

DOUGLAS DO NASCIMENTO SILVA

**REMEDIAÇÃO DE SOLOS IMPACTADOS COM POLUENTES
ORGÂNICOS USANDO OS REAGENTES DE FENTON**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.

São Paulo
2007

DOUGLAS DO NASCIMENTO SILVA

**REMEDIAÇÃO DE SOLOS IMPACTADOS COM POLUENTES
ORGÂNICOS USANDO OS REAGENTES DE FENTON**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do
Nascimento

São Paulo
2007

AGRADECIMENTOS

Á Deus, por sua infinita bondade e compaixão para com os seres humanos.

Á minha mãe, pela paciência e pelo carinho.

Aos meus irmãos pela amizade e respeito.

Ao meu orientador Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento por ter me recebido como orientando no grupo de Fotoquímica do DEQ/POLI/USP e pelos debates imprescindíveis à realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Osvaldo Chiavone Filho, Dr. Roberto Guardani, Dr. Reinaldo Giudici, Dr. Frank Quina pela disponibilidade e apoio na realização dos trabalhos.

Aos amigos do LSCP, José Ermírio, Jeanne, Isabela, Antônio Carlos, Amílcar, Fernanda, Yurika, Denise, Sabrina que tornaram o trabalho alegre e prazeroso e que sempre apoiaram nos experimentos e discussões.

Aos amigos João, Rodrigo e André que tornaram nossa república, um segundo lar.

À CAPES, que através do CEPEMA financiou este trabalho.

A toda e qualquer pessoa que tenha contribuído de alguma forma para a realização deste trabalho.

*À Deus pela sua infinita
bondade. À minha mãe e meus irmãos
que são a base da minha felicidade. Ao
meu orientador Prof. Dr. Cláudio Oller
pelos ensinamentos e empenho.*

“Não diga ao seu Deus o tamanho de seus problemas, e sim aos seus problemas, o tamanho de seu Deus.”

RESUMO

A preocupação ambiental tem gerado a necessidade cada vez maior de métodos de tratamento e remediação de áreas contaminadas (solos e águas subterrâneas) em todo mundo. Este trabalho estuda o processo Fenton, que consiste na reação entre peróxido e ferro II, para a remediação de solos contaminados com poluentes orgânicos. Os experimentos foram realizados em colunas devidamente projetadas para este fim. O estudo foi acompanhado através de análises de cromatografia, pH, concentração de ferro, entre outras análises. Os resultados mostram a efetividade do processo Fenton para a remediação de solos arenosos e argilosos. Os solos arenosos, por serem mais permeáveis permitem uma maior eficiência na remediação. O processo pode alterar a estrutura do solo, deixando-o menos permeável. O uso de baixas concentrações de reagentes de Fenton pode permitir que os microorganismos presentes possam resistir e auxiliar na recuperação do meio. Além disso, os resultados obtidos neste trabalho sugerem o uso de técnicas combinadas para a remediação de solos e águas subterrâneas.

ABSTRACT

The environmental concern has been generating the necessity of methods of treatment and remediation of polluted areas (soils and groundwaters) in all world. This work studies the Fenton process, that consists of the reaction between peroxide and iron(II), for the remediation of polluted soils with pollutant organic. The experiments were accomplished in columns projected for this end. The study was accomplished through chromatography analyses, pH, iron concentration, among other analyses. The results show the effectiveness of the Fenton process for the remediation of sandy and loamy soils. The sandy soils, for they present more permeable they allow a larger efficiency in the remediation. The process can modify the soil structure, leaving it less permeable. The use of low concentrations of Fenton's reagents can allow the present microorganisms to resist and to aid in the recovery of the middle. Besides, the results obtained in this work they suggest the use of combined techniques for the remediation of soils and groundwaters.

ÍNDICE ANALÍTICO

1. Introdução	16
1.1 Objetivos	17
2. Solos e águas subterrâneas	19
2.1 Contaminação em subsuperfície	21
2.2 Principais Contaminantes	23
2.2.1 Linear Alquilbenzenos (LABs)	25
2.3 Técnicas de remediação de solos	26
2.3.1 Tratamentos biológicos ex-situ	27
2.3.2. Tratamentos físico-químicos ex situ	30
2.3.3. Tratamentos térmicos ex situ	33
2.3.4. Tecnologias de retenção	35
2.3.5 Tratamentos biológicos in situ	37
2.3.6 Tratamentos Térmicos in situ	40
2.3.7 Tratamentos físico-químicos in situ	40
2.4. Reagentes de Fenton	45
2.4.1. Processo Fenton modificado	49
2.4.2. Influência de interferentes	55
2.4.3. Aplicação in situ	56
3. Materiais e Métodos	67
3.1. Reagentes	67
3.2. Aparato Experimental	67
3.3. Preparo de amostras	68
3.4 Procedimento de Contaminação Artificial dos Solos	69
3.5 Procedimento Experimental	70
3.6 Procedimento de Análises	72
4. Resultados e Discussões	76
4.1 Experimento exploratório com fenol	76

4.2 Planejamento experimental com o benzeno em solo arenoso	78
4.3 Planejamento experimental com os compostos fenólicos	83
4.4 Experimentos com o Linear Alquilbenzeno	91
5. Conclusão	102
6. Referências Bibliográficas	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição de água no planeta Terra	19
Figura 2. Comportamento de contaminantes orgânicos em subsolo. Principais fases nas quais os contaminantes são encontrados	18
Figura 3. Estruturas moleculares dos linear alquilbenzenos (dodecilbenzenos)	23
Figura 4 – Diagrama esquemático de uma biopilha. Foto de uma biopilha	25
Figura 5 – Sistema de compostagem	26
Figura 6 – Sistema de Landfarming	27
Figura 7 – Diagrama esquemático de um sistema de extração química	28
Figura 8 – Diagrama de um sistema de oxidação e redução <i>ex situ</i>	29
Figura 9 – Processo de desalogenação <i>ex situ</i>	29
Figura 10 – Diagrama básico de sistemas de solidificação e estabilização	30
Figura 11 – Sistema de incineração de resíduos	31
Figura 12 – Diagrama de um sistema de pirólise	32
Figura 13 – Sistema de dessorção térmica	32
Figura 14 – Sistema de Retenção de contaminantes	34
Figura 15 – Diagrama Esquemático de um sistema típico de bioventilação	36
Figura 16 – Sistema de fitoremediação	36
Figura 17 – Sistema de extração de vapores e tratamento térmico	37
Figura 18 – Sistema de lavagem do solo <i>in situ</i>	38
Figura 19 – Sistema de extração de vapores do solo	39
Figura 20 – Sistema de vitrificação de contaminantes em subsuperfície	40
Figura 21 – Injeção de oxidante químico (KMnO_4) para remediação de áreas contaminadas	41
Figura 22. Coluna de experimentos empacotada com argila contaminada artificialmente com LAB	65
Figura 23. Cromatograma do extrato de metanol feito a partir do solo contaminado com fenol, antes do tratamento. $\lambda = 269nm$	74
Figura 24. Cromatograma do extrato de metanol feito a partir do solo contaminado com fenol, após o tratamento. $\lambda = 269nm$	75

Figura 25. Cromatograma da fase aquosa recolhida abaixo da coluna de solo contaminada com fenol, após o tratamento. $\lambda = 269nm$ **76**

Figura 26. Percentual de contaminantes no solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com benzeno. Δ $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 0,55$ M; \square $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 0,55$ M; \blacktriangle $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 1,1$ M; \blacksquare $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 1,1$ M. **77**

Figura 27. pH do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com benzeno. Δ $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 0,55$ M; \square $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 0,55$ M; \blacktriangle $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 1,1$ M; \blacksquare $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 1,1$ M. **78**

Figura 28. Concentração de ferro no solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com benzeno. Δ $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 0,55$ M; \square $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 0,55$ M; \blacktriangle $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 1,1$ M; \blacksquare $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 1,1$ M. **79**

Figura 29. Umidade do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com benzeno. Δ $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 0,55$ M; \square $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 0,55$ M; \blacktriangle $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 1,1$ M; \blacksquare $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 1,1$ M. **80**

Figura 30. Porosidade do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com benzeno. Δ $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 0,55$ M; \square $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 0,55$ M; \blacktriangle $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 1,1$ M; \blacksquare $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 1,1$ M. **81**

Figura 31. Percentual de contaminantes (compostos fenólicos) no solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. Δ $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 4,4$ M; \square $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 2,2$ M; \blacktriangle $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 4,4$ M; \blacksquare $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 4,4$ M. **82**

Figura 31. Percentual de contaminantes (compostos fenólicos) no solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. Δ $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 4,4$ M; \square $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 2,2$ M; \blacktriangle $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 4,4$ M; \blacksquare $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 4,4$ M. **83**

Figura 32. pH do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com benzeno. $\Delta[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; $\square[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; $\blacktriangle[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; $\blacksquare[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$. **84**

Figura 33. Concentração de ferro no solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. $\Delta[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; $\square[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; $\blacktriangle[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; $\blacksquare[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$. **85**

Figura 34. Umidade do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. $\Delta[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; $\square[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; $\blacktriangle[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; $\blacksquare[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$. **85**

Figura 35. Porosidade do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. $\Delta[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; $\square[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; $\blacktriangle[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; $\blacksquare[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$. **86**

Figura 36. Percentual de contaminantes (compostos fenólicos) no solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo argiloso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. $\Delta[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; $\square[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; $\blacktriangle[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; $\blacksquare[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$. **87**

Figura 37. pH do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo argiloso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. $\Delta[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; $\square[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; $\blacktriangle[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; $\blacksquare[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$. **89**

Figura 38. Concentração de ferro no solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo argiloso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. $\Delta[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; $\square[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; $\blacktriangle[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; $\blacksquare[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$. **89**

Figura 39. Umidade do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo argiloso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. $\Delta[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e

[H₂O₂] = 4,4 M; □[Fe⁺²] = 5 mM e [H₂O₂] = 2,2 M; ▲[Fe⁺²] = 5 mM e [H₂O₂] = 4,4 M; ■[Fe⁺²] = 10 mM e [H₂O₂] = 4,4 M. **90**

Figura 40. Porosidade do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo argiloso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. Δ[Fe⁺²] = 10 mM e [H₂O₂] = 4,4 M; □[Fe⁺²] = 5 mM e [H₂O₂] = 2,2 M; ▲[Fe⁺²] = 5 mM e [H₂O₂] = 4,4 M; ■[Fe⁺²] = 10 mM e [H₂O₂] = 4,4 M. **91**

Figura 41. Cromatograma do extrato obtido a partir do solo arenoso (SP3) contaminado com linear alquilbenzeno usando clorofórmio como extrator. **92**

Figura 42. Percentuais de Degradação de Linear Alquilbenzenos em solo arenoso (SP3) no topo da coluna (0,00 a 0,20 metros de profundidade). [Fe⁺²] = 5 mM e [H₂O₂] = 2,2 M. **92**

Figura 43. Percentuais de Degradação de Linear Alquilbenzenos em solo arenoso (SP3) no meio da coluna (0,25 a 0,50 metros de profundidade). [Fe⁺²] = 5 mM e [H₂O₂] = 2,2 M. **93**

Figura 44. Percentuais de Degradação de Linear Alquilbenzenos em solo arenoso (SP3) no fundo da coluna (0,60 a 0,80 metros de profundidade). [Fe⁺²] = 5 mM e [H₂O₂] = 2,2 M. **93**

Figura 45. Percentuais de Degradação de Linear Alquilbenzenos em solo argiloso-arenoso (SP2). [Fe⁺²] = 5 mM e [H₂O₂] = 2,2 M. **94**

Figura 46. Cromatograma do extrato de acetonitrila feito a partir do solo contaminado com LAB antes do tratamento. $\lambda = 202nm$. **95**

Figura 47. Cromatograma do extrato de acetonitrila feito a partir do solo contaminado com LAB após o tratamento. $nm\ 202 = \lambda$. **95**

Figura 48. Foto ilustrativa do solo arenoso tratado com os reagentes de Fenton. Da esquerda para a direita nas placas de petri: solo original contaminado com LAB e solos após o tratamento, do fundo da coluna, do meio da coluna do topo da coluna, respectivamente. **97**

Figura 49. Cromatograma do solo argiloso contaminado com LAB. Extratos obtidos no meio e no topo da coluna. **98**

Figura 50. Foto ilustrativa da coluna empacotada com argila, após a injeção dos reagentes de Fenton. **99**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas do produto comercial (LABs)	23
Tabela 2. Custos estimados de aplicação de tecnologias de remediação	54
Tabela 3. Aplicações em campo de processos de oxidação química in situ	56
Tabela 4. Principais vantagens e desvantagens das tecnologias de remediação de solos mais empregadas e aceitas	57
Tabela 5. Concentrações e volumes de reagentes adicionados em cada experimento	68

Capítulo 1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial, o desenvolvimento da raça humana tem causado inúmeros prejuízos e danos ao meio ambiente e a nosso Planeta. Os métodos produtivos sempre procuraram o máximo de eficiência na produção, sem se preocupar com os contaminantes gerados, e muito menos com a disposição destes contaminantes.

Durante anos, foi comum o procedimento de descartar efluentes líquidos em rios, lagos e ainda hoje é comum o descarte em emissários submarinos. As emissões gasosas também eram comuns e danificam em especial a camada de ozônio, provocam o efeito estufa e a chuva ácida.

No caso da contaminação de solos, a disposição indiscriminada de efluentes líquidos e resíduos sólidos é a principal fonte de contaminação dos solos, e simultaneamente, das águas subterrâneas.

Estes descuidos levaram a contaminação de enormes áreas em todo o mundo, especialmente, em países mais desenvolvidos e militarizados, devido a grande carga de resíduos gerada. Entre os principais contaminantes estão os explosivos, pesticidas, herbicidas, clorados, e principalmente no Brasil, derivados do petróleo, especialmente gasolina.

Apesar de termos conhecimento de uma série de métodos de remediação, a baixa eficiência apresentada nos mais diversos estudos nos orienta no sentido de desenvolver pesquisas que visem desenvolver métodos mais adequados.

Entre as pesquisas mais recentes, os processos oxidativos avançados têm se mostrado muito promissores e chamado à atenção de pesquisadores em todo o mundo, preocupados com as vastas áreas contaminadas.

Um desses processos, o Fenton, tem recebido especial atenção, devido a simplicidade dos reagentes, efetividade do método (bem aceito para tratamento de efluentes) e relação aceitável custo-benefício.

Neste trabalho estuda-se o processo Fenton para remediação de solos. O estudo se deu em colunas devidamente projetadas e levou em

conta como principal acompanhamento análises de percentual de contaminante.

1.1 Objetivos

Os principais objetivos do trabalho são:

1. Estabelecer um procedimento experimental para o estudo de remediação de solos contaminados com poluentes orgânicos usando colunas;
2. Estudar os percentuais de degradação de contaminantes usando reagentes de Fenton;
3. Identificar em qual situação de concentrações (altas ou baixas) tem-se os melhores resultados de degradação de contaminantes com estes reagentes; e,
4. Através de uma rica revisão bibliográfica e dos resultados experimentais obtidos neste estudo sugerir um procedimento adequado ao tratamento e remediação de áreas contaminadas com poluentes orgânicos.

Capítulo 2. ASPECTOS TEÓRICOS

2. Solos e águas subterrâneas

Os solos e rochas são materiais sólidos compostos por minerais (compostos inorgânicos) com matéria orgânica associada (Davis e Dewiest, 1966). Uma observação mais detalhada e aproximada perceberá detalhes na descrição dos grãos constituintes do solo, como por exemplo, a presença de poros, que podem estar preenchidos por gases, água ou um contaminante qualquer. Ao atingirem o solo, os compostos orgânicos tendem a preencher estes poros, adsorvendo-se a matriz do solo (Freeze e Cherry, 1979). A preocupação com a contaminação de solos é uma questão recente e está intimamente ligada a associação entre o solo e as águas subterrâneas, visto que a maior parte da água potável disponível em nosso planeta encontra-se em aquíferos (Figura 1). Como as águas subterrâneas estão intimamente ligadas às águas superficiais e ao solo, se ações apropriadas visando a remediação das áreas contaminadas (solos, aquíferos e efluentes) não forem empregadas em tempo hábil, os contaminantes eventualmente migrarão para as águas superficiais e sistemas de suprimento de água (Leung et al., 1992).



Figura 1. Distribuição de água no planeta Terra (adaptado de Fetter, 1988).

Um aquífero é uma formação geológica com suficiente permeabilidade e porosidade interconectada para armazenar e transmitir quantidades significativas de água sob gradientes hidráulicos naturais. O termo quantidades significativas é obviamente relativo e depende do uso final do poço (Todd, 1980). Os aquíferos podem ser confinados ou livres, dependendo da presença ou não de um lençol freático. Um lençol freático é a superfície superior da zona de saturação que está em contato direto com a pressão do ar atmosférico, através dos espaços vazios do material geológico acima (Bower, 1978). Aquíferos confinados são formações geológicas permeáveis, que são contornadas abaixo e acima por materiais relativamente impermeáveis, e que estão sob pressões maiores que a atmosférica (Driscoll, 1986). Um aquífero livre apresenta um lençol freático, ou seja, tem contato direto com a superfície e a pressão atmosférica através do ar nos espaços vazios do solo (Cleary, 1989).

O solo em subsuperfície pode estar saturado com água. A zona em que os poros estão completamente preenchidos com água é conhecida como zona saturada (Todd, 1980). Na zona não saturada os poros estão preenchidos com água e ar. A principal característica da zona não saturada é que a água que nela se encontra está sob pressão negativa, ou seja, pressão menor que a pressão da atmosfera (Freeze e Cherry, 1979). A zona limite entre a zona não saturada e a zona saturada é denominada franja capilar. A franja capilar é formada devido ao fenômeno da capilaridade que permite a uma substância líquida penetrar os poros de sólidos e migrar por estes poros, desafiando a pressão atmosférica e a gravidade (Fetter, 1988). A franja capilar é uma zona saturada com pressão negativa (Cleary, 1989). O termo zona não saturada é muito usado popularmente, porém sob condições de solo estratificado, é possível encontrar zonas saturadas dentro da zona não saturada. Devido a esta complexidade, os pesquisadores preferem denominar esta região como zona vadosa, que define o fenômeno da ambigüidade saturação e não saturação (Cleary, 1989).

Os poros dos grãos de um solo podem estar interconectados formando caminhos, e, é através destes caminhos formados que os fluidos migram em

subsuperfície (Bear, 1979). Para que ocorra a migração de uma substância em subsuperfície, é necessário que haja um gradiente que force a mesma a se movimentar. As águas subterrâneas se movimentam devido a uma diferença de pressão que gera um gradiente hidráulico (Freeze e Cherry, 1979).

2.1 Contaminação em subsuperfície

Aqüíferos livres (que apresentam contato direto com a superfície) são freqüentemente os recipientes de contaminantes por causa da permeabilidade e proximidade da superfície contaminada (Cleary, 1989). Um contaminante (NAPL) lançado em quantidade suficiente penetrará de forma descendente em uma subsuperfície não saturada (Fetter, 1993). Se o contaminante for menos denso que a água migrará até a franja capilar, porém se for mais denso que a água, continuará migrando de forma descendente até encontrar uma barreira impermeável (Chevalier e Petersen, 1999).

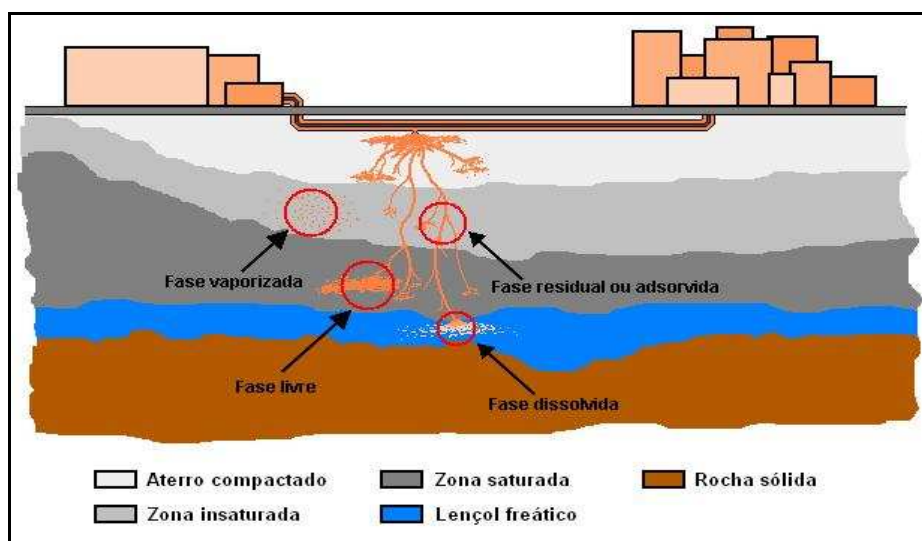


Figura 2. Comportamento de contaminantes orgânicos em subsolo. Principais fases nas quais os contaminantes são encontrados (Costa et al., 1999).

Um contaminante orgânico que atinge o subsolo pode se encontrar, principalmente em quatro formas (Figura 2):

(a) fase livre – constitui-se em um véu não miscível sobre o topo do freático;

(b) fase dissolvida – compreende a parte do contaminante que se dissolve na água do lençol freático;

(c) fase adsorvida ou residual – consiste no halo de dispersão entre a fonte e o nível do freático e caracteriza-se por uma fina película de contaminantes envolvendo grumos de solo ou descontinuidade na rocha. É a fase mais importante para contaminantes viscosos;

(d) fase vaporizada – compreende uma fase gasosa dos componentes voláteis que ocupa vazios do solo ou da rocha.

O equilíbrio entre estas fases está relacionado com propriedades como a pressão de vapor e a solubilidade em água (Silva et al., 2005).

Os compostos orgânicos dispostos ou derramados no solo podem ser transportados pelo solo e contaminar as águas subterrâneas (Fetter, 1993). Estes compostos podem também volatilizar e poluir o ar, resultando em toxicidade para a saúde humana, através da ingestão de água, inalação ou exposição direta (Watts et al., 1991). As propriedades que afetam a mobilidade e a persistência de um contaminante em subsuperfície incluem a hidrofobicidade ou hidrofiliidade (medida pelo coeficiente de partição octanol-água), a volatilidade (relacionada com a pressão de vapor) e o grau de halogenação do contaminante. Os contaminantes com alto grau de halogenação são lentamente biodegradados em solos aeróbicos por causa do seu alto estado de oxidação. Contaminantes hidrofóbicos tendem a se adsorver ao solo (Watts et al., 1994), e contaminantes com baixa pressão de vapor volatilizam lentamente, conseqüentemente, o alto grau de halogenação, a alta hidrofobicidade e a baixa pressão de vapor são características comuns de contaminantes recalcitrantes (Watts et al., 1990). Devido à baixa solubilidade e alta toxicidade, os contaminantes podem continuar a degradar a qualidade do aquífero por muitos anos através da dissolução (Chevalier e Petersen, 1999).

O movimento da água em subsuperfície é a principal força de arraste que carrega os contaminantes através dos poros no subsolo. O mecanismo de transporte e os processos de adsorção e dessorção de compostos orgânicos é controlado pelo fluxo de água no solo (Northcott e Jones, 2000). A adsorção de

compostos orgânicos hidrofóbicos é proporcional às quantidades de matéria orgânica do solo (Yeh et al., 2002 e Kile et al., 1995).

2.2 Principais Contaminantes

Até o início da década de 1970, os resíduos de toda espécie eram dispostos indiscriminadamente sem nenhum cuidado ou atenção especial (Watts et al., 1997). Na mesma década, observou-se a presença destes mesmos compostos nas águas de abastecimento, principalmente em países com desenvolvimento industrial maduro. A partir de então, a quantidade de áreas contaminadas descobertas em todo o mundo se espalhou de forma assustadora, sendo encontrada uma grande variedade de contaminantes.

Compostos orgânicos hidrofóbicos, em geral, são tóxicos à saúde humana e à biota (Sedlak e Andren, 1991). Estes compostos, freqüentemente, são resistentes à degradação química e biológica e persistem durante muito tempo, mesmo após o fim da fonte contaminante (Sedlak e Andren, 1994). Poluentes orgânicos adsorvidos no solo tornam a área contaminada imprópria para os mais diversos usos, além de migrarem para o interior da terra, podendo atingir os lençóis freáticos. Estes aquíferos podem carregar toxinas que afetam toda a cadeia alimentar (Kasi et al., 1993).

Existe uma relação linear entre a toxicidade de um composto e a presença de anéis aromáticos (Dasappa e Loehr, 1991). Entre os principais contaminantes de águas subterrâneas e solos destacam-se os pesticidas e herbicidas (Sun e Pignatello, 1992; Miller et al., 1996), nitroaromáticos e explosivos (Li et al., 1997a; Agrawal e Tratnyek, 1996 e Li et al., 1997c), compostos organoclorados (Lu, 2000), urânio e outros elementos radioativos (Fisenne, 1996), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) (Nam et al., 2001), hidrocarbonetos alifáticos (Watts e Stanton, 1999), óleos de refrigeração de cabos elétricos em subsuperfície (Silva et al., 2005), bifenóis policlorados (PCBs) (Srivastava et al., 1994), petróleo e seus derivados (Kong et al., 1998), destacando-se a gasolina (Watts et al., 2000) e outros combustíveis (Abdul et al., 1990, Galvão et al., 2006).

O departamento de defesa dos Estados Unidos identificou mais de 1000 áreas contaminadas por explosivos, dos quais mais de 95% foram contaminados com TNT e 87% excedem os níveis permitidos de contaminação em lençóis freáticos. Explosivos nitroaromáticos são tóxicos, e seus produtos de transformação, incluindo arilaminas, arilhidroxilaminas, e produtos condensados tais como compostos azoxi e azo, são igualmente ou mais tóxicos que os nitroaromáticos (Rodgers e Bunce, 2001).

Os PAHs são compostos estáveis formados da fusão de anéis aromáticos e produzidos por processos industriais que usam altas temperaturas, como refino de petróleo, produção de carvão, vernizes, óleos sintéticos e produção de gás e estão associados com diversas áreas contaminadas (Kasi et al., 1993; Lee e Hosomi, 2001; Watts et al., 2002). Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) são poluentes orgânicos persistentes que devem ser monitorados devido a sua resistência a degradação biológica, baixa solubilidade em água e alta solubilidade em lipídios, que coletivamente resultam em bioacumulação em tecidos gordurosos de organismos vivos. Os principais compostos indicadores desta classe são o benzo-(a)-pireno (BAP), benzo-(b)-fluoranteno (BBFT), benzo (k) fluoranteno (BKFT) e indeno(1, 2, 3-cd)pireno (INDE) (Lee et al., 2002).

Clorofenóis são usados em diversos processos, tais como desinfecção de água, incineração de efluentes, uso não controlado de pesticidas e herbicidas e também para o branqueamento de papel (Benitez et al., 2000). Estes compostos têm sido extensivamente usados na produção de pesticidas, inseticidas, herbicidas e fungicidas, entre outros produtos. Como resultado destas aplicações, fontes de água (incluindo lençóis freáticos e águas superficiais) e solos têm sido contaminados com estes compostos (Qiu et al., 1999; Yang e Liu, 2001).

O grande aumento no uso de veículos automotores tem gerado uma demanda cada vez maior de postos de serviço para a distribuição de combustíveis, tais como gasolina e diesel (Galvão et al., 2006). Apesar da exigência de que os tanques de combustível sejam compostos de múltiplos tanques, com detectores de vazamento entre um tanque e outro, cerca de

250.000 tanques nos Estados Unidos ainda não atendem esta exigência (Watts et al., 2000). No Brasil são mais de 29000 postos de serviço (postos de gasolina), sendo 8400 no estado de São Paulo, dos quais 2400 na região metropolitana (CETESB, 2002). A corrosão natural dos tanques permite a ocorrência de vazamentos. O combustível que vaza, fica retido no solo e parte atinge os lençóis freáticos, com alto grau de contaminação, devido à recalcitrância e toxicidade destes compostos (Watts et al., 2000). Esses acidentes ambientais acabam gerando principalmente a contaminação do solo e de águas subterrâneas, além de contribuírem para o risco de explosões (CETESB, 2001).

Os componentes aromáticos da gasolina são considerados mais tóxicos que os alifáticos devido à maior mobilidade e solubilidade em meio aquoso (Watts et al., 2000). A contaminação por gasolina torna-se mais grave porque no Brasil o álcool etílico anidro é utilizado na gasolina comercial com o objetivo de aumentar a octanagem e reduzir a emissão de monóxido de carbono para a atmosfera (Ferreira, 2003). Devido a sua maior solubilidade, o álcool age como um tensoativo arrastando uma quantidade maior dos componentes da gasolina para o lençol freático.

2.2.1 Linear Alquilbenzenos (LABs)

Os LABs são usados como precursores do linear alquilbenzeno sulfonato, principal matéria-prima dos detergentes comerciais (Johnson et al., 2003) e como fluido refrigerante de cabos elétricos em subsolo (Johnson et al., 2002). Estes compostos apresentam em sua estrutura molecular um anel aromático ligado a uma cadeia linear de 9 a 15 átomos de carbono (Figura 3).

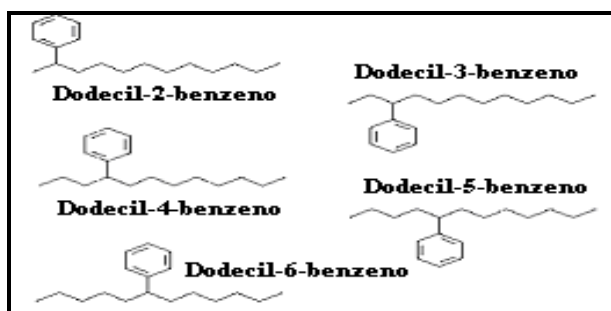


Figura 3. Estruturas moleculares dos linear alquilbenzenos (dodecilbenzenos).

A presença do anel aromático na estrutura destes compostos os torna bastante tóxicos à biota de um local contaminado. A baixa densidade destes compostos evita que, em subsolo, ocorra a migração para regiões abaixo do lençol freático, e devido a sua baixíssima solubilidade (tabela 1), os métodos convencionais de tratamento (bombear e tratar, por exemplo) não são eficientes.

Tabela 1. Propriedades físicas do produto comercial (LABs) (Johnson, 2000).

Propriedade Física	
Densidade (20 °C)	0.86 kg.L ⁻¹
Ponto de ebulição	726 °C
Viscosidade cinemática (20 °C)	8.1 mm ² .s ⁻¹
Solubilidade em água	0.41mg.l ⁻¹
Pressão de vapor (25 °C)	4.9 x 10 ⁻⁴ mmHg
Constante de Henry	7.1 x 10 ⁻² torr.L.mol ⁻¹
Coefficiente de Partição Octanol-água [log (K _{ow})]	5.72 – 5.75

A baixa pressão de vapor indica que ocorre pouca transferência da fase líquida livre para o ar. A baixa constante de Henry indica que ocorrerá pouca transferência da fase líquida para o ar. O alto coeficiente de partição octanol/água (medida da lipofilicidade e hidrofobicidade) e o coeficiente de partição em solos indicam pouca transferência da fase livre líquida para a água. Em termos de quantidades de material em cada fase; [LAB em fase livre] > [LAB em fase aquosa] > [LAB em fase gás] (Johnson, 2000).

O estudo destes compostos baseia-se numa demanda proveniente do vazamento deste óleo em linhas subterrâneas de transmissão na cidade de São Paulo (Silva et al., 2005).

2.3 Técnicas de remediação de solos

Tecnologias para a descontaminação de solos e sedimentos poluídos com compostos orgânicos são uma demanda urgente e necessária, devido à

grande quantidade de áreas contaminadas. Os lençóis freáticos e solos contaminados apresentam um risco direto de toxicidade para a saúde humana. A mineralização (completa degradação) de compostos orgânicos pode ser realizada por processos físicos, químicos e métodos biológicos tais como incineração, oxidação química e biodegradação, respectivamente (Ronen et al., 1994).

A remediação de solos pode ocorrer no próprio local da contaminação (*in situ*), sem necessidade de remoção do solo, ou ser precedida pela retirada do solo, através de escavação, seguida da remediação em si (*ex situ*).

O tratamento *ex situ* apresenta como principal vantagem o menor período de tempo requerido para a remediação, além de se ter uma certeza maior sobre a uniformidade do tratamento. A principal desvantagem é a necessidade de escavação do solo, acarretando maiores custos e maior risco de exposição das pessoas envolvidas com o tratamento deste solo, do público em geral e do próprio meio ambiente aos riscos associados com a escavação, com o estoque temporário, transporte, tratamento e redistribuição (FRTR, 2007).

A premissa básica da remediação *in situ* é permitir o tratamento do solo sem a necessidade de removê-lo e transportá-lo, resultando em uma economia de custos de operação, além de não requerer áreas adicionais para o tratamento. A principal desvantagem é que o tratamento *in situ* requer um período de tempo maior, além de não garantir uma uniformidade do tratamento por causa da variabilidade e características dos solos, o que pode reduzir a eficácia do processo (FRTR, 2007).

2.3.1 Tratamentos biológicos ex-situ

As variáveis que influenciam a taxa de degradação pelos microorganismos são a presença de contaminantes específicos, concentração de oxigênio, umidade, nutrientes, pH, temperatura, disponibilidade de contaminante para os microorganismos (como o microorganismo está presente no meio aquoso, os poros que não forem atingidos pela água e estiverem preenchidos de contaminante permanecerão contaminados), a concentração dos contaminantes (concentrações muito altas podem ser tóxicas ao

microorganismo) e a presença de substâncias tóxicas ao microorganismo ou inibidores do metabolismo. A grande vantagem em relação à bioremediação *in situ* consiste no fato de que, os possíveis subprodutos gerados ficam restritos à unidade de tratamento, evitando que os mesmos contaminem outros locais (FRTR, 2007).

Algumas tecnologias foram desenvolvidas baseadas em processos biológicos. A biopilha é um tratamento no qual solos escavados contaminados são misturados a solos sem contaminação e preparados especificamente para facilitar a bioremediação (Figura 4). As biopilhas chegam a ter no máximo 3 metros de altura. Este sistema inclui a coleta do chorume gerado e aeração do sistema. As variáveis que necessitam de controle são a umidade, calor, nutrientes, oxigênio e pH (Plaza et al., 2005). A área de tratamento geralmente fica coberta e colocada sobre uma camada impermeável para evitar o risco de contaminação do solo e do ar (de La Torre-Sanchez et al., 2006).

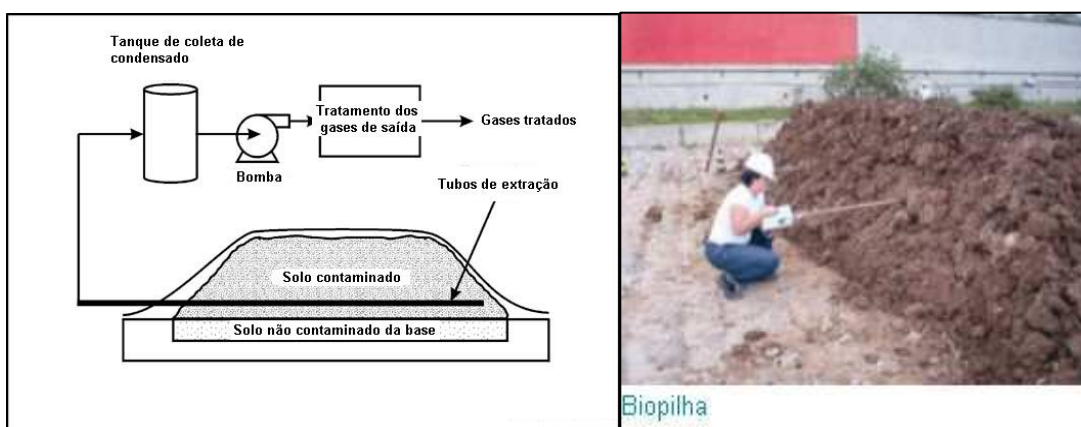


Figura 4 – Diagrama esquemático de uma biopilha. Foto de uma biopilha

A compostagem é um processo biológico em que os contaminantes orgânicos são convertidos pelos microorganismos (sob condições aeróbias ou anaeróbias) a produtos estáveis não tóxicos. O processo ocorre tipicamente em condições termófilas (54 a 65 °C). O aumento da temperatura é resultado do calor produzido pelos microorganismos durante a degradação do material orgânico. Na maioria dos casos, usam-se microorganismos nativos (Trois e Polster, 2007). Os solos escavados são misturados com pedaços de madeira,

animais e restos vegetais, que servem como fonte de nutrientes e aumentam a porosidade do meio (Figura 5). A eficiência máxima de degradação é alcançada pela manutenção da oxigenação (revirando a pilha de tempos em tempos, por exemplo), irrigação para a manutenção da umidade e monitoramento da temperatura (Pollard et al., 2006).

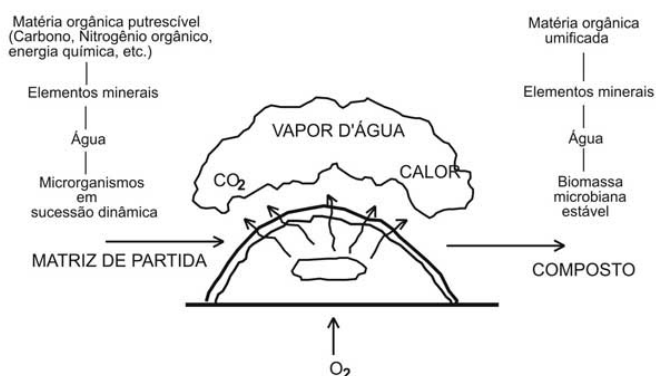


Figura 5 – Sistema de compostagem

O Landfarming é uma tecnologia de bioremediação na qual o solo contaminado é disposto na forma de aterro sanitário. O solo é colocado em uma “cama” forrada com um plástico ou outro meio impermeável que permita o recolhimento do chorume (Figura 6). O arejamento é obtido com a viragem periódica do solo. O controle deste processo inclui: umidade (normalmente através de irrigação ou borrifamento), aeração (misturando para facilitar o arejamento), pH (próximo ao neutro, obtido pela adição de calcário), nutrientes e adição de culturas de microorganismos pré-cultivadas (Hamdi et al., 2006 e Peltola et al., 2006).

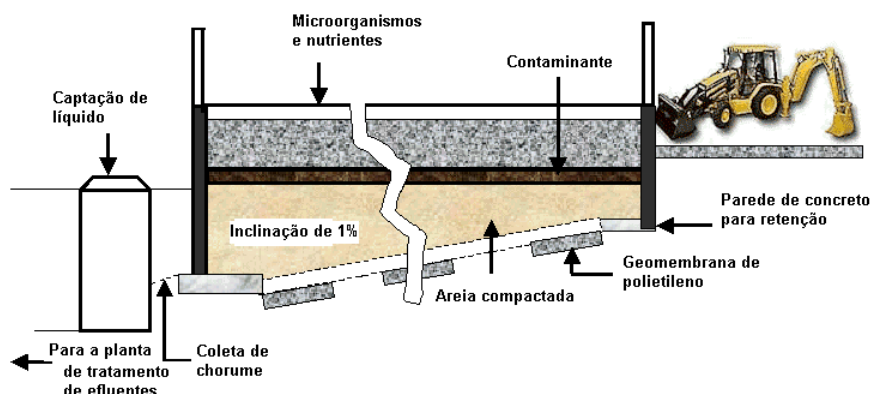


Figura 6 – Sistema de Landfarming

2.3.2. Tratamentos físico-químicos ex situ

Estas tecnologias usam as propriedades físicas e químicas dos contaminantes e do meio para degradar, separar ou imobilizar estes contaminantes. Estes processos são bastante efetivos podendo-se obter os resultados desejados em tempos bem curtos, se comparados aos processos biológicos. Os equipamentos necessários são, em geral, bem simples e a liberação de energia é bem reduzida quando comparada aos processos in situ. Os resíduos do tratamento requerem tratamento ou disposição, o que acarreta num aumento dos custos totais do projeto (FRTR, 2007).

A extração química é um método pelo qual o contaminante é extraído do solo, reduzindo o volume de material contaminado, porém, o contaminante não é degradado. A tecnologia usa uma substância extratante, diferente da água para extrair o contaminante da matriz do solo (Figura 7). A eficiência da extração depende da solubilidade do poluente, do mecanismo de adsorção e dessorção do poluente nas partículas do sedimento ou solo e o contato entre o solvente e os poros das partículas de solo ou sedimento (Rienks, 1998 e Adani et al., 2006). Cada unidade varia de acordo com a substância química empregada, tipo de equipamento usado e modo de operação. A separação física também pode aumentar a cinética de extração, separando os metais pesados particulados presentes no solo (Al Masri et al., 2006).

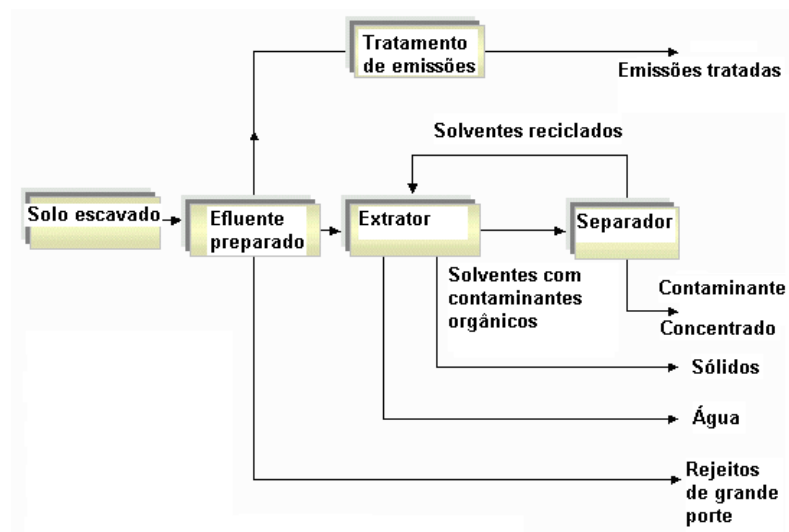


Figura 7 – Diagrama esquemático de um sistema de extração química

A substância extratante utilizada pode ser um ácido, um solvente orgânico e a própria água, sendo, neste caso, denominada lavagem do solo. A lavagem do solo é considerada uma tecnologia de transferência de meios (Tyre et al., 1991; Ravikumar e Gurol, 1994; Lu, 2000), consistindo de uma técnica não-destrutiva (Isosaari et al., 2001).

É comum utilizar a lavagem com o auxílio de tensoativos seguido de separação por flotação (Mann e Groenendijk, 1996). Surfactantes aquosos não iônicos são indicados para a lavagem de PCBs, fenóis clorados e hidrocarbonetos de petróleo em solos, com eficiência de remoção que chega a 90%, resultado este que se mostra bem superior à lavagem apenas com água. Wayt e Wilson (1989) realizaram estudos de campo e mostraram que o arraste no solo e as fortes chuvas interferem significativamente no processo. Bogan et al., (2003) propuseram o uso de uma microemulsão de óleos vegetais para auxiliar a lavagem ex situ, promovendo a dessorção de poluentes hidrofóbicos e permitindo o subsequente tratamento e disposição. O uso de surfactantes não mostra qualquer vantagem sobre a lavagem apenas com água quando se trata de compostos hidrofílicos (Rajput et al., 1994 e Sudaram e Islam, 1993).

As reações de oxidação e redução são usadas para converter os contaminantes tóxicos a compostos que não agridam a saúde ou o meio ambiente (Figura 8). Os agentes oxidantes usados para o tratamento de

contaminantes tóxicos são o ozônio, o peróxido de hidrogênio, hipoclorito e cloro (FRTR, 2007).

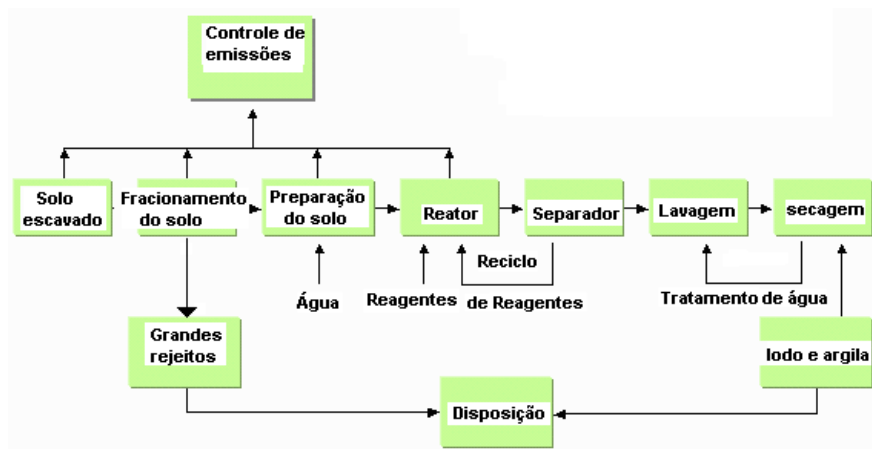


Figura 8 – Diagrama de um sistema de oxidação e redução *ex situ*

Uma oxidação incompleta pode promover a formação de intermediários. O processo se torna muito caro para concentrações muito altas de contaminantes, pois são requeridas grandes quantidades de oxidante (Silva et al., 2005). Outra alternativa é a redução química dos contaminantes através da hidrogenação. As principais limitações deste processo são o alto custo de obtenção de hidrogênio e necessidade de controle efetivo sobre a reação. Além disso, nem sempre os produtos de redução são menos tóxicos que seus precursores. (Rodgers e Bunce, 2001).

O processo de desalogenação é obtido pela substituição das moléculas de halógeno ou a decomposição e volatilização parcial dos contaminantes (Figura 9). O contaminante é decomposto parcialmente em lugar de ser transferido para outro meio (Magdesieva et al., 2006).

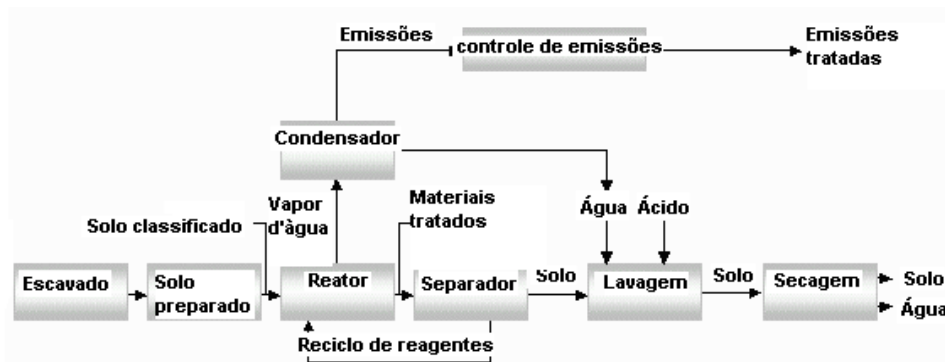


Figura 9 – Processo de desalogenação *ex situ*

No processo de solidificação, os contaminantes são imobilizados na matriz do solo. Os contaminantes são fisicamente aderidos ou reagem quimicamente com a matriz de forma a incorporar a nova estrutura do solo, permanecendo estável nesta estrutura (Kumar et al., 2007). O intuito deste método é impedir a mobilidade dos contaminantes no meio poroso da matriz, através do encapsulamento ou imobilização (Figura 10). Os contaminantes podem ser imobilizados em betume, asfalto emulsionado, cimentos, argilas, extrusados em polietileno ou vitrificados por fusão (FRTR, 2007).

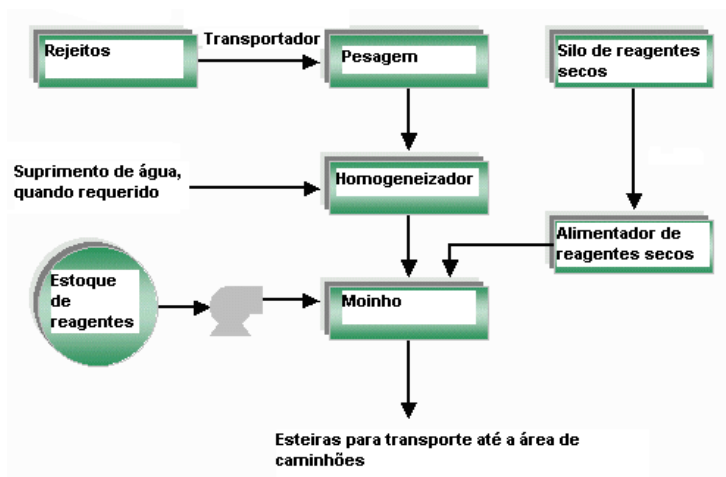


Figura 10 – Diagrama básico de sistemas de solidificação e estabilização

2.3.3. Tratamentos térmicos ex situ

Os tratamentos térmicos são considerados os mais eficientes, porém, são também os que apresentam o maior custo, pois, além, dos custos inerentes a escavação, estes processos apresentam alto custo energético e de equipamentos. Os processos térmicos usam o calor para aumentar a volatilidade, ou para promover a queima, decomposição, destruição ou a imobilização dos contaminantes. Estas tecnologias, em geral, promovem a liberação de gases que devem ser tratados e de resíduos sólidos que devem ser dispostos corretamente (FRTR, 2007).

A tecnologia de remediação mais empregada para solos contaminados com explosivos é a incineração (Li et al., 1997a). A incineração usa altas temperaturas (870 a 1200 °C) para volatilizar e promover a combustão (na presença de oxigênio) dos compostos orgânicos presentes no solo (Isosaari et al., 2001) (Figura 11). Frequentemente são empregados combustíveis auxiliares para a iniciação e manutenção da combustão. A exigência de eficiência de remoção para incineradores operando corretamente é de 99.99%, podendo atingir 99.9999%, para PCBs e dioxinas. Os gases liberados e os resíduos da combustão requerem tratamento (Benitez et al., 2000).

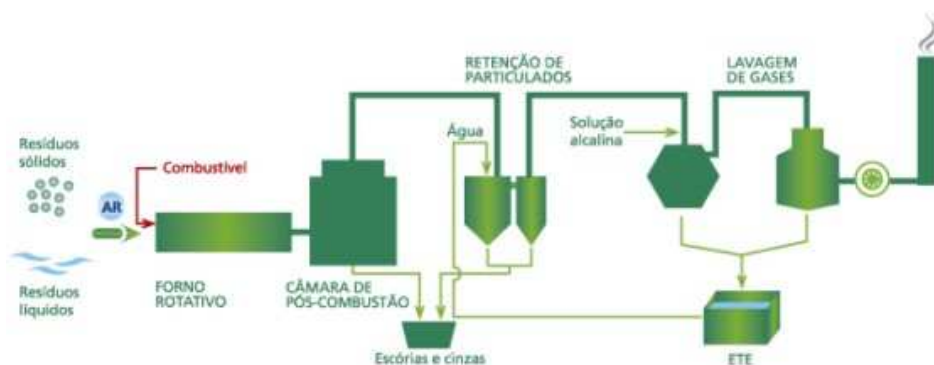


Figura 11 – Sistema de incineração de resíduos

A pirólise transforma materiais orgânicos tóxicos em componentes gasosos, quantidades pequenas de líquido e um resíduo sólido (coque) contendo carbono fixado e cinzas. Entre os gases produzidos, os principais são o monóxido de carbono, hidrogênio, metano e outros hidrocarbonetos (Figura 12). A Pirólise acontece tipicamente a baixas pressões e temperaturas (430 °C). Os gases da pirólise requerem tratamento adicional. Os equipamentos usados são semelhantes aos incineradores, com o cuidado de evitar a presença do oxigênio, seja pela não injeção do mesmo, ou uso de atmosfera inerte (FRTR, 2007).

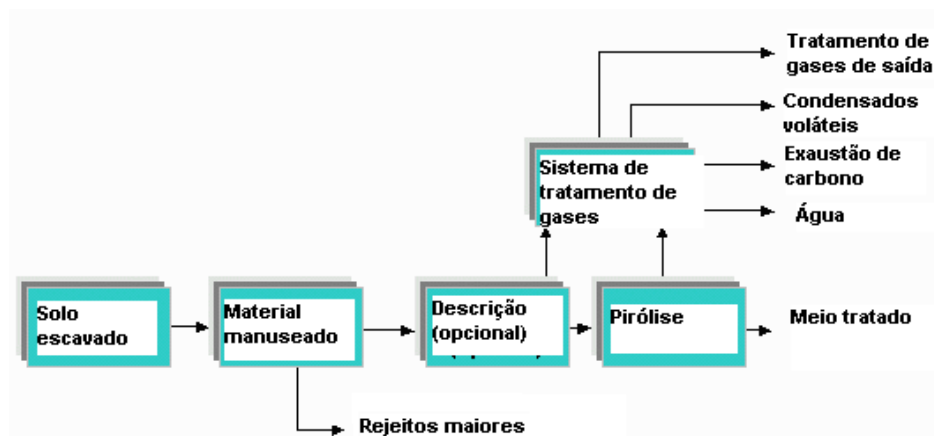


Figura 12 – Diagrama de um sistema de pirólise

A dessorção térmica é um processo de separação física. O solo é aquecido e os contaminantes orgânicos são volatilizados (Figura 13). Um gás portador ou um sistema de vácuo transportam estes compostos dessorvidos para um sistema de tratamento de gases (Smith et al., 2001). A dessorção térmica pode gerar altas emissões para o ar (Rienks, 1998).

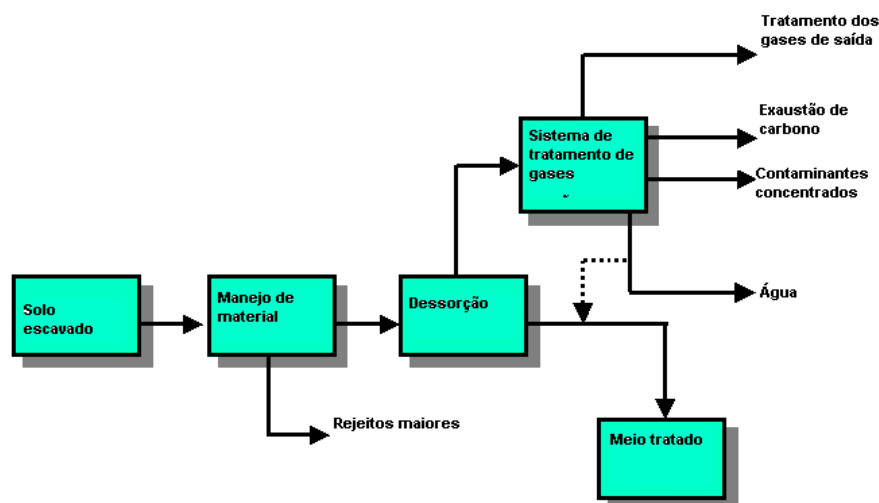


Figura 13 – Sistema de dessorção térmica

2.3.4. Tecnologias de retenção

Estas tecnologias são usadas para prevenir ou reduzir significativamente a migração dos contaminantes no solo ou nas águas subterrâneas. Em geral, a retenção é executada quando a contaminação de subsuperfície está em locais

de difícil acesso para a escavação, ou quando as tecnologias de tratamento *in situ* não se aplicam (Martin e Stephens, 2006a). Os tratamentos de retenção oferecem as vantagens de rápida instalação e baixo custo, além de não requerer a escavação. Porém, estes tratamentos requerem inspeções periódicas e monitoramento do local, para verificar as condições de contaminação e erosão do ambiente (FRTR, 2007).

Este tipo de tecnologia pode ser usado para minimizar a exposição na superfície do contaminante, prevenir a infiltração vertical de água, que provocaria a formação de chorume, conter o contaminante enquanto o tratamento estiver sendo aplicado, controlar as emissões de gases, criar uma superfície de solo que permita uso agrícola do local, ou mesmo outros usos do local (Heiser e Sedlacek, 2006). Esta é a forma mais comum de remediação porque geralmente é mais barata que as outras tecnologias e efetivamente administra os riscos dos contaminantes à saúde humana e ao meio ambiente (Townsend et al., 2005), porém sofrem restrição, principalmente dos órgãos ambientais, pelo fato de não destruírem os contaminantes (Silva et al., 2005).

A precipitação de chuvas sobre a cobertura da retenção é equilibrada pelos efeitos do acúmulo de terra, evapotranspiração e infiltração (Figura 14). A infiltração é indesejada, por isso, os demais processos devem ser aumentados de forma a evitar a infiltração (Rice e Walton, 2006). Em alguns casos, coberturas vegetais são sazonais (Gemitzi et al., 2007).

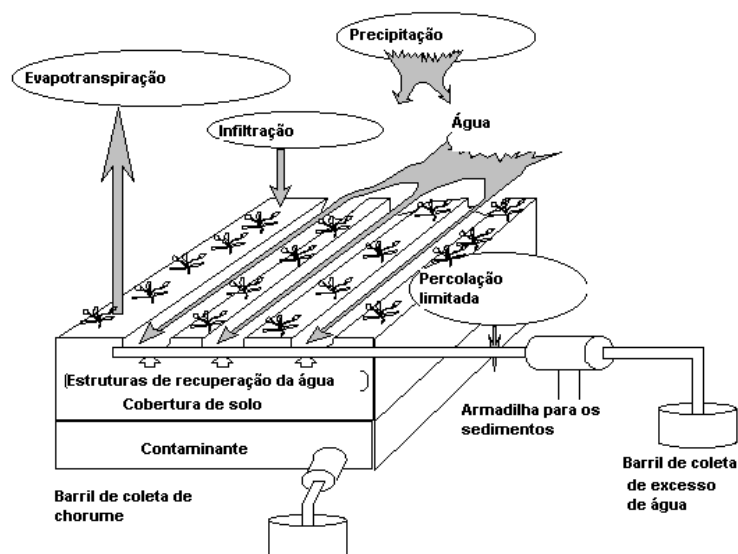


Figura 14 – Sistema de Retenção de contaminantes

2.3.5 Tratamentos biológicos *in situ*

Solos contaminados e sedimentos representam o maior problema de recuperação ambiental para os quais grandes esforços estão sendo feitos para desenvolver métodos de tratamento *in situ* (Gates e Siegrist, 1995). As técnicas de remediação *in situ* apresentam como principal vantagem a não necessidade de escavação e retirada do solo, podendo ser operada na própria área contaminada e reduzindo os custos com escavação e transporte (FRTR, 2007). Em caso de contaminação, uma fração do produto pode ser recuperada por drenagem e bombeamento (Abdul et al., 1990 e EPA, 1998). A remediação de solos depende, principalmente, das propriedades físico-químicas do contaminante e do solo (Benitez et al., 2000), profundidade da água subterrânea, permeabilidade e uniformidade do meio geológico, afetando a eficiência, custos, uniformidade e aceitabilidade ambiental da operação de descontaminação (Ghassemi, 1988).

O favorecimento do processo de biodegradação natural é denominado bioremediação e consiste na adição de nutrientes de modo prescrito e definido ao solo e aquífero (Fogel et al. 1991). Técnicas de Bioremediação são técnicas de degradação que estimulam o crescimento de microorganismos capazes de metabolizar os contaminantes, usando-os como fonte de alimento e energia

(Silva, 2004). Em geral, os processos de bioremediação requerem uma combinação de oxigênio, nutrientes, umidade e um rígido controle de temperatura e pH (Baptista et al., 2003).

Os processos envolvidos na bioremediação são a biodegradação, degradação química, hidrólise e volatilização (Dasappa e Loehr, 1991). Os processos biológicos são, tipicamente, de baixo custo (Arienzo, 2000), e podem degradar os contaminantes, com pouca ou nenhuma necessidade de tratamento residual. Entretanto, estes processos necessitam de um tempo maior de aplicação (Murphy et al., 1989), e substâncias tóxicas dificultam bastante a ação dos microorganismos, sendo letais aos mesmos em concentrações mais elevadas (Benitez et al., 2000).

A biodegradabilidade aumenta com o aumento da solubilidade em água e a diminuição no número de anéis aromáticos na molécula do contaminante (Aprill e Sims, 1990). Uma elevação da temperatura pode ocasionar a retirada de contaminantes por volatilização, aumentar a solubilidade de muitos contaminantes e diminuir a solubilidade de oxigênio, sendo necessário um rígido controle de temperatura.

A biodegradação pode ocorrer por via anaeróbia ou por via aeróbia (Bioventilação). A Bioventilação é uma tecnologia que estimula a biodegradação natural in situ, por bactérias aeróbias, através do fornecimento de oxigênio aos microorganismos nativos, permitindo aos mesmos degradarem a matéria orgânica contaminante (Thomas e Ward, 1989). O oxigênio serve apenas para sustentar a atividade microbiana e é provido através de injeção direta de ar (Figura 15).

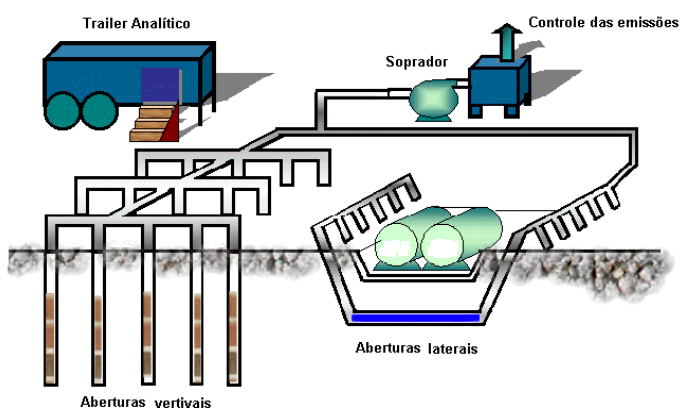


Figura 15 – Diagrama Esquemático de um sistema típico de bioventilação

A Fitoremediação é um processo que usa plantas de grande porte para remover, transferir, estabilizar e/ou destruir os contaminantes em solos e sedimentos. Entretanto apenas alguns compostos são fitodegradados pela ação de enzimas, ou volatilizam. Por isso, as árvores não devem ser utilizadas para a alimentação ou usos gerais, nem mesmo incineração, pois sua queima geraria um alto grau de poluição do ar (Newman e Gordon, 2000). As plantas produzem enzimas, como a desalogenase e a oxigenase que auxiliam na degradação catalítica (Figura 16).

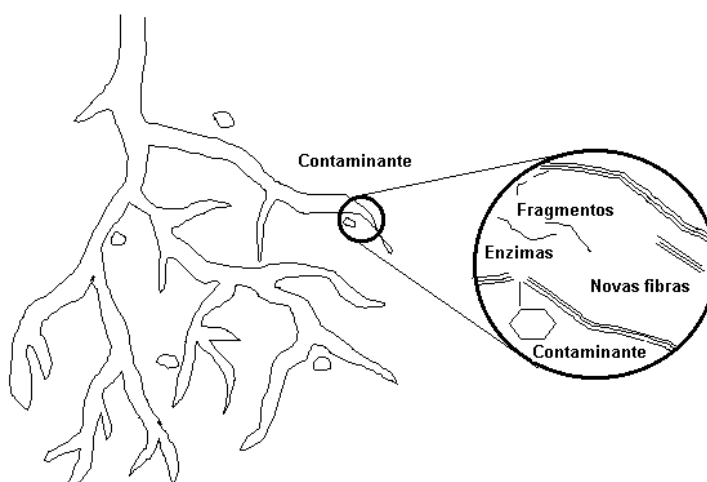


Figura 16 – Sistema de fitoremediação

2.3.6 Tratamentos Térmicos in situ

Esta técnica consiste na extração de vapores do solo gerados pelo aquecimento dos mesmos, o que provoca um aumento na volatilidade dos contaminantes no solo (Figura 17). Assim como outras técnicas que retiram vapores do solo, esta técnica requer o tratamento dos gases e do líquido residual gerado por estes gases (Piña et al., 2002). Entre os mecanismos de aquecimento utilizados destacam-se o uso de frequência em ondas de rádio, resistência eletromagnética, fibra elétrica e injeção de vapor ou ar quente para aumentar a taxa de volatilização dos semi-voláteis (FRTR, 2007).

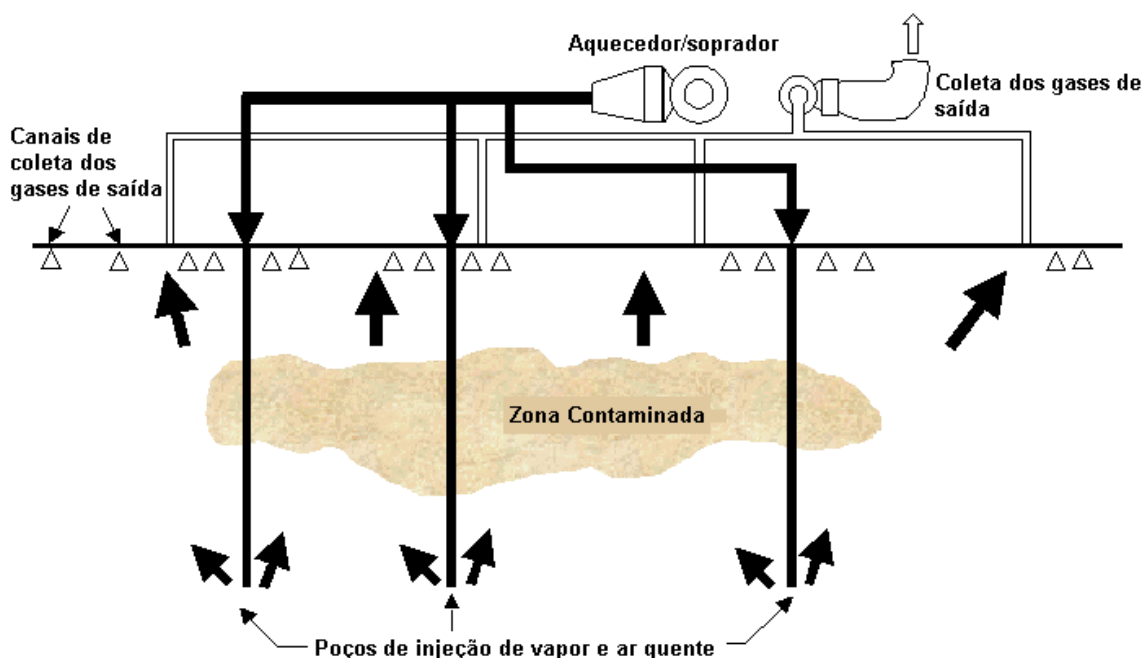


Figura 17 – Sistema de extração de vapores acoplado a tratamento térmico

2.3.7 Tratamentos físico-químicos in situ

O Tratamento físico-químico usa as propriedades físicas do contaminante ou do meio para degradar, separar ou conter a contaminação (FRTR, 2007). Propriedades como a solubilidade em água, a volatilidade e a permeabilidade do meio são os princípios básicos que motivam estes métodos. Ainda são considerados integrantes deste grupo os métodos que fazem uso de reações químicas para o tratamento da contaminação (Silva et al., 2005).

O processo de lavagem do solo *in situ* consiste na extração dos solventes do solo a partir do uso de água ou de outras soluções (Khaitan et al., 2005). A água ou solução apropriada é injetada no solo e extraída trazendo consigo os contaminantes (Vreysen e Maes, 2005). A extração ocorre através do bombeamento do aquífero subjacente à área contaminada (Figura 18). Em alguns casos, usa-se um co-solvente, que pode ser um solvente orgânico miscível em água, ou um tensoativo para aumentar a eficiência do processo (Abdul et al., 1990 e Zhu et al., 2005). A água e os fluidos recuperados (retirados) do subsolo têm que ser tratados para satisfazer os padrões de descarte da legislação ambiental (CONAMA 357, 2005).

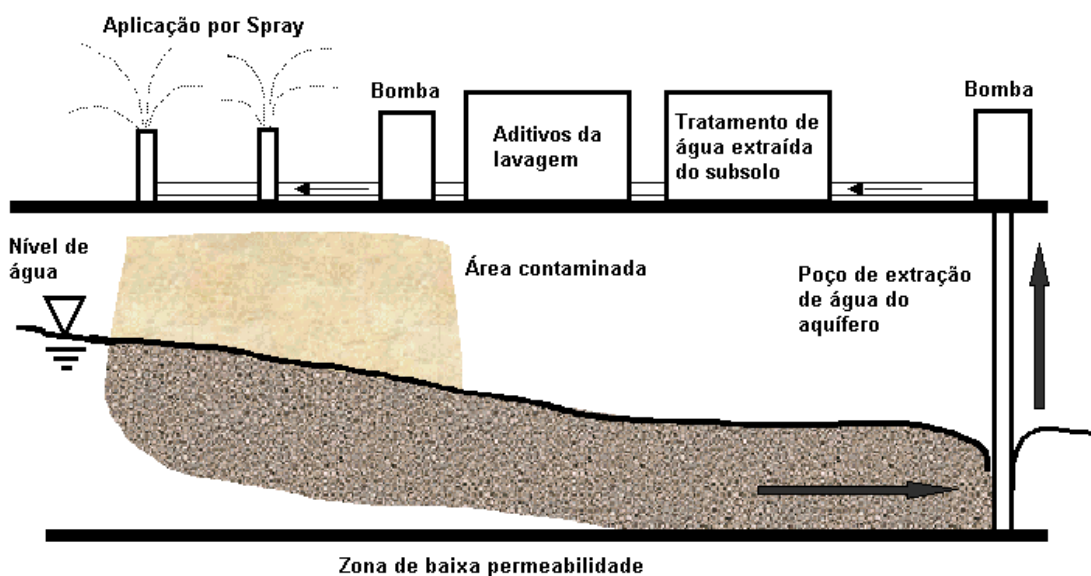


Figura 18 – Sistema de lavagem do solo *in situ*

A extração de vapores do solo é uma tecnologia de tratamento *in situ* na qual um vácuo é aplicado à zona vadosa não saturada induzindo um fluxo controlado de remoção dos contaminantes voláteis e semi-voláteis (Figura 19). Os vapores que deixam o solo devem ser tratados para recuperar ou degradar os contaminantes (Harmon et al., 2001).

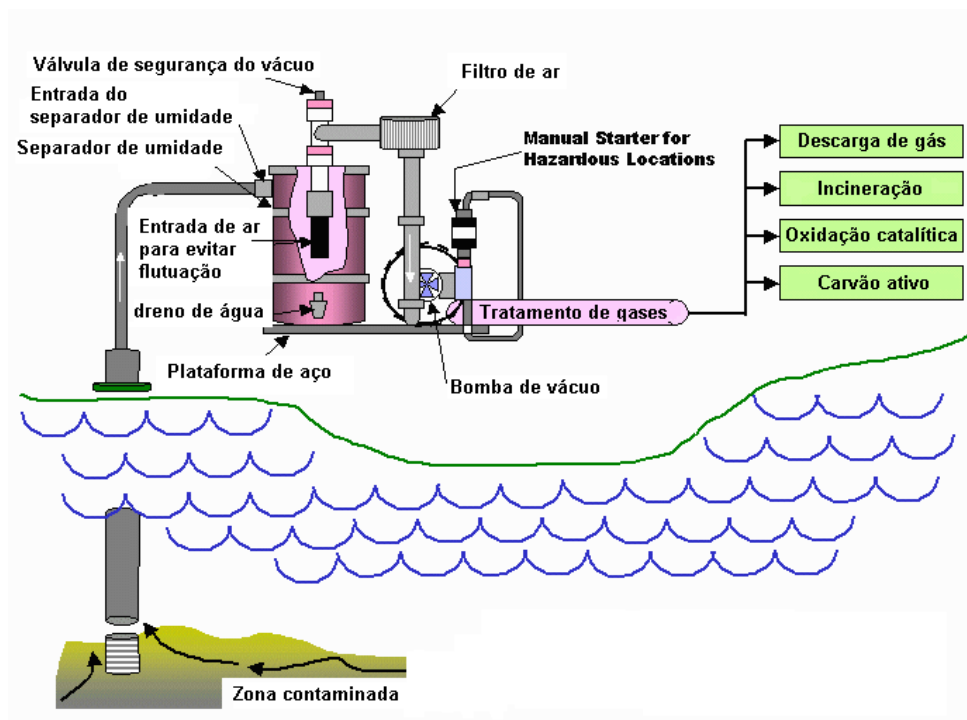


Figura 19 – Sistema de extração de vapores do solo

A solidificação ou estabilização reduz a mobilidade das substâncias contaminantes no ambiente por meios físicos e químicos (Meegoda e Tantemsapya, 2007). Ao contrário de outras tecnologias que visam remover os contaminantes, este método visa fixar o contaminante à sua matriz, isto é, o próprio solo (Yin et al., 2006). O método mais utilizado é a vitrificação, que usa corrente elétrica para aquecer o solo e outros materiais a temperaturas extremamente altas (1600 a 2000°C), imobilizando assim a maior parte dos contaminantes inorgânicos (Mulligan et al., 2001), radioativos (Marrero et al., 2004), e destruindo os poluentes orgânicos através de pirólise (Figura 20). Os vapores de água e produtos da combustão dos orgânicos são levados a um sistema de tratamento de gases. O produto da vitrificação é uma matriz altamente estável térmica e quimicamente, semelhante a uma rocha de basalto (Ojovan et al., 2006).

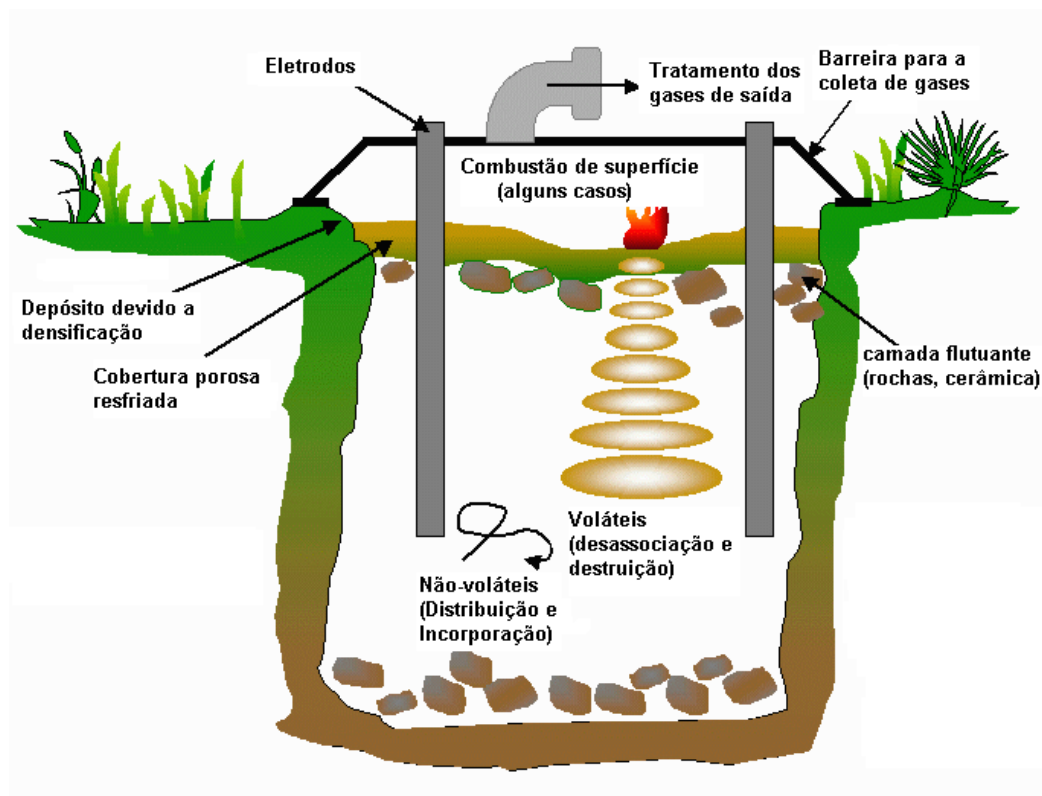


Figura 20 – Sistema de vitrificação de contaminantes em subsuperfície.

Os processos de oxidação química envolvem a adição de um composto oxidante (ozônio, peróxido e permanganato, em geral) que é injetado in situ e degrada os contaminantes, oxidando-os a compostos de mais fácil biodegradação, ou mesmo até a completa mineralização, liberando gás carbônico e água (Silva et al., 2005). Testes de campo tem demonstrado que a oxidação química in situ é uma tecnologia de remediação viável para a redução da massa de contaminantes na fonte e tratamento de plumas de contaminante (Siegrist et al., 2000).

Devido à alta velocidade de reação, os mecanismos de injeção dos oxidantes devem ser extremamente eficientes (Figura 21). Os mecanismos de injeção empregam poços horizontais e verticais, promovendo a advecção forçada em subsuperfície. Por ser mais estável e persistente, o permanganato pode migrar também por processos de difusão (Hsu et al., 2006).

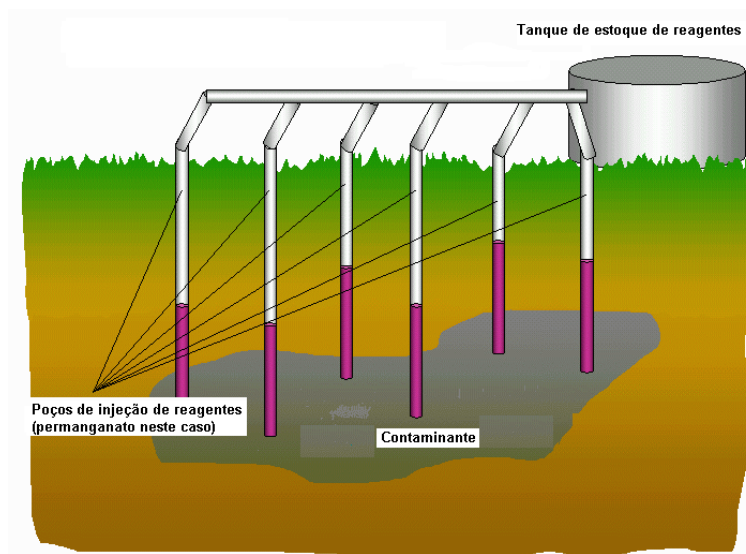


Figura 21 – Injeção de oxidante químico (KMnO_4) para remediação de áreas contaminadas

O método para a distribuição dos compostos químicos pode variar. O oxidante pode ser injetado diretamente no subsolo; misturado com um catalisador e injetado, ou combinado com um extrato do lugar e então injetado e recirculado (Rodgers e Bunce, 2001). A oxidação química in situ pode ser usada em áreas contaminadas onde a efetividade da bioremediação é baixa, seja pelo grau de contaminação ou pelas condições climáticas (Rodgers e Bunce, 2001).

Os contaminantes podem ser oxidados diretamente pelo ozônio (Bavel, 2006 e Goi et al., 2006b), ou, em alguns casos, o ozônio se decompõe e forma radicais hidroxila que oxidam os contaminantes (Rivas, 2006). As reações com ozônio são muito efetivas em meio ácido (Adam et al., 2006). Devido à grande reatividade e instabilidade do ozônio, o mesmo tem que ser gerado on-site e usado imediatamente devendo ser obtido em uma planta próxima do local de injeção (Huang e Shu, 1995).

O permanganato é injetado sob a forma de solução, como sal de potássio, sódio, cálcio ou magnésio. As reações se processam a uma taxa um pouco mais lenta que no caso de ozônio e peróxido (Hsu et al., 2006). Dependendo do pH, um mecanismo de degradação por transferência de

elétrons pode ocorrer. A reação de oxidação por permanganato é efetiva numa faixa de pH que varia de 3,5 a 12 (Zhai et al., 2006).

O peróxido de hidrogênio é, sem dúvida, o mais popular oxidante usado nos processos *in situ*, por ser relativamente não expansivo, comparado aos demais oxidantes, não persistente e não prejudicial à saúde se usado corretamente (Rivas, 2006). O H_2O_2 é 7 ordens de magnitude mais solúvel em água que oxigênio (constante de Henry = $7,1 \cdot 10^4$ para H_2O_2 e $1,3 \cdot 10^{-3}$ para O_2) (Pardieck et al., 1992), por isso foi originalmente usado como uma fonte de oxigênio para melhorar a bioremediação de subsuperfícies contaminadas e como um oxidante em sistemas projetados para o tratamento de efluentes líquidos e solos contaminados (Miller e Valentine, 1995a; FMC, 1993 e Miller e Valentine, 1995b).

O H_2O_2 se decompõe mais rápido em solo que na água (Hinchee et al., 1991 e Howsawkung et al., 2001), devido a sua instabilidade diante da matéria orgânica, atividade microbial, processos físicos de mistura (Barcelona e Holm, 1991), e de doadores e receptores de elétrons, que provocam a instabilidade do peróxido de hidrogênio (Lu, 2000). O peróxido de hidrogênio em solução aquosa é mais estável em pH ácido que em pH neutro, com uma estabilidade máxima na faixa de pH entre 3,5 e 4,5 (Lipczynska-Kochany, 1991). O peróxido de hidrogênio se decompõe em água e oxigênio molecular em pHs próximos do neutro (Watts et al., 1999a).

A combinação do peróxido de hidrogênio com sais de ferro (Fenton, 1894) também se mostra um poderoso sistema oxidante (Silva et al., 2005) que será detalhado abaixo.

2.4. Reagentes de Fenton

Recentemente, processos de oxidação avançada (POAs) têm sido desenvolvidos como uma tecnologia emergente para tratar orgânicos tóxicos em efluentes e lençóis freáticos (Huang e Shu, 1995; Li et al., 1997b; Sedlak e Andren, 1991). A oxidação química usando peróxido de hidrogênio em solução (H_2O_2) via quebra homolítica de peróxido de hidrogênio por Fe^{2+} (Bogan et al., 2003), na presença de íons ferrosos é chamada reação de Fenton (Fenton,

1894), gerando radicais hidroxila, que são oxidantes fortes e não seletivos, com potencial de oxidação menor apenas que do átomo de flúor (Leung et al., 1992), capazes de degradar uma grande variedade de contaminantes orgânicos (Moraes et al., 2004).

A reação de Fenton tem sido usada em uma grande variedade de aplicações ambientais, incluindo o pré-tratamento de efluentes industriais, o tratamento de águas contendo xenobióticos e a remediação de solos e lençóis freáticos (Watts et al., 2000). Mais recentemente, este processo tem sido usado em subsuperfície para promover a oxidação química *in situ* de contaminantes orgânicos (Howsawkeng et al., 2001). Em solos, o consumo e/ou a decomposição de oxidantes pelos componentes do solo, especialmente a matéria orgânica natural do solo pode tornar a oxidação completa inviável economicamente (Pignatello e Baehr, 1994; Tyre et al., 1991).

Uma vantagem das oxidações tipo Fenton para a remediação de solos pode ser uma combinação rápida dos processos de dessorção e oxidação nos quais os contaminantes hidrofóbicos não são só removidos do estado adsorvido, mas simultaneamente oxidados (Kakarla e Watts, 1997). O percentual de remoção de contaminantes por dessorção é comparável ao percentual de remoção por oxidação química (Ravikumar e Gurol, 1994). O processo é melhorado pelo aumento de temperatura (FMC, 1993), pois provém uma maior taxa de geração de radicais hidroxila e aumento da taxa de dessorção (Watts et al., 1991). O mecanismo mais comum para a oxidação por radical hidroxila é a adição eletrofílica a alcenos ou anéis aromáticos seguida da abstração do hidrogênio (Watts et al., 2000; Watts e Dilly, 1996).

A oxidação melhorada na presença de superfícies pode ocorrer por causa dos radicais hidroxila ou outras espécies reativas que são produzidas próximo aos contaminantes adsorvidos (Miller e Valentine, 1995b). Os radicais hidroxila reagem com muitos compostos orgânicos próximo da taxa de controle da difusão. Numerosas reações competindo também ocorrem na decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio por ferro II incluindo o seqüestro de radicais hidroxila por peróxido, por radicais hidroxila e por Ferro II

ocorrendo a uma taxa de $1,2 \cdot 10^7$, $3,0 \cdot 10^9$ e $4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente (Watts e Stanton, 1998).

A decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio por sais férricos ocorre segundo uma série de reações radicalares em cadeia, inclusive de seqüestro do radical hidroxila, envolvendo em seus estágios os radicais $OH \bullet$ e $HO_2 \bullet$, e o ânion HO_2^- , conforme as equações 2.1 a 2.14 (Haber e Weiss, 1934; Sun e Pignatello, 1992; Wilson, 1995; Lu, 2000; Kawahara et al., 1995; Colodette et al., 1988 e Haag e Yao, 1992).



Na ausência de oxigênio, o ferro reage com prótons para gerar hidrogênio e íons ferrosos (Equação 2.15). Esta reação é lenta para pH básico ou próximo a neutralidade (Schreier e Reinhard, 1994; Rienks, 1998).



Warren et al. (1995) sugerem que a desalogenação redutiva de halometanos por elementos metálicos é mediado por hidrogênio na superfície

do metal, via transferência direta de elétrons do metal para o composto halogenado.

O substrato orgânico reage com os radicais gerando radicais orgânicos do tipo $R_j \bullet$ (Equação 2.16) (Wilson, 1995).



Os radicais orgânicos formados no sistema Fenton podem sofrer dimerização (Equação 2.17), oxidação (Equação 2.18) ou redução (Equação 2.19) na presença de ferro II ou ferro III e H_2O_2 (Tyre et al., 1991; Walling, 1975 e Wilson, 1995).



As reações de oxidação seguem formando alcoóis, aldeídos e ácidos carboxílicos e na mineralização total, o dióxido de carbono e a água são os produtos finais neste processo (Equações 2.20 a 2.24) (Watts e Stanton, 1998).



Os microorganismos são capazes de reduzir o ferro III para ferro II com simultânea degradação da massa orgânica presente (Karthikeyan e Bhandari, 2001). A oxidação microbiana acoplada com redução de ferro III é um importante mecanismo natural para a remoção de contaminantes de águas subterrâneas e aquíferos poluídos (Gaspard et al., 1998).

Para valores altos de pH, a perda de reatividade é devida à precipitação do Fe^{3+} como oxihidróxidos ($Fe_2 O_3 \cdot H_2 O$) (Sun e Pignatello, 1992), podendo formar outros complexos com quelantes como o hidróxido, o pirofosfato, carbonato e o bicarbonato (Bielski, 1990).

2.4.1. Processo Fenton modificado

A mineralização por reagente Fenton é dependente da concentração inicial do contaminante e do estado inicial do ferro (Ronen et al., 1994). Sais de ferro ou minerais oxihidróxidos são utilizados para catalisar o peróxido de hidrogênio e produzir radical hidroxila. O sistema com sais de ferro II é chamado de Fenton e o sistema peróxido de hidrogênio e oxihidróxido de ferro é chamado processo Fenton modificado (Yeh et al., 2002). O reagente Fenton modificado tem sido usado recentemente em águas e solos para investigar a remediação e o processo de tratamento de numerosos compostos orgânicos incluindo solventes halogenados, pesticidas e hidrocarbonetos de petróleo (Watts e Stanton, 1998).

A taxa de oxidação é controlada pela dessorção, porém, a oxidação pode ocorrer também no estado adsorvido (Watts et al., 1997). Tais sistemas são atrativos por diversas razões, entre elas, a de que o ferro é um dos constituintes naturais do solo (Arienzo, 2000). O ferro mineral como única fonte de ferro, em presença de H_2O_2 é capaz de degradar o contaminante orgânico presente no meio. Os solos naturais contêm entre 0,5 e 5% de ferro no solo (Watts et al., 1993). Dois mecanismos podem ser indicados como os responsáveis pelo processo Fenton em solos: (1) dissolução do mineral com formação de ferro solúvel que catalisa as reações tipo Fenton, e (2) catálise heterogênea na superfície do mineral (Watts et al., 1999b).

Altas quantidades de peróxido de hidrogênio são requeridas para promover um processo combinado de dessorção e oxidação para a destruição de contaminantes hidrofóbicos. As mesmas condições agressivas podem também ser efetivas na mineralização dos intermediários (Watts e Stanton, 1998).

Quando íons ferrosos são usados como catalisadores em remediação de solos usando reagentes de Fenton, o ferro II é oxidado a ferro III sobre as altas condições de oxidação e redução destes sistemas, com a subsequente precipitação de um óxido de ferro amorfo (Watts et al., 1999b). Nam et al. (2001) realizaram experimentos usando a reação Fenton a pH neutro. Para tal,

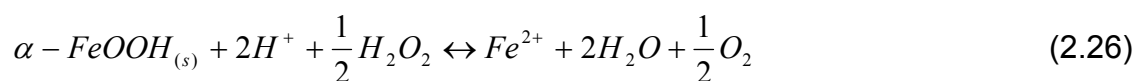
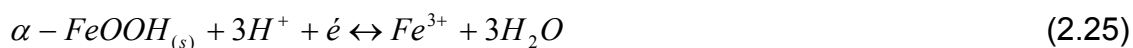
um reagente Fenton modificado foi desenvolvido pelo uso de um agente quelante. O ferro III foi quelado com NTA (Fe-NTA: Ferro nitrilotriacetato) por causa da facilidade deste complexo em catalisar reações Fenton a pH neutro, requerido por muitos microorganismos, e porque este provém um complexo modelo, matéria orgânica – ferro ocorrendo em subsuperfície (Howsawkung et al., 2001). Pignatello e Baehr (1994) encontraram que o ferro sob a forma deste complexo removeu 99,3% de 2,4-D e 87% do metolacloro em solo, enquanto os experimentos com Fe^{2+} removeram apenas 61% do 2,4-D e só 7% do metolacloro.

O uso de formas minerais de ferro, como a geotita (α -FeOOH), tem sido sugerido recentemente como efetivos, com peróxido de hidrogênio, na oxidação tipo Fenton de compostos orgânicos no tratamento de efluentes e solos contaminados (Lu, 2000). A geotita é 71% ferro e é o mineral de óxido de ferro cristalino mais abundante na natureza (Lin e Gurol, 1998). Valentine e Wang (1998) encontraram uma melhor degradação de contaminantes usando a geotita (cristalina) (70%) em relação ao material semicristalino (30%) e o ferrihidreto (material não cristalino) (20%). A diferença na atividade catalítica pode ser relatada pela diferença estrutural. O ferrihidreto tem mais espaço livre e grupos OH que a geotita, podendo afetar o sequestro de radicais. A geotita pode ser usada como material catalítico para catalisar a reação com H_2O_2 , apresentando as vantagens de não ser necessário adicionar ferro solúvel e nem ajustar o pH.

Kong et al. (1998) estudaram a degradação de contaminantes usando um outro óxido de ferro (magnetita) e a própria geotita como catalisador. O sistema usando magnetita mostrou uma degradação maior dos contaminantes que o sistema usando geotita. Isto ocorre provavelmente devido à coexistência de Fe^{2+} e Fe^{3+} na magnetita (Rienks, 1998). O sistema H_2O_2 catalisado com ferro mineral foi mais eficiente que o convencional com ferro solúvel ($FeSO_4$), demonstrando menos consumo de H_2O_2 para degradação similar de contaminante. Compostos de ferro II são catalisadores menos efetivos que espécies de ferro III, apesar de a taxa inicial do ferro II ser maior (Watts e Dilly,

1996). O sistema ferro mineral foi menos agressivo na degradação do contaminante, mas este foi mais eficiente que o sistema FeSO₄ (Rienks, 1998).

Uma importante questão do sistema peróxido/ferro mineral envolve as reações de oxidação e redução na superfície do óxido que podem transformar as partículas de geotita em óxidos de ferro menos estáveis e mais solúveis, isto é, causa a formação de um precipitado amorfo na superfície da fase cristalina. Isto ocorre devido ao fato de a reatividade da superfície do óxido de ferro ser diferente para cada tipo de óxido de ferro (Lin e Gurol, 1998). Alguns autores sugerem que as reações básicas geram ferro solúvel no meio (Lu, 2000 e Wilson, 1995). Ligantes carboxilados aceleram a taxa efetiva de reação por formação de complexos com ferro II (Equações 2.25 a 2.27) que reagem mais rapidamente que os complexos aquaferrosos (Voelker e Sulzberger, 1996).



Reações tipo Fenton catalisadas por minerais são controladas pela dessorção, concentração de H₂O₂ e estrutura do contaminante (Watts et al., 1997). Reagentes inorgânicos incluem catalisadores tais como oxihidróxidos de ferro e manganês, assim como elementos de transição resultando a dissolução do mineral (Kakarla e Watts, 1997).

Miller e Valentine (1999) estudaram a degradação com peróxido de hidrogênio na areia Muscatina, rica em manganês e óxido de ferro. As diferenças medidas entre as areias devem-se à diferença de atividade catalítica com a fase mineral específica da areia (formas distintas de manganês e ferro) ou outros óxidos metálicos (cobre e zinco, por exemplo).

Óxidos de manganês têm mostrado efetividade para catalisar a decomposição de peróxido de hidrogênio. Os resultados observados de decomposição de peróxido de hidrogênio e oxidação de contaminante são consistentes com o esquema de reação cujo elemento central inclui: (1) uma taxa limitante da superfície catalisada do meio filtrante iniciando a decomposição do peróxido de hidrogênio com a formação de intermediários

reativos, (2) uma reação de competição da superfície do meio filtrante com os intermediários, e (3) reação dos mesmos intermediários com os contaminantes no meio aquoso (Miller e Valentine, 1995a; Miller e Valentine, 1999).

Kitajima et al. (1978) e Ono et al. (1977) sugerem que o peróxido de hidrogênio seja capaz de reagir com qualquer metal segundo os mecanismos abaixo, onde S e S⁺ representam os estados reduzido e oxidado dos cátions metálicos (Equações 2.28 a 2.33).



Desde que sejam respeitadas as diferenças de potenciais eletroquímicos, e baseando-se na teoria de que os metais apresentam pequena diferença energética entre a camada de valência e as camadas externas, é razoável crer que outros metais possam apresentar a mesma capacidade do ferro em reagir com o peróxido de hidrogênio e liberar radicais hidroxila.

Diversas pesquisas têm sido realizadas com os mais diferentes tipos de poluentes incluindo álcoois, éteres, herbicidas, fenóis clorados, clorobenzeno e outros organoclorados em solução aquosa e em efluentes aquosos (Ravikumar e Gurol, 1994) e para a remediação de solos contaminados com compostos aromáticos de baixo peso molecular tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (Nam et al., 2001). Lou e Lee (1995) realizaram estudos de degradação de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) e verificaram que a taxa de degradação aumenta com o aumento das concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro adicionados, porém, a reação também se torna mais expansiva e agressiva. Watts et al. (1999c) degradaram 60% do tolueno adsorvido em um solo argiloso.

Watts e Stanton (1998) estudaram a degradação de um composto alifático. O hexadecano, usado neste estudo, tem baixa solubilidade em água (0,00048 mg/L) e alto coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow} = 9,07$). Devido a estas propriedades, a maior parte do hexadecano (56,3%) foi encontrada sob a forma adsorvida, enquanto apenas 0,36% na fase aquosa. Os resultados obtidos mostram que as reações ocorrem na fase aquosa, portanto quanto mais hidrofóbico o composto, mais difícil sua degradação em solos. A oxidação de compostos aromáticos requer menos ferro e menos H_2O_2 que o necessário para a oxidação de alifáticos. Em outra bateria de experimentos, cerca de 95% do BTX foi tratado a pH neutro usando 2,5% H_2O_2 e 12,5 mM de ferro III, enquanto só 47% de nonano, 7% de decano e 1% de dodecano foram oxidados sob as mesmas condições (Watts et al., 2000).

Yeh e Novak (1995) desenvolveram estudos de oxidação e bioremediação (por 100 dias) usando como poluentes o MTBE (metil-tercbutil éter) e o ETBE (etil-tercbutil éter), aditivos de combustível usados nos Estados Unidos por um bom tempo, e mostraram que as concentrações destes contaminantes não mudam quando o ferro está ausente, indicando que o MTBE e o ETBE não reagem com o peróxido de hidrogênio, e sofrendo oxidação pelo processo Fenton.

Lipczynska-Kochany (1992) mostrou que compostos nitroaromáticos apresentam maior percentual de degradação pelo processo Fenton que pelo processo UV/peróxido. Arienzo (2000) estudou a degradação de explosivos (TNT) e outros nitroaromáticos. A destruição de TNT em lamas de solo com reagente Fenton e Fe^0 foi mais rápida a 34 °C que a 25 °C. A concentração de TNT em solução foi diminuída em 95% a 45 °C e a 53% a 23 °C dentro de 24 horas. A maior destruição a 45 °C pode ser atribuída à maior solubilidade de TNT, ao aumento da dessorção do contaminante do solo, ao aumento da difusão e aceleração da cinética de reação (Li et al., 1997c). Embora estes resultados indiquem o potencial da reação Fenton para remediar solos contaminados com TNT, métodos alternativos de combinação da reação Fenton com outras tecnologias existentes podem se apresentar muito mais

viáveis. Li et al. (1997b) sugerem a combinação do processo Fenton com a lavagem do solo e a fitoremediação para tratar áreas contaminados com TNT.

Uma classe de compostos que tem recebido bastante atenção dos pesquisadores trata-se dos hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) (Sedlak e Andren, 1991). Watts et al. (2002) usaram o reagente Fenton modificado para tratar um solo contaminado com Benzo-(a)-pireno num espaço de tempo de 2 a 24 horas tendo obtido degradação de 59 a 85%. Miller et al. (1996) obtiveram uma remoção de 99% da pendimetalina originalmente presente num solo contaminado. Isosaari et al. (2001) promoveram a degradação efetiva de policlorados e dibenzo-para-furanos em solos usando altas concentrações de reagentes Fenton.

Bogan et al. (2003) obtiveram altas remoções de PAHs em trabalhos de campo com uma combinação de oxidação química com processo Fenton e bioremediação. Os PAHs com poucos anéis aromáticos (2, 3 e 4) foram degradados mais eficientemente que os anéis com um número maior de anéis aromáticos (5 e 6). Ao final do tratamento foi identificada uma população bacteriana saudável, sugerindo que o tratamento Fenton não aniquila os microorganismos durante o tratamento. O estudo em escala piloto demonstra que o processo atinge níveis de remediação 70% maiores que o tratamento biológico convencional (Goi et al., 2006a e Pradhan et al., 1997).

Alguns autores sugerem a adição de etanol para melhorar o processo de remediação com o processo Fenton (Lee e Hosomi, 2001; Lee et al., 2002). Lee e Hosomi (2001) usaram este método na degradação de Benzo(a)antraceno e sugerem que a melhoria observada se deve ao aumento da solubilidade deste composto na presença de etanol. Lee et al. (2002) alcançaram eficiências de remoção de 98,6% de Benzo α -pineno, 72,9% de Benzo β -fluoranteno, 97,7% de Benzo κ -fluoranteno e 99,5% de Indeno.

Outra classe de compostos de grande interesse são os organoclorados, isto porque estes compostos são altamente tóxicos à biota (Barbeni et al., 1987). Yeh et al. (2002) mostraram que clorofenóis em solução sofrem oxidação com o peróxido de hidrogênio e pelo processo Fenton no pH natural

do solo. Este estudo encontrou que a eficiência ótima de oxidação variou de 87 a 91% para o 2,4,6-triclorofenol e 2,4-diclorofenol.

Outros trabalhos mostram que a descloração precede a total mineralização de percloroetileno (PCE), sugerindo que a descarboxilação ocorre num estágio posterior no processo de oxidação (Leung et al., 1992). Gates e Siegrist (1995) documentaram uma remediação em campo onde a concentração média dos contaminantes no lençol freático na zona de tratamento era de 119,49 mg/L de PCE e 21,31 mg/L de tricloroetileno (TCE) antes do tratamento, e, após o tratamento foi de 0,65 mg/L de PCE e 0,07 mg/L de TCE. Estes autores ainda observaram um aumento na concentração de cloretos. Sedlak e Hoigné (1993) usaram reações tipo Fenton para degradar pentaclorofenol (PCP), trifuralina, hexadecano e dieldrina em solos.

2.4.2. Influência de interferentes

O ferro presente em soluções aquosas é produzido pela fotólise de complexos aquosos de ferro III e complexos de ferrioxalato (Sedlak e Hoigné, 1993; Silva, 2002). Em solos, maiores quantidades de H_2O_2 são requeridas e isto ocorre devido ao seqüestro dos radicais hidroxila por matéria orgânica do solo, cloretos, ferro amorfo e oxihidróxidos de manganês (Watts, Kong, Dippre e Barnes, 1994). O uso de formas complexadas de ferro pode minimizar a formação de precipitados de ferro III (Zepp et al., 1992).

O íon férrico tem a tendência a complexar com íons tais como SO_4^{2-} e Cl^- (Barb et al., 1951). Os íons bicarbonatos apresentam efeito negativo sobre a reação de oxidação de compostos orgânicos com radicais hidroxila (Al-Hayek e Dore, 1990). O fosfato aparentemente inibe a decomposição de peróxido de hidrogênio que são catalisadas pela superfície do mineral, possivelmente por afetar a carga da superfície ou o potencial redox para a superfície do mineral (Watts et al., 1999a). A reação de oxalato de ferro II com peróxido de hidrogênio é três ordens de magnitude mais rápida que a reação do sulfato ferroso com H_2O_2 (Sedlak e Hoigné, 1993).

Watts e Dilly (1996) usaram perclorato de ferro III e nitrato de ferro III com peróxido de hidrogênio para promover a oxidação de um solo contaminado

por diesel, obtendo 99% de degradação. Outros catalisadores de ferro (sulfato de ferro III, sulfato de ferro II, perclorato de ferro II) promoveram uma oxidação do diesel de 70 a 80% sobre condições similares de reação. Sedlak e Hoigné (1993) e Al-Hayek e Dore (1990) sugerem que os catalisadores mais efetivos são $ClO_4^- \equiv NO_3^- \equiv C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > PO_4^{3-} > Cl^-$.

Os sais de perclorato e nitrato seqüestram radicais hidroxila a taxas menores e, conseqüentemente, provêm um maior grau de oxidação em solos contaminados. O sulfato provem uma oxidação intermediária. Os fosfatos acelera as reações tipo Fenton catalisadas por mineral. A taxa de reações tipo Fenton é proporcional ao potencial redutor do sistema e o fosfato na superfície do mineral pode diminuir o potencial de oxidação e redução da superfície aumentando as taxas de reações tipo Fenton catalisadas por mineral (Watts e Dilly, 1996).

2.4.3. Aplicação in situ

A aplicação do processo Fenton *ex situ* garante maior controle do processo e reduz o risco de contaminação por subprodutos ou produtos de degradação no lençol freático. A aplicação in situ reduz a exposição dos trabalhadores, minimiza os impactos devidos a constrangimentos no local e geralmente apresenta custos menores (EPA, 1999).

Os percentuais de degradação em solo são menores à medida que nos distanciamos (profundidade) do ponto de injeção do peróxido de hidrogênio (Ho et al., 1995).

Quando se aplica H_2O_2 em meios de baixa porosidade, este pode modificar o tamanho do poro e a continuidade do poro dentro do meio e pode reduzir significativamente a permeabilidade. Áreas com alta quantidade de carbono orgânico aumentam a adsorção dos contaminantes, o que pode prejudicar o processo Fenton (Gates e Siegrist, 1995). Em áreas onde o pH é maior que 8, eventualmente, o ferro pode precipitar em alguma forma insolúvel de ferro III (Sparks, 2001), porém, as quantidades são insignificantes e não causam impacto sobre o meio ambiente (solos e lençóis freáticos) (EPA, 1999).

A reação pode ser vigorosa com rápida evolução de oxigênio, vapor e dióxido de carbono. Deve-se permitir a ventilação da área de aplicação para evitar um acúmulo destes gases. Todo o pessoal de campo deve ser devidamente treinado em segurança ocupacional e administração de saúde (EPA, 1999).

Os materiais injetados (peróxido e sais ferrosos) não são tóxicos para a comunidade devido à baixa concentração após sua dispersão no solo e no lençol freático. A comunidade não está exposta a nenhum subproduto danoso, pois a reação total resulta água, CO₂, oxigênio e haletos (quando solventes clorados estão presentes). A preocupação com a segurança pessoal está associada com o transporte de equipamentos, reagentes ou outros materiais associados com esta tecnologia (EPA, 1999). O peróxido de hidrogênio é particularmente atrativo por não criar problemas de poluição adicional, pois só adiciona água e oxigênio para o ambiente, além de requerer o uso de equipamento mínimo (FMC, 1993).

Os reagentes Fenton têm baixos impactos econômicos e de mão de obra; O público em geral tem baixa familiaridade com os reagentes de Fenton, entretanto a tecnologia pode ser explicada para o público com a mesma facilidade da tecnologia de tratamento de efluentes (EPA, 1999).

A profundidade da contaminação e a quantidade de contaminantes presentes são os fatores principais na determinação de custos para o uso desta tecnologia aplicada ao tratamento de lençóis freáticos in situ (EPA, 1999 e Watts e Dilly, 1996). O custo primário do tratamento com reagente de Fenton é o custo do peróxido de hidrogênio que está avaliado em US\$ 1,72 por galão de solução aquosa a 50% em peso (Watts et al., 1990).

A tabela 2 apresenta alguns trabalhos de remediação com as mais diversas tecnologias e seus respectivos custos. A tabela 3 apresenta os resultados de algumas aplicações em campo de oxidação química, monitoradas pela agência de proteção ambiental americana.

Tabela 2. Custos estimados de aplicação de tecnologias de remediação.

Tratamentos ex situ		
Tecnologia de remediação	Custo médio por metro cúbico de solo	Referência
Biopilha	Oscilam entre US\$ 130 (cento e trinta dólares) e \$260 (duzentos e sessenta dólares).	FRTR (2007)
Compostagem em colunas	US\$ 137 (cento e trinta e sete dólares).	FRTR (2007)
Compostagem em pilha estática	US\$ 236 (duzentos e trinta e seis dólares).	FRTR (2007)
Compostagem mecanicamente agitada	\$290 (duzentos e noventa dólares).	FRTR (2007)
Landfarming	US\$ 100 (cem dólares).	FRTR (2007)
Extração química	Variam de US\$ 55 (cinquenta e cinco dólares) a US\$ 222 (duzentos e vinte e dois dólares).	FRTR (2007)
Oxidação e Redução	Variam entre US\$ 190 (cento e noventa dólares) e \$660 (seiscentos e sessenta dólares).	FRTR (2007)
Desalogenação	Oscilam entre US\$ 111 (cento e onze dólares) e US\$ 278 (duzentos e setenta e oito dólares), excluído o custo de escavação e disposição dos resíduos.	FRTR (2007)
Lavagem do solo	US\$ 170 (cento e setenta dólares).	FRTR (2007)
Solidificação	US\$ 55 (cinquenta e cinco dólares).	FRTR (2007)
Incineração	US\$ 2187 (dois mil e cento e oitenta e sete dólares).	Li et al. (1997a)
Pirólise	US\$ 167 (cento e sessenta e sete dólares).	FRTR (2007)
Dessorção térmica	O custo gira entre US\$ 22 (vinte e dois dólares) e US\$ 167 (cento e sessenta e sete dólares).	FRTR (2007)
Retenção	Varia entre US\$ 45 (quarenta e cinco dólares) e US\$ 56 (cinquenta e seis dólares).	FRTR (2007)
Tratamentos in situ		

Bioremediação	Variam de US\$ 30 (trinta dólares) a US\$100 (cem dólares).	FRTR (2007)
Fitoremediação	Considerando uma profundidade de 50 cm, varia entre US\$ 15 (quinze dólares) e US\$ 25 (vinte e cinco dólares).	FRTR (2007)
Injeção de ar quente	Oscilam entre US\$ 30 (trinta dólares) a \$130 (cento e trinta dólares).	FRTR (2007)
Lavagem do solo	Variam entre US\$ 19 (dezenove dólares) e US\$ 191 (cento e noventa e um dólares).	FRTR (2007)
Extração de vapores	Variam de US\$ 10 (dez dólares) a US\$ 50 (cinquenta dólares). Uma planta piloto custa em torno de US\$ 25000 (vinte e cinco mil dólares).	FRTR (2007)
Vitrificação	Variam de US\$ 50 (cinquenta dólares) a US\$ 330 (trezentos e trinta dólares), dependendo da profundidade.	FRTR (2007)
Oxidação química por reagentes de Fenton	Variam de US\$ 17 (dezesete dólares) a US\$ 93 (noventa e três dólares).	Watts e Dilly (1996) e EPA (1999).

Tabela 3. Aplicações em campo de processos de oxidação química in situ (EPA, 1998).

Local	Área e tempo de tratamento	Contaminantes e percentual de remoção	Custo total (dólares)
Oxidação química por permanganato de potássio			
US Army Cold Regions, Hannover, New Hampshire	1000 m ² 3 meses	TCE (99%)	790.000
Canadian Forces Base Borden, Ontario, Canada	2500 m ² 15 meses	TCE e PCE (99%)	45.000
Kansas City Plant, Kansas City, Missouri	780 m ² 2 dias	TPH e TCE (70%)	1.000.000

Portsmouth Gaseous Diffusion Plant, Piketon, Ohio	1670 m ² 8 meses	TCE (99%)	562.000
Oxidação química por ozônio			
Former Service Station, Commerce City, Colorado	não informado 7 meses	BTEX e TPH (99%)	160.000
Dry Cleaning Facilities, Hutchinson, Kansas	não informado 7 meses	PCE (91%)	195.000
Former Industrial Facility, Sonoma, California	8350 m ² 6 meses	PCP (39-98%) e PAHs (67-99,5%)	300.000
Park , Utrecht, Netherlands	não informado 10 dias	BTEX (70%)	45.000
Oxidação química por reagentes de Fenton (Ferro e Peróxido)			
Former Sign Manufacturing Facility, Denver, Colorado.	1000 m ² 4 dias	BTEX (96%)	200.000
Warehousing Facility, Union County, New Jersey.	800 m ² 3 dias	Metil-Terc-Butil-Eter (MTBE) e BTEX (99%)	220.000
Former News Publisher Facility, Framingham, Massachussets	1000 m ² 3 dias	Percloroetileno (PCE) (99%)	45.000
Active Industrial Facility, Clifton, New Jersey	1000 m ² 3 semanas	Tricloroetano (TCE) (98%)	235.000
Westinghouse Savannah River Site, Aiken, South Caroline	6000 m ² 2 semanas	PCE e TCE (94%)	511.000

Ao selecionar um método de remediação a ser aplicado em determinada situação, não apenas o critério econômico pesa sobre a escolha do método, mas, principalmente o critério técnico que está diretamente relacionado com o tipo e propriedades do solo e do contaminante. A tabela 4 apresenta as principais vantagens e desvantagens dos principais métodos de remediação de solos.

Tabela 4. Principais vantagens e desvantagens das tecnologias de remediação de solos mais empregadas e aceitas.

Tratamentos ex situ		
Tecnologia de remediação	Vantagens	Desvantagens
Biopilha	As biopilhas são relativamente simples e requerem pouco pessoal para operação e manutenção, além de apresentarem baixo custo.	Não apresentam bons resultados para compostos halogenados ou explosivos; Em geral este tratamento não é uniforme e existe a necessidade de controle dos gases liberados no processo.
Compostagem	A compostagem usa, quase sempre, microorganismos nativos e materiais encontrados na própria área da remediação, e seu controle não exige atenção especial.	A compostagem requer um grande espaço e pode acarretar um aumento do volume contaminado por causa da adição do solo com os nutrientes.
Landfarming	O processo é simples, barato e depois de instalado o projeto, o controle do mesmo é bastante simples, concentrando-se especialmente na emissão de voláteis e chorume, devendo ser construídas instalações de monitoramento e coleta dos gases e líquidos.	Este processo usa grande espaço; excesso de chuvas e temperaturas extremas prejudicam o desempenho e deve-se avaliar a topografia, a erosão, o clima, a estratigrafia e a permeabilidade do solo no local determinado para o projeto.

Extração química	O método tem grande efetividade, principalmente quando envolve agitação eficiente durante a extração.	Este processo é pouco efetivo para substâncias orgânicas de alto peso molecular e substâncias muito hidrófilas. O agente extratante pode se tornar um contaminante do solo posterior ao tratamento.
Desalogenação	O método é bastante efetivo. Os compostos volatilizados e os resíduos líquidos são tratados separadamente.	Altas quantidades de argila e alta umidade aumentam bastante os custos. Concentrações de organoclorados maiores que 5% requerem grandes quantidades de reagente.
Lavagem do solo	O método é barato e de fácil implantação requerendo poucos equipamentos e não necessitando de mão de obra especializada.	O método não se aplica a substâncias pouco solúveis em água e requer o tratamento posterior da água de lavagem.
Solidificação	Quando bem realizada este método imobiliza os contaminantes, permitindo o uso da matriz gerada (solo + contaminante) em uma série de obras de construção.	Compostos orgânicos, em geral, não são imobilizados, sendo necessários estudos de tratabilidade.
Incineração	É um método muito efetivo e que elimina até 99,99% dos contaminantes, além de reduzir o volume total do solo, após o tratamento, pois não é seletivo.	São produzidos compostos tóxicos (dibenzofuranos policlorados [PCDFs] ou dibenzo – p – dioxinas [PCDDs]), que são lançados ao ar, e por isso, este processo tem baixa aceitação pública (Rienks, 1998).

Pirólise	A energia necessária é menor que na incineração e os produtos não são produto de combustão, porém as emissões devem ser controladas.	A tecnologia requer a secagem do solo até baixos valores de umidade (<1%), por isso os custos aumentam muito para solos muito úmidos. Meios que contenham metais pesados podem requerer a imobilização dos mesmos.
Dessorção térmica	As temperaturas usadas vão volatilizar os contaminantes e não oxidá-los, podendo haver recuperação de parte dos contaminantes.	O solo deve ter uma granulometria uniforme para garantir a uniformidade do tratamento. Todos os sistemas de dessorção térmica exigem o tratamento dos gases liberados no processo para remover particulados e contaminantes.
Retenção	Em geral, são requeridos sistemas menos complexos em climas secos e sistemas mais complexos em climas mais úmidos (este projeto inclui produtos geosintéticos de baixa permeabilidade).	Os solos usados como barreiras devem apresentar uma condutividade hidráulica menor que 10^{-6} cm/s. Os materiais usados como barreira tornam-se fontes contaminantes a longo prazo.
Tratamentos in situ		
Bioremediação	Esta tecnologia não requer equipamentos caros e são necessárias poucas pessoas para operação e manutenção.	Esta é uma técnica de longo prazo para remediação (leva meses e até anos) e não se aplica a altos níveis de toxicidade de contaminantes.

Fitoremediação	Esta tecnologia é uma das mais baratas e tem alto nível de aceitação pela comunidade.	Não se aplica a contaminação em profundidades maiores que 50 cm e deve-se tomar cuidado com o consumo das plantas por partes de animais e pessoas, pois em alguns casos, as plantas não conseguem quebrar as moléculas dos contaminantes, promovendo o acúmulo do contaminante na planta e seus frutos.
Injeção de ar quente	O processo é efetivo para compostos voláteis e não promove alterações significativas no subsolo.	Injeção de ar quente tem limitações devido à baixa capacidade calorífica do ar. Solos com alta umidade e baixa permeabilidade impedem a operação de extração dos vapores, exigindo mais energia para gerar um vácuo maior. Os gases retirados têm que ser tratados, acarretando um aumento dos custos de projeto.
Lavagem do solo	Este processo é de baixo custo e fácil aplicação. Este processo pode reduzir a mobilidade do contaminante.	Não se aplica a compostos hidrofóbicos. A água pode arrastar a contaminação para uma maior profundidade e o uso de agentes auxiliares como surfactantes pode provocar outra contaminação.

<p>Extração de vapores</p>	<p>Esta tecnologia é bastante efetiva para compostos voláteis e semi-voláteis. Unidades de tratamento são relativamente simples.</p>	<p>A necessidade de tratamento dos gases retirados contribui significativamente para o aumento dos custos de operação (Benitez et al., 2000). Solos com alta porcentagem de água e alto grau de saturação exigirão um vácuo maior.</p>
<p>Vitrificação</p>	<p>A vitrificação imobiliza a contaminação diminuindo muito o risco de contaminação de outras áreas.</p>	<p>É necessário um alto custo energético além de cuidados com explosões, no caso de contaminantes com alto poder de detonação. Deve-se ter cuidado também com as emissões de voláteis.</p>
<p>Oxidação química por reagentes de Fenton</p>	<p>A tecnologia é muito efetiva para compostos orgânicos, resultando água e gás carbônico, é de fácil aplicação, e promove pouca alteração do subsolo.</p>	<p>As reações de oxidação geram ácidos como intermediários e isto ocasiona uma redução do pH do meio. Outro problema comum é a formação de colóides que preenchem os poros e reduzem a permeabilidade do meio. As reações são expansivas e liberam calor e gases.</p>

Capítulo 3. Materiais e Métodos

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritas as metodologias empregadas para a realização deste estudo. Foram realizados experimentos de remediação de solos contaminados com compostos orgânicos tóxicos.

3.1. Reagentes

Foram utilizados como reagentes o sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CRQ), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%, CRQ) como reagentes de Fenton. Como contaminantes foram usados o fenol (P.A., Merck), o ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D P.A., Merck), o 2,4-diclorofenol (2,4-DCF, P.A., Merck), o benzeno (P.A., Merck) e uma amostra comercial de Linear Alquilbenzenos (LABs), gentilmente cedida pela ELETROPAULO. Para o procedimento de análise foi utilizada água mili-Q (18 m Ω), além de metanol (HPLC, Merck), clorofórmio (P.A., CRQ) e acetonitrila (HPLC, CRQ).

3.2. Aparato Experimental

Os experimentos foram realizados em uma coluna de vidro de borossilicato devidamente projetada para este fim, conforme mostra a figura 22. Esta coluna tem 10 cm de diâmetro interno e 80 cm de altura de coluna de solo. A coluna dispõe de orifícios, em sua lateral, com 1 cm de diâmetro e espaçamento de 10 cm de altura entre cada orifício, adequados para a retirada de amostras, adição de reagentes e medida de temperatura, por exemplo. O solo está suportado sobre uma peneira de 100 mesh, que permite a passagem apenas de líquidos e de partículas muito finas. Abaixo da peneira, encontra-se um recipiente para armazenar o líquido com capacidade de 1,5 L.



Figura 22. Coluna de experimentos empacotada com argila contaminada artificialmente com LAB. (a) Vista frontal (b) Vista superior após adição dos reagentes de Fenton.

3.3. Preparo de amostras

Foram realizados experimentos no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

No caso dos experimentos realizados na UFRN, os solos utilizados foram coletados na cidade de Natal/RN, sendo o solo arenoso obtido na reserva florestal do Parque das Dunas e o solo argiloso no Campus central da própria Universidade. Com o objetivo de se obter uma granulometria mais

uniforme, as amostras destes solos foram passadas por um conjunto de peneiras Bertel®, sendo utilizado todo o solo que passasse pela peneira de 35 mesh. Para efeitos de facilitação da compreensão chamamos o solo arenoso de solo RN1 e o solo argiloso de solo RN2.

Para os experimentos realizados na EPUSP foram obtidas amostras de solo de vários pontos. Foram utilizados um solo argiloso (solo SP1) e outro argiloso-arenoso (solo SP2) obtidos no Campus Butantã da Universidade de São Paulo, além de uma amostra de areia lavada de rio (solo SP3). Um vazamento de LAB ocorrido numa região próxima ao local do acidente nas obras de construção da linha 4 (amarela) do metrô de São Paulo estimulou o estudo de degradação deste contaminante em solos. Para tal foram obtidas amostras de solo arenoso oriundas da mesma região, porém não contaminadas (solo SP4). Os solos argiloso (SP2) e argiloso-arenoso (SP1) sofreram um tratamento semelhante aos dos solos RN1 e RN2 com a finalidade de se obter uma granulometria mais uniforme.

Uma amostra de solo contaminado com o LAB (solo SP5) proveniente do local do vazamento foi utilizada para verificar a capacidade de remediação com os reagentes de Fenton. Assim como os solos SP3 e SP4, o solo SP5 foi utilizado como recebido, sem qualquer tratamento ou peneiramento.

3.4 Procedimento de Contaminação Artificial dos Solos

Foram realizados experimentos de remediação de solos contaminados com fenol (e derivados), benzeno e linear alquilbenzenos (LABs). Nos experimentos realizados com a solução de compostos fenólicos, foi preparada uma solução aquosa de uma mistura de compostos fenólicos. Uma determinada massa de solo arenoso (RN1) ou de solo argiloso (RN2), suficiente para a realização de todos os experimentos do planejamento, foi embebida com uma solução fenólica, contendo fenol (580 mg/L), 2,4-D (700 mg/L) e 2,4-DCF (1000 mg/L), concentrações médias típicas em efluentes de unidades produtivas do herbicida 2,4-D. A mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos para que os poluentes fossem distribuídos de forma

homogênea sobre os cristais de sílica. Em seguida, a amostra foi deixada sob ventilação até perder umidade suficiente para que seus grãos não mais se liguem pela influência da água, e “empacotada” na coluna descrita no aparato experimental.

Para os experimentos realizados com benzeno utilizou-se o solo RN1 e a contaminação foi feita através de mistura do benzeno com o solo e agitação intermitente. Em seguida o solo foi colocado em uma capela para que ocorresse a eliminação dos voláteis, restando apenas benzeno adsorvido ao solo. O fenol foi usado como composto modelo para um experimento exploratório realizado com o solo SP4, e para tal foi preparada uma solução de fenol com concentração de 3 g.L^{-1} . O procedimento de contaminação é idêntico ao dos experimentos com a solução de compostos fenólicos usada com os solos RN1 e RN2. A concentração de fenol no solo ao final do processo de contaminação foi de 600 mg por Kg de solo seco.

Os solos SP1, SP2, SP3 e SP4 foram contaminados de forma semelhante à contaminação com benzeno, usando como contaminante a amostra comercial de LAB, fornecida pela ELETROPAULO. Em todos os casos a concentração gravimétrica foi 125 mg de LAB por grama de solo seco. O solo SP5 apresentava contaminação com LAB, ocasionada pelo vazamento em uma linha de transmissão da ELETROPAULO e foi utilizado como recebido.

3.5 Procedimento Experimental

Os reagentes de Fenton (sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio) foram sempre injetados na forma de uma solução aquosa. As soluções foram injetadas no topo da coluna, no centro da circunferência com o intuito de minimizar os efeitos de borda. Os reagentes de Fenton foram adicionados em bateladas (50 mL de cada solução), com intervalo de 24 horas entre as injeções. Todos os experimentos, com exceção do experimento que usou fenol como contaminante, foram realizados seguindo a metodologia do planejamento fatorial completo com duas variáveis de estudo (concentração de ferro e concentração de peróxido de hidrogênio). Os volumes totais de

reagentes adicionados em cada experimento e as concentrações das soluções de ferro e peróxido adicionadas estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Concentrações e volumes de reagentes adicionados em cada experimento.

Solo	[Fe (II)] (mM)	[H ₂ O ₂] (M)	Volume total de cada solução (mL)
Experimento exploratório de remediação de solo contaminado com fenol			
SP4	25	4,4	500
Experimentos de remediação de solo arenoso contaminado com compostos fenólicos (fenol, 2,4-D e 2,4-DCF)			
RN1	5	2,2	150
RN1	10	4,4	150
RN1	5	4,4	150
RN1	10	2,2	150
Experimentos de remediação de solo argiloso contaminado com compostos fenólicos (fenol, 2,4-D e 2,4-DCF)			
RN2	5	2,2	150
RN2	10	4,4	150
RN2	5	4,4	150
RN2	10	2,2	150
Experimentos de remediação de solo arenoso contaminado com benzeno			
RN1	5	0,55	150
RN1	10	1,1	150
RN1	5	1,1	150
RN1	10	0,55	150
Experimentos de remediação de solos contaminados com LABs			
SP1	5	2,2	250
SP2	5	2,2	250
SP3	5	2,2	250
SP4	2,5	2,2	250
SP5	2,5	2,2	250

Ao final de cada experimento, aguarda-se 48 horas após a última injeção e a coluna é desempacotada, sendo retiradas amostras para a realização de análises.

3.6 Procedimento de Análises

O solo é desempacotado de forma que várias amostras sejam retiradas representando a sua respectiva altura na coluna. Depois de desempacotado, são realizadas uma série de análises físico-químicas:

Umidade

Uma amostra de aproximadamente 1g do solo foi pesada e seca em estufa TECNAL TE-394/1 (Temperatura de 100 a 105 °C) por 1h. Após o resfriamento em dessecador, mediu-se a massa novamente e pela diferença entre as massas medidas determina-se a massa de água.

Porosidade

Preenche-se um proveta com o solo até uma marca de volume definida (10 mL por exemplo) e pesa-se a proveta. Em seguida completa-se com água para preencher os poros do solo, pesando novamente a proveta. Como a densidade da água pode ser considerada igual a 1 g.cm^{-3} , este valor corresponde aos espaços vazios do solo que foram preenchidos com a água.

Concentração de ferro

O ferro presente na amostra é extraído por meio de um ataque sulfúrico. Nessa primeira fase, a amostra de solo é imersa em uma solução de ácido sulfúrico (1:1) e aquecida durante 30 minutos (Classen et al., 1997). A solução resultante é filtrada e levada para leitura da concentração em um espectrômetro de absorção atômica (SpectrAA-10plus, Varian) usando acetileno na queima, com fenda de 0,2 mm e leitura no comprimento de onda de 248,3 nm.

pH

A amostra de solo é imersa em água por uma hora a fim de promover o equilíbrio eletrostático entre os íons presentes nas fase sólida e aquosa (Sparks, 1986). Após esse período é realizada a leitura do pH em um potenciômetro TECNAL Tec-3MP.

Concentração de fenol e de linear alquilbenzenos

Determinada após extração a temperatura ambiente. A extração foi realizada antes e depois do tratamento com os reagentes de Fenton. As análises foram realizadas em um Cromatógrafo Líquido de Alta Performance (HPLC, modelo LC-10ADVP da Shimadzu) acoplado a um detector UV/Visível (modelo SPD-M10AVP da Shimadzu), ajustado para leitura a 269 nm, e uma coluna C18, útil à separação de compostos aromáticos. Da amostra de solo em questão, pesou-se cerca de 10 gramas do solo e adicionou-se a este, cerca de 20 gramas de metanol (agente extrator), agitando a mistura vigorosamente. A adição de metanol e clorofórmio em excesso é capaz de cessar o efeito oxidante do peróxido de hidrogênio (Griffith e Schnitzer, 1977; Li et al., 1997a). Em seguida, a mistura foi posta em repouso por 20 minutos (em recipiente hermeticamente fechado) para retirada do sobrenadante e injeção no HPLC. A fase móvel, constituída de uma mistura de água com metanol ou acetonitrila, continha 0,25% de ácido fosfórico. O gradiente usado foi: 100% de água de 0 a 6 minutos; de 6 a 8 minutos, a proporção de metanol ou acetonitrila é aumentada para 80% e mantida até os 30 minutos, sendo em seguida reduzida a 0% até os 33 minutos, e mantida em 0% até 45 minutos.

Concentração dos compostos fenólicos e de benzeno

Os orgânicos presentes no solo são extraídos do solo usando clorofórmio como extrator (5 gramas de solo e 20 mL de clorofórmio). O extrato obtido é levado ao cromatógrafo gasoso (Star 3400 CX, Varian) equipado com uma coluna DB-WAX (15m x 0,53 mm x 1 µm), detector de chama (FID), com a temperatura do injetor a 180 °C, temperatura do detector a 195 °C e programação na coluna iniciando a 40 °C, até 60 °C

(razão de 2,5 °C por minuto), seguido de elevação até 190 °C (razão de 7,5 °C por minuto), sendo mantida esta temperatura por 15 minutos.

Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. Resultados e Discussões

Os experimentos não foram realizados na mesma seqüência em que se encontram apresentados os resultados e as discussões relacionadas com estes resultados. A apresentação escolhida se baseia na facilidade de entendimento e no sequenciamento lógico entre as discussões aqui realizadas.

4.1 Experimento exploratório com fenol

Ao se deparar com o problema do solo contaminado com óleo de refrigeração de cabos elétricos, neste caso, os linear alquilbenzenos, e tendo estudado a fórmula estrutural destes compostos, observando a presença de anéis aromáticos, decidiu-se realizar um experimento exploratório, usando como contaminante modelo o fenol, baseado na vasta experiência adquirida pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Simulação e Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo no estudo deste contaminante em efluentes aquosos (Moraes et al., 2001; Moraes, 2003; Luna, 2005; Muranaka, 2006; Matsuda, 2005; Nogueira, 2005; Kai, 2005 e Will, 2003).

No experimento com fenol foi usado um solo semelhante ao solo contaminado (SP5) encontrado nas escavações do metrô, conforme citado anteriormente. Neste experimento, a preocupação principal se concentrou em verificar a redução na concentração de fenol no solo, e observar se ocorria a passagem do contaminante para a fase aquosa ou se o mesmo sofria degradação. As figuras 23 e 24 apresentam os cromatogramas do extrato obtido a partir do solo contaminado com fenol (SP4), antes e depois do tratamento com os reagentes de Fenton. Estas amostras foram analisadas por cromatografia líquida em sistema de triplicata. Diferentemente dos demais experimentos, onde se adicionava 50 mL de cada solução a cada injeção, neste experimento foram adicionados 100 mL de cada solução.

Na figura 23 é mostrado o cromatograma do extrato obtido do solo não tratado, onde é observado o pico característico do fenol, com tempo de retenção de 13,4 minutos. Nenhum tratamento de ruídos do cromatograma foi

realizado, pois a alta concentração de fenol resultou em um cromatograma livre de ruídos.

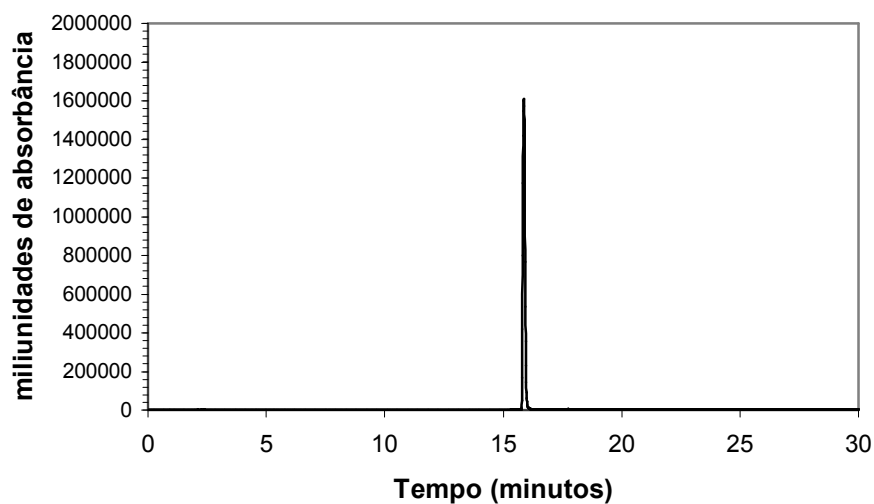


Figura 23. Cromatograma do extrato de metanol feito a partir do solo contaminado com fenol, antes do tratamento. $\lambda = 269nm$.

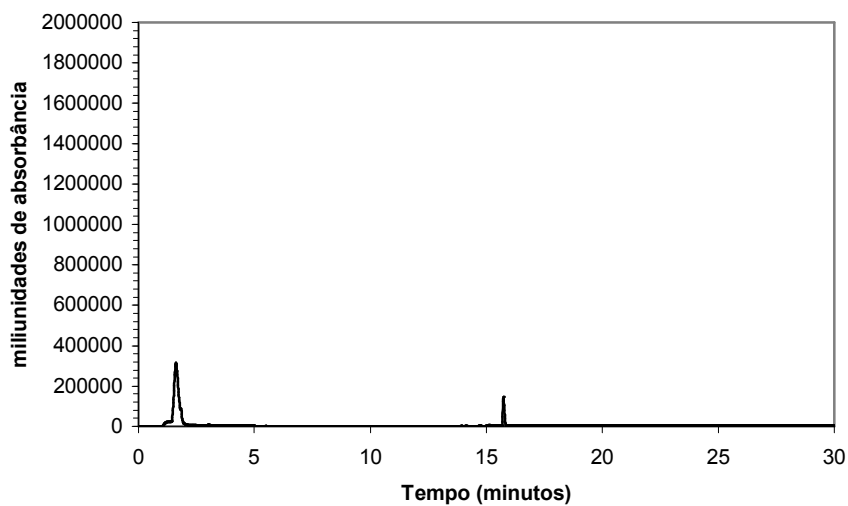


Figura 24. Cromatograma do extrato de metanol feito a partir do solo contaminado com fenol, após o tratamento (Amostra retirada do fundo da coluna). $\lambda = 269nm$.

A figura 24 apresenta o cromatograma do extrato obtido do solo no fundo da coluna, ao final do tratamento. A concentração de fenol foi de 12 mg por Kg de solo seco, ou seja apenas 2% da contaminação original. A figura 25 mostra o cromatograma da fase aquosa, recolhida abaixo da coluna de solo. A concentração de fenol na amostra aquosa foi de 1,2 mg/L. Todas as concentrações foram determinadas com o auxílio de curvas de calibração.

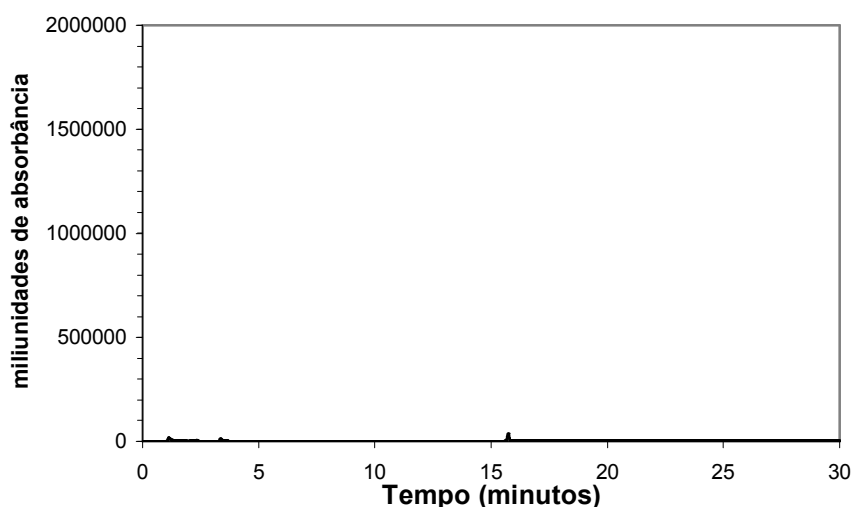


Figura 25. Cromatograma da fase aquosa recolhida abaixo da coluna de solo contaminada com fenol, após o tratamento. $\lambda = 269nm$.

Os cromatogramas das figuras 23, 24 e 25 mostram a eficiência da reação de Fenton na degradação de fenol presente em solos arenosos. A medida da concentração de fenol na fase aquosa é importante, pois como os aromáticos possuem solubilidade em água muito superior a de alifáticos e outros compostos hidrofóbicos (Seidell, 1941 e McAuliffe, 1966), estes podem ser arrastados até a zona saturada, contaminando o lençol freático. A figura 25 mostra que o fenol que foi solubilizado e arrastado para a fase aquosa foi degradado como mostrado por Moraes et al. (2001).

4.2 Planejamento experimental com o benzeno em solo arenoso

O fenol apresenta uma hidroxila ligada a um anel aromático. A presença da hidroxila (mais especificamente do oxigênio) promove a

tendência de que este ponto da molécula atraía para si as cargas negativas, o que torna o fenol mais solúvel (devido à polaridade) e mais sujeito a sofrer reação química do que o benzeno que consiste apenas de um anel aromático. Assim foram realizados experimentos para tratar um solo arenoso (RN1) contaminado com benzeno, segundo a metodologia do planejamento experimental. Em todos os experimentos foram realizadas análises da água que atravessava a coluna de solo, e foi verificado que as concentrações de contaminantes estavam sempre abaixo das concentrações no solo, estando muitas vezes abaixo do limite de detecção do aparelho (cromatografia gasosa). A figura 26 apresenta os resultados de percentual de contaminantes presentes no solo após o tratamento com os reagentes de Fenton. Nesta figura observamos que o experimento que apresentou o melhor percentual de degradação do benzeno é aquele na qual utilizamos as maiores concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio, conforme esperado, uma vez que foi gerada uma maior quantidade de radicais hidroxila que oxidam o contaminante.

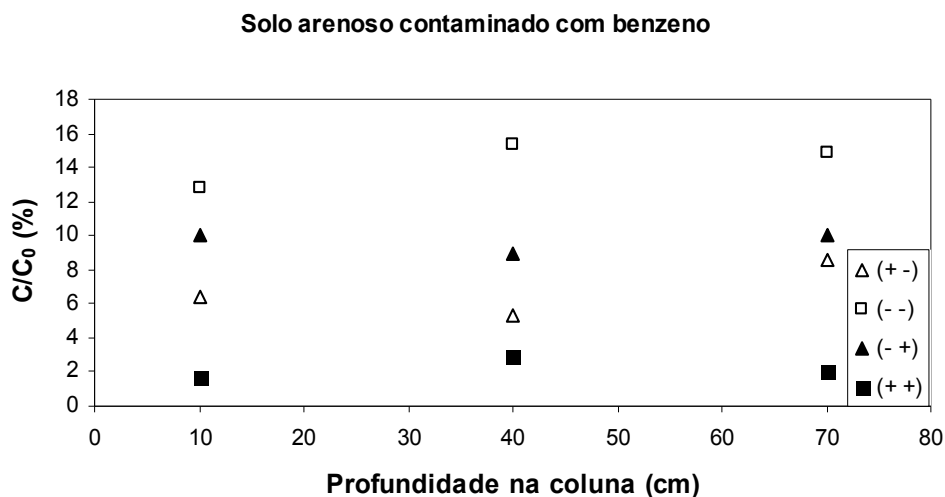


Figura 26. Percentual de contaminantes no solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com benzeno. Δ $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,55 \text{ M}$; \square $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,55 \text{ M}$; \blacktriangle $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,1 \text{ M}$; \blacksquare $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,1 \text{ M}$.

Apesar das menores concentrações e do menor volume utilizado, o percentual de remoção do experimento realizado nos níveis mais altos de concentração dos reagentes foi similar ao experimento exploratório com fenol. Com os elementos de que dispomos neste estudo não podemos afirmar nada conclusivo a respeito desta observação, porém, deve-se observar que o solo RN1 é proveniente de dunas, ou seja um solo com uma permeabilidade maior que o solo SP4, o que pode ter permitido uma melhor percolação dos reagentes, obtendo-se um resultado semelhante ao do tratamento com maiores volumes e maiores concentrações de reagentes.

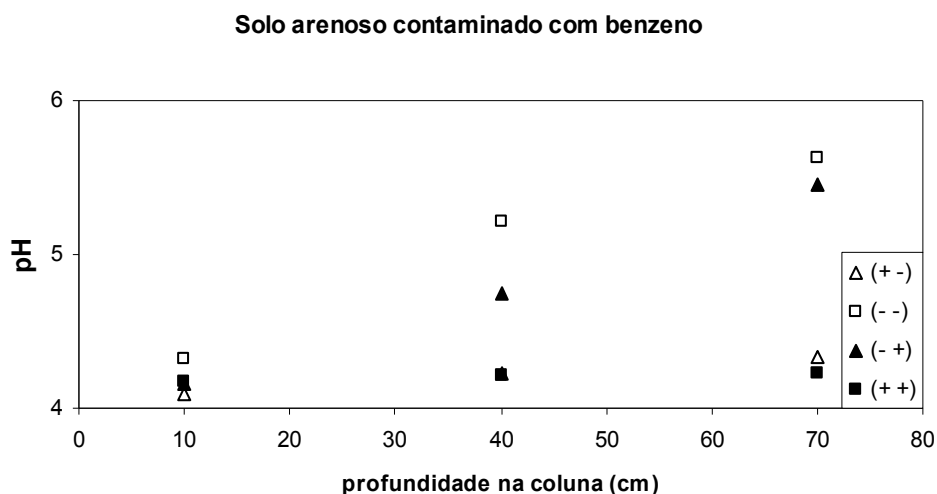


Figura 27. pH do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com benzeno. Δ $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,55 \text{ M}$; \square $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,55 \text{ M}$; \blacktriangle $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,1 \text{ M}$; \blacksquare $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,1 \text{ M}$.

A figura 27 mostra os resultados de medição do pH após o tratamento com os reagentes de Fenton. Neste caso, observa-se que os experimentos com maiores concentrações de ferro e peróxido apresentaram os menores pHs (mais ácidos). Isto ocorre porque à medida que os compostos orgânicos vão sendo oxidados pelos reagentes de Fenton vão se formando álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos, simultaneamente. Assim, os experimentos em que os contaminantes sofrem mais oxidação, registram menores pHs, devido

à formação de ácidos carboxílicos. Observa-se ainda que no topo da coluna, todos os experimentos apresentaram um pH baixo (próximo a 4). Vale lembrar que os reagentes de Fenton são injetados no topo da coluna, e portanto, neste ponto a formação de radicais hidroxila é maior, enquanto que no restante da coluna, existe a necessidade de percolação dos reagentes e uma menor eficiência.

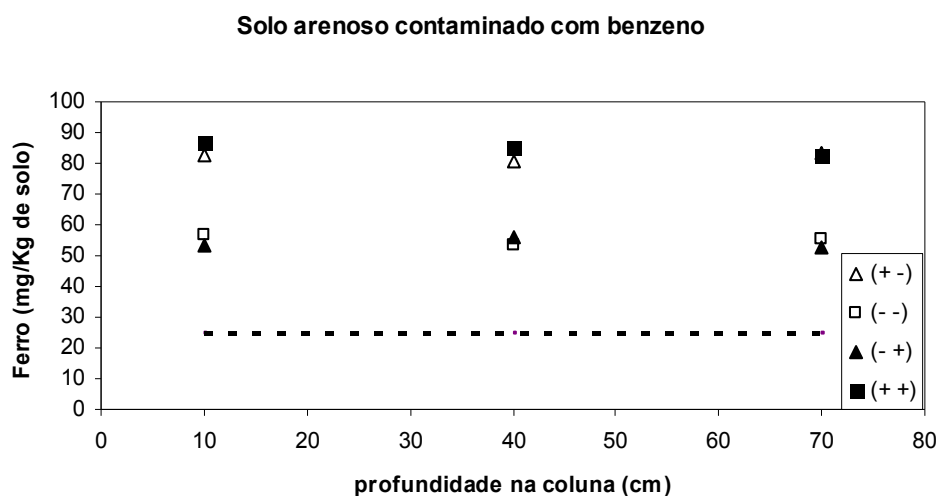


Figura 28. Concentração de ferro no solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com benzeno. Δ $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 0,55$ M; \square $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 0,55$ M; \blacktriangle $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 1,1$ M; \blacksquare $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 1,1$ M.

A figura 28 apresenta os resultados de concentração de ferro no solo. A linha tracejada representa a concentração de ferro no solo não tratado. Esta concentração foi de 24,35 mg por Kg de solo. O ferro que percola pelo meio poroso pode ficar adsorvido ao solo ou migrar até as águas subterrâneas. Em ambos os casos, deve-se ter cuidado com este metal, pois se o mesmo apresentar na água de abastecimento concentrações superiores a $0,3$ mg.L⁻¹, esta água encontra-se imprópria para consumo (Azevedo, 2006) e fica configurada uma contaminação do aquífero; assim sendo, o processo de remediação da contaminação no solo gera um passivo ambiental. No caso do solo estar adsorvido, deve-se ter o cuidado de que esta concentração de ferro

não interfira no uso final deste solo, agricultura, por exemplo. Este ferro pode se adsorver na forma do íon ferroso (Fe^{+2}), mas seu depósito nos grãos do meio poroso se dá principalmente na forma de íon férrico (Fe^{+3}). A forma mais comum de depósito é na forma de hidróxido, em pHs neutro e básico. O hidróxido de ferro é uma substância amorfa, que ao se depositar pode preencher os poros, promovendo uma redução da porosidade e da permeabilidade.

Na figura 28 podemos observar ainda, que a deposição de ferro segue uma relação linear com a concentração de ferro em solução, na faixa do planejamento experimental realizado. Isto representa uma grande vantagem, pois, é possível controlar a concentração de ferro no solo em determinada operação de remediação, apenas pelo controle da concentração de ferro utilizada em solução.

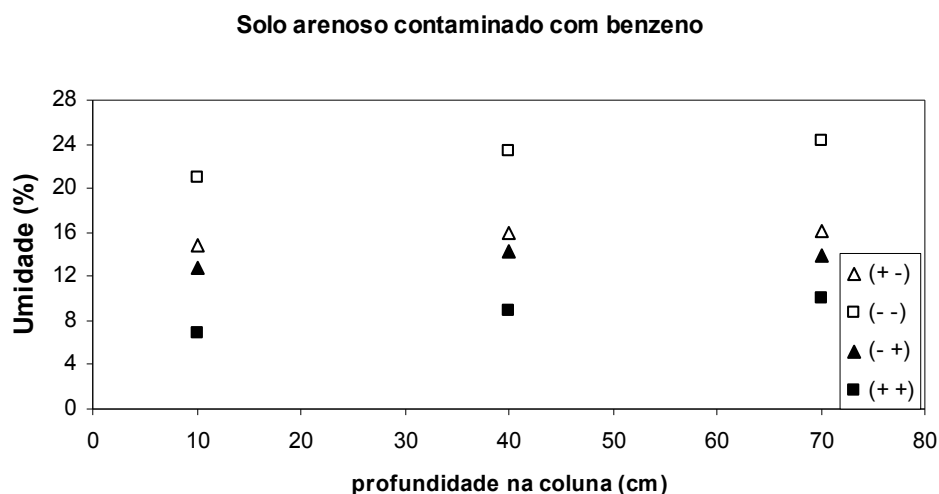


Figura 29. Umidade do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com benzeno. Δ $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,55 \text{ M}$; \square $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,55 \text{ M}$; \blacktriangle $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,1 \text{ M}$; \blacksquare $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,1 \text{ M}$.

A figura 29 apresenta os resultados de umidade do solo ao final do tratamento. Observa-se uma resposta inversa, ou seja, a maior umidade foi observada no experimento com níveis mínimos de ferro e peróxido e os níveis

máximos resultaram na menor umidade. Este comportamento pode estar relacionado com a porosidade que está apresentada na figura 30. Neste caso, o comportamento é diretamente proporcional às concentrações dos reagentes. Estamos tratando do mesmo solo nesta bateria de experimentos, portanto, podemos esperar que uma relação proporcional seja mantida entre a porosidade total (medida pelo método analítico) e a porosidade efetiva (responsável pela percolação). Portanto como o solo original é sempre o mesmo, espera-se que o solo com maior porosidade total tenha também a maior porosidade efetiva. O solo mais poroso permite uma maior percolação, facilitando a passagem da água por gravidade, resultando assim uma menor umidade.

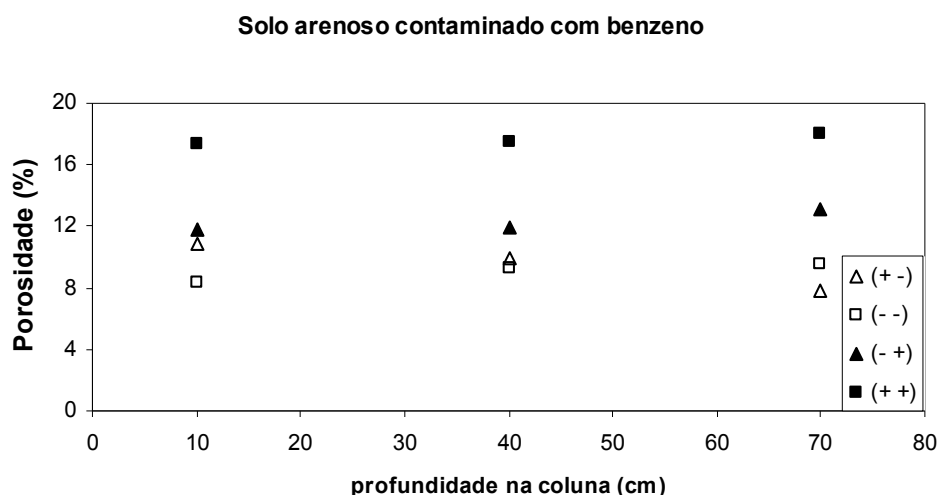


Figura 30. Porosidade do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com benzeno. Δ $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 0,55$ M; \square $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 0,55$ M; \blacktriangle $[Fe^{+2}] = 5$ mM e $[H_2O_2] = 1,1$ M; \blacksquare $[Fe^{+2}] = 10$ mM e $[H_2O_2] = 1,1$ M.

4.3 Planejamento experimental com os compostos fenólicos

A mistura de compostos fenólicos foi usada por tratar-se de substâncias muito comuns na indústria de fertilizantes e herbicidas. Além disso, podemos verificar a eficiência do tratamento com os reagentes de Fenton diante de uma mistura de substâncias. Neste planejamento foram

utilizados um solo arenoso e um solo argiloso, podendo verificar a influência da permeabilidade do solo.

A figura 31 apresenta o percentual de contaminantes no solo arenoso ao final do processo. A concentração total de contaminantes corresponde ao somatório das concentrações individuais de cada um dos compostos da mistura (fenol, 2,4-D e 2,4-DCF). Observa-se que a maior eficiência de remoção foi obtida para os maiores níveis de concentração de ferro e peróxido. Os percentuais de remoção para os compostos fenólicos são maiores que os percentuais para o benzeno. Apesar de a estrutura dos compostos fenólicos ser mais susceptível a ataques de oxidantes, é impossível afirmar que a eficiência é maior por este motivo, uma vez que foi utilizada uma concentração maior de peróxido de hidrogênio.

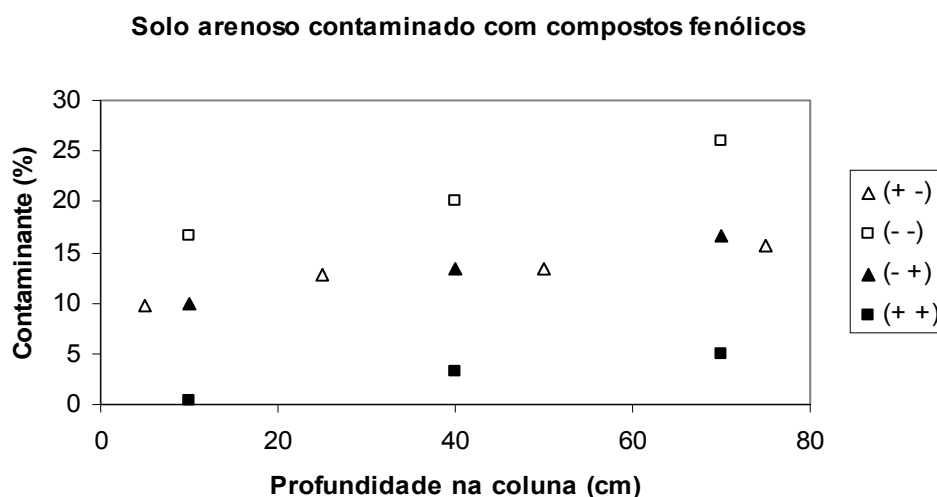


Figura 31. Percentual de contaminantes (compostos fenólicos) no solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. Δ $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \square $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; \blacktriangle $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \blacksquare $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$.

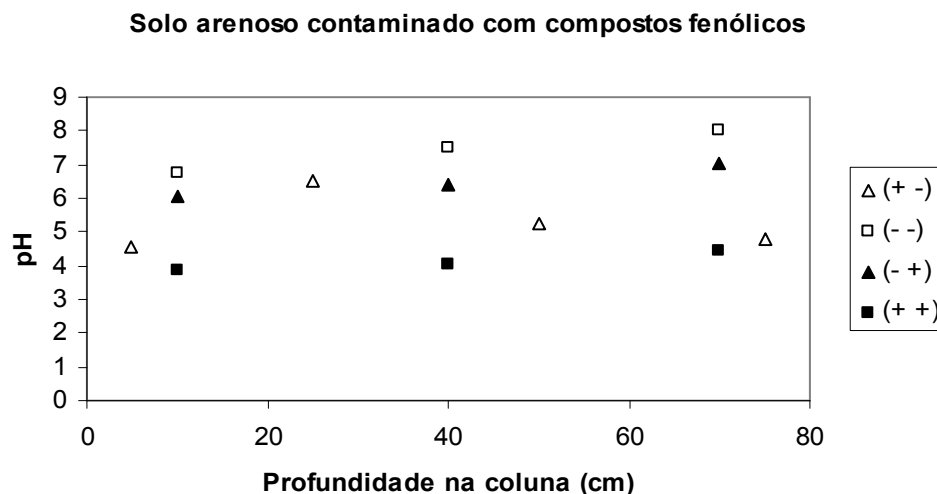


Figura 32. pH do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com benzeno. Δ $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \square $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; \blacktriangle $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \blacksquare $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$.

A figura 32 apresenta os resultados de pH do solo arenoso ao final do tratamento. Observa-se comportamento semelhante ao dos experimentos com benzeno, onde os experimentos com maiores níveis de concentração resultam num menor pH, devido a maior formação de ácidos no decorrer do processo.

A figura 33 apresenta os resultados de concentração de ferro ao final do tratamento do solo arenoso. Observa-se o comportamento linear de deposição de ferro, semelhante ao comportamento apresentado nos experimentos com benzeno. Isto reforça a vantagem de se poder controlar a concentração final de ferro no solo a partir da concentração da solução de ferro usada para a remediação. É importante salientar que estas observações foram documentadas para experimentos realizados em coluna e com uma só seqüência de adição de reagentes, sendo necessário um estudo do processo feito em várias bateladas para verificar o comportamento da deposição de ferro no solo.

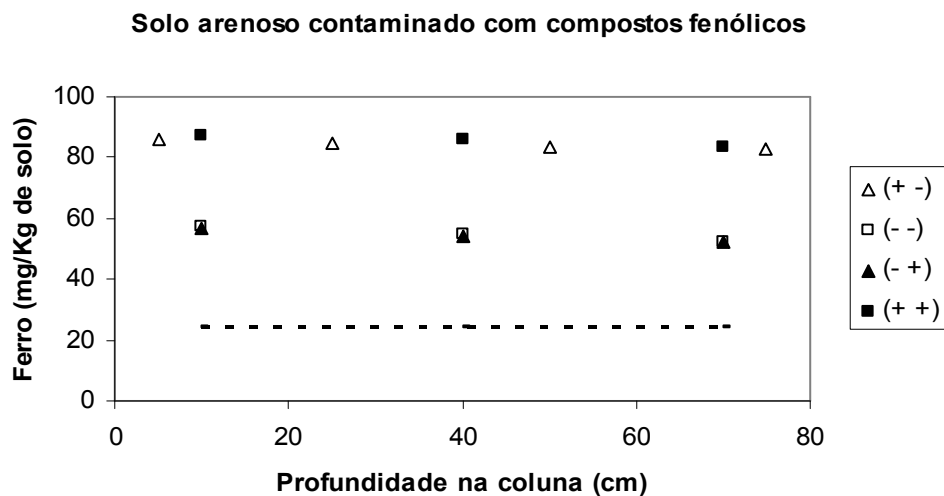


Figura 33. Concentração de ferro no solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. Δ $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \square $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; \blacktriangle $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \blacksquare $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$.

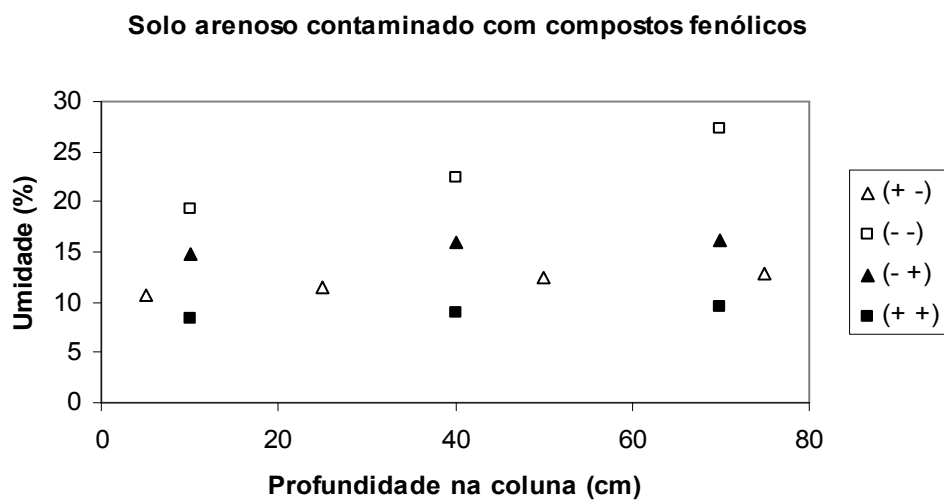


Figura 34. Umidade do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. Δ $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \square $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; \blacktriangle $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \blacksquare $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$.

A figura 34 apresenta os resultados de umidade do solo arenoso após o tratamento com os reagentes de Fenton. Observa-se, semelhantemente aos experimentos com benzeno, que a maior umidade é observada nos experimentos com menores níveis de peróxido de hidrogênio e ferro, comportamento inverso ao da porosidade apresentado na figura 35. Estes resultados estão compatíveis com os resultados do benzeno, porém, uma questão a ser respondida compreende o por que da maior porosidade com maior nível de ferro, já que este ferro se deposita no solo podendo preencher os poros e diminuir a permeabilidade retendo uma maior umidade.

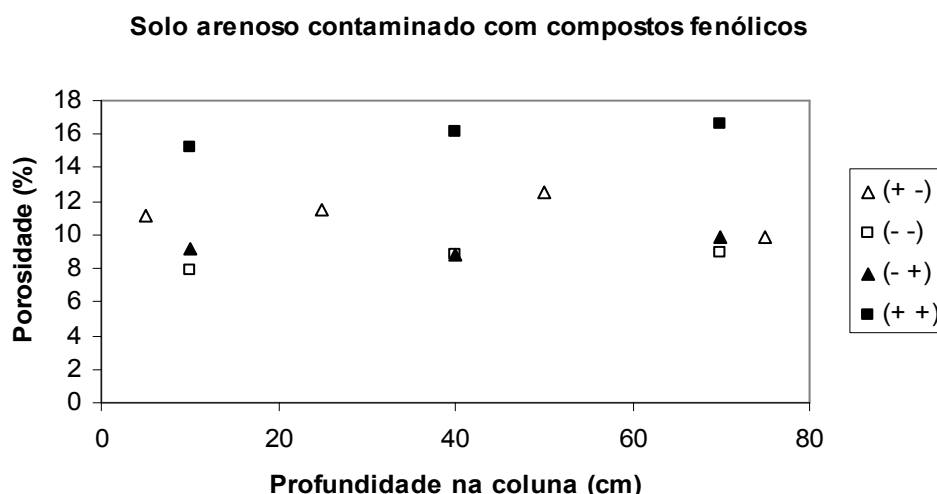


Figura 35. Porosidade do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo arenoso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. Δ $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \square $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; \blacktriangle $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \blacksquare $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$.

Uma explicação plausível para este fato se baseia na expansividade da reação de Fenton. Quanto maior a concentração dos reagentes, mais expansiva e vigorosa será a reação de Fenton. A expansão promovida pela reação pode alterar a estrutura original do solo, desobstruindo poros e até criando caminhos. Além disso, a deposição de ferro pode aumentar a área superficial dos poros e a interconexão entre os mesmos. A combinação de todos estes fatores pode suplantar o efeito negativo da deposição de uma

substância amorfa, resultando em um aumento da porosidade e da permeabilidade. Assim, sendo mais permeável, o solo deterá uma menor umidade.

A figura 36 mostra os resultados dos experimentos de remediação de solos argilosos contaminados com compostos fenólicos. Em todas as figuras observa-se comportamento similar aos experimentos com o solo arenoso, porém os níveis de remoção de contaminantes são menores para o solo argiloso.

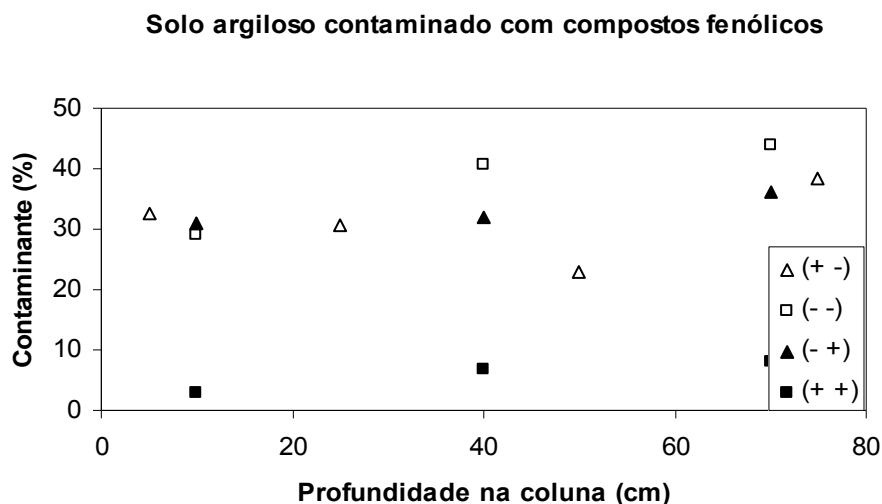


Figura 36. Percentual de contaminantes (compostos fenólicos) no solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo argiloso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. Δ $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \square $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; \blacktriangle $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \blacksquare $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$.

A figura 37 apresenta os valores de pH no solo argiloso. O pH do solo argiloso original (pH = 9,3) era mais alto que o pH do solo arenoso (pH = 6,7), não sendo possível fazer qualquer correlação ou comparação sobre os resultados de pH dos dois tipos de solo. Porém, os resultados seguem uma linha geral de que os pHs mais baixos são obtidos nos níveis mais altos de concentração dos reagentes.

Solo argiloso contaminado com compostos fenólicos

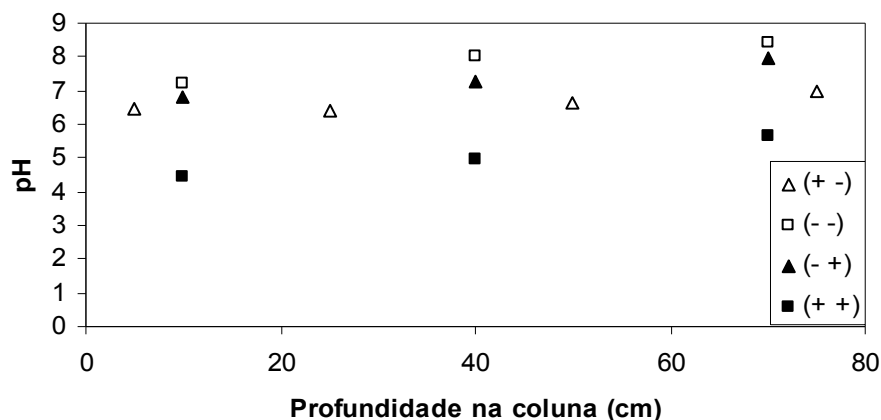


Figura 37. pH do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo argiloso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. Δ $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \square $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; \blacktriangle $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \blacksquare $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$.

Solo argiloso contaminado com compostos fenólicos

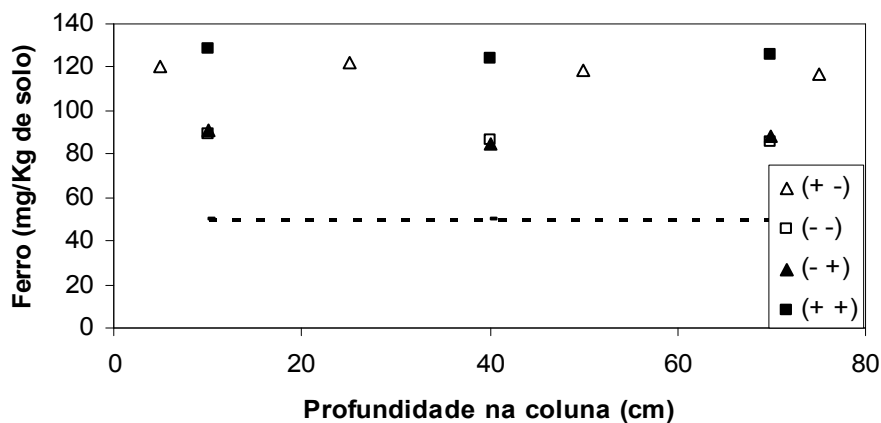


Figura 38. Concentração de ferro no solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo argiloso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. Δ $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \square $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; \blacktriangle $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \blacksquare $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$.

A figura 38 apresenta os resultados de concentração de ferro no tratamento do solo argiloso. A linha tracejada representa a concentração de ferro no solo original que corresponde a $49,83 \text{ mg.L}^{-1}$. Observa-se uma linearidade da deposição de ferro no solo com relação a concentração do ferro em solução, conforme já havia sido verificado nos resultados anteriores.

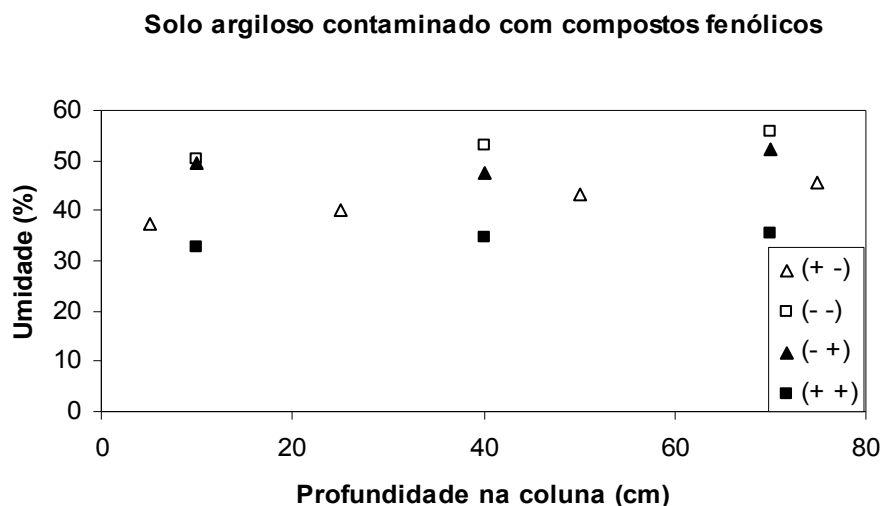


Figura 39. Umidade do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo argiloso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. Δ $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \square $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; \blacktriangle $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \blacksquare $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$.

Os resultados de umidade seguem o mesmo padrão dos experimentos com solo arenoso, conforme mostra a figura 39, assim como no caso da porosidade, apresentada na figura 40. Porém, se compararmos os resultados do solo argiloso com o solo arenoso, veremos, que o solo argiloso apresenta maior porosidade que o solo arenoso, e apresenta também maior umidade, o que vai de encontro a nossa discussão anterior, de que a maior porosidade resulta em menor umidade, devido a maior facilidade de percolação através do meio poroso.

Entretanto um novo elemento deve ser introduzido neste debate. Os solos argilosos apresentam maior porosidade total que os solos arenosos, porém, estes poros não são interconectados, resultando em uma maior

dificuldade de um determinado fluido percorrer o meio poroso, por não encontrar caminhos para percolar; ou seja, os solos argilosos são menos permeáveis. Além disso, por ser mais poroso, o solo argiloso funciona como uma esponja retendo uma maior umidade em seus poros. Esta retenção de umidade, de ar e de contaminantes, dificulta a percolação da solução de reagentes por todo o meio poroso, o que explica os menores percentuais de remoção de contaminantes neste tipo de solo.

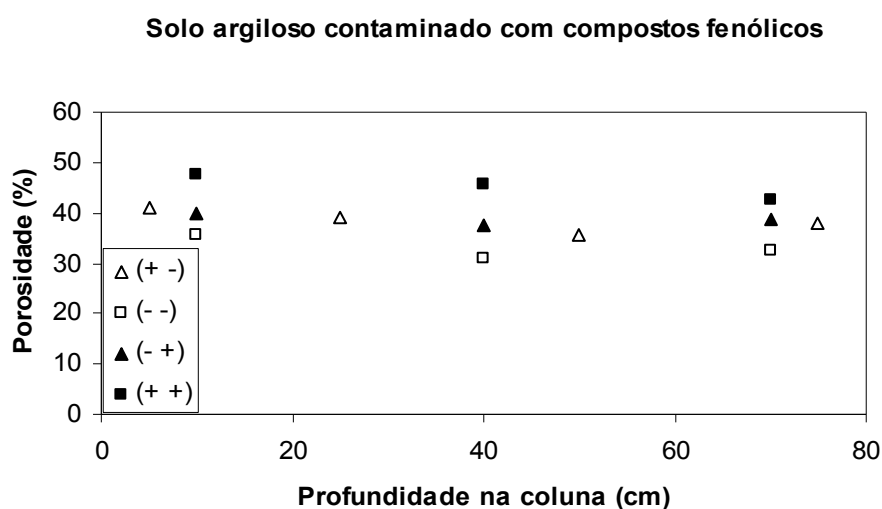


Figura 40. Porosidade do solo após o tratamento com os reagentes de Fenton em solo argiloso contaminado com fenol, 2,4-D e 2,4-DCF. Δ $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \square $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$; \blacktriangle $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$; \blacksquare $[\text{Fe}^{+2}] = 10 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,4 \text{ M}$.

4.4 Experimentos com o Linear Alquilbenzeno

Os experimentos com linear alquilbenzenos não seguiram a metodologia do planejamento experimental, pois o intuito aqui era mostrar a capacidade dos reagentes de Fenton em degradar estes contaminantes em diversos tipos de solo, deixando um estudo mais detalhado para uma ocasião posterior. A figura 41 apresenta o cromatograma do extrato de metanol obtido do solo arenoso contaminado com o linear alquilbenzeno.

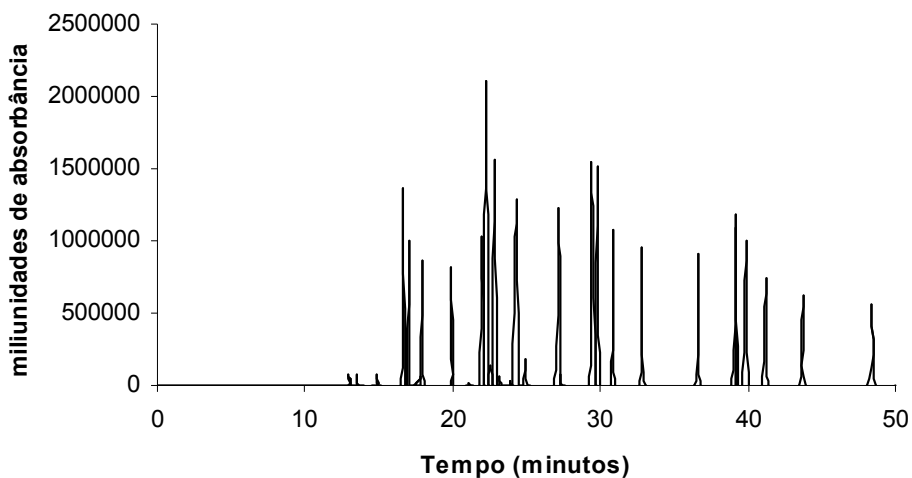


Figura 41. Cromatograma do extrato obtido a partir do solo arenoso (SP3) contaminado com linear alquilbenzeno usando clorofórmio como extrator.

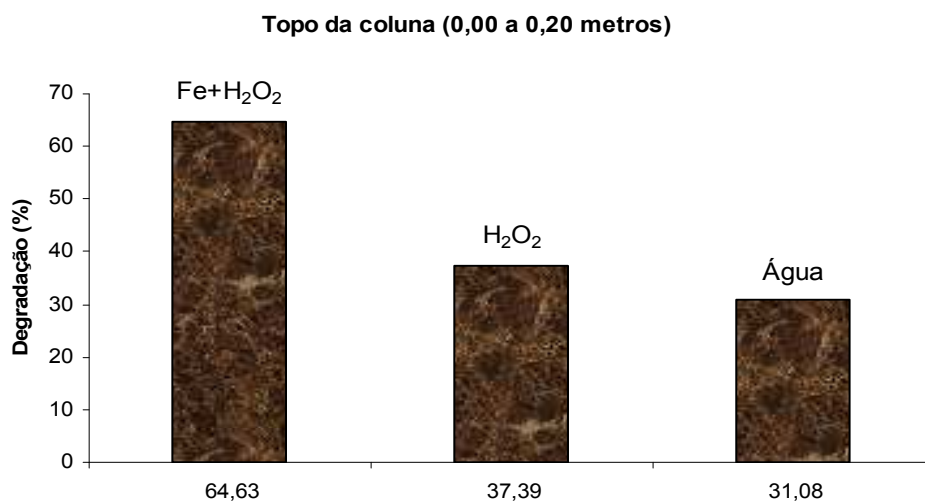


Figura 42. Percentuais de Degradação de Linear Alquilbenzenos em solo arenoso (SP3) no topo da coluna (0,00 a 0,20 metros de profundidade). $[Fe^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[H_2O_2] = 2,2 \text{ M}$.

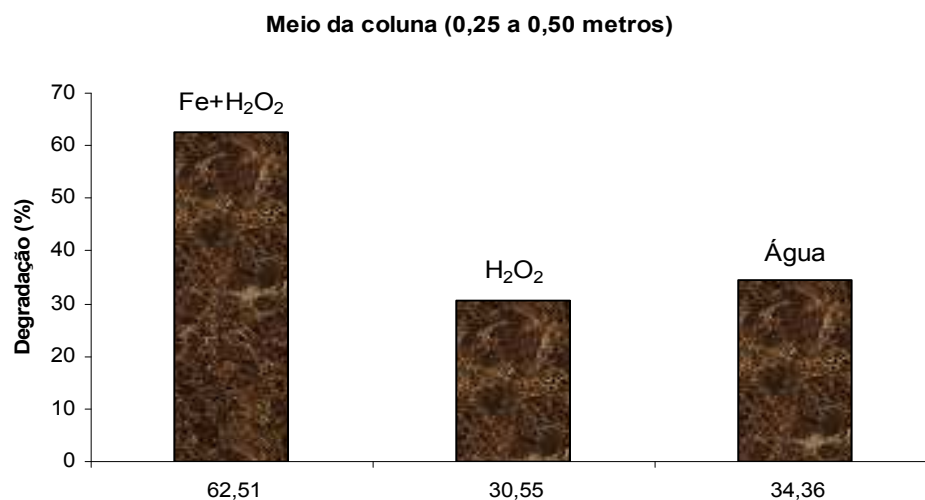


Figura 43. Percentuais de Degradação de Linear Alquilbenzenos em solo arenoso (SP3) no meio da coluna (0,25 a 0,50 metros de profundidade). $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$.

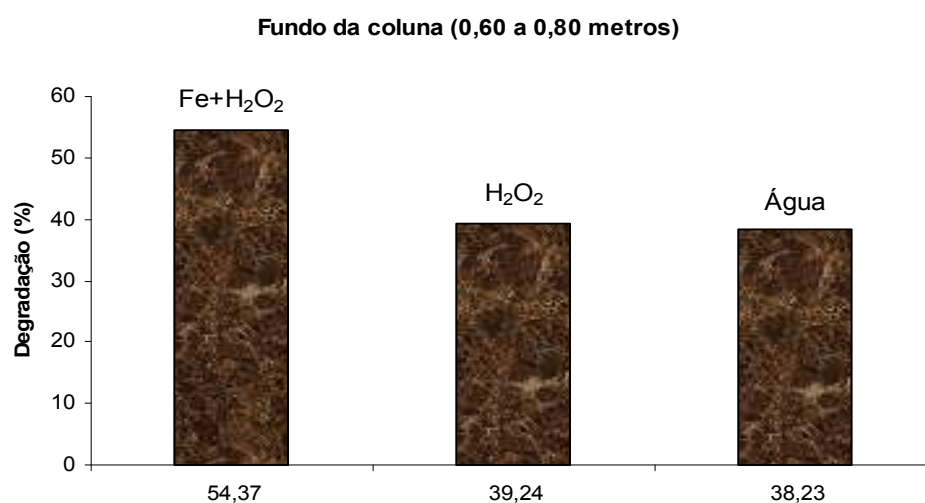


Figura 44. Percentuais de Degradação de Linear Alquilbenzenos em solo arenoso (SP3) no fundo da coluna (0,60 a 0,80 metros de profundidade). $[\text{Fe}^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,2 \text{ M}$.

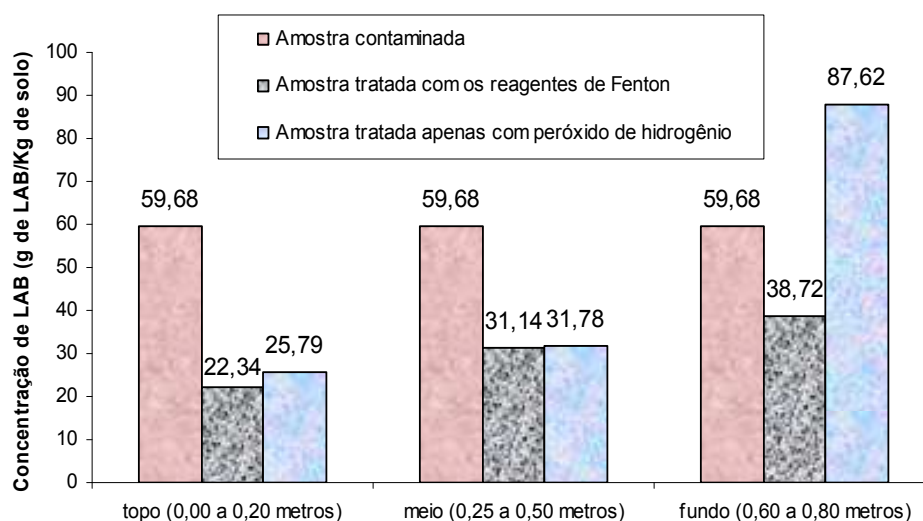


Figura 45. Percentuais de Degradação de Linear Alquilbenzenos em solo argiloso-arenoso (SP2). $[Fe^{+2}] = 5 \text{ mM}$ e $[H_2O_2] = 2,2 \text{ M}$.

As Figuras 46 e 47 apresentam os cromatogramas do extrato de acetonitrila feito a partir do solo arenoso contaminado com o vazamento de LAB (solo2), antes e após o tratamento, respectivamente. Devido à ausência de padrões adequados, foi impossível quantificar os compostos constituintes da mistura, porém, através de informações cedidas pelo produtor, sobre a composição qualitativa destes óleos, pudemos identificar diversos isômeros dos linear alquilbenzenos, evidenciando os trabalhos de Eganhouse et al. (1983) e Ishiwatari et al. (1983).

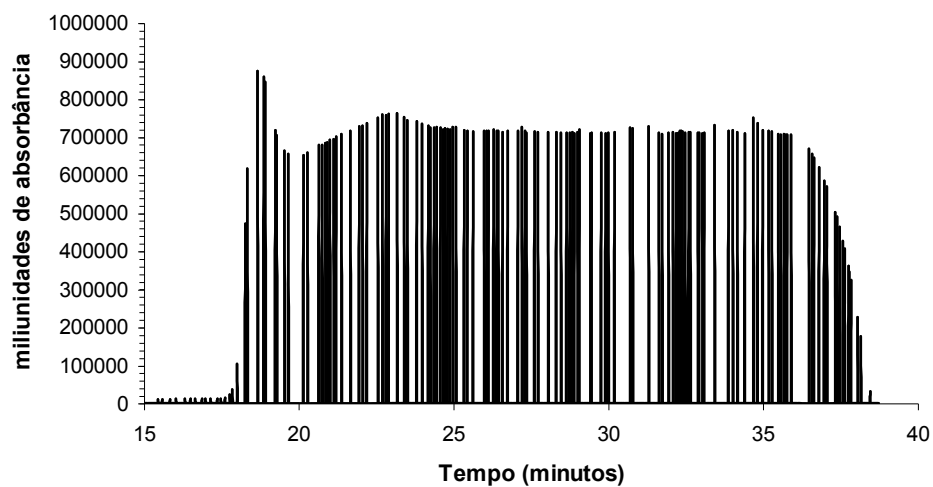


Figura 46. Cromatograma do extrato de acetonitrila feito a partir do solo contaminado com LAB antes do tratamento. $\lambda = 202nm$.

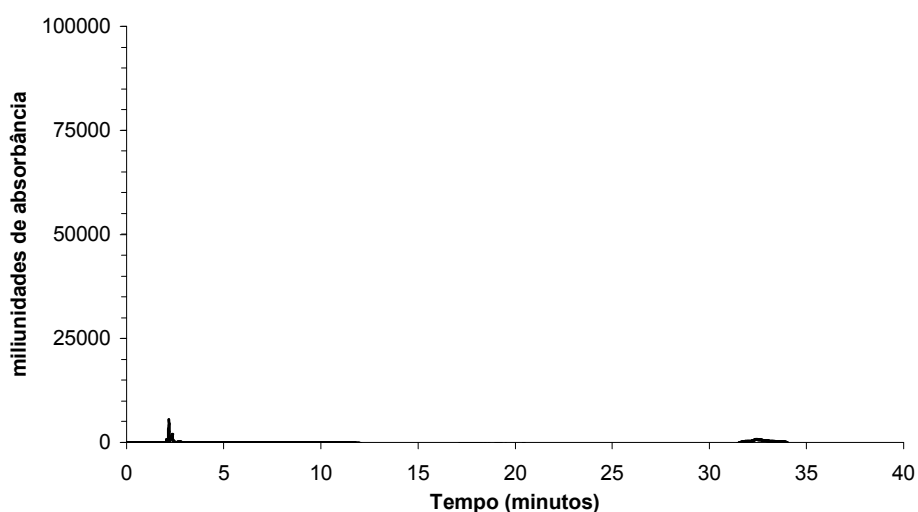


Figura 47. Cromatograma do extrato de acetonitrila feito a partir do solo contaminado com LAB após o tratamento. $nm\ 202 = \lambda$.

Comparando as figuras 46 e 47, podemos perceber que os radicais hidroxila gerados oxidaram os compostos constituintes do LAB. Foi observada a formação de vapores, e, também, que parte do óleo foi arrastado até a água, porém este não chegou a solubilizar, o que facilita muito sua separação.

O composto que foi arrastado até a fase aquosa é bastante hidrofóbico, e na fase aquosa foram detectados apenas ácidos carboxílicos em baixíssima concentração, resultado provável da reação incompleta dos radicais hidroxila com a carga orgânica presente.

Analisando a estrutura dos LABs e tendo conhecimento da reatividade de compostos aromáticos e alifáticos com os radicais hidroxila, pode-se sugerir que a fase não degradada arrastada até o topo da fase aquosa é composta basicamente de compostos alifáticos (cadeia linear presente na estrutura do linear alquilbenzeno), que são mais resistentes a oxidação por radicais hidroxila que os aromáticos (Watts e Stanton, 1999).

A figura 48 mostra uma foto do solo arenoso antes e após o tratamento. A redução da cor escura indica a degradação do contaminante e o aumento de intensidade da cor amarela indica uma maior concentração de ferro.

A figura 49 mostra os cromatogramas do extrato obtido a partir do solo argiloso (solo 3), usando acetonitrila como extrator. Observa-se uma considerável redução dos compostos constituintes do LAB na região na qual os reagentes de Fenton percolaram. O cromatograma da amostra contaminada antes do tratamento (não apresentado) é similar ao da amostra extraída do meio da coluna.

A figura 50 mostra o aspecto de uma seção da coluna, onde se observa a formação de caminhos preferenciais devido à dificuldade de percolação e a liberação de calor pela reação.



Figura 48. Foto ilustrativa do solo arenoso tratado com os reagentes de Fenton. Da esquerda para a direita nas placas de petri: solo original contaminado com LAB e solos após o tratamento, do fundo da coluna, do meio da coluna do topo da coluna, respectivamente.

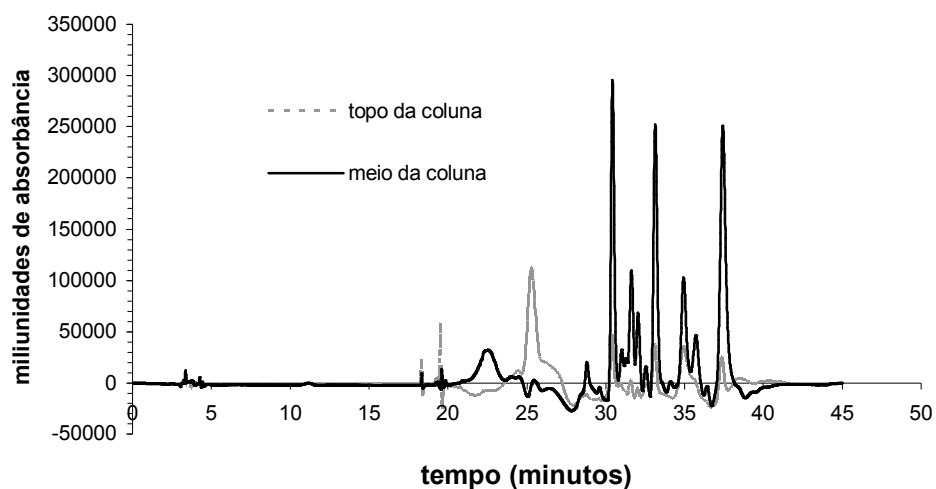


Figura 49. Cromatograma do solo argiloso contaminado com LAB. Extratos obtidos no meio e no topo da coluna.

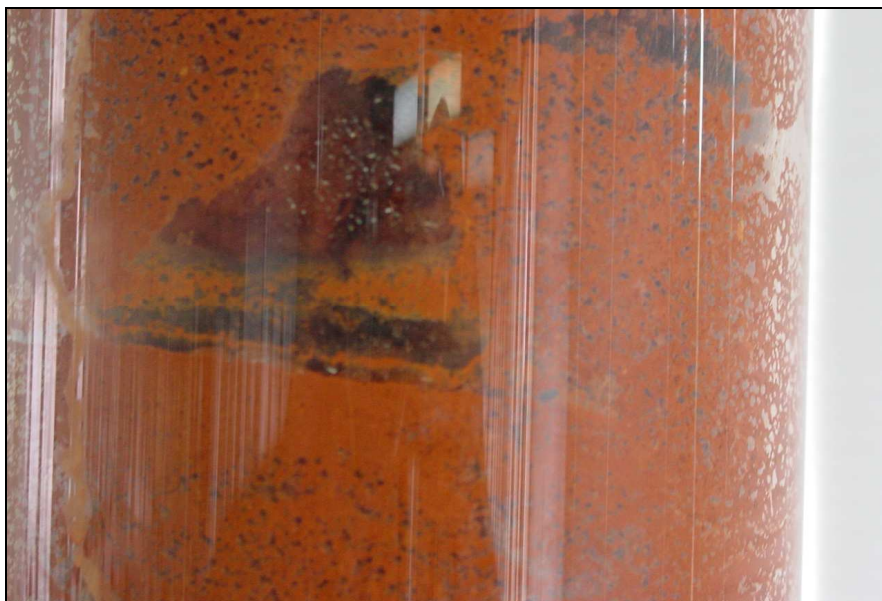


Figura 50. Foto ilustrativa da coluna empacotada com argila, após a injeção dos reagentes de Fenton.

Nota-se uma diferença considerável quando se compara o número de picos do cromatograma do solo contaminado com o vazamento com o número de picos do solo contaminado com LAB, no próprio laboratório. Esta diferença no número de picos pode ser explicada pelo fato de que o LAB do solo arenoso sofreu transformações naturais no local do vazamento, gerando uma série de compostos com pequena diferença estrutural. Isto também explicaria o elevado número de picos e a proximidade dos mesmos, no cromatograma da figura 7.

Os reagentes de Fenton são extremamente efetivos para as fases separada e dissolvida, porém a fase adsorvida é mais difícil de ser tratada. O transporte dos reagentes em subsolo depende do fluxo de água. Assim, os locais por onde o fluxo de água é nulo ou muito baixo, apresentam maior dificuldade de remediação. A idéia de injetar os reagentes em alta concentração (empregada em alguns experimentos de campo), não aparenta oferecer solução para este problema, pois a reação de Fenton é muito rápida. Além disso, o risco de acidentes aumenta efetivamente quando se utiliza estes reagentes em alta concentração, uma vez que a reação é bastante

exotérmica, podendo causar a formação de “vulcões” e até pequenas explosões.

A decomposição do peróxido de hidrogênio promove a liberação de oxigênio gasoso que fica preso nos poros do solo. As bolhas de gás que ficam aprisionadas nos poros do solo ajudam a impermeabilizar o meio (Pardieck et al., 1992). Este problema pode ser amenizado pela menor concentração de peróxido que acarretaria uma menor formação de bolhas.

Como a reação é muito rápida, uma sugestão adequada seria trabalhar com baixas concentrações de reagentes e um grande volume injetado (Watts et al., 1994), em períodos de tempo maiores, permitindo que a água possa fluir no máximo de poros possível. Outra sugestão seria injetar primeiro o peróxido (oxidante) que reagiria, em parte, com os sais de ferro presentes no solo (Watts et al., 1999c). O peróxido excedente reagiria com o Fe^{+2} (catalisador) injetado posteriormente.

A oxidação química in situ pode ser aplicada em conjugação com outros tratamentos, tais como bombeamento e tratamento e extração por vapor para quebrar os compostos remanescentes. Isto é menos custoso e destrutivo ao meio ambiente que o tratamento tradicional com escavação e incineração (Rodgers e Bunce, 2001).

Processos de oxidação em solos não são totalmente efetivos na promoção da completa mineralização de compostos orgânicos, freqüentemente por causa dos ácidos carboxílicos e ácidos β -ceto que são intermediários comuns e que reagem lentamente com radicais hidroxila (Watts e Stanton, 1998). Os compostos intermediários mais resistentes no processo Fenton são ácidos mono e dicarboxílicos, que não são tóxicos, ocorrendo naturalmente, além de sofrerem oxidação e formar gás carbônico e água (mineralizado) durante reações seqüenciais subseqüentes (NAVFAC, 1999). A reação de ácidos carboxílicos com H_2O_2 é mais lenta (FMC, 1993).

Embora o peróxido de hidrogênio seja tóxico para os microorganismos, tem sido bem documentado que a bactéria pode permanecer metabolicamente ativa na presença do mesmo. A evidência de

coexistência de reações bióticas e abióticas em sistemas Fenton – microbial (Howsawkeng et al., 2001).

O tratamento químico combinado com o biológico usa o tratamento com o reagente Fenton que produz radicais hidroxila que iniciam a reação em cadeia com os contaminantes orgânicos, resultando em modificação e degradação de orgânicos para produtos menos tóxicos e biodegradáveis e ambientalmente menos nocivos. Estes produtos e outros orgânicos são posteriormente degradados por mecanismos biológicos pela biota local. O tratamento químico integrado ao biológico é efetivo na descontaminação de solos argilosos e arenosos (Srivastava et al., 1994).

Capítulo 5. Conclusões

5. CONCLUSÃO

Os inúmeros danos causados ao meio ambiente pelo ser humano em sua corrida desenvolvimentista, refletem hoje uma série de problemas ecológicos como extinção de espécies, aquecimento global, e, principalmente contaminação excessiva de solos, águas superficiais e águas subterrâneas.

Inúmeros métodos se apresentam como alternativa para a remediação de solos e águas subterrâneas, porém, como boa parte deles faz uso de propriedades físicas e químicas, como solubilidade e volatilidade e princípios físicos como fusão, adsorção, extração, entre outros. O uso destas propriedades e princípios, em muitos casos se torna um fator limitante, pois os contaminantes, em geral, estão adsorvidos aos poros do solo, dificultando sua remoção.

Os processos oxidativos avançados já são utilizados com bastante sucesso em tratamento de efluentes industriais e dentre estes processos, o que mais se destaca é o processo foto-Fenton, empregado em plantas piloto e até em processos industriais.

No caso da remediação de solos e águas subterrâneas, o processo foto-Fenton não pode ser aplicado devido a impossibilidade de se utilizar a luz como fonte de fótons, uma vez que o solo trata-se de um ambiente opaco, que impede a passagem da radiação nos comprimentos de onda do ultravioleta e visível.

O processo Fenton tem sido empregado em alguns estudos de campo utilizando-se altas concentrações de seus reagentes (solução de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio) para promover a degradação dos contaminantes. Este método com altas concentrações de reagentes tem apresentado resultados satisfatórios, porém degrada a biota do local que sofre este tratamento.

Os experimentos realizados neste trabalho estudaram o processo de remediação de solos contaminados com poluentes como fenol (e alguns derivados), benzeno e linear alquilbenzenos, muito usados como óleo de refrigeração de cabos elétricos.

Nestes experimentos verificou-se que os percentuais de remoção de contaminantes variou entre 65% e remoções maiores que 99%. Os altos rendimentos foram alcançados com concentrações baixas de reagentes de Fenton, mostrando que baixas concentrações também apresentam efetividade na remoção de contaminantes.

O uso de baixas concentrações de reagentes de Fenton apresenta como principal vantagem, a possibilidade de se manter parte da atividade microbiana, que consegue resistir a baixas concentrações de oxidantes. A atividade microbiana ainda é beneficiada pelo oxigênio liberado pelo peróxido de hidrogênio.

O processo Fenton se mostra muito efetivo para as fases dissolvida e livre, porém não degrada completamente a fase adsorvida, devido à heterogeneidade do meio e da reação, além da dificuldade encontrada pelos reagentes em meio aquoso de fluir pelos poros não interconectados ou preenchidos por contaminante ou ar. Apesar disso, os minerais presentes no solo e seus metais podem agir substituindo o ferro na reação com o peróxido de hidrogênio, liberando o radical hidroxila e evitando o uso de grandes quantidades de ferro que podem impermeabilizar o meio devido a formação de hidróxido de ferro, material amorfo impermeabilizante, que pode alterar significativamente a permeabilidade do solo.

O processo Fenton, assim como os demais métodos não apresenta total eficiência na degradação dos contaminantes presentes no solo, porém, a oxidação química pode reduzir a toxicidade dos contaminantes, promovendo sua oxidação a ácidos carboxílicos que apesar de serem oxidados com maior dificuldade, podem ser degradados pelos microorganismos.

Esta característica, aliada ao uso de baixas concentrações permite o uso do processo Fenton combinado a outros métodos. Esta combinação de métodos aparenta ser a alternativa com maior viabilidade para a remediação de solos e águas subterrâneas.

Capítulo 6. Referências Bibliográficas

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdul A. S., Gibson T. L., Rai D. N., Selection of Surfactants for the Removal of Petroleum Products from Shallow Sandy Aquifers. *Ground Water* 28, 920-926. 1990.

Adam M., Comfort S., Snow D., Cassada D., Morley M., Clayton W. Evaluating Ozone as a Remedial Treatment for Removing RDX from Unsaturated Soils. *Journal of Environmental Engineering* 132 (12), 1580-1588. 2006.

Agrawal A., Tratnyck P. G., Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal. *Environmental Science and Technology* 30, 153-160. 1996.

Al-Hayek N., Dore M., Oxidation of Phenols in Water by Hydrogen Peroxide on Alumine Supported Iron, *Water Research* 24, 973-982. 1990.

Aprill W., Sims R. C., Evaluation of the Use of Prairie Grasses for Stimulating Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Treatment in Soil. *Chemosphere* 20, 253-265. 1990.

Arienzo M., Use of Abiotic Oxidative-Reductive Technologies for Remediation of Munition Contaminated Soil in a Bioslurry Reactor, *Chemosphere* 40, 441-448. 2000.

Azevedo R. P. Uso de Água Subterrânea em Sistema de Abastecimento Público de Comunidades na Várzea da Amazônia Central. *Acta Amazônica* 36(3), 313 – 320. 2006.

Baptista S. J., Cammarota M. C., Freire D. D. C. Avaliação da Bioestimulação em Solos Argilosos Contaminados com Petróleo. 2º

Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro, 2003.

Barb W. G., Baxendale J. H., George D., Hargrave K. R., Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide. Transactions of the Faraday Society 47 (6), 591-616. 1951.

Barbeni M., Minero C., Pelizzetti E., Borgarello E., Serpone N., Chemical Degradation of Chlorophenols with Fenton's Reagent. Chemosphere 16, 2225-2237. 1987.

Barcelona M. J., Holm T. R., Oxidation-Reduction Capacities of Aquifer Solids. Environmental Science and Technology. 25, 1565-1572. 1991.

Bavel B. V. Comparison of Fenton's Reagent and Ozone Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aged Contaminated Soils. Journal of Soils and Sediments, 208-214. 2007.

Bear, J. Hydraulics of Groundwater. New York, McGraw-Hill Book Co., 567 p. 1979.

Benitez F. J., Beltran-Heredia J., Acero J. L., Rubio F. J., Contribution of Free Radicals to Chlorophenols Decomposition by Several Advanced Oxidation Processes. Chemosphere 41, 1271-1277. 2000.

Bielski B. H. J., Generation of Iron (IV) and Iron (V) Complexes in Aqueous Solutions, Oxygen Radicals in Biological Systems. Part B. Oxygen radicals and Antioxidants. Methods in Enzimology 186, 108-113. 1990.

Bogan B. W., Trbovic V., Paterek J. R., Inclusion of Vegetable Oils in Fenton's Chemistry for Remediation of PAH-Contaminated Soils. Chemosphere 50, 15-21. 2003.

Bower, H. Groundwater Hydrology. New York, Mcgraw-Hill Book Co. 480 p. 1978.

Carol Kuei-Jyum Yeh, Yu-Ann Kao, Chung-Pin Cheng. Oxidation of Chlorophenols in Soil at Natural pH by Catalyzed Hydrogen Peroxide: The Effect of Soil Organic Matter. Chemosphere 46, 67-73. 2002.

CETESB, Derramamento de combustíveis em subsolo no Estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>, Acesso em 07.07.2002.

CETESB, Prevenção e atendimento a vazamentos em postos de combustíveis (Apostila). São Paulo, SMA/CETESB. 59p. 2001.

Chevalier, L. R., Petersen, J., Literature Review of 2-D Laboratory Experiments in NAPL Flow, Transport, and Remediation. Journal of Soil Contamination, 8 (1), 149-167. 1999.

Classen M. E. C., Barreto W. O., Paula J. L., Duarte M. N. Manual de Métodos de Análise de Solo. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, segunda edição, 131p., 1997.

Colodette J. L., Rothenberg S., Dence C. W., Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemimechanical Pulps. Part I: Hydrogen Peroxide Stability in the Absence of Stabilizing Systems. Journal Pulp and Paper Science 14, J126-J132. 1988.

Costa A. F. U., Azambuja E., Nanni A. S. Métodos Elétricos Aplicados à Detecção da Contaminação do Subsolo Provocada por Combustíveis no Rio Grande do Sul, Brasil. 6th International Congress of the Brazilian Geophysical Society, Rio de Janeiro, Brasil. 1999.

Davis S. N., Dewiest R. J. M. Hydrogeology. John Wiley & Sons, New York. 463 p., 1966.

Dasappa, S.M., R.C. Loehr, Toxicity Reduction in Contaminated Soils Bioremediation Processes. Water Research 25 (9), 1121-1130. 1991.

Driscoll F. G. Groundwater and Wells, Second Edition. Johnson Division, St. Paul, Minnesota. 1986.

Eganhouse R.P., Blumfield D. L., Kaplan I. R. Long-Chain Alkyl Benzenes as Molecular Tracers of Domestic Wastes in the Marine Environment. Environmental Science and Technology 17, 523-530. 1983.

EPA, Field Applications of in Situ Remediation Technologies: Chemical Oxidation. Solid Waste and Emergency Responses. September, 1998.

EPA, Innovative Technology – Summary Report. Fenton's Reagent – Subsurface Contaminants Focus Area. October, 1999.

Fenton H. J. H., Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. Journal Chemical Society 65, 899. 1894.

Ferreira, S. M. Relação entre a Espessura Real e Aparente da Gasolina com Etanol e da Gasolina Pura em Colunas de Laboratório. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2003.

Fetter C. W. Applied Hydrogeology, Second Edition. Merrill Publishing Company, Columbus, Ohio. 1988.

Fetter C. W. Contaminant Hydrogeology. Macmillan Publishing Company, New York. 1993.

Fisene I. M., Usdoe Remediation Site Case Study. Environment International 22. Suppl. 1, S243-S249. 1996.

FMC. Hydrogen Peroxide – Environmental Applications. FMC Corporation and Green Team. 1993.

Freeze R. A., Cherry, J. A. Groundwater. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey. 1979.

Gaspard S., Vazquez F., Holliger C., Localization and Solubilization of the Iron(III) Reductase of *Geobacter Sulfurreducens*. Applied and Environmental Microbiology, 64(9), 3188-3194. 1998.

Gates D. D., Siegrist R. L., In Situ Chemical Oxidation of Trichloroethylene Using Hydrogen Peroxide. Journal of Environmental Engineering 121, 639-644. 1995.

Ghassemi M., Innovative In Situ Treatment Technologies for Cleanup of Contaminated Sites. Journal of Hazardous Materials, 17(2), 189-206. 1988.

Gemitzi A., Tsihrantzis V. A., Voudrias E., Petalas C., Stravodimos G. Combining Geographic Information System, Multicriteria Evaluation Techniques and Fuzzy Logic in Siting MSW Landfills. Environmental Geology 51, 797-811. 2007.

Goi A., Kulik N., Trapido M. Combined Chemical and Biological Treatment of Oil Contaminated Soil. *Chemosphere* 63, 1754–1763. 2006a.

Goi A., Trapido M., Kulik N., Palmroth M. R. T., Tuhkanen T. Ozonation and Fenton Treatment for Remediation of Diesel Fuel Contaminated Soil. *Ozone: Science and Engineering* 28 (1), 37 – 46. 2006b.

Griffith S. M., Schnitzer M., Organic Compounds Formed by the Hydrogen Peroxide Oxidation of Soils. *Canadian Journal of Soil Science* 57, 223-231. 1977.

Haag W. R., Yao C. D. D. Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants. *Environment Science and Technology* 26, 1005-1013.1992.

Haber F., Weiss, J. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proceedings Royal Society London Series A*: 147, 332-351. 1934.

Harmon T. C., Burks G. A., Aycaguer A. C., Jackson K., Thermally Enhanced Vapor Extraction for Removing PAHs from Lampblack-Contaminated Soil. *Journal of Environmental Engineering* 127 (11), 986-993. 2001.

Heiser J. H., Sedlacek, A. J. Using Lidar to Measure Perfluorocarbon Tracers for the Verification and Monitoring of Cap and Cover Systems. *Water, Air & Soil Pollution* 170, 345-357. 2006.

Hinchee R. E., Downey D. C., Agrawal A., Use of Hydrogen Peroxide as an Oxygen Source for in Situ Biodegradation: Part I. Field Studies. *Journal of Hazardous Materials* 27, 287-299. 1990.

Ho C. L., Shebl M. A.-A., Watts R. J. Development of an Injection System for in Situ Catalyzed Peroxide Remediation of Contaminated Soils. *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 12 (1), 15-25. 1995.

Howsawkung J., Watts R. J., Washington D. L., Teel A. L., Hess T. F., Crawford R. L., Evidence for Simultaneous Abiotic-Biotic Oxidations in a Microbial-Fenton's System. *Environmental Science and Technology* 35, 2961-2966. 2001.

Hsu C. S., Lu M. C., Anotai J., Huang Y. Y. Chemical Oxidation of TCE-Contaminated Groundwater by Permanganate. *Fresenius Environmental Bulletin* 15 (2), 125-128. 2006.

Huang C. R., Shu H. Y. J., The Reaction Kinetics, Decomposition Pathway and Intermediate Formation of Phenol in Ozonation, UV/O₃ and UV/H₂O₂ Processes. *Journal of Hazardous Materials* 41, 47-64. 1995.

Ishiwatari R., Takada H., Yun S. J., Mastsmoto E. Alkylbenzene Pollution of Tokyo Bay Sediments. *Nature* 301, 599-600. 1983.

Isosaari P., Tuhkanen T., Vartiainen T., Use of olive Oil for Soil extraction and Ultraviolet Degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans. *Environmental Science and Technology* 35, 1259-1265. 2001.

Johnson S. J., Monitoring and Control of *in situ* Bioremediation of Soil Contaminated with Cable Oil. MSc Thesis. Cranfield University. 2000.

Johnson S. J., Christofi N., Barry D. A. Changes in Isomeric Composition of LAB Cable Oil Associated with a Range of Terminal Electron Acceptors, XXVII European Geophysical Society General Assembly. Nice, France, 2002.

Johnson S. J., Christofi N., Barry D. A. Anaerobic Biodegradation of Linear Alkylbenzenes, II European Bioremediation Conference. Chania, Crete, Greece, 2003.

Kai Y. F. Estudo da Degradação de Água de Petróleo por Processos Fotoquímicos. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2005.

Kakarla P., Watts R. J., Depth of Fenton-Like Oxidation in Remediation of Surface Soils. Journal Environmental Engineering 123, 11-17. 1997.

Karthikeyan R., Bhandari A., Anaerobic Biotransformation of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Microcosms: A Review. Journal of Hazardous Substance Research 3, 1-19. 2001.

Kasi M. P., Azzam F. O., Lee S., Coal Agglomeration and Supercritical Wet Oxidation: Novel Remediation Techniques for Ultra-Cleaning of Contaminated Soils. Journal of Hazardous Materials 35(1), 17-30. 1993.

Kawahara F. K., Davila B., Al-Abed S. R., Vesper S. J., Ireland J. C., Rock S., Polynuclear Aromatic Hydrocarbon (PAH) Release from Soil During Treatment with Fenton's Reagent. Chemosphere 31, 4131-4142. 1995.

Khaitan S., Kalainesan S., Erickson L. E., Kulakow P., Martin S., Karthikeyan R., Hutchinson S. L. L., Davis L. C., Illangasekare T. H., Ng'oma C. Remediation of Sites Contaminated by Oil Refinery Operations. *Environmental Progress* 25(1), 25-31. 2006.

Kile D. E., Chiou C. T., Zhou H., Li H., Xu O., Partition of Nonpolar Organic Pollutants from Water to Soil and Sediment Organic Matters. *Environmental Science and Technology* 29, 1401-1406. 1995.

Kitajima N., Fukuzumi S., Ono Y., Formation of Superoxide Ion During the Decomposition of Hydrogen Peroxide on Supported Metal Oxides. *Journal Physical Chemistry* 82, 1505. 1978.

Kong Sung-Ho, Watts R. J., Choi Jin-Ho, Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Chemosphere* 37(8), 1473-1482. 1998.

Kumar A., Dutta P., Sundarraj S., Walker M. J., Remelting of Solid and its Effect on Macroseggregation During Solidification. *Numerical Heat Transfer Part A. Applications* 51 (1), 59-83. 2007.

Lee B. D., Hosomi M., A Hybrid Fenton Oxidation-Microbial Treatment for Soil Highly Contaminated with Benz[a]Anthracene. *Chemosphere* 43, 1127-1132. 2001.

Lee B. D., Nakai S., Hosomi M., Application of Fenton Oxidation to Remediate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-Contaminated Soil. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 35 (6), 582-586. 2002.

Leung S. W., Watts R. J., Miller G. C. Degradation of Perchloroethylene by Fenton's Reagent: Speciation and Pathway. *Journal of Environmental Quality* 21, 377-381. 1992.

Li Z. M., Comfort S. D., Shea P. J., Destruction of 2,4,6-Trinitrotoluene by Fenton Oxidation. *Journal of Environmental Quality* 26, 480-487. 1997a.

Li Z. M., Peterson M. M., Comfort S. D., Horst G. L., Shea P. J., Oh B. T., Remediating TNT-Contaminated Soil by Soil Washing and Fenton Oxidation. *The Science of the Total Environment* 204, 107-115. 1997b.

Li Z. M., Shea P. J., Comfort S. D., Fenton Oxidation of 2,4,6-Trinitrotoluene in Contaminated Soil Slurries. *Environmental Engineering Science* 14(1), 55-56. 1997c.

Lin S-S., Gurol M. D., Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide of Iron Oxide: Kinetics, Mechanisms, and Implications. *Environment Science and Technology* 32, 1417-1423. 1998.

Lipczynska-Kochany E., Degradation of Aqueous Nitrophenols and Nitrobenzene by Means of the Fenton Reaction. *Chemosphere* 22, 529-536. 1991.

Lipczynska-Kochany E., Degradation of Nitrobenzene and Nitrophenols by Means of Advanced Oxidation Processes in a Homogeneous Phase: Photolysis in the Presence of Hydrogen Peroxide Versus the Fenton Reaction. *Chemosphere* 24, 1369-1380. 1992.

Lou J. C., Lee S. S., Chemical Oxidation of BTX Using Fenton's Reagent. *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 12 (2), 185-193. 1995.

Lu M. C., Oxidation of Chlorophenols with Hydrogen Peroxide in the Presence of Geothite. *Chemosphere* 40, 125-130. 2000.

Luna A. J. Degradação Fotoquímica do Fenol, 2, 4-diclorofenol e Ácido 2,4-diclorofenoxiacético em Meio de Alta Salinidade. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 160p. 2005.

Mann M. J., Groenendijk E., The First Full-Scale Soil Washing Project in the USA. *Environmental Progress* 15 (2), 108-111. 1996.

Marrero T. W., Morris J. S., Manahan S. E. Radioactive Waste Forms Stabilized by ChemChar Gasification: Characterization and Leaching Behavior of Cerium, Thorium, Protactinium, Uranium, and Neptunium. *Chemosphere* 54, 873–885. 2004.

Matsuda F. Y., Integração de Processo Fotoquímico e Ciológico na Degradação de Fenol em Efluentes Aquosos. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2005.

McAuliffe C. Solubility in Water of Paraffin, Cycloparaffin, Olefin, Acetylene, Cycloolefin and Aromatic Hycarbons. *The Journal of Physical Chemistry* 70 (4), 1267 – 1275. 1966.

Meegoda J. N., Tantemsapya N. Microscopic Modeling of Colloidal Silica Stabilized Granular Contaminated Soils, *Journal of Material in Civil Engineering* 19 (1), 91-98. 2007.

Miller C. M., Valentine R. L., Hydrogen Peroxide Decomposition and Quinoline Degradation in the Presence of Aquifer Material. *Water Reasearch* 29, 2353-2359. 1995a.

Miller C. M., Valentine R. L., Mechanistic Studies of Surface Catalysed H₂O₂ Decomposition and Contaminant Degradation in the Presence of Sand. *Water Research* 33, 2805-2816. 1999.

Miller C. M., Valentine R. L., Oxidation Behavior of Aqueous Contaminants in the Presence of Hydrogen Peroxide and Filter Media. *Journal Hazardous Materials* 41, 105-116. 1995b.

Miller C. M., Valentine R. L., Roehl M. E., Alvarez P. J. J., Chemical and Microbiological Assessment of Pendimethalin Contaminated Soil After Treatment with Fenton's Reagent. *Water Research* 30, 2579-2586. 1996.

Moraes J. E. F. Aplicação do Processo Foto-Fenton na Degradação de Efluentes Industriais Contendo Poluentes Orgânicos. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 161p. 2003.

Moraes J. E. F., Quina F. H., Nascimento C. A. O., Silva D. N., Chiavone-Filho O. Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process. *Environmental Science and Technology* 38 (4), 1183-1187. 2004.

Moraes J. E. F., Will I. B. S., Yu J., Teixeira A. C. S., Guardani, R. Photocatalytic Degradation of Phenol in Water by the Photo-Fenton Process, III European Congress of Chemical Engineering (ECCE), Nuremberg, Germany. 2001.

Mulligan C. N., Yong R. N., Gibbs B. F. An Evaluation of Technologies for the Heavy Metal Remediation of Dredged Sediments. *Journal of Hazardous Materials* 85, 145-163. 2001.

Muranaka C. T. Tratamento de Efluentes Contendo Fenol Através de Processos Oxidativos Avançados (POAs). Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2006.

Murphy A. P., Boegli E. J., Price M. K., Moody C. D., A Fenton-Like Reaction to Neutralize Formaldehyde Waste Solutions. *Environment Science and Technology* 23, 166-169. 1989.

NAVFAC, TechData Sheet, TDS-2071-ENV, Novembro – 1999.

Nam K., Rodriguez W., Kukor J. J., Enhanced Degradation of polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Biodegradation Combined with a Modified Fenton Reaction. *Chemosphere* 45, 11-20. 2001.

Newman L. A., Gordon M. P., Phytoremediation of Ground Water Contaminants. *Ground Water Currents – Developments in Innovative Ground Water Treatment* 37, 4-5. 2000

Nogueira K. R. B., Estudo de Processo de Fotodegradação de Efluentes Aquosos Contendo Fenol em Reator Solar Operando em Batelada e Batelada Alimentado. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2005.

Northcott G. L., Jones K. C., Experimental Approaches and Analytical Techniques for Determining Organic Compound Bound Residues in Soil and Sediment. *Environmental Pollution* 108, 19-43. 2000.

Ojovan M. I., Lee W. E., Barinov A. S., Startceva I. V., Bacon D. H., McGrail B. P., Vienna J. D. Corrosion of Low Level Vitrified Radioactive Waste in a Loamy Soil. *Glass Technology – European Journal of Glass Science and Technology Part A* 47 (2), 48-55. 2006.

Ono Y., Matsumura T., Kitajima N., Fukuzumi S., Formation of Superoxide Ion During the Decomposition of Hydrogen peroxide on Supported Metals. *Journal of Physical Chemistry* 81, 1307-1311. 1977.

Pardieck D., Bouwer E. J., Stone A. T., Hydrogen Peroxide use to Increase Oxidant Capacity for in situ Bioremediation of Contaminated Soils and Aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology* 9, 221-242. 1992.

Pignatello J. J., Baehr K., Ferric Complexes as Catalysis for "Fenton" Degradation of 2,4-D and Metolachlor in Soil. *Journal of Environmental Quality* 23, 365-370. 1994.

Piña J., Merino J., Errazu A. F., Bucalá V. Thermal Treatment of Soils Contaminated with Gas Oil: Influence of Soil Composition and Treatment Temperature. 2002.

Pradhan S. P., Paterek J. R., Liu B. Y., Conrad J. R., Srivastava V. J., Pilot-Scale Bioremediation of PAH-Contaminated Soils. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 63-65, 759-773. 1997.

Qiu Y., Zappi, M. E., Kuo, C. H., Fleming E. C., Kinetic and Mechanistic Study of Ozonation of Three Dichlorophenols in Aqueous Solutions. *J. Environ. Eng.*, 125, 441-450. 1999.

Rajput V. S., Higgins A. J., Singley M. E., Cleaning of Excavated Soil Contaminated with Hazardous Organic Compounds by Washing. *Water Environmental Research*, 66, 819-827. 1994.

Ravikumar J. X., Gurol M. D., Chemical Oxidation of Chlorinated Organics by Hydrogen Peroxide in the Presence of Sand. *Environment Science Technology* 28, 394-400. 1994.

Rice, R. W., Walton J. C. Design Factors Affecting the Flow of Water Through Below-Ground Concrete Vaults. *Journal of Environmental Engineering* 132 (10), 1346-1354. 2006.

Rienks J., Comparison of Results for Chemical and Thermal Treatment of Contaminated Dredged Sediments. *Water Science and Technology* 37 (6-7), 355-362. 1998.

Rivas F. J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Sorbed on Soils: A Short Review of Chemical Oxidation Based Treatments. *Journal of Hazardous Materials B138*, 234–251. 2006.

Rodgers J. D., Bunce N. J., Treatment Methods for the Remediation of Nitroaromatic Explosives. *Water Research* 35 (9), 2101-2111. 2001.

Ronen Z., Horvath-Gordon M., Bollag J. M., Biological and Chemical Mineralization of Pyridine. *Environmental Toxicology and Chemistry* 13, 21-26. 1994.

Schreier C. G., Reinhard M., Transformation of Chlorinated Organic Compounds by Iron and Manganese Powders in Buffered Water and in Landfill Leachate. *Chemosphere* 29, 1743-1753. 1994.

Sedlak D. L., Andren A. A., The Effect of Sorption on the oxidation of the polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Hydroxyl Radicals. *Water Research* 28, 1207-1215. 1994.

Sedlak D. L., Andren A. W., Oxidation of Chlorobenzene with Fenton's Reagent. *Environmental Science and Technology* 25, 777-782. 1991.

Sedlak D. L., Hoigné, The Role of Copper and Oxalate in the Redox Cycling. *Journal Atmospheric Environments Part A: General Topics*, 27A (14), 2173-2185. 1993.

Seidell A. *Solubilities of Organics Compounds*. 3rd Edition, v. 2, p.372, National Institute of Health. 1941.

Siegrist R. L., Urynowicz M. A., West O. R., *In Situ Chemical Oxidation for Remediation of Contaminated Soil and Ground Water*. *Ground Water Currents – Developments in Innovative Ground Water Treatment* 37, 1-3. 2000

Silva D. N., Zagatto P. J. P., Guardani R., Nascimento C. A. O. Remediation of Polluted Soils Contaminated with Linear Alkylbenzenes Using Fenton's Reagent, *Brazilian Archives of Biology and Technology* 48 (Special), 257-265. 2005.

Srivastava V. J., Kelley R. L., Paterek J. R., Hayes T. D., Nelson G. L., Golchin J., *A Field-Scale Demonstration of a Novel Bioremediation Process for MGP Sites*. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 45/46, 741-756. 1994.

Sparks D. L., *Elucidating the Fundamental Chemistry of Soils: Past and Recent Achievements and Future Frontiers*. *Geoderma* 100, 303-319, 2001.

Sparks D. L., *Soil Physical Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1986.

Sun Y., Pignatello J. J. *Chemical Treatment of Pesticide Wastes*. Evaluation of Iron(III) Chelates for Catalytic Hydrogen Peroxide Oxidation of 2,4-D at Circumneutral pH. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 40 (2), 322-327. 1992.

Thomas J. M., Ward C. H., In Situ Bioremediation of Organic Contaminants in the Subsurface. *Environmental Science and Technology* 23, 760. 1989.

Todd. *Groundwater hydrology*. John Wesley & Sons, New York. 535 p. 1980.

Tyre B. W., Watts R. J., Miller G. C., Treatment of Four Bioreactory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Journal Environment Quality* 20, 832-838. 1991.

Valentine R. L., Wang H. C. A., Iron Oxide Catalyzed Oxidation of Quinoline by Hydrogen Peroxide. *Journal of Environmental Engineering* 124, 31-38. 1998.

Voelker B. M., Sulzberger B., Effects of Fulvic Acid on Fe(II) Oxidation by Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1106-1114. 1996.

Vreysen S., Maes A. Remediation of a Diesel Contaminated, Sandy-Loam Soil Using Low Concentrated Surfactant Solutions. *Journal of Soils and Sediments* 5 (4), 240-244. 2005.

Walling C., Fenton's Reagent Revisited. *Acc. Chem. Res.* 8, 125-131. 1975.

Warren K. D., Arnold R. G., Bishop, T. L., Lindholm L. C., Betterton E. A., *Journal Hazardous Materials* 41, 217-227. 1995.

Watts R. J., Bottenberg B. C., Hess T. F., Jensen M. D., Teel, A. L., The Role of Reductants in the Enhanced Desorption and Transformation of Chloroaliphatic Compounds by Modified Fenton's Reactions. *Environment Science Technology* 33, 3432-3437. 1999.

Watts R. J., Dilly S. E., Evaluation of Iron Catalysts for the Fenton-Like Remediation of Diesel-Contaminated Soils. *Journal of Hazardous Materials* 51, 209-224. 1996.

Watts R. J., Haller D. R., Jones A. P., Teel A. L., A Foundation for the Risk-Based Treatment of Gasoline-Contaminated Soils Using Modified Fenton's Reactions. *Journal of Hazardous Materials* B76, 73-89. 2000.

Watts R. J., Jones, A. P., Chen P. H., Kenny A., Mineral-Catalyzed Fenton-Like Oxidation of Sorbed Chlorobenzene. *Water Environment Research* 69, 269-275. 1997.

Watts R. J., Kong S., Dippre M., Barnes W. T., Oxidation of Sorbed Hexachlorobenzene in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Journal Hazardous Materials* 39, 33-47. 1994.

Watts R. J., Stanton P. C., Howsawkung J., Teel A. L., Mineralization of a Sorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Two Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Water Research* 36, 4283-4292. 2002.

Watts R. J., Stanton P. C., Mineralization of Sorbed and NAPL-Phase Hexadecane by Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Water Research* 33 (6), 1405-1414. 1999a.

Watts R. J., Udell M. D., Kong S., Leung S. W., Fenton-Like Soil Remediation Catalyzed by Naturally Occurring Iron Minerals. *Environmental Engineering Science* 16 (1), 93-103. 1999b.

Watts R. J., Udell M. D., Leung S. W., Rauch P. A., Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils Using Fenton's Reagent. *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 7, 335-345. 1990.

Watts R. J., Udell M. D., Monsen R. M., Use of Iron Minerals in Optimizing the Peroxide Treatment of Contaminated Soils. *Water Environment Research* 65, 839-844. 1993.

Watts, R. J., Foget M. K., Kong S., Teel A. L., Hydrogen Peroxide Decomposition in Model Subsurface Systems. *Journal Hazardous Materials* B69, 229-243. 1999c.

Watts, Richard J. et.al., "Treatment of Octachlororbidenzo-p-dioxin (OCDD) in Surface Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide", *Chemosphere*, vol. 39 (6), 949-956 (1991).

Wayt H. J., Wilson D. J., Soil Clean Up by in Situ Surfactant Flushing. II. Theory of Micellar Solubilization. *Separation Science and Technology* 24 (12/13), 905-937. 1989.

Will I. B. S. Estudo da Utilização de Reatores Fotoquímicos Solares para a Degradação de Efluentes Industriais Contendo Compostos Orgânicos Tóxicos. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2003.

Wilson E. K., Zero-Valent Metals Provide Possible Solution to Groundwater Problems. *Chem. Eng. News* 73, 19-22. 1995.

Yang, G. C. C., Liu, C. Y., Remediation of TCE Contaminated Soils by in Situ EK-Fenton Process, *Journal of Hazardous Materials* B85, 317-331, 2001

Yeh C. K., Novak J. T., The Effect of Hydrogen Peroxide on the Degradation of Methyl and Ethyl Tert-Butyl Ether in Soils. *Water Environment Research* 67 (5), 828-834. 1995.

Yin C. Y., Mahmudb H. B., Shaaban M. G. Stabilization/Solidification of Lead-Contaminated Soil Using Cement and Rice Husk Ash. *Journal of Hazardous Materials B137*. 1758–1764. 2006.

Zepp R. G., Faust B. C., Hoigne J., Hydroxyl radical Formation in Aqueous Reaction (pH 3-8) of Iron (II) with Hydrogen Peroxide: the Photo-Fenton Reaction. *Environmental Science and Technology* 26, 313-319. 1992.

Zhai X., Hua I., Suresh P., Rao C., Lee L. S. Cosolvent Enhanced Chemical Oxidation of Perchloroethylene by Potassium Permanganate. *Journal of Contaminant Hydrology* 82, 61– 74. 2006.

Zhu K., Hart W., Yang J. Remediation of Petroleum-Contaminated Loess Soil by Surfactant-Enhanced Flushing Technique. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 40 (10), 1877 – 1893. 2005.