ⁺²	4,92	2,08	-4,01	13,85
Tempo x H ₂ O ₂	13,21	2,08	4,28	22,14
Fe ⁺² x H ₂ O ₂	7,08	2,08	-1,85	16,01
Tempo x Fe ⁺² x H ₂ O ₂	-4,40	2,08	-13,35	4,55

Nota: Os efeitos estimados são os resultados da média aritmética entre as colunas referentes aos Limites de confiança $\pm 95\%$.

Observa-se que a variável H_2O_2 seguida da interação $H_2O_2 \times \text{Tempo}$, possuiu maior efeito para um ajuste, sendo o mesmo um ajuste positivo. O maior limite de confiança de 95% foi atribuído a variável H_2O_2 , com valor próximo ao obtido para a interação $H_2O_2 \times \text{Tempo}$.

Na Figura 5.6 a carta de Pareto representa os resultados para o reator de luz negra e os efeitos das variáveis estudadas e suas interações.

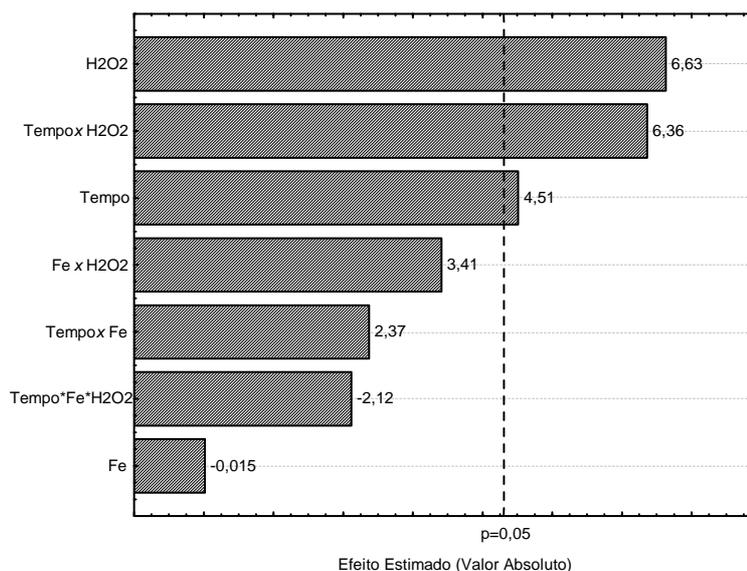


Figura 5.6. Carta de Pareto para o reator de luz negra utilizando o processo $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ no tratamento do solo.

Pode-se observar na Figura 5.6 que para o reator de luz negra, apenas os efeitos principais H_2O_2 , tempo e a interação entre eles são estatisticamente significantes. Das variáveis principais estudadas apenas o Fe não teve significância estatística. A superfície de resposta gerada com base na variável dependente Remoção de COT (%), para analisar a influencia das variáveis significantes H_2O_2 e tempo, no processo $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$, utilizando reator de luz negra, está apresentada na Figura 5.7.

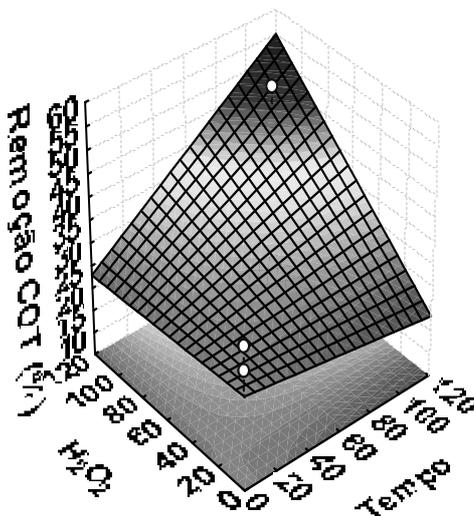


Figura 5.7. Superfície de resposta Tempo (h) vs. H₂O₂ (mmol) para remoção de COT (%), usando luz negra no tratamento do solo.

Observa-se que o melhor resultado para o processo H₂O₂/Fe²⁺/UV utilizando o reator de luz negra, foi alcançado com maior quantidade de H₂O₂ e maior tempo, resultado semelhante ao encontrado para luz branca. Para esse processo, a quantidade de Fe utilizada não teve significância estatística, indicando que o Fe endógeno é suficiente para catalisar a reação.

O programa gerou a equação (36) para o modelo empírico:

$$D_{\text{negra}} = 28,35 + 4,67 X_{\text{Tempo}} + 6,87 X_{\text{H}_2\text{O}_2} + 6,60 X_{\text{Tempo}} X_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (36)$$

Analisando os resultados para o reator de luz germicida no tratamento do solo, a Tabela 5.9 apresenta os valores da estimativa dos efeitos para todas as variáveis estudadas e suas interações para o reator de luz germicida.

Tabela 5.9. Valores dos efeitos principais e das suas interações calculados para o planejamento 2^3 no tratamento do solo com reator de luz germicida.

Variáveis independentes	Efeitos Estimados	Desvio Padrão	Limite de Confiança de -95%	Limite de Confiança de 95%
Média (constante)	28,02	0,70	25,01	31,04
Tempo	8,04	1,40	2,01	14,08
Fe ⁺²	-3,35	1,40	-9,39	2,68
H ₂ O ₂	5,88	1,40	-0,16	11,91
Tempo x Fe ⁺²	3,94	1,41	-2,10	9,99
Tempo x H ₂ O ₂	-0,46	1,41	-6,50	5,59
Fe ⁺² x H ₂ O ₂	1,63	1,41	-4,42	7,68
Tempo x Fe ⁺² x H ₂ O ₂	-9,69	1,41	-15,75	-3,63

Nota: Os efeitos estimados são os resultados da média aritmética entre as colunas referentes aos Limites de confiança $\pm 95\%$.

Observa-se que a interação Tempo x Fe⁺² x H₂O₂, seguida Tempo, possuiu maior efeito para um ajuste, sendo o mesmo um ajuste negativo. O ajuste do efeito da variável Tempo foi positivo. O maior limite de confiança de 95% foi atribuído a variável Tempo.

A Figura 5.8 apresenta a carta de Pareto para os efeitos das variáveis estudadas e suas interações.

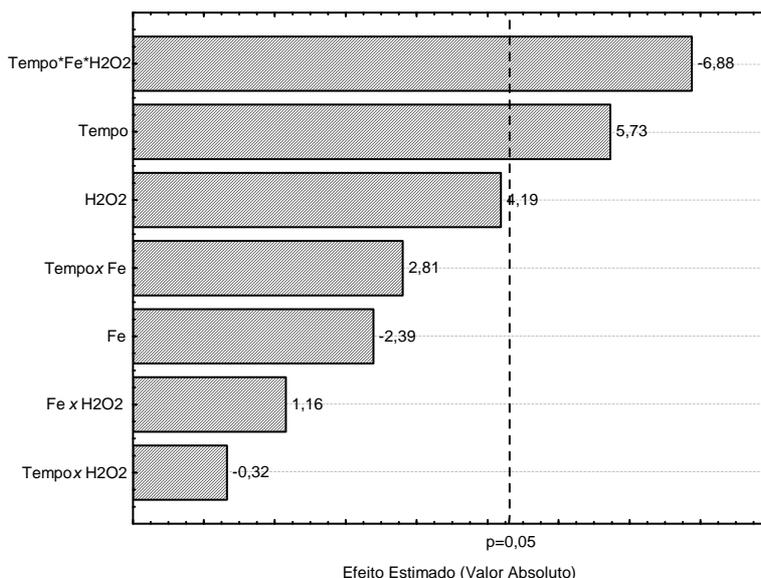


Figura 5.8. Carta de Pareto para o reator de luz germicida utilizando o processo $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ no tratamento do solo.

Verifica-se que para o reator de luz germicida, o único efeito principal que apresentou significância estatística foi a variável tempo, bem como a interação entre as três variáveis. Desse modo, não foram avaliadas as superfícies de resposta, mas constatou-se que o aumento do tempo melhora a eficiência do processo.

O programa gerou a seguinte equação para o modelo empírico:

$$D_{\text{Germicida}} = 28,10 + 3,95 X_{\text{Tempo}} - 4,92 X_{\text{Tempo}} X_{\text{Fe}} X_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (37)$$

Ao avaliar as três fontes de radiação para o tratamento do solo contaminado, luz negra, branca e germicida, utilizando o processo Foto-Fenton, nas condições estudadas, o melhor resultado foi alcançado para o reator de luz negra, conseguindo uma remoção de COT de 50,3 %, o que equivale a 6,85 $mg.kg^{-1}$ de COT, utilizando 0,34 mmol de Fe, 136 mmol de H_2O_2 e 12 horas de exposição à radiação. O fato do melhor resultado ter sido encontrado para o reator de luz negra, pode ser decorrente da maior radiação na faixa de 300 e 400 nm para este reator. Segundo Krutzler & Bauer, 1999 e Chen *et al.*, 2001, os comprimentos de onda mais importantes nas reações Foto-fenton situam-se nessa faixa.

Ao se avaliar a variável Fe foi importante ressaltar o teor de Fe endógeno presente no solo, 9,0 $g.kg^{-1}$ e em seguida, observar, se este foi suficiente para participar da reação de Fenton sem a necessidade da adição de Fe^{+2} . Observou-se, que no tratamento do solo

contaminado utilizando-se as três fontes de radiação, a variável Fe só apresentou significância estatística para o reator de luz branca, entretanto foi a que apresentou o menor efeito estimado. No tratamento com os demais reatores a variável Fe foi a que possuiu menor efeito para um ajuste, sendo o mesmo um ajuste negativo, em ambos os casos. Esse fato pode indicar que o Ferro endógeno foi suficiente para ocorrer a reação Foto-Fenton apontando para um excesso de Ferro quando adicionado para a realização dos experimentos.

Os resultados obtidos corroboram com os estudos realizados por Kulik *et al.* (2006), Flotron *et al.* (2005), Watts *et al.* (2002) e Kong *et al.* (1998) que comprovaram a importância da questão da concentração do Fe endógeno. Tyre *et al.* (1991) observaram uma alta degradação de pentaclorofenol e dieldrin sem adição de ferro exógeno para o solo que contém $4,4 \text{ g kg}^{-1}$ ferro mineral.

5.3. - Tratamento de água de produção de petróleo

5.3.1. - Caracterização da água de produção

O efluente foi caracterizado em termos de metais, apresentando os teores conforme a Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Teor de metais na água de produção.

Metal	Concentração (mg L^{-1})	σ
Chumbo	0,76	$\pm 0,10$
Cobre	0,04	$\pm 0,03$
Cromo	< LD	-
Ferro	0,93	$\pm 0,1$
Manganês	0,79	$\pm 0,04$
Níquel	< LD	-
Zinco	0,02	$\pm 0,01$

LQ = $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$

Devido à presença de ferro no efluente bruto, o pH das amostras foi ajustado para 3,0 com ácido sulfúrico p.a., para favorecer a reação Foto-Fenton-like, após a adição de peróxido de hidrogênio. Cromo e níquel não foram detectados, e o pH inicial da amostra foi de 7,9.

5.3.2. - Análise de Hidrocarbonetos por Espectroscopia

O espectro de absorção da solução padrão de HPA na concentração de 1 mg.L^{-1} é mostrado na Figura 5.9 (a) e o espectro de absorção da água de produção antes do tratamento na Figura 5.9 (b).

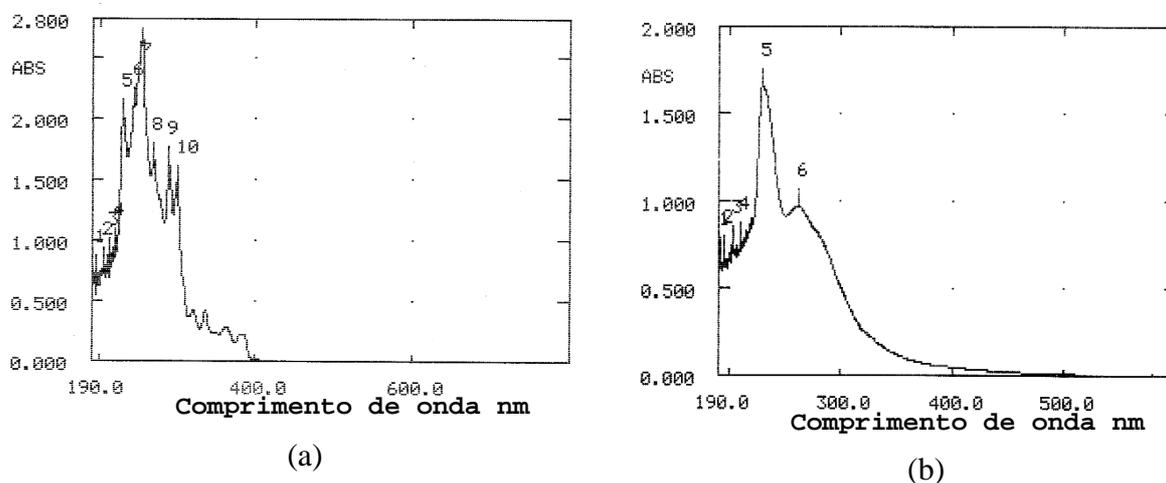


Figura 5.9. Espectro de absorção (a) do mix padrão contendo 16 HPA; (b) da amostra de água de produção antes do tratamento.

O pico mais alto obtido no espectro da água de produção foi encontrado em 230,5 nm (máximo 5), que também foi observado no espectro de absorção da solução padrão de HPA (pico 5). Desse modo foi construída uma curva de calibração com o padrão de HPA no comprimento de onda de 230,5 nm (pico mais alto da amostra). Também foi medida a absorção no comprimento de onda de 254 nm visto ser o comprimento de onda absorvido pelos compostos aromáticos.

5.3.3. - Experimentos de Fotodegradação da Água de Produção

Após 6 horas de exposição à radiação solar, as amostras, tratadas com diferentes concentrações de H_2O_2 utilizando o processo Foto-Fenton-like, foram analisadas e os resultados estão apresentados na Figura 5.10.

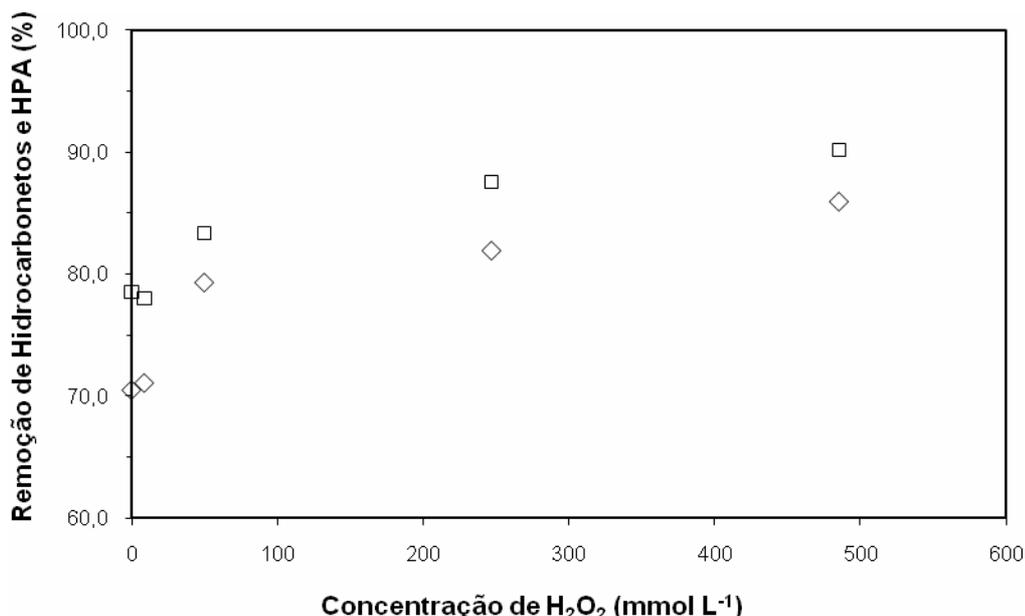


Figura 5.10: Remoção de HPA(\diamond) e de hidrocarbonetos (\square) obtida com diferentes concentrações de H_2O_2 após 6 horas de radiação solar utilizando o processo Foto-Fenton-like.

Quando as amostras foram expostas a seis horas de luz solar usando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (0,3; 8,8; 50,0; 247,0 e 485,3 mmol.L^{-1}), o sistema foi capaz de alcançar uma considerável remoção. De acordo com os dados obtidos, o tratamento alcançou uma remoção de HPA e hidrocarbonetos de 70 e 80% respectivamente. Esse percentual de remoção pode ser atribuído à reação de Fenton favorecida pela presença natural de ferro na amostra. As maiores taxas de remoção foram obtidas com maior concentração de peróxido de hidrogênio (485,3 mmol.L^{-1}). A remoção de HPA (ABS =230,5 nm) variou de 68,7% a 85,6% e a remoção dos compostos aromáticos (ABS =254 nm) de 78,5 a 90,2%, nas condições estudadas. Observa-se que ocorreu uma maior remoção para os aromáticos que para os HPA, provavelmente devido ao fato dos aromáticos serem mais fáceis de degradar, visto que os HPA são refratários e possuem cadeia com dois ou mais anéis aromáticos condensados.

O espectro de absorção obtido após seis horas de exposição à radiação solar utilizando 485,3 mmol.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio é apresentado na Figura 5.11.

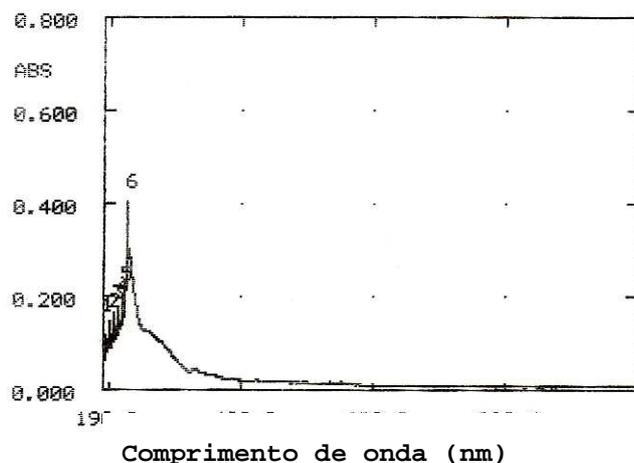


Figura 5.11. Espectro de absorção da água de produção após 6 horas de exposição à radiação solar utilizando o processo Foto-Fenton-like com 485,3 mmol.L⁻¹ de H₂O₂.

A redução da intensidade do espectro de absorção indica que o processo Foto-Fenton agiu sobre a degradação dos componentes orgânicos do petróleo.

Com base nestes dados, um novo conjunto de experimentos foi realizado utilizando reação Fenton-like e Foto-Fenton-like, com tempo variando entre 1 e 7 horas. As concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas no tratamento com processo Foto-Fenton-like usando radiação solar foram de 485,3 e de 1.132,3 mmol.L⁻¹. Para o tratamento com o processo Fenton-like utilizou-se uma concentração de H₂O₂ de 485,3 mmol.L⁻¹. A concentração de 1.132,3 mmol.L⁻¹ foi usada para determinar se uma maior concentração iria melhorar a taxa de remoção dos compostos. As figuras 5.12 e 5.13 mostram a remoção dos compostos após tratamento verificado nos comprimentos de onda de 230,5 e 254 nm.

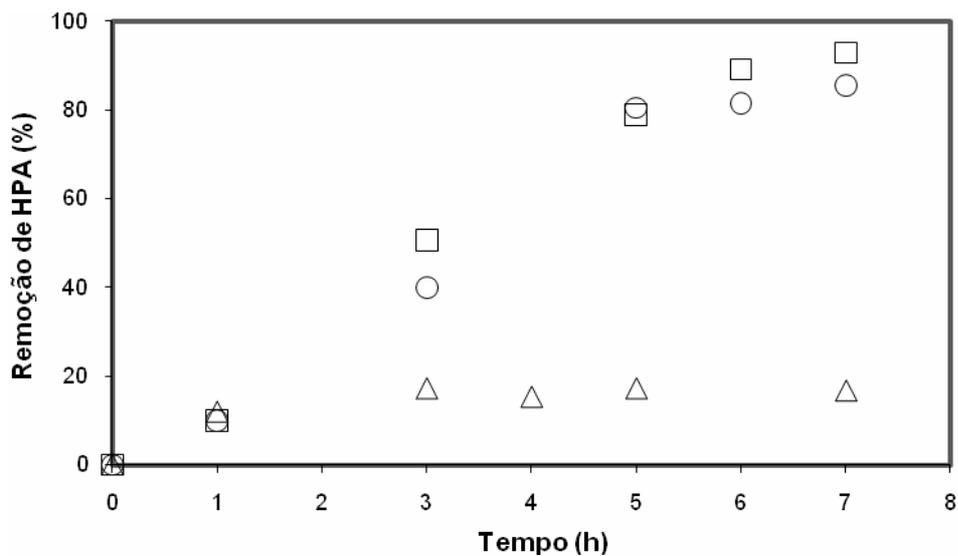


Figura 5.12. Remoção de HPA na ABS_{230.5}. utilizando Δ = Fenton-like /H₂O₂ 485 mmol L⁻¹; \square = Foto-Fenton-like /H₂O₂ 485 mmol L⁻¹; \circ = Foto-Fenton-like / H₂O₂ 1132,3 mmol L⁻¹.

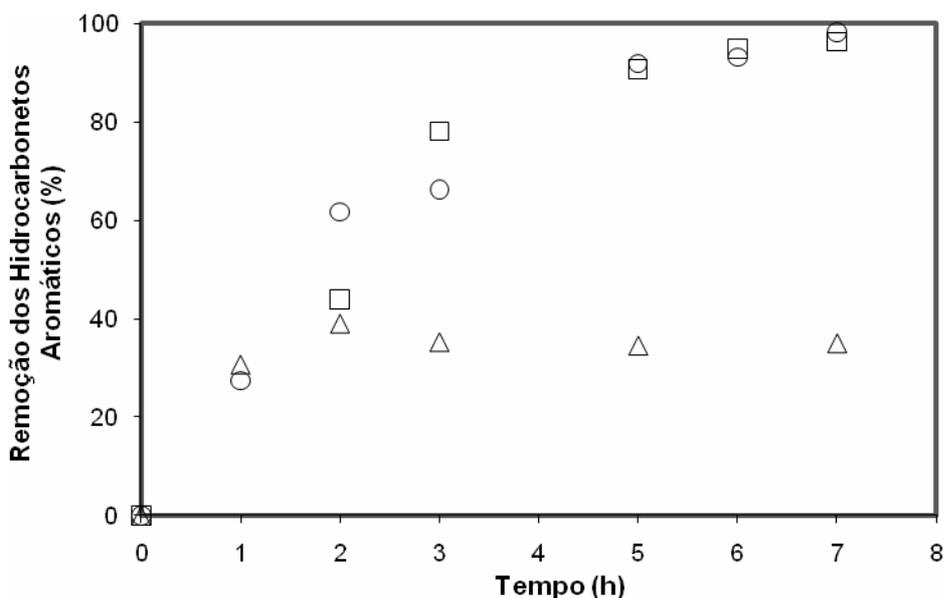


Figura 5.13. Remoção de hidrocarbonetos aromáticos na ABS₂₅₄. utilizando Δ = Fenton-like /H₂O₂ 485 mmol L⁻¹; \square = Foto-Fenton-like /H₂O₂ 485 mmol L⁻¹; \circ = Foto-Fenton-like / H₂O₂ 1132,3 mmol L⁻¹.

Observa-se que quanto mais tempo a amostra é exposta a radiação solar, melhor a degradação dos contaminantes.

O tratamento com Fenton-like, após 7 horas de reação, apresentou um peróxido de hidrogênio residual de 479,4 mmol.L⁻¹. Portanto, apenas 0,3 mmol.L⁻¹ de H₂O₂ foi necessário para degradar 34% dos aromáticos e cerca de 25% dos HPA presentes no efluente, indicando a necessidade de se usar radiação para aumentar a eficiência do processo.

A Figura 5.12 mostra uma remoção de HPA de 92,7% para o tratamento Foto-Fenton-like utilizando peróxido em uma concentração de 485,3 mmol.L⁻¹ e de 85,5% para uma concentração de 1.132,3 mmol.L⁻¹ em 7 horas de tratamento Foto-Fenton-like, enquanto a Figura 5.13 mostra que a remoção de hidrocarbonetos aromáticos foi 96,2% para o tratamento de peróxido em uma concentração de 485,3 mmol.L⁻¹ e 98,1% para uma concentração de 1.132,3 mmol.L⁻¹, após sete horas de tratamento Foto-Fenton-like. Neste caso os tratamentos com Foto-Fenton-like usando concentrações de peróxido de hidrogênio de 1.132,3 e 485,3 mmol.L⁻¹ tiveram taxas de degradação semelhantes, indicando que o aumento da concentração de H₂O₂, nas condições estudadas, não causou um aumento na taxa de degradação biológica. Esta inibição pode estar associada ao seqüestro de radicais OH promovido pelo excesso de H₂O₂.

Para melhor avaliar a eficiência do tratamento proposto para água de produção de petróleo, o teste de toxicidade, DQO e análise cromatográfica foram realizadas para o tratamento que apresentou melhores resultado: utilizando o processo Foto-Fenton-like com a concentração de peróxido de hidrogênio de 485,3 mmol.L⁻¹.

Com relação à oxidação da matéria orgânica presente, a DQO inicial medida para o efluente bruto foi 219,53 mg O₂ L⁻¹, enquanto que para a amostra tratada foi de 117,54 mg O₂ L⁻¹. Estes valores revelaram uma redução da DQO de cerca de 53% após seis horas de tratamento.

5.3.4. - Análise cromatográfica dos HPA

Nesta parte do trabalho, 16 HPA foram analisados por cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (Acenafteno, Acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno, pireno). Destes, apenas o naftaleno foi detectado na amostra de água de produção. O limite de quantificação foi de 0,3 mg.L⁻¹. A Figura 5.14 apresenta a concentração de naftaleno ao longo

de sete horas de radiação utilizando o tratamento Foto-Fenton-like com uma concentração de H_2O_2 de $485,3 \text{ mmol.L}^{-1}$.

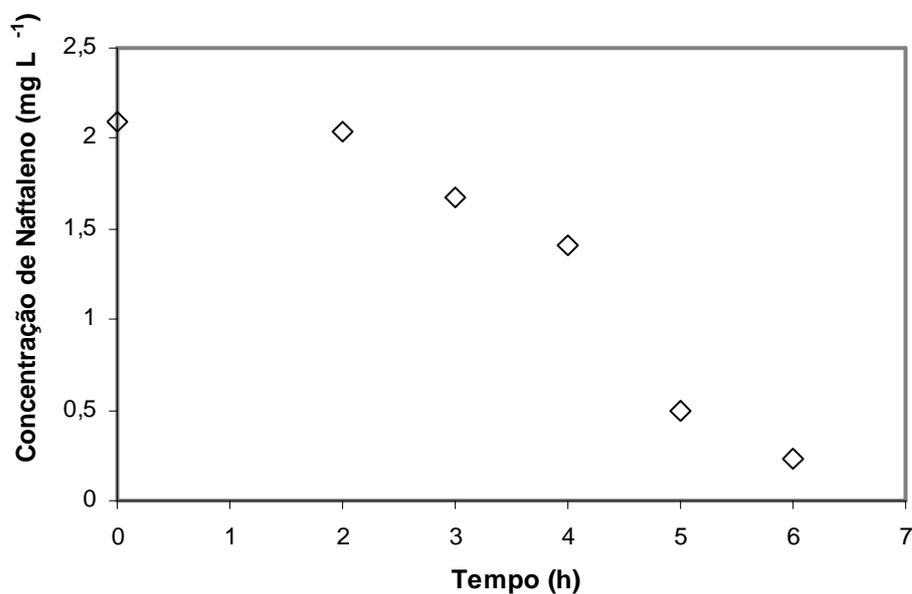


Figura 5.14. Concentração de naftaleno ao longo do tratamento Foto-Fenton-like. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 485,3 \text{ mmol L}^{-1}$.

Observa-se que nas duas primeiras horas de tratamento, a concentração de naftaleno não diminuiu significativamente. No entanto, após cinco horas de tratamento, constata-se uma diminuição na concentração de naftaleno de cerca de 76%. Após 6 horas de tratamento, a concentração de naftaleno foi inferior ao limite de quantificação.

5.3.5. - Toxicidade

Para executar os testes de toxicidade, foi avaliada a porcentagem de inibição na germinação das sementes de alface *Lactuca sativa* cultivadas em soluções de diferentes concentrações da amostra em água (3, 10, 30, 70 e 100%). As análises foram realizadas ao longo do tratamento e as amostras foram colocadas em contato com as sementes por um período de 120 horas. Os resultados são apresentados na Figura 5.15, onde o gráfico

representa a inibição da germinação das sementes em função da concentração da amostra, de acordo com Dutka, 1989.

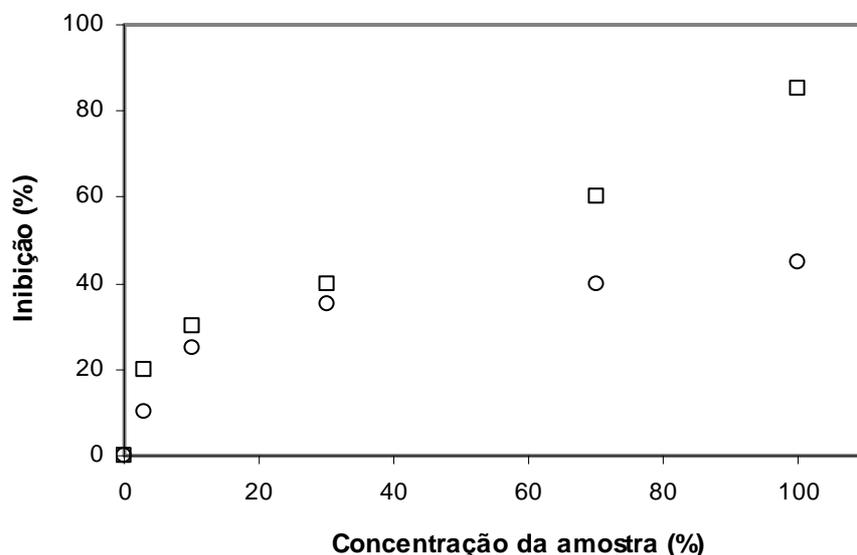


Figura 5.15. Percentagem de inibição da germinação das sementes em diferentes concentrações da amostra antes (□) e após (○) o tratamento.

Verifica-se pela Figura 5.15 que os resultados não demonstraram uma mudança significativa na toxicidade da amostra até uma concentração de 30%. No entanto, avaliando-se as amostras com concentração de 100%, uma redução significativa da percentagem de inibição das sementes cultivadas em água tratada em relação à água não tratada pode ser observada. A partir dos dados obtidos foi possível calcular a IC50 para a amostra sem tratamento e tratada. Foi mostrado que o processo Foto-Fenton-like com 6 horas de radiação solar, na presença de $485,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ de H_2O_2 foi capaz de aumentar o IC50 de 50,7 para 99,9%. A IC50 aumentada implica redução de toxicidade, podendo-se concluir que os subprodutos resultantes apresentaram menor toxicidade aguda do que a amostra não tratada.

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

6.1. - Tratamento de borra de petróleo

Os resultados do presente estudo permitiram obter as seguintes conclusões:

1. Os experimentos utilizando a luz branca proporcionaram maior mineralização do que aqueles realizados com luz negra.
2. Quanto ao tempo de irradiação, embora a maior remoção de HPA tenha ocorrido em 96 h, os bons resultados obtidos em menor tempo de irradiação devem ser levados em conta.
3. A Fotocatálise demonstrou ser um método eficiente na remoção de HPA em borra de petróleo, e devido à alta performance do tratamento fotocatalítico com comprimento de onda visível (luz branca), o uso da radiação solar passa a ser uma boa alternativa para redução de custos.
5. O tratamento fotocatalítico provou ser eficiente na remoção e mineralização de HPA em borra de petróleo, reduzindo a sua nocividade para o ser humano e o meio ambiente.

6.2. - Tratamento de solo contaminado com petróleo

Ao avaliar as três fontes de radiação, luz negra, branca e germicida, utilizando o processo Foto-Fenton, nas condições estudadas, o melhor resultado, 50,3% de remoção de COT, foi obtido utilizando Luz Negra, 0,34 mmol de Fe, 136 mmol de H₂O₂ e 12 horas de exposição à radiação. A utilização do planejamento fatorial 2³ indicou que a eficiência de processo aumenta com maiores valores para H₂O₂ e tempo, nos níveis estudados.

6.3. - Tratamento de água de produção de petróleo

O presente estudo demonstrou que o processo Foto-Fenton-like utilizando radiação solar pode ser considerado uma alternativa para o tratamento de águas contaminadas com HPA, especialmente aquelas que resultam da extração de petróleo. O método apresentou a viabilidade técnica na redução dos níveis de HPA, bem como decrescentes teores de aromáticos no meio. Foi obtida uma remoção de 92,7% e 96,2% de HPA e compostos aromáticos, respectivamente, pelo tratamento Foto-Fenton-like com peróxido de hidrogênio em uma concentração de 485,3 mmol.L⁻¹, após 7 horas de exposição à luz solar. Os tratamentos Foto-Fenton-like usando concentrações de peróxido de hidrogênio de 1.132,3 e 485,3 mmol.L⁻¹ tiveram taxas de degradação semelhantes, indicando um excesso de oxidante

na experiência, não promoveu qualquer aumento na taxa de remoção. A concentração de 485,3 mmol.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio utilizada no tratamento Foto-Fenton-like, mostrou ser a mais eficiente. Com esta condição experimental, a redução da DQO foi de 53%. Além disso, o estudo da toxicidade demonstrou que o método proposto reduziu a toxicidade da amostra em cerca de 50%.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

7. Referências Bibliográficas

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **Resíduos sólidos** – classificação, NBR 10004. Rio de Janeiro, 2004.

ALBERICI, R.M. *Construção de um fotoreator para degradação de compostos orgânicos potencialmente tóxicos*. 1992. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, UNICAMP, Campinas.

ALBERICI, R.M. *Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea*. 1996. 112 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas.

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

ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R.A. A Kinetic model for the degradation of benzothiazole by Fe³⁺- photo-assisted Fenton process in a completely mixed batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*, B80, p. 241-257. 2000.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V; MAROTTA, R.A.; VOGNA, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Research*, v. 37, p. 993-1004. 2003.

APHA; AWWA; WEF **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th edition. New York: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 2005.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A. Advanced Oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.76, p.53-60, 2001.

BAIRD C. Química Ambiental, 2ª edição, Ed. Bookman, Porto Alegre, 2002.

BALCIOGLU, I.A; ÖTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere*, v. 50, p. 85-95, 2003.

BARBENI, M.; MINERO, C; PELLIZZETI, L. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*, v.16, p.2225-2237, 1987.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001. 401p.

BIDEAU, M.; CLAUDEL, B.; DUBIEN, C.; FAURE, L.; KAZOUAN, H. On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.91, p.137-144, 1995.

BLAKE, D.M.; MANESS, P. C.; HUANG, Z.; WOLFRUM, E. J.; HUANG, J. Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. *Separation and Purification Methods*, v.28, p. 1-50. 1999.

BOLTON, J.R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMA, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, p.41, 1995.

BOONYATUMANOND, R.; WATTAYAKORN, G.; TOGO, A.; TAKADA, H. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. *Marine Pollution Bulletin*, v.52, n. 8, p. 942-956, 2006.

BOWERS, A.R.; ECKENFELDER JR, W. W.; GADDIPATI, R. M.; MONSEN, R. M. Treatment of toxic or refractory wastewaters with hydrogen peroxide. *Water Sci. Technol.*, v.21, p.477-486, 1989.

CALVET, R. **Le Sol Propriétés et Fonctions, Tome 1- Constitution et Structure phénomènes aux interfaces**. Edition France Agricole, 2003.

CAMARGO, O. A. de. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos**. Campinas: IAC, 43p.,1986.

CAMPOS, M. L. A. M. *Fotodegradação de compostos orgânicos presentes em ambientes aquáticos naturais e suas interações com os metais de cobre, ferro e cádmio*. 1988. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, UNICAMP, Campinas.

CANDAL, R. J.; BILMES, S. A.; BLESÁ, M. A. Semicondutores con actividad fotocatalítica. . In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*, Ed. Miguel A. Blesa. Red CYTED VIII-G. Cap.4, p. 79-101. 2001.

CANELA, M. C. *Identificação e destruição fotocatalítica em fase gasosa de compostos causadores de odor em efluentes*. 1999. 138 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I.G.R. O uso de radiação ultravioleta para pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. *Química Nova*, v. 26, n. 6, p. 913-921. 2003.

CHEN, C.N.; RAY, A.K. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, v.56, p.1561-1570, 2001.

CHEN, Y., SUN, Z., YANG, Y .; KE, Q. . Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.142, p.85–89, 2001.

CHEN, Y.; ZHU, L.; ZHOU, R. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water and sediment from Qiantang River, China. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, n. 1, p. 148-155, 2007.

DE LAAT, J.; GALLARD, H.; ANCELIN, S.; LEGUBE, B. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/ H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/ H₂O₂. *Chemosphere*, v.39(15), p.2693-2706, 1999.

DE LUCA, G.; FURESI, A., MICERA, G., PANZANELLI, A.; PIU, P. C., PILO, M. I.; SPANO, N.; SANNA, G. Nature, distribution and origino f polycyclic aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). *Marine Pollution Bulletin*, v. 50, p. 1223-1232, 2005.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 334-340, 2007.

DEZOTTI, M. Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

DIJKSTRA, M.F.J.; BUWALDA, H. and JONG, A.W.F. Experimental comparison of three reactor desings for photocatalytic water purification. *Chemical Engineering Science*, 56, p. 547-555. 2001.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.** In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, cap. 1, p.2-26, *Red CYTED*, La Plata, 2001.

DOMÍNGUEZ, C.; GARCÍA, J.; PEDRAZ, M. A.; TORRES, A.; GALÁN, M. A. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. *Catalysis today*, v.40, p.85-101, 1998.

DONAIRE, P. P. R. *Desinfecção de águas utilizando radiação ultravioleta e fotocalálise heterogênea.* 2001. 130 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Ambiente) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas.

DUARTE, C. L.; GERALDO, L.L.; P. JUNIOR, O. A.; BORRELY, S. I.; SATO, I. M.; SAMPA, M. H. O. Treatment of effluents from petroleum production by electron beam irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 71, p. 443–447, 2004.

DUTKA, B. Short-term root elongation toxicity bioassay. Methods for toxicological analysis of waters, wastewaters and sediments. National water research institute (NWRI), Environment Canada, 1989.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ed. rev. e atual. Rio de Janeiro, 212p, 1997.

ENELL, A.; REICHENBERG, F.; WARFVINGE, P. ; EWALD, GORAN. A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. *Chemosphere*, v. 54(6), p.707-15, 2004.

EPA (Environmental Protection Agency). Test Methods For Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods: EPA Publication SW-846, 1980. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>. Acesso em 15/03/2006.

FARIA, P. M.; ROSA, H.V. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA): uma revisão de seus aspectos toxicológicos. *Revista Brasileira de Toxologia*, 17(2): 61-70, 2004.

FENTON, H. J. H., On a New Reaction of Tartaric Acid (Letter to the editor), *Chemical News*, 1876 apud CASTRO, J.P.; FARIA, P. Oxidação Química com Reagente Fenton – Projeto de Investigação. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Departamento de Engenharia Química. 2001.

FERNANDES JR, W. E. *Planejamento experimental aplicado a um novo separador líquido-líquido utilizado no tratamento de águas residuais contaminadas com petróleo*. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química,

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

FERNÁNDEZ-ALBA, A.R.; HERNANDO, D.; AGUERA, A.; CÁCERES, J. and MALATO, S. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. *Water Research*. v.36, p.4255-4262. 2002.

FERREIRA, I.V.L. *Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário*. 2005. 160 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

FLOTRON, V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y .; CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon from soil, sludge and sediment sample using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, v. 59, p. 1427–1437, 2005.

FREIRE, R. S.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L. T.; Durán, N .; Peralta-Zamora, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos de indústrias contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, 23 (4), 2000.

GAO, Y.; XIONG, W.; LING, W .; XU, J. Sorption of phenanthrene by soils contaminated with heavy metals. *Chemosphere*, v. 65(8), p.1355-1361, 2006.

GATES, D.D.; SIEGRIST, R.L. In-situ chemical oxidation of trichloroethylene using hydrogen peroxide. *Journal Environ. Eng.*, v.12, p.639-644, 1995.

GHISELI, G. *Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando reagente de Fenton*. 2001. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas.

GLAZE, W. H.; LAY, Y.; KANG, J. Advanced oxidation processes. A kinetic model for oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 34, p. 2314-2323, 1995.

GRIGSON, S. J. W.; WILKINSON, A.; JOHNSON, P.; MOFFAT, C. F.; McINTOSH, A. D. "Measurement of oilfield chemical residues in produced water discharges and marine sediments", *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 14(23), p. 2210-2219, 2000.

HIDAKA, H.; YAMADA, S.; SUENAGA, S.; KUBOTA, H.; SERPONE, N.; PELIZZETTI, E.; GRATZEL, M. Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.47, p.103-112, 1989.

HIGARASHI, M. M. *Processos oxidativos avançados aplicados à remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas*. 1999. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas.

HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente. *Química*, v.79, n.16, 2000.

HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Rev.*, v.95, n.1, p.69-96, 1995.

HUANG, O.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present roles and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v.13, p.361-377, 1993.

HUANG, X. D.; EL-ALAWI, Y.; GURSKA, J.; GLICK, B. R.; GREENBERGT, B. M. A. A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils. *Microchemical Journal*, v.81, n.1, p. 139-147, 2005.

IARC. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Polynuclear Aromatic Compounds; v. 32-35, Parts 1-4, IARC, Lyon, 1983-1995.

IBHADON, A.O., GREENWAY, G.M., YUE, Y., FALARAS, P., TSOUKLERIS, D. The photocatalytic activity and kinetics of the degradation of an anionic azo-dye in a UV irradiated porous titania foam, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 84, p. 351–355, 2008.

JARDIM, W. F. **Fotocatálise: aplicações ambientais.**- Instituto de Química – UNICAMP, 1998.

JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. **Apostila “ Nuevos avances en tratamientos de efluentes acuosos: tecnologías de oxidación avanzada”**. Concepcion, 2002.

KANG, S.F.; LIAO, C.H; CHEN M.C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, v. 46, p. 923-928, 2002.

KARAYILDIRIM, T.; YANIK, J.; YUKSEL, M.; BOCKHORN, H. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. *Fuel*, XX, p. 1-11, 2006.

KHALIL, L.B.; MOURAD, W.E. and ROPHAEL, M.W. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. *Applied catalysis B: Environmental* , 17, p. 267-273. 1998.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environ Int.*, v. 35, p. 402-417, 2009.

KONDO, M. M. *Fotodegradação de compostos halogenados por catálise heterogênea*. 1990. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, UNICAMP, Campinas.

KONG, S. H., WATTS, J. R., CHOI, J. H. – Treatment of Petroleum Contaminated Soils using iron mineral Catalysed Hydrogen Peroxide. *Chemosphere*, v 37, n.8, p.1473-1482, 1998.

KRUTZLER, T.; BAUER, R. Optimization of a photo Fenton prototype reactor. *Chemosphere*, v.38 (11), p.2517–2532, 1999.

KULIK, N.; GOI, A.; TRAPIDO, M. ; TUHKANEN,T. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *Journal of Environmental Management*, v. 78, p. 382-391, 2006.

KUSVURAN, E.; GULNAZ, O.; IRMAK, S.; ATANUR, O. M.; YAVUZ, H. I.; ERBATUR, O. Comparison of several advanced oxidation process for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. *Journal of Hazardous Material*, v.B109, p.85-93, 2004.

LEGRINI, O.; OLIVEIROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, v.93(2), p. 671-698, 1993.

LEHR, R.E.; JERINA, D.M. Metabolic activations polycyclic hydrocarbons. *Archieves of toxicology*, v.39, p.1-6, 1977.

LITTER, M.I. Heterogeneous photocatalysis – Transition metal íons in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.23, p. 89- 114. 1999.

LOURENÇO FILHO, R.; PAIVA, A. F. **Estatística**. Belo Horizonte, Universidade federal de Minas Gerais (Edições Engenharia, V.II), 1969.

LU, M. C.; ROAM, G. D.; CHEN, J. N.; HUANG, C. P. Photocatalytic mineralization of toxic chemicals with illuminated TiO₂. *Chem. Eng. Commun*, v.139, p.1-13,1995.

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

MARTINS, C. C.; MAHIQUES, M. M.; BÍCEGO, M. C.; FUKUMOTO, M. M.; MONTONE, R. C. Comparison between anthropogenic hydrocarbons and magnetic susceptibility in sediment cores from the Santos Estuary, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 54, n. 2, p. 240-246, 2007.

MATTOS, I.L.; SHIRAISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação. *Química Nova*. v.26, n.3, p.373-380, 2003.

MESQUITA, A. C. *Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos recalcitrantes*. 2004. Tese (Doutorado) – COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro.

MICHEL, J.; REINHARZ, E. **Preassessment phase guidance document. National oceanic & atmospheric administration**. Office of General Counsel Damage Assessment Regulations Team. 1994.

MORAES, S. G. Fotodestruição catalítica de aromáticos clorados: toxicidade dos intermediários. 1995. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, UNICAMP, Campinas.

MRAYYAN, B.; BATTIKHI, M. N. Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge. *Journal of Hazardous Materials*, B120, p.127–134, 2005.

MURPHY, A.P.; BOEGLI, W. J.; PRICE, M. K.; MOODY, C. D. A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. *Environ. Sci. Technol.*, v.23, p.166–169, 1989.

NICODEM, D. E.; FERNANDES, M. C. Z.; GUEDES, C. L. B.; CORRÊA, R. J. Photochemical Process and the environmental impact of petroleum spills. *Biogeochem.*, v.39, p.121-138, 1997.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICE, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. *Environmental Impact, Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, v.49, n.1-2, p.14-24. 1997.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. *Solar En.* v. 56, p.471, 1996.

OLAJIRE, A.A.; ALTENBURGER, R.; KÜSTER, E.; BRACK, W. Chemical and ecotoxicological assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated sediments of the Niger Delta, Southern Nigeria. *Sci. Tot. Environ.*, v.20, p.123–136, 2005.

OLIVEIRA, F.J.S. *Biorremediação de solo arenoso contaminado por óleo cru*. 2001. 101f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

OLIVEIRA, L. C. A., GONÇALVES, M., GUERREIRO, M. C., RAMALHO, T. C., FABRIS, J. D., PEREIRA, M. C., SAPAG, K.. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. *Appl Catal A Gen.*, v. 316, p. 117-124, 2007.

OLIVEIRA, R. S. Degradação fotoquímica de gomas a base de poliacrilatos em efluentes aquosos. 2003. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification in “Photocatalysis: Fundamentals and Applications”. Serpone N. and Pelizzetti E. (eds.), Wiley, New York. p 604-637, 1989.

OTURAN, M.A.; OTURAN, N.; LAHITTE C.; TREVIN, S. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 507, n.1-2, p. 96-102, 2001.

PARE, B.; JONNALAGADDA, S. B.; TOMAR, H.; SINGH, P.; BHAGWAT, V. W. ZnO assisted photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous solution using visible irradiation. *Desalination*, v. 232, p. 80–90, 2008.

PARMON, V. N. Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology. *Catalysis Today*, v 39:3, p. 137-144, 1997.

PERCHERANCIER, J. P.; CHAPELON, R.; POUYET, B. Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: The case of carbetamide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.87, p.261-266, 1995.

PEREIRA NETTO, A.D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitratos (NHPA): uma revisão metodológica. *Química Nova*, v.23, n.6, p. 765-773, 2000.

PEREZ, D.S.; CASTELLAN, A.; GRELIER, S.; TERRONES, M. G. H.; MACHADO, A. E. H.; RUGGIERO, R.; VILARINHO, A. L. Photochemical bleaching of chemical pulps catalyzed by titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.115, p. 73-80. 1998.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, v.36, p. 2703-2710, 2002a.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; HORTAL, J. A. G.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under fenton and photo-fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.36, p.63-74, 2002b.

PETROBRAS - Petrobras News: <http://www.petrobras.com/ingles/revista/not11.htm> (2000).

PIGNATELLO, J.J.; XING, B. Mechanism of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology*, v.30, p.1-11, 1996.

POTT, P; Chirurgical observations relative to the cataract, the polypus of the nose, the cancer of the scrotum, the different kind of ruptures and the mortification of the toes and feet. Hawes, Clark & Collins, p 63-68, 1775. Apud: International Programme on Chemical Safety (IPCS): Environmental Criteria 202. *Selected Non-heterocyclic PAHs*; World Health Organization, Geneva, 1998.

PRATAP, K.; LEMLEY, A. T. Electrochemical peroxide treatment of aqueous herbicide solutions. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, v. 42, p. 209-215, 1994.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photo-assisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. *Environ. Sci. Technol.*, v.17, p.628, 1983.

RAVIKUMAR, J. X.; GUROL, M. D. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. *Environ. Sci. Technol.* v.28, p. 394-400, 1994.

ROBINSON, K.G.; FARMER, W.S.; NOVAK, J.T.. Availability of sorbed toluene in soils for biodegradation by Acclimated Bacteria. *Water Research*, v.24(3), p. 345-350, 1990.

ROCHA, C. J.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A.A.. **Introdução à Química Ambiental**, Editora Bookman, 2004.

ROCHA, O. R.S.; DANTAS, R.F.; DUARTE, M. M. M. B.; DUARTE, M. M. L.; SILVA, V. L. Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 80-85, 2010.

ROCHA, O. R. S. Tratamento de borra de petróleo utilizando Processos Oxidativos Avançados. 2004. 84f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

RODRIGUEZ, M. *Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement.*, 2003 Tesis (Doctorado) – Universitat de Barcelona, Facultat de Química, Barcelona.

RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARI, C. Photo- Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of photo- treated

solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, v. 151, p. 129-135, 2002.

ROE, B. A.; LEMLEY, A. T. Treatment of two insecticides in a electrochemical Fenton system. *Journal of Environmental Science Health* ,B:30, p. 261-281, 1996.

ROOMRATANAPUN, W. Introducing centralised wastewater treatment in Bangkok a study of factors determining its acceptability, *Habitat International*, v.25, p.359-371, 2001.

RUOUCCO, J. Jr.; AIBA, C. J.; HOKAMA, P. C.; PIRES, J. M.; MENDES, C. A. Identificação de poluentes orgânicos. *Ambiente*, v.3, n.1, p. 147-149, 1987.

SALTIMIRAS, D. A.; LEMLEY, A. T. Atrazine degradation by anodic fenton treatment. *Water Research*, v. 36, p. 5113-5119, 2001.

SAN, N.; HATIPOGLU, A.; KOÇTÜRK, G; ÇINAR, Z. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: theoretical prediction of the intermediates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146, p. 189-197, 2002.

SANTOS, R. S.; SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero e sua utilização em cerâmica estrutural. *Cerâmica*, v. 48, n.307, 2002.

SANZ, J.; LOMBRAÑA, J. I.; DE LUIS, A. M.; VARONA, F. UV/ H₂O₂ chemical oxidation for high loaded effluents: a degradation kinetic study of LAS surfactant wastwaters. *Environmental Technology*, v.24, p.903-911, 2003.

SCHRANK, S. G. *Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação*. 2003. 207 f. Tese (Doutorado) – Centro Tecnológico, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

SEDLAK, D. L.; ANDREN, A.W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.*, v.25, p.777-782, 1991.

SEYMOUR, R. J.; GEYER, R. A. Fates and effects of oil spills. *Annu. Rev. Ener. Env.*, v.17, p.261-283, 1992.

SILVA, D. N. *Degradação fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos*. 2002. 106 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA, E. P. *Avaliação preliminar do potencial da tecnologia de biopilhas para a biorremediação do solo de Guamaré-RN*. 2004.106f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environmental Research*, v.65, n.5, p.665-673. 1993.

TAM, N. F.Y.; WONG, T. W.Y., WONG, Y.S. A case study on fuel oil contamination in a mangrove swamp in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, v 51, 8-12, p. 1092-1100, 2005.

TEIXEIRA, C.P.A.B. *Estudo comparativo de tipos diferentes de Processos Oxidativos Avançados*. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, Campinas.

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

TIBURTIUS, L.R.E.; PERALTS, P.; LEAL, S.E. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, v 27, n.3, p.441-446, 2004.

TYRE, B. W.; WATTS, R. J.; MILLER, G. C. Treatment of Four Biorefractory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Journal of Environmental Quality* , v. 20(4), p. 832-838, 1991.

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J.; GARCÍA- HORTAL, J. A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. *Solar Energy*, v.77, p.573-581, 2004.

USEPA (2003). Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: PAH Mixtures. U.S. Environmental Protection Agency Regions and Office of Science and Technology. Washington. Disponível em: www.epa.gov/nheerl/publications/file/PAHESB.pdf. Acessado em novembro de 2007.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. (1996). Method 8270 C: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. (1995). Method 3545, Pressurised Fluid Extraction. Test method for evaluating solid waste, 3rd ed, Update III, EPA SW-846.US GPO, Washington, DC.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, v. 37, p. 29-38, 1934.

WANG, Y. et al. Toxic effects of crude-oil-contaminated soil in aquatic environment on *Carassius auratus* and their hepatic antioxidant defense system ; *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, p. 612–617. 2008.

WATTS, R. J.; STANTON, P. C.; HOWSAWKENG, J .; TEEL, A. L. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research*, v. 36(17), p. 4283-4292, 2002.

WATTS, R.J.; UDELL, M. D.; RAUCH, P. A.; LEUNG, S. W. Treatment of pentachlorophenol contaminated soils using fenton's reagent. *Haz.Waste Haz.Mater*, v.7, p.335, 1990.

WERKEMA, M.C.C.; AGUIAR, S. **Otimização estatística de processos**: como determinar a condição de operação de um processo que leva ao alcance de uma meta de melhoria. Belo Horizonte – Brasil, Fundação Cristiano Otoni, 1996. Série Ferramentas da Qualidade, vol.9.

WHO World Health Organization. **Water for Health: taking charge**. World Health Organization, Geneva, 2001.

WILD, S.R.; JONES, K.C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, v.88, p.91-108, 1995.

WOODS, S.L.; FERGUSON, J.F.; BENJAMIN, M.M. Characterization of chlorophenol and chloromethoxybenzene biodegradation during anaerobic treatment. *Environ. Sci. Technol.*, v.23, n.1, p.62-68, 1989.

YANG, S.Y.N.; CONNELL, D. W.; HAWKER, D. W.; KAYAL, S. I. Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway. *Sci. Tot. Environ.*, v.102, p.229–240, 1991.

YEH, C.K-J; HSU, C-Y; CHIU, C-H; HUANG, K-L. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes, *J Hazard Mater.* v.151, p. 562–569, 2008.

ZHOU, H.; SMITH, D.W. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal Environmental Engineering Science*, v.1, p.247-264, 2002.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v.21, n.3, p.319-325. 1998.

Site Internet

http://planeta.clix.pt/osolo/formacao_do_solo.htm

8. Anexo

8.1. - Anexo A: Certificado de análise do Mix de HPA

Accustandard, Inc.
125 Market Street
New Haven, CT 06513
USA

Ph: 203-786-3290
Fax: 203-786-5287
E-mail: us@accustandard.com

EXPIRATION: Jul 5, 2009

PRODUCT: Z-04G
DESCRIPTION: PAH Mix
LOT #: B7070009
SOLVENT: Dichloromethane/Benzene (1:1)

Accustandard Data Package

This pamphlet contains a Certificate of Analysis, T-Test Worksheet, Chromatograph and Table.

The maximum concentration in this preparation of this standard is 50%.



Component	CAS #	Purity % (GC/FID)	Gravimetric Concentration ¹ (µg/mL)	Analyte Concentration ² (µg/mL)	#95% CI
Acenaphthylene	83-32-9	100	2000	2000	± 30.1
Acenaphthylene	208-96-8	98.1	2000	1962	± 77.7
Anthracene	120-12-7	98.1	2001	1963	± 54.3
Benzo(a)anthracene	56-55-3	99.5	2002	1992	± 55.1
Benzo(b)fluoranthene	305-26-6	98.7	2001	1975	± 46.3
Benzo(k)fluoranthene	191-24-2	98.9	2009	2009	± 86
Benzo(a,h)perylene	207-08-9	98.1	2002	1981	± 49.1
Chrysene	218-01-9	98.7	2005	1979	± 54.2
Dibenz(a,h)anthracene	53-70-3	99.6	2001	1993	± 22.1
Fluoranthene	206-44-0	99.9	2001	1999	± 66.7
Fluorene	86-73-7	99.1	2003	1985	± 59.7
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5	99.7	2003	1997	± 26.7
Perylene	91-20-3	99.8	2003	1999	± 65.9
Pyrene	85-01-8	98.9	2000	1978	± 51.4
Pyrene	129-00-0	98.6	2003	1975	± 67.4

1. All weights are reasonable through National Institute of Standards & Technology, Test No. 82230-14007
2. Analyte Concentration = Purity x Gravimetric Concentration

Certified by: *R. Cooper*

NOTE: The Lot Number on the actual product may include a suffix not shown on this certificate (ex: -1A, -2B, etc.)
This is a modifier indicating the lot preparation date has been extended.
This product was manufactured to meet the quality system requirements of ISO 9001:2008 and ISO 17025

Component	Run #1	Run #2	Run #3	Mean	Std Dev	% RSD	Run #1	Run #2	Run #3	Mean	Std Dev	% RSD	t-025 test	C.I. Lot# B6100081	Component	C.I. Lot# B7070009
1 Naphthalene	685	683	686	686	2.50	0.4%	663	658	662	660	3.70	0.6%	11.8	42.9	Naphthalene	65.9
2 Acenaphthylene	682	681	684	685	4.51	0.7%	648	644	655	649	4.55	0.7%	11.1	73.0	Acenaphthylene	77.7
3 Acenaphthene	682	683	685	685	5.48	0.8%	671	665	678	672	5.32	0.8%	3.8	30.3	Acenaphthene	30.1
4 Fluorene	690	691	693	694	5.48	0.8%	659	660	669	663	4.55	0.7%	8.7	68.7	Fluorene	59.7
5 Anthracene	698	700	704	704	6.19	0.9%	670	670	680	674	4.90	0.7%	7.5	65.8	Anthracene	54.3
6 Phenanthrene	680	683	685	685	5.10	0.7%	654	654	663	658	4.36	0.7%	8.2	61.0	Phenanthrene	54.4
7 Fluoranthene	690	692	694	694	3.86	0.6%	664	660	671	665	4.57	0.7%	9.7	53.9	Fluoranthene	66.7
8 Pyrene	686	689	691	690	3.77	0.5%	662	657	689	662	4.99	0.8%	8.9	48.9	Pyrene	67.4
9 Benz(a)anthracene	693	690	703	697	6.24	0.9%	668	666	680	671	6.29	0.9%	5.9	52.5	Benz(a)anthracene	55.1
10 Chrysene	679	680	689	684	5.23	0.8%	657	650	661	655	4.79	0.7%	8.1	62.0	Chrysene	59.3
11 Benzo(b)fluoranthene	704	709	724	715	10.31	1.4%	661	679	671	674	10.05	1.5%	5.8	83.1	Benzo(b)fluoranthene	86.0
12 Benzo(k)fluoranthene	677	666	679	674	5.72	0.8%	678	643	673	662	16.35	2.5%	1.4	11.8	Benzo(k)fluoranthene	34.2
13 Benzo(a)pyrene	584	679	692	687	6.40	0.9%	662	653	662	659	4.27	0.6%	7.2	66.6	Benzo(a)pyrene	46.3
14 Dibenz(a,h)anthracene	746	719	733	720	28.55	4.0%	698	696	711	698	10.66	1.5%	1.4	57.3	Dibenz(a,h)anthracene	22.1
15 Indeno(1,2,3-cd)pyrene	625	641	641	652	32.55	5.0%	638	621	613	627	11.56	1.8%	1.4	72.3	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	26.7
16 Benzo(a,h)perylene	687	683	688	687	3.30	0.5%	674	664	667	667	4.72	0.7%	6.9	33.4	Benzo(a,h)perylene	49.1

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)