

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO
TRATAMENTO DE MATRIZES AMBIENTAIS CONTAMINADAS POR
PETRÓLEO

LUCIANA MATER

Florianópolis, maio de 2006

Luciana Mater

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO
DE MATRIZES AMBIENTAIS CONTAMINADAS POR PETRÓLEO**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutor em Química** no
Programa de Pós-Graduação em Química na Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 26 de maio de 2006.

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
UFPR

Prof. Dr. Claudemir Marcos Radetski
Orientador - UFSC

Prof. Dr. Edésio Luiz Simionatto
FURB

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira
Co-orientador - UFSC

Prof. Dr. Carlos Henrique Lemos Soares
UFSC

Prof. Dra. Vera Lúcia Azzolin Frescura
UFSC

A plena consciência da incerteza, da eventualidade, da tragédia em todas as coisas humanas está longe de me ter conduzido ao desespero. Ao contrário, é estimulante trocar a segurança mental pelo risco, já que, assim, se ganha a chance. As verdades polifônicas da complexidade exaltam e serei compreendido por aqueles que, como eu, se asfixiam no pensamento fechado, na ciência fechada, nas verdades limitadas, amputadas, arrogantes. É estimulante arrancar-se para sempre da palavra-mestra que explica tudo, da ladainha que pretende tudo resolver. É estimulante, enfim, considerar o mundo, a vida, o homem, o conhecimento, a ação como sistemas abertos.

Edgar Morin. "O enigma do homem". Rio de Janeiro: Zahar Editores, 1975.

A todos aqueles que em algum momento não permitiram que eu desistisse.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Claudemir, pela confiança em mim depositada;

Ao Prof. Madureira, pelo apoio e ensinamentos iniciados na graduação e prolongados em meu mestrado e doutorado;

A todos os amigos de laboratório, que mesmo distantes sempre me trouxeram boas memórias;

Ao Giovani e ao meu pequeno Guilherme, por tolerarem meus maus dias;

Ao apoio dos meus pais e a ajuda do meu irmão Alencar nos aparatos experimentais;

Ao CNPq, pela concessão da bolsa;

A todos aqueles que, mesmo não citados, foram importantes ao longo deste caminho;

A todos vocês meu sincero agradecimento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xvii
ABREVIações	xix
RESUMO	xxi
ABSTRACT	xxii
1 INTRODUÇÃO	24
1.1 OBJETIVOS	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 <i>Petróleo</i>	29
2.1.1 <i>Propriedades Físicas</i>	30
2.1.2 <i>Aspectos Toxicológicos</i>	34
2.1.3 <i>O petróleo como fonte de contaminação ambiental</i>	35
2.1.4 <i>Remediação de áreas contaminadas</i>	39
2.2 <i>Processos de Oxidação Avançada – POAs</i>	40
2.2.1 <i>O radical hidroxila</i>	41
2.2.2 <i>Processos fotoquímicos</i>	43
2.2.3 <i>Ozonização</i>	45
2.2.4 <i>Sistema oxidativo O₃/UV</i>	47
2.2.5 <i>Sistema oxidativo O₃/H₂O₂</i>	47

2.2.6	<i>Sistema oxidativo Fenton</i>	48
2.3	<i>Combinação entre POAs e tratamento biológico</i>	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1	<i>Materiais</i>	53
3.1.1	<i>Reagentes</i>	53
3.1.2	<i>Solo</i>	54
3.1.3	<i>Petróleo</i>	55
3.1.4	<i>Soluções</i>	56
3.1.5	<i>Acessórios</i>	60
3.2	<i>Métodos</i>	60
3.2.1	<i>Métodos Experimentais</i>	60
3.3.2	<i>Métodos Analíticos</i>	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1	<i>Avaliação do método de coleta de CO₂</i>	74
4.2	<i>Sistema Oxidativo Fenton</i>	82
4.2.1	<i>Aumento da Temperatura: Experimentos Críticos</i>	82
4.2.2	<i>Monitoramento da concentração de peróxido de hidrogênio na oxidação da amostra de água contaminada</i>	84
4.2.2.1	<i>Monitoramento do CO₂ evoluído</i>	85
4.2.2.2	<i>Efeito da C_{H2O2}</i>	88
4.2.2.3	<i>Efeito sobre a biodegradabilidade</i>	89
4.2.3	<i>Monitoramento da concentração de peróxido de hidrogênio na oxidação da amostra de solo contaminado</i>	91
4.2.3.1	<i>Monitoramento do CO₂ evoluído</i>	93
4.2.3.2	<i>Efeito sobre a biodegradabilidade</i>	97
4.3	<i>Sistema Oxidativo O₃ pH 11 e O₃ pH livre</i>	102

4.3.1	<i>Gerador de ozônio: medida da capacidade de produção</i>	102
4.3.2	<i>Consumo de ozônio na oxidação da amostra de água contaminada</i>	103
4.3.2.1	<i>Remoção de COT</i>	105
4.3.2.2	<i>Efeito sobre a biodegradabilidade</i>	105
4.3.3	<i>Consumo de ozônio na oxidação da amostra de solo contaminado</i>	107
4.3.3.1	<i>Remoção de COT</i>	109
4.3.3.2	<i>Efeito sobre a biodegradabilidade</i>	110
4.4	<i>Sistema Oxidativo O₃/H₂O₂ pH 11 e O₃/H₂O₂ pH livre</i>	113
4.4.1	<i>Consumo de ozônio na oxidação da amostra de água contaminada</i>	113
4.4.1.1	<i>Remoção de COT</i>	116
4.4.1.2	<i>Efeito sobre a biodegradabilidade</i>	118
4.4.2	<i>Consumo de ozônio na oxidação da amostra de solo contaminado</i>	119
4.4.2.1	<i>Remoção de COT</i>	121
4.4.2.2	<i>Efeito sobre a biodegradabilidade</i>	122
4.5	<i>Sistema Oxidativo H₂O₂/UV pH 11 e H₂O₂/UV pH livre</i>	126
4.5.1	<i>Oxidação da amostra de água contaminada</i>	126
4.5.1.1	<i>Remoção de COT</i>	126
4.5.1.2	<i>Efeito sobre a biodegradabilidade</i>	129
4.5.2	<i>Oxidação da amostra de solo contaminado</i>	131
4.5.2.1	<i>Remoção de COT</i>	131
4.5.2.2	<i>Efeito sobre a biodegradabilidade</i>	132
4.6	<i>Sistema Oxidativo O₃/UV pH 11 e O₃/UV pH livre</i>	136
4.6.1	<i>Oxidação da amostra de água contaminada</i>	136
4.6.1.1	<i>Consumo de ozônio</i>	136
4.6.1.2	<i>Remoção de COT</i>	137
4.6.1.3	<i>Efeito sobre a biodegradabilidade</i>	139
4.6.2	<i>Oxidação da amostra de solo contaminado</i>	139
4.6.2.1	<i>Consumo de ozônio</i>	139

4.6.2.2	<i>Remoção de COT</i>	141
4.6.2.3	<i>Efeito sobre a biodegradabilidade</i>	142
5	CONCLUSÕES	146
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152
	ANEXOS	165

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Importância relativa de alguns processos de intemperismo em um vazamento óleo	39
Figura 2:	Tecnologias mais recomendadas para tratamento de poluentes segundo o conteúdo de DQO	41
Figura 3:	Esquema Básico de um gerador de ozônio	46
Figura 4:	Estratégias para a combinação entre tratamentos químicos e biológicos	50
Figura 5:	Esquema do aparato usado nos experimentos de oxidação com o sistema oxidativo Fenton	65
Figura 6:	Esquema do aparato usado nos experimentos de oxidação com o sistema oxidativo O ₃	67
Figura 7:	Quantificação de CO ₂ na oxidação de 500 mg de biftalato de potássio (A) e variação na concentração de H ₂ O ₂ (B) durante o experimento de otimização de reagentes	78
Figura 8:	Comparação gráfica dos resultados obtidos para o atributo exatidão – oxidação de soluções de biftalato de potássio via reagente Fenton; Concentração dos reagentes: 5% H ₂ O ₂ ; 10m mol L ⁻¹ Fe ²⁺	79

Figura 9:	Comparação gráfica dos resultados obtidos para o atributo precisão – oxidação de soluções de biftalato de potássio via reagente Fenton; Concentração dos reagentes: 5% H ₂ O ₂ ; 10mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	80
Figura 10:	Linearidade entre os valores teóricos e experimentais obtidos na oxidação de soluções de biftalato de potássio via reagente Fenton; Concentração dos reagentes: 5% H ₂ O ₂ ; 10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	81
Figura 11:	Monitoramento da temperatura em função do tempo para experimentos críticos com reagente Fenton	83
Figura 12:	Monitoramento da concentração de peróxido de hidrogênio na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton	84
Figura 13:	Monitoramento da evolução de CO ₂ na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton	86
Figura 14:	Percentuais de mineralização na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton	89
Figura 15:	Razão DBO ₅ /DQO na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton	90

Figura 16:	Monitoramento da concentração de peróxido de hidrogênio na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton	92
Figura 17:	Monitoramento da evolução de CO ₂ na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton	95
Figura 18:	Percentuais de mineralização na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton	96
Figura 19:	Comparativo nos percentuais de remoção de COT entre amostras de água e de solo contaminados – Sistema Oxidativo Fenton	97
Figura 20:	Razão DBO ₅ /DQO na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton	98
Figura 21:	Variação na produção de O ₃ em função do tempo de ozonização	102
Figura 22:	Consumo de O ₃ ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O ₃ /pH=11 e O ₃ /pH livre	103
Figura 23:	Variação do pH ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O ₃ /pH11 e O ₃ /pH livre	104

Figura 24:	Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo $O_3/pH11$ e $O_3/pHlivre$	105
Figura 25:	Variação da razão DBO_5/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo $O_3/pH11$ e $O_3/pHlivre$	106
Figura 26:	Consumo de O_3 ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo $O_3/pH11$ e $O_3/pHlivre$	107
Figura 27:	Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo $O_3/pH11$ e $O_3/pHlivre$	109
Figura 28:	Variação da razão DBO_5/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo $O_3/pH=11$ e $O_3/pH livre$	110
Figura 29:	Consumo de O_3 ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo $O_3/H_2O_2 - pH=11$ e $O_3/H_2O_2 - pH livre$	114
Figura 30:	Variação do pH ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo $O_3/H_2O_2 - pH 11$ e $O_3/H_2O_2 - pH livre$	116

Figura 31:	Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/H_2O_2 - pH 11 e O_3/H_2O_2 - pH livre	117
Figura 32:	Variação da razão DBO_5/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/H_2O_2 - pH 11 e O_3/H_2O_2 - pH livre	118
Figura 33:	Consumo de O_3 ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/H_2O_2 - pH 11 e O_3/H_2O_2 - pH livre	120
Figura 34:	Variação do pH ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/H_2O_2 - pH 11 e O_3/H_2O_2 - pH livre	121
Figura 35:	Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/H_2O_2 - pH 11 e O_3/H_2O_2 - pH livre	122
Figura 36:	Variação da razão DBO_5/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/H_2O_2 - pH 11 e O_3/H_2O_2 - pH livre	123
Figura 37:	Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo H_2O_2/UV - pH11 e H_2O_2/UV - pH livre	127

- Figura 38: Variação da razão DBO_5/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo $H_2O_2/UV - pH11$ e $H_2O_2/UV - pH$ livre 130
- Figura 39: Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo $H_2O_2/UV - pH11$ e $H_2O_2/UV - pH$ livre 131
- Figura 40: Variação da razão DBO_5/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo $H_2O_2/UV - pH11$ e $H_2O_2/UV - pH$ livre 133
- Figura 41: Consumo de O_3 ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo $O_3/UV - pH 11$ e $O_3/UV - pH$ livre 137
- Figura 42: Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo $O_3/UV - pH 11$ e $O_3/UV - pH$ livre 138
- Figura 43: Variação do pH ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo $O_3/UV - pH 11$ e $O_3/UV - pH$ livre 138
- Figura 44: Variação da razão DBO_5/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo $O_3/UV - pH 11$ e $O_3/UV - pH$ livre

Figura 45:	Consumo de O_3 ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/UV – pH 11 e O_3/UV – pH livre	140
Figura 46:	Variação do pH ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/UV – pH 11 e O_3/UV – pH livre	140
Figura 47:	Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/UV – pH 11 e O_3/UV – pH livre	141
Figura 48:	Variação da razão DBO_5/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/UV – pH 11 e O_3/UV – pH livre	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Classificação dos tipos de óleo segundo algumas características e persistência no meio ambiente	32
Tabela 2:	Potencial de oxidação de alguns agentes usados comumente	42
Tabela 3:	Classificação dos sistemas de oxidação avançada	43
Tabela 4:	Regentes usados nos experimentos e análises	53
Tabela 5:	Algumas características físico-químicas do solo utilizado nos experimentos	55
Tabela 6:	Propriedades do óleo cru usado nos experimentos	56
Tabela 7:	Concentração usada de reagentes para avaliação de CO ₂ evoluído na oxidação do padrão biftalato de potássio	62
Tabela 8:	Concentrações empregadas nos testes de coleta de CO ₂ com o padrão de biftalato de potássio	63
Tabela 9:	Concentrações empregadas de Fe ²⁺ e correspondentes massas de FeSO ₄ ·7H ₂ O usadas nos experimentos oxidativos via Reagente Fenton	66

Tabela 10:	Concentrações empregadas de H_2O_2 e correspondentes volumes usados nos experimentos oxidativos via reagente Fenton	67
Tabela 11:	Duração e quantidade de ozônio aplicado nos experimentos de ozonização	68
Tabela 12:	Variáveis avaliados no sistema O_3/H_2O_2	69
Tabela 13:	Especificações técnicas da lâmpada usada no fotoreator	69
Tabela 14:	Variáveis avaliados no sistema O_3/UV	70
Tabela 15:	Variáveis avaliados no sistema H_2O_2/UV	70
Tabela 16:	Experimentos revelados como críticos em relação à temperatura	82

SIGLAS E ABREVIACOES

API American Petroleum Institute

BTEX Combinação dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.

C_n Cadeia hidrocarbônica; n representa o número de átomos de carbono

CO₂ Dióxido de carbono

COT Carbono orgânico total

DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO Demanda Química de Oxigênio

E° Potencial de oxi-redução

Fe²⁺ íon férrico

GLP Gás Liquefeito de Petróleo

HPAs Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

•OH Radical Hidroxila

O₂ Oxigênio molecular

O₃ Ozônio

TPH Total Petroleum Hydrocarbon

POAs Processos Oxidativos Avançados

UV Radiação ultra violeta

RESUMO

Em cada uma das etapas dos processos de exploração, refino, distribuição e armazenamento do petróleo e seus derivados existe a possibilidade de ocorrerem problemas ligados à contaminação, por muitas vezes associados a graves riscos ao meio ambiente e a saúde humana. Muitos compostos orgânicos são resistentes aos tratamentos químicos e biológicos convencionais, e nesta última década, novas técnicas oxidativas vêm conquistando um espaço cada vez maior como alternativa aos métodos clássicos existentes. Os Processos de Oxidação Avançada – POAs, geralmente usam uma combinação de agentes oxidantes, irradiação e catalisadores para a geração do radical hidroxila, um dos mais poderosos oxidantes conhecidos. As reações de oxidação química envolvendo o radical hidroxila têm sido extremamente efetivas na destruição de poluentes orgânicos. Neste estudo, amostras de água e de solo contaminadas por petróleo foram tratadas com alguns sistemas oxidativos (Fenton; O_3 ; O_3/UV ; O_3/H_2O_2 ; H_2O_2/UV) e a eficiência dos processos foi avaliada em função da remoção de conteúdo orgânico e da razão DBO_5/DQO . Em todos os sistemas testados foi verificada remoção de COT e aumento no potencial de biodegradação, sendo que o sistema oxidativo Fenton apresentou os melhores resultados com a combinação de reagentes $C_{H_2O_2}=20\%$ e $C_{Fe^{2+}}=1\text{ mmol L}^{-1}$ (75% de redução de COT). Os resultados menos expressivos foram observados com o sistema H_2O_2/UV (remoção máxima de 16,7% de COT). A ordenação dos sistemas, segundo a eficiência oxidativa no tratamento das amostras estudadas, segue: Fenton > O_3/H_2O_2 > O_3/UV > O_3 > H_2O_2/UV .

Palavras-chave: Oxidação Avançada; radical hidroxila; contaminação petróleo.

ABSTRACT

Oil production, refining and marketing operations may result in contamination events, for many times associates to serious risks to environmental and human health. Many organic compounds are resistant to conventional chemical and biological treatments, and in recent years, promising techniques are being studied as alternatives to classic methods. The Advanced Oxidation Processes – AOP's, generally use a combination of chemicals, irradiation and catalysers for the generation of the hydroxyl radical, one of the most powerful know oxidants. The reactions involving the hydroxyl radical have been extremely effective in the destruction of organic pollutants. In this study, oil contaminated water and soil samples had been treated with some oxidative systems (Fenton's reagent, O_3 ; O_3/UV ; O_3/H_2O_2 ; H_2O_2/UV) and the efficiency of the processes were evaluated in function of the organic content removal and BOD_5/COD ratio. In all tested systems it was verified TOC removal and increase in the biodegradability potential, and Fenton's reagent was found to be the most effective system for the degradation of samples (reagents combination $[H_2O_2]_0=20\%$ and $[Fe^{2+}]_0=1\text{ mM}$ with 75% maximum TOC removal). The less significant results had been observed with system H_2O_2/UV (16.7% maximum TOC removal). The order of the efficiency of AOP's for treatment of the studied samples follows: Fenton > O_3/H_2O_2 > O_3/UV > O_3 > H_2O_2/UV .

Key-words: Advanced oxidation; hydroxyl radical; oil contamination

Introdução

1 Introdução

O petróleo é considerado um produto perigoso e seu transporte e manuseio oferecem riscos ao meio ambiente e à segurança humana, isto é, no caso da liberação deste produto há possibilidade de danos materiais e humanos, enfermidades ou até morte, resultantes da exposição de pessoas, animais ou vegetais a agentes ou condições ambientais potencialmente perigosas.

Como resultado de inúmeros eventos associados à contaminação ambiental por petróleo e seus derivados, técnicas de remediação estão recebendo cada vez mais atenção. Remediação significa uma ação de resposta para controlar, minimizar ou eliminar a carga de um contaminante a um nível que não represente risco à saúde pública ou ao ambiente. Envolve ações que objetivam o restabelecimento das condições originais apresentadas anteriormente ao evento da contaminação, sejam em solos, águas subterrâneas ou em águas superficiais.

Muitos compostos orgânicos são resistentes aos tratamentos químicos e biológicos convencionais. Por esta razão, outros métodos estão sendo estudados como alternativos aos clássicos processos físico-químicos e biológicos. Destes, os Processos Oxidativos Avançados – POAs poderão constituir a melhor opção em um futuro próximo. Embora façam uso de diferentes sistemas de reações, os POAs caracterizam-se por possuírem um mesmo aspecto químico: a produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). A versatilidade destas técnicas é também aumentada pelo fato das diferentes possibilidades de produção do radical $\bullet\text{OH}$, dependendo da especificidade do tratamento necessário.

Neste estudo foram avaliados diferentes processos oxidativos (Fenton, e associações entre ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação UV) no tratamento de amostras de água e de solo contaminadas com petróleo. Os efeitos exercidos por diferentes combinações de reagentes, por variações no pH do sistema e pelo período total de tratamento servem para uma

avaliação preliminar da aplicabilidade de certos processos no tratamento deste tipo de contaminação. Os efeitos observados decorrentes de diferenças entre as matrizes também servem como apoio para decisões futuras.

Variações observadas nas razões entre a demanda biológica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO) ao longo dos experimentos oxidativos podem ser usadas como indicativo de alterações no potencial de biodegradação das amostras. Assim, a avaliação deste parâmetro numérico pode sugerir se existe a possibilidade de sucesso na associação entre os tratamentos oxidativos químicos e biológicos.

1.1 Objetivos

Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo foi a verificação da eficiência de alguns sistemas de oxidação avançada (Fenton; O₃; O₃/UV; O₃/H₂O₂; H₂O₂/UV) frente aos parâmetros COT, DBO e DQO no tratamento de amostras de água e de solo contaminados por petróleo.

Objetivos Específicos

Este estudo teve como objetivos:

I Verificar se o método de coleta de CO₂ por absorção alcalina atende os requisitos mínimos de exatidão, precisão e linearidade para aplicação na quantificação do conteúdo de material mineralizado no sistema oxidativo Fenton;

Verificar o efeito sobre a remoção de COT e sobre a razão DBO₅/DQO no tratamento das amostras de água e solo contaminados por petróleo quando:

II Avaliar diferentes concentrações iniciais de H₂O₂ e Fe²⁺ (sistema oxidativo Fenton);

III Avaliar a influência de parâmetros, tais como pH e a dosagem de ozônio aplicado (sistema oxidativo O₃);

IV Alterado o pH, a dosagem de ozônio aplicado e a concentração inicial de peróxido de hidrogênio (sistema oxidativo O₃/H₂O₂);

V Alterado o pH e o tempo de irradiação (sistema oxidativo H₂O₂/UV);

VI Alterado o pH, a dosagem de ozônio e o tempo de irradiação (sistema oxidativo O₃/UV);

VI Avaliar possíveis diferenças nas respostas aos procedimentos oxidativos devido aos efeitos de matriz (água *x* solo).

Revisão Bibliográfica

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - PETRÓLEO

O petróleo pode ser definido como uma mistura de compostos de ocorrência natural que consiste, predominantemente, de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, de derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organo-metálicos. A alta proporção de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os hidrocarbonetos são seus principais constituintes, podendo chegar a mais de 90% de sua composição (LEWIS *and* AURAND, 1997).

A forma mais simples de classificar os hidrocarbonetos constituintes do petróleo é separá-los em duas classes: as dos hidrocarbonetos saturados e a dos hidrocarbonetos insaturados. Os saturados, também chamados de alcenos ou parafinas, são compostos de outras três subclasses baseadas em sua estrutura molecular: cadeias sem ramificações (lineares), cadeias com ramificações e cadeias cíclicas. Os compostos de cadeias lineares são conhecidos como alcanos normais (ou n-alcenos). Os compostos de cadeia com ramificações são designados de isoalcenos e os compostos cíclicos de cicloalcenos (é normal a referência aos alcanos como parafinas e aos cicloalcenos como cicloparafinas ou naftenos). Os compostos insaturados são divididos em duas subclasses, a dos aromáticos e a das olefinas (HELTON, 1996).

Quando o petróleo ocorre no estado líquido em reservatórios de subsuperfície ou em superfície, é denominado de óleo (ou óleo cru, para diferenciar do óleo refinado). Hidrogênio e carbono são os dois maiores elementos presentes no óleo cru (*crude oil*), representando cerca de 93 a 99% em sua constituição. Outros elementos, como enxofre, nitrogênio e oxigênio podem estar presentes em proporções menores (menos de 7%) em alguns óleos. Estes elementos são encontrados nas frações asfaltenos e resinas (Gilfillan, 1993).

As composições de 636 amostras de petróleo (óleo cru) oriundas de diversas partes do planeta foram comparadas por Tissot e Welte. A análise dos dados revelou que a proporção de hidrocarbonos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos podem variar muito, sendo que a maioria dos óleos apresenta a seguinte distribuição:

- 40 a 80% de hidrocarbonetos saturados
- 15 a 40% de hidrocarbonetos aromáticos
- 0 a 20% de resinas e asfaltenos

2.1.1 - Propriedades Físicas

O transporte de uma mistura de hidrocarbonetos no ambiente representa um importante aspecto na avaliação dos riscos em um evento de contaminação. É a partir deste deslocamento de contaminantes que pode haver a exposição humana ou ambiental aos produtos. As características físicas determinantes para a dispersão dos hidrocarbonetos no meio ambiente incluem a sua solubilidade em água, a volatilidade, a densidade, a viscosidade e o ponto de fluidez (API, 1999).

A ***solubilidade*** em água é provavelmente o principal parâmetro que afeta o movimento dos hidrocarbonetos no solo. Moléculas altamente solúveis são rapidamente inseridas no ciclo hidrogeológico. Estas moléculas tendem a ser menos volatilizadas, possuindo coeficientes de adsorção nos solos e sedimentos relativamente baixos, o que facilita a biodegradação pelos microorganismos do ambiente. Outros meios de degradação (por exemplo, fotólise, hidrólise e oxidação) e transporte também são afetados pela extensão da solubilidade em água. A solubilidade é comumente definida como a abundância de um soluto por unidade de volume na fase aquosa quando a solução está em equilíbrio com o composto puro em seu estado atual de agregação (sólido, líquido ou gasoso), em temperatura e pressão específicas (SCHUWARZENBACH, 1993).

A **volatilidade** de um hidrocarboneto irá predizer seu movimento com o ar ou outros gases. A pressão de vapor é uma medida da tendência de um sólido ou líquido se volatilizarem e é importante para estimar a liberação do composto para a fase de vapor.

A **densidade** de um hidrocarboneto é expressa pela sua gravidade API. A gravidade API de um óleo é inversamente proporcional a sua gravidade específica a 15°C (60°F) e é expressa como um valor inteiro, tipicamente entre 9 e 50. A água pura tem gravidade API de 10°. Um petróleo com API acima de 28 graus é considerado leve e, quanto mais alta a graduação, maior o rendimento para produção de derivados "claros", como gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP ou gás de cozinha) e nafta, matéria-prima para a indústria petroquímica.

$$GravidadeAPI = \frac{141,5}{GravidadeEspecífica} - 131,5$$

A gravidade específica de um óleo também está relacionada com a sua persistência em casos de derrames em ambientes marinhos. Em geral, os óleos são classificados como:

- não persistentes: tendem a desaparecer rapidamente da superfície do mar (gasolina, nafta, querosene, óleos leves);
- persistentes: dissipam mais vagarosamente (óleos crus).

A TABELA 1 mostra a classificação dos tipos de óleos em termos de características físico-químicas.

Tabela 1: Classificação dos tipos de óleo segundo algumas características e persistência no meio ambiente

Grupo	Densidade	API	Composição	Meia Vida	Persistência
I	<0,8	>45	Leve	~24 h	1 – 3 dias
II	0,8 – 0,85	35 – 45	Leve	~48 h	3 – 4 dias
III	0,85 – 0,95	17,5 – 35	Pesado	~72 h	5 – 7 dias
IV	>0,95	>17,5	Pesado	~168 h	> 7 dias

Adaptado de ITOPF,1987.

Viscosidade é a propriedade física de um fluido que exprime sua resistência ao cisalhamento interno, isto é, qualquer força que tenda produzir o escoamento entre suas camadas. Num fluido real, as forças internas tendem a impedir o livre escoamento. A viscosidade de um óleo está relacionada com sua composição. Em geral, um óleo composto de uma fração maior de hidrocarbonetos saturados e aromáticos e uma menor quantidade de asfaltenos e resinas possui uma menor viscosidade. Com a evaporação das frações mais leves, a viscosidade do óleo tende a aumentar. A temperatura também atua nas variações de viscosidade (maior temperatura menor viscosidade).

Em um derramamento de óleo, é a viscosidade que prediz em grande parte com qual velocidade o contaminante irá se dispersar e penetrar no solo, bem como de que maneira serão afetados os equipamentos de bombeamento utilizados na remoção do óleo. Misturas de petróleo com água podem formar emulsões com viscosidades superiores à do petróleo desidratado.

Ponto de Fluidez é a temperatura abaixo da qual o óleo não fluirá, resultado da formação de uma estrutura microcristalina que amplia a viscosidade e tensão superficial do

produto. O ponto de fluidez do óleo cru geralmente varia entre 32°C a -57 °C; óleos leves e menos viscosos apresentam ponto de fluidez mais baixo.

A forma com que um hidrocarboneto se dispersará no meio ambiente dependerá em grande parte da interação entre os parâmetros citados. A liberação de um hidrocarboneto líquido, como um óleo cru ou condensado, na superfície de um solo insaturado pode resultar na migração descendente do líquido para o lençol freático. Este movimento descendente será influenciado pela densidade, viscosidade e fluidez do hidrocarboneto. Por exemplo, um óleo cru com um elevado ponto de fluidez pode ser muito viscoso para migrar no solo em um local com temperatura mais baixa, mesmo que sua densidade sugira que tal movimento fosse possível. Se hidrocarbonetos líquidos forem voláteis, pode também haver a liberação de compostos individuais nos espaços internos do solo.

O óleo cru é menos denso do que a água, apresentando uma gravidade específica que varia de 0,85 a 0,98 (em comparação a gravidade específica de 1,0 para a água). Entretanto, por causa das grandes diferenças na composição entre os vários óleos crus, a densidade exata dos petróleos brutos pode variar substancialmente. Os valores de gravidade API típicas para o óleo cru variam de 10 a 45. O óleo cru tende também a ser um líquido viscoso em temperaturas e na pressão superficial. A viscosidade e o ponto de fluidez são importantes porque predizem que muitos óleos crus não são fluidos o bastante para se infiltrarem rapidamente através do solo. O óleo cru é pouco solúvel na água, sendo que a solubilidade aumenta com o valor da gravidade API. Por exemplo, um óleo cru com uma gravidade API de 11° apresentou uma solubilidade total em água de 3,5 mg/L a 25°C, e um óleo com uma gravidade API de 28° teve uma solubilidade de 65 mg/L (USEPA, 1996). Entretanto, a solubilidade total é dependente da temperatura e da composição de cada óleo.

2.1.2 - Aspectos Toxicológicos

A grande maioria dos componentes constituintes do óleo cru, dos produtos refinados e dos condensados apresenta o potencial inerente de impactar tanto o ambiente como a saúde humana. Existe um grau similar de variabilidade na toxidez dos hidrocarbonetos líquidos devido diretamente a sua composição e características físicas (SATERBAK *et al.*, 1999). Por exemplo, as misturas de hidrocarbonetos com concentrações elevadas de benzeno ou de uma fração aromática com cadeias entre C₈ a C₁₆ têm um potencial maior de causar efeitos à saúde humana do que as misturas de hidrocarbonetos que contêm concentrações elevadas de frações alifáticas com compostos de alta massa molecular, C_{>16} C₂₅ (ATSDR, 1999). Entretanto, o ambiente físico pode reduzir a toxicidade de um hidrocarboneto promovendo a diminuição de sua concentração através de processos como a adsorção ou a biodegradação. É a ação de processos como estes que podem eliminar alguns hidrocarbonetos antes que os mesmos venham ter contato com um receptor humano ou ecológico.

Os efeitos à saúde dos organismos vivos decorrentes da exposição aos hidrocarbonetos do petróleo dependem de muitos fatores. Dentre eles podem ser citados a natureza dos compostos químicos, o tempo de exposição, em qual concentração os produtos químicos contatados estavam e a sensibilidade do organismo exposto. Até os dias atuais, são escassas as informações a respeito da toxicidade de muitos dos constituintes do petróleo. Até que mais dados estejam disponíveis, os efeitos destes produtos sobre a saúde humana devem ser baseados em compostos específicos que foram estudados.

Existem centenas de componentes individuais identificados em amostras de petróleo, porém, os dados sobre a toxicidade estão disponíveis para aproximadamente 95 destes (TPHCWG, 1997).

2.1.3 - O petróleo como fonte de contaminação ambiental

Um derramamento de óleo, independente de proporção ou fonte, pode gerar impactos ambientais adversos significativos. O petróleo é considerado um produto perigoso e seu transporte e manuseio oferecem riscos ao meio ambiente e à segurança humana, isto é, no caso da liberação deste produto há possibilidade de danos materiais e humanos, enfermidades ou até morte, resultante da exposição de pessoas, animais ou vegetais a agentes ou condições ambientais potencialmente perigosas. Acidentes ambientais de caráter tecnológico decorrem na sua essência, de falhas humanas, sejam na manipulação direta de equipamentos ou no gerenciamento operacional inadequado, como manutenção e segurança (IPIECA, 2004). Uma tonelada de petróleo pode se espalhar sobre a superfície de 112 km² de oceano e os hidrocarbonetos podem persistir no meio por até uma década, dependendo do volume derramado, das características físico-químicas do óleo, das proporções das manchas de óleo formadas, do hidrodinamismo e da sensibilidade dos ecossistemas atingidos, entre outros fatores. A gravidade e a extensão dos danos ambientais resultantes destas ocorrências também dependem da toxicidade do produto, do grau de vulnerabilidade dos ecossistemas atingidos e da importância sócio-econômica das áreas afetadas, além dos procedimentos adotados para limpeza dos ambientes (SCHAEFFER-NOVELLI, 1990).

Contaminação de Solos

O solo é um sistema dinâmico e heterogêneo, composto por micro-organismos, matéria orgânica, água, gases e uma fração mineral. Cada sistema, compreendido pelas camadas de superfície e subsuperfície, ou horizontes, é formado a partir de interações entre os constituintes presentes originalmente, da ação do tempo e dos processos biológicos. A combinação particular de muitas das propriedades químicas, biológicas e físicas de um solo, contribuí para gerar as diferentes formas de comportamento e movimento de um contaminante.

A infiltração de hidrocarbonetos no solo e subsolo pode acontecer em função de algum acidente durante o processo de transporte, no entanto, as contaminações mais corriqueiras ocorrem por vazamentos em dutos e tanques de estocagem subterrânea.

Mesmo um vazamento pequeno e lento pode causar a mais complexa forma de poluição, pois, apesar do volume de infiltração diária ser pequeno, a acumulação de contaminantes por um longo período de tempo pode ser bastante significativa. Geralmente estes pequenos vazamentos nem sempre são detectados prontamente (USEPA, 1996).

Uma vez ocorrido um vazamento de petróleo ou de algum de seus derivados, as características físico-químicas destes contaminantes, bem como a sua interação com o material geológico, serão fatores determinantes para o seu comportamento no meio impactado (LA GREGA *et al.*, 1994). A mistura de hidrocarbonetos, por apresentar uma composição bastante diversificada, exibe uma grande variação na capacidade de volatilização e solubilização.

Os componentes de uma mistura separada em fases líquidas, impregnando seja uma zona insaturada como uma saturada, irá progressivamente se dissolver na água em função de sua solubilidade. Seu transporte pelo fluxo do aquífero, ou advecção, criará então o que é conhecido como pluma de contaminação. Na prática, a advecção pode variar de algumas dezenas de metros por ano até 10 metros por dia em solos porosos e de granulometria grosseira. Se a contaminação ocorre e atinge o lençol freático, a concentração do poluente solubilizado irá aumentar com o tempo a alguma distância a jusante do foco até que atinja um valor máximo o qual será sistematicamente inferior ao da concentração da fonte. Este fenômeno, associado à dispersão é afetado pela (BERAUD, 1997):

- sinuosidade do percurso migratório em subsuperfície, que por sua vez é resultado das propriedades físicas do solo poroso;

- difusão molecular relacionada às diferenças de concentração do contaminante em solução, não sendo tão expressiva quando comparada à dispersão mecânica, com exceção dos sistemas onde a permeabilidade é muito baixa.

Os fatores de desaceleração que retardam a migração dos hidrocarbonetos e solventes em subsuperfície são:

Adsorção, quando as moléculas são atraídas para a superfície das partículas de solo por forças químicas ou elétricas;

Absorção, quando o contaminante fica preso nos poros do solo devido às forças capilares;

Degradação do produto, principalmente por biodegradação, que é o fator de atenuação de poluição por hidrocarbonetos mais expressivo e estudado.

Contaminação de Águas

Os óleos crus são misturas extremamente complexas. Entretanto, para um melhor entendimento e avaliação dos impactos causados pela descarga destes compostos na água, podemos dividi-los em três grandes grupos (API, 1999):

1) componentes de baixa massa molar, caracterizados por:

- Hidrocarbonetos com cadeias moleculares com até dez átomos de carbono (C_1 a C_{10});
- Ponto de ebulição dos compostos de até 150°C
- Alta solubilidade em água, normalmente contribuem com mais de 95% da fração solúvel em água;
- Toxicidade aguda elevada;
- Pouco potencial de bioacumulação;

As frações mais leves evaporam muito rapidamente, não persistindo no ambiente. Mesmo os compostos aromáticos mais solúveis geralmente são removidos rapidamente da solução

pela evaporação. Uma exceção importante a esta regra geral é quando a fração dissolvida é misturada rapidamente na coluna da água sob circunstâncias frias.

2) componentes de média massa molar, caracterizados por:

- Hidrocarbonetos com cadeias moleculares com 10 a 22 átomos de carbono (C_{10} a C_{22});
- Faixa de ebulição entre 150°C e 400°C ;
- Evaporação de compostos por diversos dias, sendo que alguns resíduos podem não evaporar em temperatura ambiente;
- Baixa solubilidade em água;
- Toxicidade aguda moderada; contém os hidrocarbonetos diaromáticos (naftalenos)
- Potencial moderado para a bioacumulação e toxicidade crônica;
- Alcanos que são degradados com certa facilidade.

Os componentes de média massa molar oferecem maior risco ambiental por serem mais persistentes e estarem biologicamente mais disponíveis. Geralmente, o acompanhamento das taxas de degradação em vazamentos de óleo cru é feito acompanhando a variação na distribuição dos alcanos desta fração.

3) componentes de alta massa molar, caracterizados por:

- Hidrocarbonetos com cadeias contendo mais de 23 átomos de carbono ($C_{>23}$);
- Evaporação de componentes praticamente nula;
- Baixíssima solubilidade em água;
- Potencial para a bioacumulação, através da adsorção em sedimentos;
- Potencial para toxicidade crônica; contém os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (fenantreno, antraceno, etc);
- Grande parte dos compostos não está biodisponível;
- Alta persistência em sedimentos.

Estes componentes de massa molar alta oferecem poucos riscos de toxicidade aguda devido à baixa solubilidade de seus componentes individuais. Estes são os componentes mais persistentes de um óleo, com taxas de degradação muito lentas.

A fração solúvel normalmente é a responsável pelos maiores impactos ao meio ambiente, pois em um evento de contaminação aguda, a remoção da mancha de óleo pode ser feita, mas os compostos que foram solubilizados permanecem atuando como fonte de contaminação (API, 1999). O destino final dos componentes depende de vários processos físicos, químicos e biológicos (intemperismo), como a volatilização, dissolução, dispersão, adsorção no material particulado, biodegradação e fotodegradação. Os processos de intemperismo acontecem simultaneamente, e uma maneira de genericamente visualizar a importância de cada um em relação ao tempo após um incidente de vazamento de óleo em ambiente marinho é demonstrado na figura a seguir.

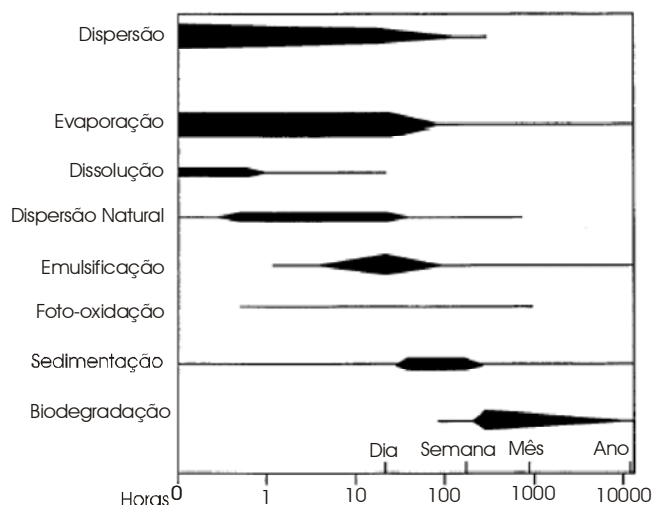


FIGURA 1: Importância relativa de alguns processos de intemperismo em um vazamento de óleo. Adaptado de Exxon, 1985.

2.1.4 - Remediação de Áreas Contaminadas

Remediação significa uma ação de resposta para controlar, minimizar ou eliminar a carga de um contaminante a um nível que não represente risco à saúde pública ou ao

ambiente. Envolve ações que objetivam o restabelecimento das condições originais apresentadas anteriormente ao evento da contaminação, sejam em solos, águas subterrâneas ou em águas superficiais.

Os processos de remediação podem ser classificados segundo o local de tratamento do poluente como (SHACKELFORD, 1999).

in-situ: são aqueles desenvolvidos no próprio sítio de contaminação.

ex-situ: exigem a remoção do contaminante para outro local, onde serão efetivadas as ações apropriadas.

Um dos maiores problemas associados às técnicas de remediação *ex-situ* é o custo operacional adicional envolvido com os processos de remoção e transporte do material contaminado (escavações e/ou bombeamento). Outro fator que deve ser considerado em operações *ex-situ* é a geração da chamada contaminação secundária, onde ocorre a propagação do óleo geralmente através do transporte e dos equipamentos usados. O conhecimento das atuais tecnologias de remediação, suas limitações, relações custo-benefício e aplicabilidade quanto às questões hidrogeológicas e de natureza dos contaminantes são determinantes no sucesso do programa (API, 2001).

2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POAS

Muitos compostos orgânicos são resistentes aos tratamentos químicos e biológicos convencionais. Por esta razão, outros métodos estão sendo estudados como alternativos aos processos físico-químicos e biológicos clássicos. Destes, os Processos Oxidativos Avançados – POAs poderão constituir a melhor opção em um futuro próximo .

Qualquer processo de oxidação avançada tem como objetivo a mineralização dos compostos contaminantes, formando como produtos finais o dióxido de carbono, água e uma

fração inorgânica. Obviamente, os métodos baseados na oxidação química, quando desenvolvidos apropriadamente, fornecem a completa eliminação dos poluentes, enquanto que aqueles que apenas fazem uso dos processos de separação de fase deixam como consequência o problema da disposição final (FERNANDEZ-ALBA, 2002).

Embora façam uso de diferentes sistemas de reações, os POAs caracterizam-se por possuírem um mesmo aspecto químico: a produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). A versatilidade destas técnicas é também aumentada pelo fato das diferentes possibilidades de produção do radical $\bullet\text{OH}$, dependendo da especificidade do tratamento necessário (USEPA, 1998).

Outro aspecto importante na aplicação dos POAs é a carga de matéria orgânica presente na amostra, em geral expressa como DQO (demanda química de oxigênio). Normalmente amostras com valores de DQO abaixo de 10.000 mg/L podem ser tratadas sem problemas com estas técnicas, mas se a quantidade de DQO for maior, pode haver a necessidade de aumento das doses dos reagentes, afetando diretamente o custo do tratamento. Nestes casos, é mais conveniente usar outros processos (ANDREOZZI *et al*, 1999).

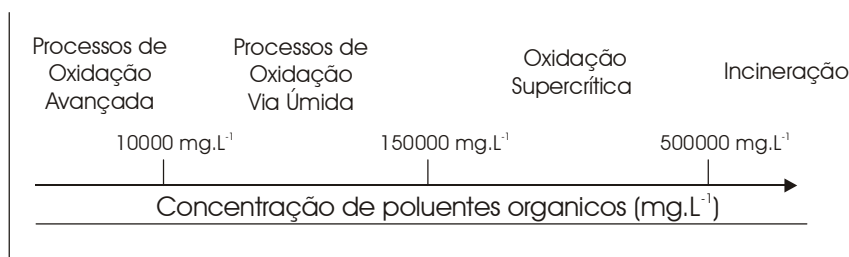


FIGURA 2 – Tecnologias mais recomendadas para tratamento de poluentes segundo o conteúdo de DQO (Andreozzi, 1999).

2.2.1 - O Radical Hidroxila

O poder de oxidação de um composto é medido em termos de seu potencial de oxidação-redução, E° . Um oxidante com alto valor de E° é um forte agente oxidante. A

Tabela 2 lista o valor de E° para vários oxidantes comparativamente ao oxigênio. Todas as espécies mostradas são agentes oxidantes mais fortes do que o O_2 , embora deva ser mencionado que fatores cinéticos muitas vezes superam propriedades termodinâmicas no controle de reações de oxidação (HUANG, 1993).

Tabela 2: Potencial de oxidação de alguns agente usados comumente (Oussi *et al.*, 1997)

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Permanganato	1,67
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

A reação do radical hidroxila com compostos orgânicos pode ser classificada segundo três mecanismos (LEGRINI *et al.*, 1993):

1. Adição Eletrofílica: onde são oxidados os compostos orgânicos contendo sistemas aromáticos ou ligações múltiplas carbono-carbono;
2. Abstração de hidrogênio: reação que usualmente ocorre com compostos orgânicos insaturados;

3. Transferência de elétrons, usualmente encontrada em reações entre o radical hidroxila e íons inorgânicos.

Pelo fato de ser uma espécie altamente instável e reativa, o radical hidroxila deve ser gerado constantemente *in-situ*. Os processos usualmente empregados para sua geração podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, fotoquímicos ou não (Tabela 3).

Tabela 3: Classificação dos sistemas oxidativos avançados (HUANG et al., 1993).

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Fotoquímicos	Não Fotoquímicos	Fotoquímicos	Não Fotoquímicos
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /UV	Elétro -Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /•OH	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺		
VUV			
Foto-Fenton			

2.2.2 - Processos Fotoquímicos

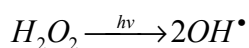
O princípio de um processo fotoquímico é a adição de energia para um composto químico em forma de radiação, que é absorvida por um grupo de moléculas para alcançar o estado excitado. A energia solar pode ser utilizada como fonte de radiação para a degradação de alguns compostos, mas em alguns casos, esta energia não é suficiente.

Diferentes estudos indicam que muitos contaminantes orgânicos podem ser decompostos parcial ou totalmente em outras substâncias menos tóxicas e mais biodegradáveis pela oxidação com luz ultravioleta (OUSSI *et al.*, 1997). As lâmpadas de mercúrio de baixa pressão, que emitem luz com comprimento de onda em 253,7 nm, não são eficientes para eliminar toda matéria orgânica contaminante em amostras de água. Elas podem

ser usadas para promover a degradação de aromáticos e em menor escala de compostos alifáticos (GOLIMOWSKI, 1996).

Peróxido de Hidrogênio em combinação com Radiação Ultra Violeta – H₂O₂/UV

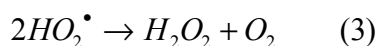
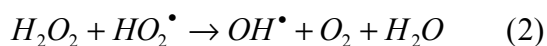
O processo H₂O₂/UV envolve a foto-decomposição do peróxido de hidrogênio. O mecanismo o mais aceito para esta foto-decomposição é a ruptura da ligação de oxigênio-oxigênio pela ação da luz ultravioleta, formando dois radicais do hidroxila (BELTRAN *et al.*, 1997a):



Algumas das dificuldades práticas no processo de fotólise do H₂O₂ são (TACHIEV *et al.*, 1998):

- Para o processo ser eficiente, é necessária radiação de baixo comprimento de onda (de 200-400 nm);
- Amostras com alta turbidez e com compostos fortemente absorvedores de radiação UV (como aromáticos) necessitam de altas doses de luz, aumentando o custo do processo;
- Não é aplicável nos tratamentos *in situ*.

A velocidade da fotólise do H₂O₂ é dependente do pH e aumenta com condições alcalinas, provavelmente pelo maior coeficiente de absorção molar do anion peróxido HO₂⁻ em 253,7 nm (GLAZE *et al.*, 1987). A seqüência de reações mostra o ataque do radical hidroxila ao



2.2.3 - Ozonização

Em condições ambientais, o ozônio existe na forma de um gás incolor e de odor característico, detectável em concentrações tão baixas quanto 0,02 a 0,05 ppm. O gás ozônio é altamente corrosivo e tóxico. O ozônio pode reagir em soluções aquosas de duas maneiras distintas (HOIGNE *and* BADER, 1976):

- Oxidação direta dos compostos por ação do ozônio molecular ($O_{3(aq)}$);
- Oxidação dos compostos via radical hidroxila, produzido durante a decomposição do ozônio.

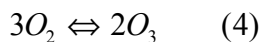
Apenas a segunda forma de oxidação é considerada como pertencente ao grupo dos Processos de Oxidação Avançada, mesmo que em algumas circunstâncias os dois modos de atuação deste gás estejam presentes simultaneamente. Os dois mecanismos de oxidação competem entre si pelo substrato (isto é, pelos compostos a oxidar). A oxidação direta com ozônio em meio aquoso é relativamente lenta (comparada à oxidação via radical livre), mas a concentração do ozônio aquoso é relativamente elevada. Por outro lado, apesar da velocidade de reação do radical hidroxila ser muito elevada, a concentração dos radicais sob circunstâncias normais de ozonização é relativamente pequena. O pH tem influência direta sobre o ozônio:

- Em circunstâncias ácidas, a oxidação direta com ozônio molecular é de importância primária;
- Em circunstâncias de pH elevado, é favorecida a produção do radical livre hidroxila.

Geração do Ozônio

Devido à alta instabilidade da molécula de ozônio, esta deve ser gerada no ponto de aplicação. É geralmente formado pela combinação de um átomo de oxigênio com uma

molécula de oxigênio. Esta reação é muito endotérmica e requer considerável fonte de energia (USEPA, 1999).



Dentre os diferentes processos utilizados para a geração de ozônio, o mais difundido é o método de descarga por efeito corona, sendo atualmente utilizado em praticamente todos os ozonizadores disponíveis comercialmente. Através deste método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (Figura 3).

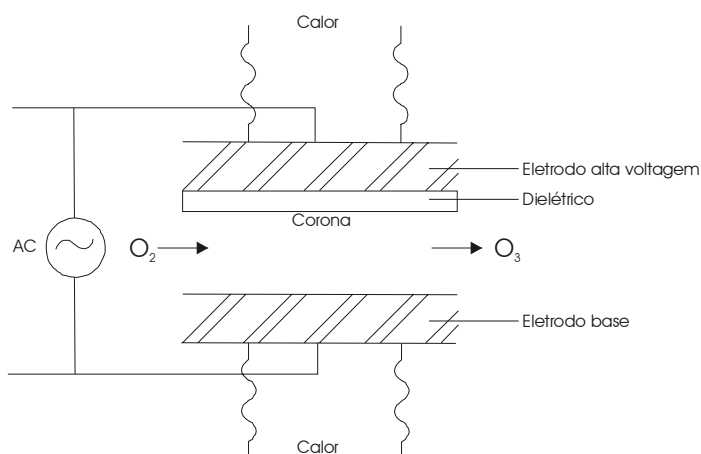


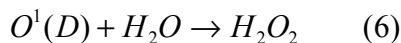
Figura 3 - Esquema básico de um gerador de ozônio (Adaptado de USEPA, 1999)

Os principais parâmetros que influenciam a produção de ozônio são a tensão e a frequência da corrente elétrica, assim como a qualidade e a pureza do gás utilizado. As frequências variam de 60 a 1000 Hz. As altas frequências apresentam melhores rendimentos e são aplicadas nas instalações que requerem produções elevadas. As tensões usualmente aplicadas variam de 20 000 a 30 000 volts (a 60 Hz) e de 15 000 a 20 000 volts (a 400 Hz). Para efeito de economia, o ar é o mais utilizado como vetor de oxigênio, mas a concentração de ozônio na corrente gasosa não ultrapassa 40 g/Nm^3 , sendo uma concentração ótima

econômica situada em torno de 20 g/Nm³. Com oxigênio puro, as concentrações econômicas são da ordem de 60 a 70 g/Nm³, mas é possível atingir até 130 g/Nm³.

2.2.4 - Sistema Oxidativo O₃/UV

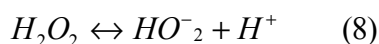
Quando o ozônio em meio aquoso é exposto à radiação UV, ocorre sua foto decomposição pela dissociação da molécula em uma molécula de O₂ e um átomo de oxigênio no estado D¹. Este último pode reagir com uma molécula de água gerando peróxido de hidrogênio que por sua vez pode ser foto decomposto (GLAZE *et al.*, 1987; PEYTON and GLAZE, 1988):

$$O_3 \xrightarrow{UV} O_2 + O^1(D) \quad (5)$$


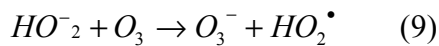
Assim, este sistema contém três maneiras de oxidar compostos orgânicos por reações subseqüentes: radiação UV, ozônio e peróxido de hidrogênio. Considerando que a fotólise do peróxido de hidrogênio é muito lenta comparada a taxa de decomposição do ozônio, a reação em pH neutro do ozônio com HO₂⁻ é a reação predominante.

2.2.5 - Sistema Oxidativo O₃/H₂O₂

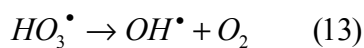
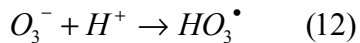
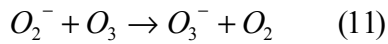
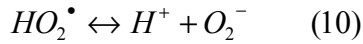
Outra maneira de aumentar a produção de radicais hidroxila é a combinação do ozônio com o peróxido de hidrogênio, processo também chamado de peroxônio. Vários estudos demonstram que provavelmente o peróxido de hidrogênio inicializa a decomposição do ozônio por uma simples transferência de elétrons, onde a espécie inicializadora é o íon hidroperóxido (BUHLER *et al.*, 1984; FORMI *et al.*; 1982):



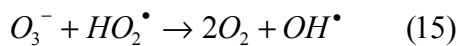
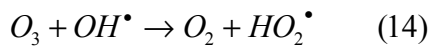
O íon hidroperóxido reage com o ozônio para produzir o íon O₃⁻ e o radical hidroperóxido:



Estes produtos podem formar radicais hidroxila através dos seguintes passos iniciais:



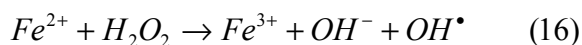
Uma vez formado o radical hidroxila, os seguintes passos de propagação geram radicais por um mecanismo autocatalítico:



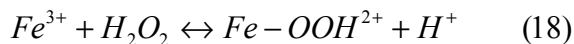
A adoção do sistema oxidativo O_3/H_2O_2 não envolve mudanças significativas no aparato usado apenas para a ozonização, visto que apenas a adição de um sistema injetor de peróxido de hidrogênio é necessário.

2.2.6 - Sistema Oxidativo Fenton

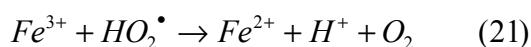
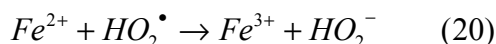
O Reagente de Fenton foi descoberto há cerca de 120 anos, mas suas aplicações como oxidante para a destruição de agentes poluidores é mais recente (HUANG *et al.*, 1993). É constituído por uma mistura de peróxido de hidrogênio e ferro (II), onde os radicais hidroxila são gerados por um mecanismo complexo envolvendo o sistema Fe(II)/Fe(III). (PIGNATELLO, 1992; WALLING *et al.*, 1974).



Os radicais hidroxila podem reagir com outros íons Fe(II):



Os íons Fe(III) decompõem cataliticamente o peróxido de hidrogênio, segundo um mecanismo radicalar, que envolve os radicais hidroxila e hidroperóxido:



2.3 COMBINAÇÃO ENTRE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E

TRATAMENTO BIOLÓGICO (22)

O tratamento biológico de matrizes contaminadas é freqüentemente a alternativa mais econômica quando comparado com outras opções de tratamento. A habilidade de um composto em submeter-se à degradação biológica é dependente de uma variedade de fatores, tais como sua concentração, estrutura química, disponibilidade e toxicidade. O pH ou a presença de compostos inibidores também pode afetar a degradação biológica. Embora muitas moléculas orgânicas sejam degradadas prontamente, muitas outras moléculas orgânicas sintéticas e naturais são biorrecalcitrantes (ADAMS *et al.*, 1994).

O processo de tratamento de qualquer tipo de amostra depende de suas características próprias. A Figura 4 apresenta um esquema que pode ser seguido no tratamento de tipos diferentes de amostras baseadas em sua biodegradabilidade (biodegradável, fracamente biodegradável e não biodegradável).

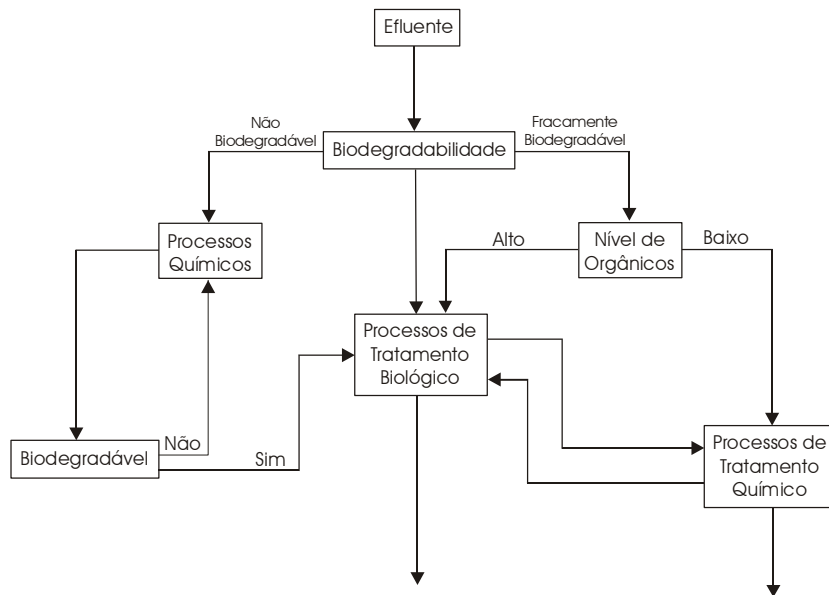


Figura 4: Estratégias para a combinação entre tratamentos químicos e biológicos. Adaptado de Al-Momami, 2003.

Uma amostra biodegradável pode ser tratada diretamente pelo processo biológico. Este aspecto é interessante do ponto de vista econômico, visto que os custos dos processos biológicos são muito menores (SCOTT *and* OLLIS, 1995; MATHEWS *et al.*, 1991). Os custos nos investimentos para a implantação dos processos biológicos são aproximadamente 5 a 20 vezes menores do que para os processos químicos, como ozonização, enquanto que os custos para operação são cerca de 3 a 10 vezes menores (MARCO *et al.*, 1997).

Para amostras fracamente biodegradáveis, existem duas alternativas possíveis e a seleção de uma ou outra novamente depende das características da amostra. A amostra que contém elevado nível de matéria orgânica pode ser inicialmente levada ao tratamento biológico para eliminação de todos os compostos biodegradáveis, e então, posteriormente tratada por processos químicos. Na segunda etapa os compostos biorecalcitrantes podem ser mineralizados totalmente ou oxidados a produtos mais biodegradáveis. Neste caso, novamente é empregado o processo biológico para finalização do tratamento.

Com respeito às amostras não biodegradáveis, uma solução potencialmente viável é a integração dos processos de tratamento químicos e biológicos (BELTRAN *et al.*, 1997b; MARCO *et al.*, 1997; GILBERT, 1987; HEINZLE *et al.*, 1995; TAKAHASHI *et al.*, 1994). Em um primeiro processo químico, os compostos tóxicos ou não biodegradáveis seriam eliminados até o ponto onde não existisse nenhuma inibição devido à toxicidade ou a não biodegradabilidade. Um segundo passo é o tratamento biológico. Vários estudos demonstraram a eficiência na oxidação de compostos orgânicos poluentes através da integração dos processos químicos e biológicos (LEDAKOWICS *and* GONERA, 1999).

Materiais e Métodos

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

3.1.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos oxidativos e nos procedimentos analíticos adotados foram dispostos em ordem alfabética na Tabela 4. Também são indicados os fabricantes e o grau de pureza de cada respectivo produto, todos com grau PA.

Tabela 4: Reagentes usados nos experimentos e análises

Reagente	Fórmula Química	Fabricante
Ácido Acético	CH ₃ COOH	Vetec
Ácido Clorídrico	HCl	Nuclear
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Nuclear
Amido Solúvel	(C ₆ H ₁₀ O ₆) ₅	Nuclear
Biftalato de Potássio	C ₈ H ₅ KO ₄	Merck
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	Nuclear
Cloreto de Bário	BaCl ₂	Vetec
Cloreto de Cálcio	CaCl ₂	Nuclear
Cloreto Férrico	FeCl ₃ .6H ₂ O	Nuclear
Dicromato de Potássio	K ₂ Cr ₂ O ₇	Nuclear
Hidróxido de Potássio	KOH	Nuclear
Hidróxido de Sódio	NaOH	Vetec
Sulfato Ferroso	FeSO ₄ .7H ₂ O	Nuclear
Iodeto de Potássio	KI	Nuclear

Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	Nuclear
Sulfato de Mercúrio	$HgSO_4$	Vetec
Sulfato de Prata	Ag_2SO_4	Nuclear
Permanganato de Potássio	$KMnO_4$	Vetec
Tiosulfato de Sódio	$Na_2S_2O_3$	Nuclear
Iodato de Potássio	KIO_3	Nuclear
Sulfato de Magnésio	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Vetec
Glucose	$C_6H_{12}O_6$	Fluka
Ácido Glutâmico	$C_5H_9NO_4$	Fluka
Ácido Bórico	H_3BO_3	Merck
Oxalato de Sódio	$Na_2C_2O_4$	Nuclear
Fosfato de Sódio	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	Merck

3.1.2 - Solo

O solo utilizado neste trabalho foi adquirido do Banco de Solos da Estação Experimental de Itajaí, da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina - EPAGRI S/A. Segundo a classificação textural, o solo foi classificado como argiloso e, segundo a classificação brasileira (EMBRAPA, 1999), trata-se de um Cambissolo Húmico distrófico alumínico.

Tabela 5: Algumas características físico-químicas do solo utilizado nos experimentos.

pH (em H ₂ O 1:1)	4,0
Índice SPM	4,0
M.O. (g.kg ⁻¹)	36
Capacidade de Campo (%)	27,2
Densidade Aparente (g.cm ³)	1,098
Argila (%)	30,8
Areia (%)	34,8
Silte (%)	34,4

3.1.3 - Petróleo

O óleo cru usado nos experimentos foi obtido da PETROBRÁS (Petróleo Brasileiro S.A.), tendo como origem a plataforma P XIV – Estrela do Mar, situada no litoral catarinense. Alguns dados obtidos a partir de análises cromatográficas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Propriedades do óleo cru usado nos experimentos.

Parâmetro	Concentração (%)
Carbono Orgânico Total	82,7
Hidrocarbonos Totais	92,43
Fração Gasolina	16,34
Fração Querosene	3,35
Fração Diesel	31,33
Benzeno	0,46

Tolueno	0,84
Etilbenzeno	0,23
Xileno	1,41

3.1.4 - Soluções

A seguir, faz-se uma breve descrição do modo como foram preparadas as principais soluções usadas nos procedimentos analíticos seguidos.

Solução de KOH 0,25 mol L⁻¹: Cerca de 14,0 g de hidróxido de sódio foram dissolvidos em 1 litro de água destilada. A água usada foi previamente fervida por aproximadamente 5 minutos e resfriada até temperatura ambiente em frasco fechado, a fim de se eliminar ao máximo o CO₂ dissolvido.

Solução de HCl aproximadamente 0,25 mol L⁻¹: Cerca de 2,5 mL de ácido clorídrico comercial (37%) foi diluído em um volume de 1 litro de água destilada.

Padronização da solução de HCl: Foi pesado cerca de 1,3g de carbonato de sódio anidro (seco previamente por 1 hora em temperatura de 260°C e resfriado em dessecador) e dissolvido em 250 mL. Alíquotas desta solução foram tituladas potenciométricamente com a solução de ácido clorídrico. A partir da estequiometria da reação envolvida na titulação, a concentração da solução titulante foi determinada:



$$M_{HCl} = \frac{2.A.B}{106.C.D}$$

Onde:

A: volume da alíquota da solução de Na_2CO_3 usada na titulação, em litros;

B: massa de Na_2CO_3 usada para o preparo da solução, em gramas;

C: Volume preparado da solução de Na_2CO_3 , em litros;

D: Volume gasto de titulante, em litros

Solução de Digestão: Foram solubilizados em 500 mL de água destilada 10,216 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (previamente seco a 103°C por 2 horas), 167 mL de H_2SO_4 concentrado e 33,3 g de HgSO_4 . Após resfriamento a temperatura ambiente, o volume foi completado a 1 litro com água destilada.

Solução Catalítica: Foi dissolvido Ag_2SO_4 em ácido sulfúrico concentrado na proporção de 5,5 g Ag_2SO_4 / kg H_2SO_4 .

Solução Padrão de DQO: Foi solubilizado 0,8502 g de biftalato de potássio seco previamente (108°C , 2 horas) em 1 litro de água destilada. Esta solução equivale a 1000 mg/L de DQO. Por diluição, foram preparadas soluções com concentrações variando entre 50 e 800 mg/L de DQO.

Solução Tampão de Fosfato: Foram dissolvidos 207 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 500 mL de água destilada. O pH foi ajustado em 7,2 com KOH 6 mol L^{-1} e o volume final ajustado para 1 litro.

Solução de Sulfato de Magnésio: Foram dissolvidos em água destilada 101 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em um volume final de 1 litro.

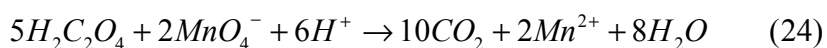
Solução de Cloreto Férrico: Foram dissolvidos 4,84 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 1 litro de água destilada.

Solução de Cloreto de Cálcio: Foram dissolvidos 27,7 g de CaCl_2 em 1 litro de água destilada.

Solução de Glucose/Ácido Glutâmico: Os reagentes foram previamente secos (103°C , 1 hora). Foram adicionados 150 g de glucose e 150 g de ácido glutâmico em um volume total de 1 litro de água destilada. O pH foi ajustado para 7 com KOH 6 mol L^{-1} .

Solução de Permanganato de Potássio aproximadamente $0,02 \text{ mol L}^{-1}$: Dissolveram-se cerca de 3,3 g de KMnO_4 e em béquer de vidro com 1 litro de água destilada. A solução foi mantida em fervura branda por 40 minutos, resfriada a temperatura ambiente e armazenada em frasco de vidro âmbar. A padronização foi feita com oxalato de sódio.

Padronização da Solução de Permanganato de Potássio: pesaram-se 6,70 g de oxalato de sódio, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, previamente seco (110°C por 1 hora). Dissolveu-se o reagente e 1 litro de água destilada. Alíquotas de 20 mL desta solução, aquecidas em temperaturas entre 75°C e 80°C , foram acidificadas com 20 mL de H_2SO_4 1 M e tituladas com a solução de permanganato de potássio. A concentração foi obtida através da equação:



$$M_{\text{MnO}^-} = \frac{2}{5} \frac{A.B}{134.C}$$

Onde:

A: massa de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ usada, em gramas;

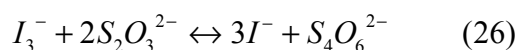
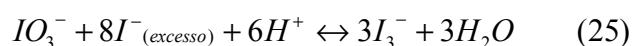
B: volume da alíquota da solução de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ usada na titulação, em litros;

C: Volume gasto de titulante, em litros.

Solução de Tiosulfato de Sódio aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: Foram pesados 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e dissolvidos em 1 litro de água destilada previamente fervida por cerca de 10 minutos. Foi adicionando 0,1 g de Na_2CO_3 (manter a solução ligeiramente alcalina).

Indicador de Amido: Foi feita uma pasta com 2 g de amido solúvel e 25 mL de água destilada. Sob agitação, foi feita sua transferência para um béquer contendo 250 mL de água fervendo. Adicionou-se 1 g de ácido bórico antes do resfriamento.

Padronização da Solução de Tiosulfato de Sódio: Foram pesados exatamente entre 0,0600 e 0,0850 g de KIO_3 previamente seco (150°C a 180°C por 1 hora). O produto foi transferido para um erlenmeyer e dissolvido em 25 mL de água destilada. Foram adicionados 2g de KI e, após dissolução, 10 ml de HCl 1 mol L^{-1} . A solução foi titulada com o tiosulfato até que a coloração da solução ficasse clara. Foram adicionados então 5 mL da solução indicadora de amido e a titulação foi prosseguida até desaparecimento da coloração azul. A concentração da solução foi calculada a partir da equação:



$$M_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{6.A}{214.B}$$

Onde:

A: Massa de KIO_3 usada, em gramas;

B: Volume gasto de titulante, em litros.

3.1.5 - Acessórios

a. Gerador de Ozônio

O gerador de ozônio, construído em laboratório, operou com base no método de descarga por efeito corona. Foi usado oxigênio puro previamente seco (coluna dessecante com Al_2O_3) como gás alimentador do sistema. A etapa de secagem do gás alimentador do gerador é indispensável, pois em presença de vapor de água existe a diminuição do rendimento e produção de óxidos de nitrogênio (NO , NO_2 , N_2O_5), que reagem com a água formando ácido nítrico, que destrói as câmaras de geração de ozônio. A vazão do oxigênio na saída da coluna dessecante foi mantido em $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, visto que vazões mais baixas apresentam problemas de perda de carga, afetando diretamente a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida.

b. Fonte de Radiação UV

Como fonte de radiação UV foi usada uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão com potência de 9W.

3.2 - MÉTODOS

3.2.1 - Métodos Experimentais

a. Preparação e Oxidação da Amostra de Solo

Antes da adição do contaminante, foi feita a secagem do solo em estufa (EMBRAPA, 1997) com posterior passagem através de uma peneira com malha de 0,3 mm (50 mesh) com o objetivo da amostra sólida apresentar uma área superficial consistente para possível

adsorção do petróleo. O petróleo foi adicionado ao solo na proporção de 200 g.kg⁻¹. Nos experimentos de oxidação química, foi adicionado ao reator 1 g de solo contaminado em um volume reacional total de 200 mL.

b. Preparação e Oxidação da Amostra de Água

A amostra de petróleo em meio aquoso foi preparada com a adição de 0,2 g de petróleo em um volume reacional total de 200 mL.

c. Coleta de CO₂ evoluído

Como procedimento alternativo para o monitoramento da quantidade de material orgânico oxidado nos experimentos, foi testado um método para quantificação do CO₂ gerado. De forma similar aos processos respirométricos mais antigos (usados comumente em análises de solos), o dióxido de carbono, resultante da mineralização da matéria orgânica, é coletado em uma solução absorvedora alcalina e determinado posteriormente por volumetria de neutralização. Apesar de teoricamente não possuir a sensibilidade de outros métodos instrumentais, sua ótima relação custo/análise pode permitir que seja feita uma pré-seleção dos melhores processos oxidativos, posteriormente avaliados de maneira mais completa.

A avaliação do método foi feita a partir de medições de CO₂ evoluído em reações de oxidação do padrão biftalato de potássio via reagente Fenton. Um experimento inicial permitiu a escolha da concentração mais apropriada dos reagentes. Nele, observou-se a evolução do CO₂ com variações nas dosagens de H₂O₂ e de Fe²⁺. A Tabela 7 apresenta as concentrações de reagentes empregadas neste experimento inicial e a Tabela 8 mostra as quantidades de padrão biftalato usadas com a correspondente massa teórica de CO₂ e de carbono orgânico.

Tabela 7: Concentrações de reagentes utilizadas na para avaliação de CO₂ evoluído na oxidação do padrão biftalato de potássio.

Experimento	H ₂ O ₂ (%)	Fe ²⁺ (mmol L ⁻¹)
1	1	1
2	1	10
3	5	1
4	5	10

Os experimentos foram conduzidos em um aparato semelhante ao usado nos processos oxidativos com o reagente Fenton, descrito posteriormente. O volume final da solução no frasco reator foi de 200 mL. Uma quantidade exata do padrão previamente seco (108°C, 2 horas) foi adicionada ao reator e solubilizada em água destilada. A quantidade necessária de íons Fe²⁺ foi adicionada inicialmente por meio de solução previamente preparada e, com o sistema fechado, foi feita a adição de H₂O₂. Todo o gás gerado foi conduzido a um frasco cilíndrico de polietileno com capacidade para 100 mL contendo 50 mL de KOH 1,0 mol L⁻¹. Para evitar a absorção do CO₂ atmosférico, o frasco foi fechado com o auxílio de uma rolha de borracha. Paralelamente a cada experimento de oxidação do padrão, foi feita a oxidação de uma solução com os reagentes e sem a presença do biftalato de potássio. Após 10 minutos de reação, o frasco absorvedor foi desconectado do sistema e cerca de 1g de BaCl foi adicionado a solução de KOH. Procedeu-se a titulação potenciométrica com HCl 0,25 mol L⁻¹ (previamente padronizado). Toda rotina: (1) oxidação do padrão; (2) coleta do gás; (3) titulação da solução absorvedora, foi repetida por mais cinco vezes, sempre com um incremento de 10 minutos no tempo de reação. A alternativa de retirar alíquotas da solução de KOH em intervalos regulares de 10 minutos não foi adotada pela possibilidade da obtenção de resultados inexatos devido a variações na transferência e absorção do CO₂, resultantes da diminuição no volume da solução absorvedora.

Tabela 8: Concentrações empregadas nos testes de coleta de CO₂ com o padrão de biftalato de potássio.

mg Biftalato	mmol biftalato	mg CO₂ ⁽¹⁾	mg C ⁽²⁾
500	2,448	861,7	235,0
400	1,958	689,3	187,9
300	1,468	517,0	141,0
200	0,9792	344,7	94,01
100	0,4896	172,3	46,99
50	0,2448	86,17	35,50

⁽¹⁾: massa teórica gerada de CO₂ na oxidação total do padrão

⁽²⁾: massa correspondente de carbono

Os resultados obtidos em triplicata foram avaliados em função de sua exatidão, precisão e linearidade. A exatidão de um método analítico (proximidade dos resultados obtidos comparado ao valor teórico) foi calculada através da diferença entre o valor da concentração considerado como verdadeiro e o valor experimental:

$$Exatidão = \frac{\text{concentração obtida}}{\text{concentração teórica}} \cdot 100\%$$

A precisão (grau de concordância entre os resultados) foi calculada com as medidas estatísticas de tendência central (média), de variabilidade (desvio-padrão, coeficiente de variação) e as medidas de posição (máximo e mínimo) através do programa Microsoft Excel versão 97.

$$\bar{x} = \frac{x_{n-1} + x_n}{n}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$C.V. = \frac{s \cdot 100}{\bar{x}}$$

Onde:

\bar{x} : média aritmética

s : desvio padrão

$C.V.$: coeficiente de variação

x : valores numéricos obtidos experimento

n : número de experimentos

A linearidade (habilidade que o método tem de produzir resultados que são diretamente, ou através de transformações matemáticas, proporcionais à concentração da substância em análise na amostra) foi obtida através da avaliação estatística dos resultados pela regressão linear utilizando o método dos mínimos quadrados.

$$r = \frac{n \sum x_1 y_1 - \sum x_1 \sum y_1}{\sqrt{[n \sum x_1^2 - (\sum x_1)^2][n \sum y_1^2 - (\sum y_1)^2]}}$$

$$a = \frac{n \sum x_1 y_1 - \sum x_1 \sum y_1}{n \sum x_1^2 - (\sum x_1)^2}$$

$$b = \bar{y} - a \bar{x}$$

Onde:

r : coeficiente de correlação

x_1 e y_1 : variáveis correlacionadas

n : número de pontos de dados

a : coeficiente angular

b : ordenada à origem

d. Sistema Oxidativo Fenton

Os ensaios envolvendo o processo Fenton foram executados em um recipiente de vidro com tampa de teflon, com capacidade para 500 mL. Foram feitas três aberturas na tampa, uma para a entrada do gás carregador (nitrogênio livre de CO₂), uma para a adição de peróxido de hidrogênio e a terceira para a saída da mistura gasosa (gás carregador e gás gerado na oxidação).

Durante as reações, o sistema permaneceu sob agitação magnética (cerca de 500 rpm). A temperatura foi mantida em 25°C com o auxílio de banho termostatizado. O volume total ocupado pela mistura reacional foi de 200 mL.

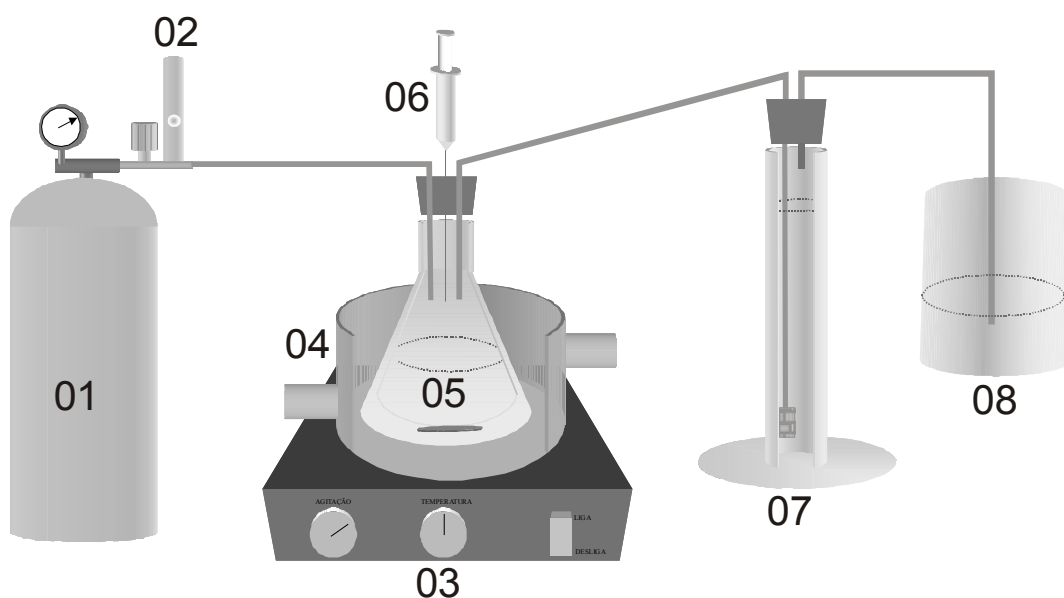


Figura 5: Esquema do aparato usado nos experimentos de oxidação com o sistema oxidativo Fenton. (01): cilindro N₂; (02): rotâmetro; (03): agitador magnético; (04): termostatização; (05): frasco reacional; (06): dosador de H₂O₂; (07): frasco coletor de CO₂; (08): solução de BaCl₂

Após a adição das quantidades apropriadas de água, amostra e da solução de Fe^{2+} (Tabela 9), o pH foi ajustado em $3,3 \pm 0,2$ com a adição de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e o sistema foi fechado. Uma leve vazão de nitrogênio foi mantida para a remoção do ar presente. O sistema de coleta de CO_2 foi acoplado e então lentamente foi adicionada a quantidade necessária de peróxido de hidrogênio (Tabela 10). Após o final da reação (monitorado pela concentração de peróxido de hidrogênio) liberou-se novamente um leve fluxo de nitrogênio por cerca de 30 segundos.

Para a eliminação de Fe^{2+} e de qualquer quantidade de H_2O_2 remanescente, o pH da solução foi elevado (>12) com a adição de hidróxido de sódio 2 mol L^{-1} .

Tabela 9: Concentrações empregadas de Fe(II) e correspondentes massas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ usadas nos experimentos oxidativos via Reagente Fenton.

Fe^{2+} (m mol L^{-1})	Massa $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g) *	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g/L) **
1	0,0556	0,278
10	0,556	2,78
50	2,70	13,5
100	5,56	27,8

*: Massa usada na reação; volume final total no reator de 200 mL

** : Concentração correspondente de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Tabela 10: Concentrações empregadas de H₂O₂ e correspondentes volumes usados nos experimentos oxidativos via reagente Fenton.

H ₂ O ₂ (%)	H ₂ O ₂ (mol L ⁻¹)	Volume H ₂ O ₂ (mL)*
1	0,3	6,67
10	3	66,7
20	6	133

*Concentração H₂O₂ usado: 30%; volume final total no reator de 0,2 L

e. Sistema Oxidativo O₃

O reator empregado nos experimentos de ozonização foi constituído de um frasco de vidro tipo béquer com capacidade para 500 mL. O volume total da mistura reacional foi de 200 mL. Para o aumento da taxa de transferência e dispersão gasosa do ozônio, foi usado um sistema de difusão com placa porosa de vidro sinterizado, localizado na base do reator

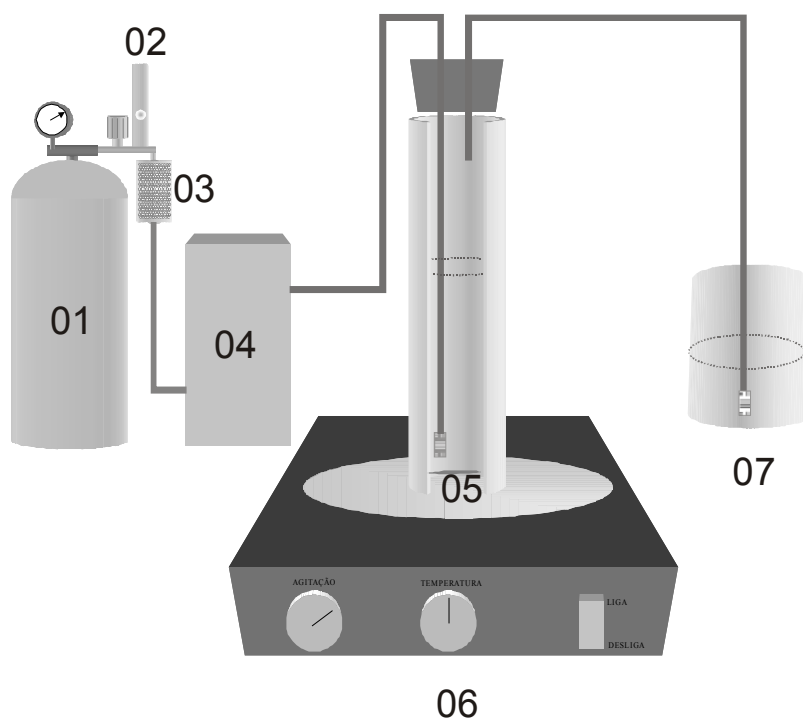


Figura 6: Esquema do aparato usado nos experimentos de oxidação com o sistema oxidativo O₃. (01): cilindro O₂; (02): rotâmetro; (03): secante; (04): gerador de ozônio; (05): frasco reacional; (06): agitador magnético; (07): solução de KI.

Antes do início de cada experimento, a vazão do gás alimentador foi ajustada e aguardou-se o tempo necessário para estabilização na produção de O₃ (determinado experimentalmente). Diferentes doses de O₃ foram aplicadas com variações no tempo de ozonização (Tabela 11). Em todos os ensaios o pH foi inicialmente ajustado entre 10 e 11 com hidróxido de sódio 1mol L⁻¹.

Tabela 11: Duração e quantidade de ozônio aplicado nos experimentos de ozonização.

Tempo (min)	O₃ aplicado (mg)
10	105
30	315
60	630

Em todos os experimentos envolvendo o uso do ozônio, foi feita a dosagem do seu consumo a partir do balanço de massa:

$$[O_3]_{consumido} = [O_3]_{gerado} - [O_3]_{n\tilde{a}o\ consumido}$$

O ozônio não consumido na reação foi quantificado pelo método iodométrico pela passagem em solução de KI. O ozônio residual da amostra ao final do experimento foi eliminado pelo aumento do pH (quando necessário) com hidróxido de sódio.

f. Sistema Oxidativo O₃/H₂O₂

O mesmo sistema reacional empregado na ozonização foi usado no processo O₃/H₂O₂. As variáveis experimentais foram, além do tempo de ozonização, as quantidades de peróxido de hidrogênio adicionadas e o pH (Tabela 12). O procedimento de balanço de massa também foi seguido de forma semelhante ao processo isolado de ozonização. Quantidades residuais de

peróxido de hidrogênio foram eliminadas pelo aumento no pH com o uso de solução de NaOH 1 mol L⁻¹.

Tabela 12: Variáveis avaliados no sistema O₃/H₂O₂

Tempo (min)	[H₂O₂]₀ (m mol L⁻¹)	pH
10/30/60	3,27/9,84/19,7	11; livre

g. Sistema Oxidativo O₃/UV

Para as reações envolvendo radiação UV, uma lâmpada apropriada (Tabela 13) foi adaptada internamente à tampa do mesmo reator usado nos experimentos de O₃ e O₃/H₂O₂. O sistema todo foi mantido sob uma caixa revestida com material refletor para evitar a exposição UV e concentrar a radiação. Não houve o contato da lâmpada com a amostra, diminuindo o aquecimento da solução e evitando deposição de material na superfície da lâmpada.

Tabela 13: Especificações técnicas da lâmpada usada no fotoreator

Comprimento de onda de emissão	253,7 nm (UV-C)
Descrição	PL-S-W/TUV
Watts	9
Volt	60

As lâmpadas de baixa pressão emitem de 80 a 90% da energia no comprimento de onda de 253,7 nm, podendo ser consideradas monocromáticas. O circuito elétrico usado para o acionamento da lâmpada é igual ao usado em lâmpadas fluorescentes (reator de partida

rápida). Foi verificada a influência do tempo de ozonização e do pH sobre a eficiência oxidativa (Tabela 14)

Tabela 14: Variáveis avaliados no sistema O₃/UV

Tempo (min)	O₃ aplicado (mg)	pH
10	105	11; livre
30	315	11; livre
60	630	11; livre

O aparato experimental foi basicamente o mesmo usado no sistema oxidativo O₃, com a inclusão da fonte de radiação UV.

h. Sistema Oxidativo H₂O₂/UV

O foto-reator usado nos processos oxidativos envolvendo radiação UV e peróxido de hidrogênio foi o mesmo empregado no sistema O₃/UV. A Tabela 15 mostra as variáveis estudadas neste sistema.

Tabela 15: Variáveis avaliados no sistema H₂O₂/UV

Tempo (min)	[H₂O₂]₀ (mM)	pH
10/30/60	30/60/100/300	11; livre

3.2.2 - Métodos Analíticos

a. Determinação de CO₂ evoluído

Após o término de cada experimento, um leve fluxo de N₂ livre de CO₂ foi introduzido no sistema para forçar a passagem de todo o gás remanescente no Frasco Coletor. Quando o sistema foi aberto, cerca de 1g de BaCl₂ foi adicionado à solução de KOH, evitando-se a absorção de CO₂ atmosférico. Todo o conteúdo do frasco foi transferido para um recipiente de polietileno do tipo béquer para facilitar a operação de titulação. Como titulante foi empregada uma solução padronizada de HCl 0,25 mol L⁻¹ com acompanhamento potenciométrico. A obtenção do ponto final de cada titulação foi feita com base nas informações gráficas obtidas com os valores de potencial versus o valor correspondente de volume dispensado de titulante. A reação de oxidação com a coleta simultânea de gás foi feita também com uma amostra sem a presença do contaminante, apenas com os reagentes em meio aquoso. O valor total de CO₂ liberado para cada processo oxidativo foi calculado a partir da diferença entre os valores obtidos na titulação do branco e de cada amostra.

b. pH

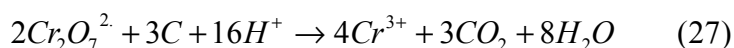
A medida do pH foi feita com o uso de um pHmetro de bancada (Radiometer pHM82). O aparelho foi calibrado diariamente com soluções-padrão de pH 4, 7 e 10. Durante cada medida de pH a amostra em solução foi mantida sob agitação magnética.

c. Demanda Química de Oxigênio – DQO

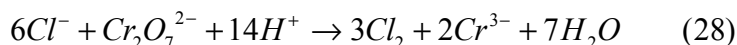
As análises de Demanda Química de Oxigênio foram feitas com base na Norma NBR 10357/1988 - Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) – Método de refluxo aberto, refluxo fechado – Titulométrico e Refluxo fechado – Colorimétrico, sendo que o procedimento usado foi o de refluxo fechado, colorimétrico. Todas as amostras tomadas para

este ensaio foram inicialmente tratadas para remoção de possíveis constituintes que pudessem atuar como interferentes, tendo em vista a influência de qualquer agente oxidante ou redutor nos resultados. As amostras oxidadas com a presença de solo contaminado foram consideradas como “líquidas apresentando sólidos em suspensão”.

A reação global de oxidação do carbono orgânico pelo dicromato em meio ácido pode ser expressa como:



Um agente oxidante presente na amostra (como peróxido de hidrogênio ou ozônio) poderá oxidar parte do carbono orgânico e possivelmente parte dos íons Cr^{3+} , resultando em valores de DQO supostamente mais baixos que o real. Da mesma forma, agentes redutores presentes na amostra (como traços de Fe^{2+}) podem transformar dicromato em Cr^{3+} , resultando em valores de DQO artificialmente maiores. A presença de cloreto nas amostras também atua como interferente, sendo eliminada pela adição de sulfato de mercúrio.



Soluções feitas com biftalato de potássio em concentrações de DQO variando entre 50 a 800 mgO₂/L foram empregadas na curva analítica. As alíquotas das amostras a serem analisadas, bem como de cada solução-padrão e do branco, foram colocadas em tubos com tampa de teflon rosqueável. Cuidadosamente foram adicionados os reagentes e, após o fechamento de cada frasco, foi feita a homogeneização, virando-se os frascos por algumas vezes consecutivas. Neste ponto, o calor liberado já é bastante intenso, necessitando precaução no manuseio dos recipientes. Durante este processo, a matéria orgânica oxidada pode ser visualizada pela mudança na cor da solução, passando de amarelo para verde.

Após o intervalo de tempo necessário para a oxidação (150°C, 2 horas), foi feita a leitura da absorvância em 600 nm das soluções de padrões da curva analítica e das amostras

(Multiskan MCC). As amostras que ao final da oxidação apresentaram material em suspensão foram centrifugadas antes da leitura espectrofotométrica.

d. Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) determina a quantidade de matéria orgânica biodegradável presente em uma amostra. Durante a degradação oxidativa da matéria orgânica, microorganismos aeróbicos consomem o oxigênio presente na solução em forma de gás dissolvido. DBO é expressa como massa de oxigênio consumido por unidade de volume de amostra durante um período definido de tempo em uma determinada temperatura (cinco dias a 20°C)

A determinação de DBO foi feita com base na Norma NBR 12614/1992 – Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) - Método de Incubação (20°C, cinco dias). Neste método, uma amostra é pipetada em um frasco apropriado contendo água de diluição (água destilada aerada e com nutrientes). O teor de oxigênio dissolvido (OD) é determinado inicialmente e ao final do período de incubação. A diminuição da concentração de OD é correlacionada com a diluição da amostra, e representa a DBO da amostra.

A concentração ideal de cada amostra (diluição) para a incubação foi calculada a partir do valor pré-determinado de DQO. Similarmente aos ensaios de DQO, as amostras oxidadas com a presença de solo contaminado foram consideradas como “líquidas apresentando sólidos em suspensão”.

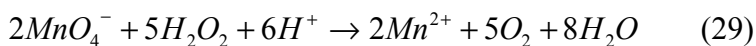
e. Carbono Orgânico Total – COT

A quantificação do carbono orgânico total (COT) foi feita pelo método de combustão e análise do CO₂ gerado (Shimadzu TOC-5000 A). Antes das análises, as amostras foram filtradas (1,2µm /Whatman GF/C). A fração sólida foi previamente seca por liofilização e

analisada como amostra sólida (módulo adjacente SSM-5000 A). O resultado final de COT representou a soma dos resultados obtidos na análise das frações líquida e sólida.

f. Concentração de Peróxido de Hidrogênio

A concentração de H₂O₂ em solução foi determinada pelo método volumétrico com permanganato de potássio. O método utiliza a redução do permanganato de potássio pelo peróxido de hidrogênio em meio ácido (APHA, 1995):



Qualquer substância na amostra que possa reduzir o permanganato sob condições ácidas produzirá resultados superestimados.

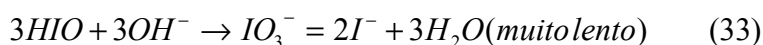
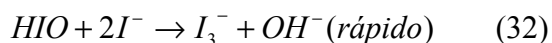
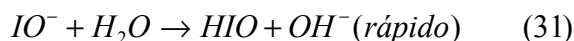
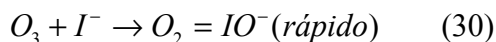
Durante os experimentos em que a concentração de H₂O₂ foi monitorada, alíquotas foram retiradas continuamente do meio reacional, sendo que a alíquota correspondente ao tempo inicial (t₀) foi retirada de uma solução preparada apenas com o peróxido de hidrogênio em concentração idêntica ao do experimento.

Na determinação, a alíquota da amostra é retirada e colocada em frasco para titulação contendo cerca de 30 mL de água destilada e 20 mL de ácido sulfúrico 1M. A solução é titulada com a solução de permanganato até o aparecimento de uma coloração rósea permanente.

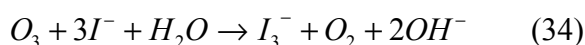
g. Concentração de Ozônio Gerado

A quantidade de ozônio gerado (O₃ em fase gasosa) foi determinada pelo uso do método iodométrico (APHA, 1995). O método, baseado na oxidação do íon iodeto em solução aquosa com subsequente redução com tiosulfato de sódio, é descrito como quantitativo e

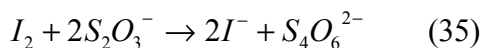
sujeito a poucas interferências, sendo capaz de boa precisão. A reação do ozônio com o íon iodeto segue o esquema apresentado a seguir:



Com a acidificação do meio, tem-se:



Uma molécula de ozônio libera dois equivalentes de iodo tituláveis. A reação entre o iodo e o tiosulfato de sódio é:



Para medir a concentração do ozônio na fase gasosa, foi feita a passagem do gás saído do gerador de ozônio em um frasco contendo uma solução de KI 2%. O pH da solução foi ajustado em 2 pela adição de ácido sulfúrico, visto que a cada minuto, o frasco foi substituído por outro, contendo uma nova solução de KI a 2%.

A solução a ser titulada foi acidificada com ácido sulfúrico 1M e titulada com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹. A solução de amido foi usado como indicador, sendo adicionado pouco antes do ponto final da titulação.

Resultados e Discussão

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE COLETA DE CO₂

Para a avaliação da concentração mais adequada de reagentes na oxidação do padrão biftalato de potássio, foram oxidadas amostras contendo 500 mg de biftalato de potássio (correspondentes a uma quantidade de 861,7 mg de CO₂) variando-se as dosagens de H₂O₂ e Fe²⁺. A Figura 7 A mostra que das quatro combinações usadas, apenas uma não foi capaz de oxidar totalmente a amostra em menos de 60 minutos. O tempo necessário para a evolução de todo CO₂ foi variável para as outras três combinações de reagentes. A Figura 7 B mostra a variação na concentração de H₂O₂ durante cada experimento.

No experimento 1 (1% H₂O₂; 1 mmol L⁻¹ Fe²⁺), foi observada uma leve alteração na coloração da solução reacional a medida que o peróxido de hidrogênio foi adicionado (incolor para levemente laranja). A evolução de gás iniciou-se suavemente após a adição de todo H₂O₂, mantendo-se visivelmente inalterada até a finalização do ensaio. Através da Figura 7 B, nota-se que a concentração de peróxido de hidrogênio teve um decréscimo muito lento, sendo que cerca de 55% permaneceu remanescente em solução ao final do tempo monitorado. Este fato pode ser um indicativo da possibilidade da oxidação completa do biftalato de potássio em um período maior de reação.

No experimento 2 (1% H₂O₂; 10 mmol L⁻¹ Fe²⁺), foi observada a alteração mais intensa na coloração da solução reacional com a adição do peróxido de hidrogênio. Comparativamente ao experimento 1, não foi notada alteração na vazão do gás evoluído, que cessou após aproximadamente 40 minutos. Durante o decorrer do teste, foi notada a presença de sólidos em suspensão, provavelmente tratando-se de íons Fe³⁺ na forma de hidróxido. A curva correspondente a Figura 7 B mostra que a variação na concentração de H₂O₂ é diretamente afetada pelo incremento na concentração de Fe²⁺, ainda que ao final do teste permanecessem cerca de 10% de sua concentração inicial.

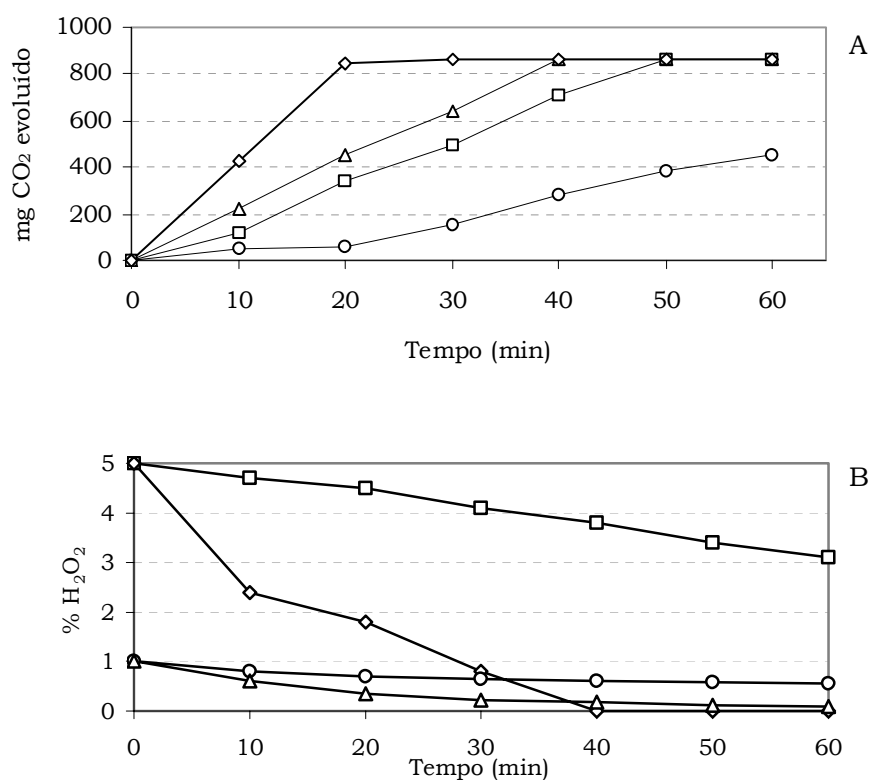


Figura 7: Concentração de CO₂ geradas na oxidação de 500 mg de biftalato de potássio (A) e variação na concentração de H₂O₂ (B) durante o experimento de otimização dos experimentos. (o) 1% H₂O₂; 1 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (Δ) 1% H₂O₂; 10 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (□) 5% H₂O₂; 1 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (◇) 5% H₂O₂; 10 mmol L⁻¹ Fe²⁺

Nos experimentos 3 e 4 (5% H₂O₂; 1 mmol L⁻¹ Fe²⁺ e 5% H₂O₂; 10 mmol L⁻¹ Fe²⁺, respectivamente), foi notada uma maior vazão de gás gerado, que iniciou-se imediatamente após a adição do peróxido de hidrogênio. Novamente, a maior concentração de Fe²⁺ proporcionou um aumento na velocidade de oxidação da amostra e um consumo maior de H₂O₂. O aparecimento de sólidos em suspensão em quantidade maior também foi notado no experimento 4.

A partir da observação dos resultados, optou-se pelo uso da concentração de 5% H₂O₂ e 10 mmol L⁻¹ Fe²⁺ com tempo de experimento definido em 30 minutos. Apesar dos experimentos 2 e 3 também conduzirem a oxidação efetiva da amostra usando quantidades

menores de reagentes, o fator tempo de oxidação foi considerado relevante, visto o número expressivo de ensaios programados.

Após a definição da dosagem dos reagentes, foram oxidadas amostras com concentrações variáveis de biftalato de potássio. Os resultados obtidos foram avaliados em função da exatidão, precisão e linearidade.

Exatidão

Os resultados, apresentados na Figura 8, indicam que para concentrações entre 500 e 50 mg de padrão (861,7 e 86,17 mg de CO₂, respectivamente), os valores variaram entre 104,8% e 81,14%. Para as concentrações de 30 mg e 10 mg (51,71 e 17,23 mg de CO₂, respectivamente), os valores de exatidão foram considerados extremamente baixos, variando entre 62,53% e 8,70%.

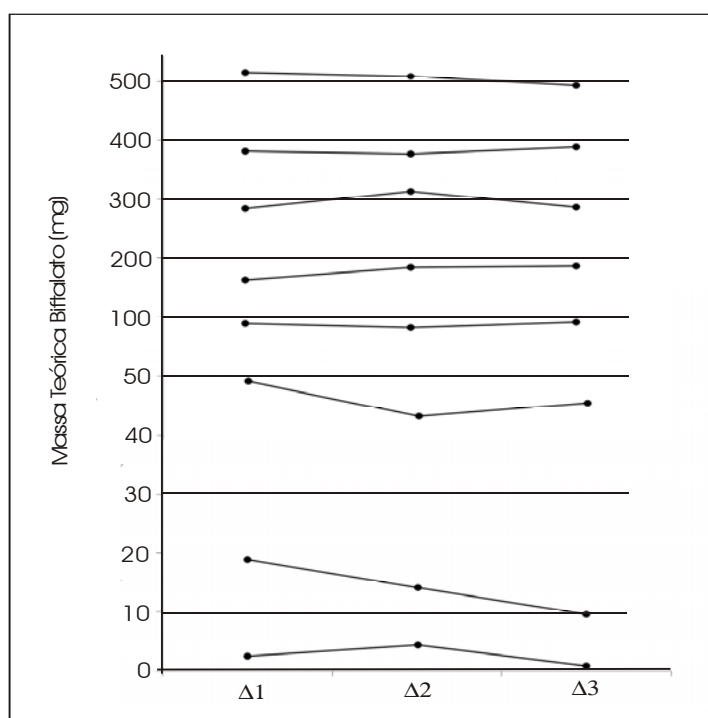


Figura 8 – Comparação gráfica dos resultados obtidos para o atributo exatidão – oxidação de soluções de biftalato de potássio via reagente Fenton; Concentração dos reagentes: 5% H₂O₂; 10 mmol L⁻¹ Fe²⁺.

Precisão

Ainda que com apenas três amostragens por ponto de concentração, o atributo precisão foi avaliado em função do coeficiente de variação. Os resultados foram considerados aceitáveis para a faixa entre 500 e 50 mg de padrão (861,7 e 86,17 mg de CO₂, respectivamente), com variação máxima de 5,13% para o ponto de 220 mg. Os dois pontos de menor concentração apresentaram novamente os resultados menos favoráveis, sendo que o C.V. obtido foi de 22,79% (30 mg CO₂) e 48,06% (10 mg CO₂).

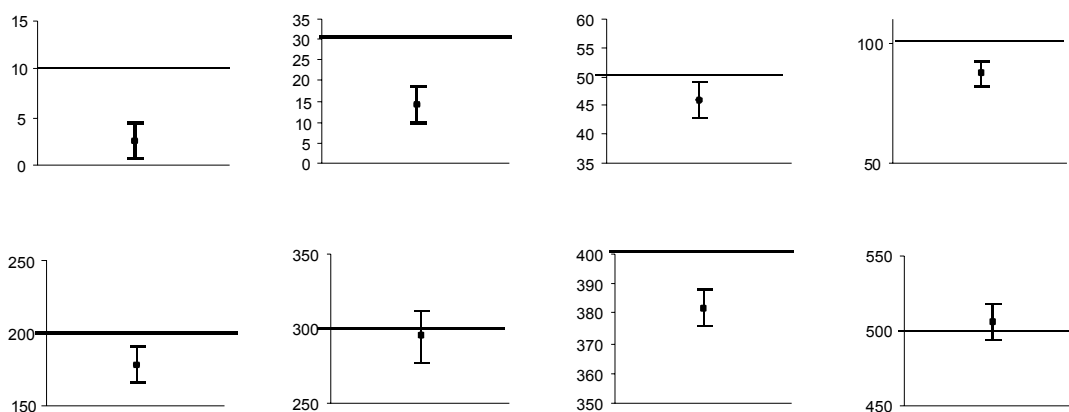


Figura 9 – Comparação gráfica dos resultados obtidos para o atributo precisão – oxidação de soluções de biftalato de potássio via reagente Fenton; Concentração dos reagentes: 5% H₂O₂; 10 mmol L⁻¹ Fe²⁺.

Linearidade

Foi observada uma boa resposta a linearidade, mesmo quando inclusos na curva analítica os dois pontos de concentração 10 e 30 mg de biftalato, que apresentaram valores de exatidão e precisão significativamente baixos.

Um método analítico deve ser capaz de preencher requisitos mínimos de confiabilidade, refletidos basicamente através de parâmetros como exatidão, precisão e linearidade nos resultados. Se considerarmos que o método testado de coleta de CO₂ teve

como proposta inicial a quantificação, mesmo que de forma pouco refinada, da matéria orgânica mineralizada nos experimentos oxidativos via reagente Fenton, podemos então dizer que seu papel foi cumprido. Ressalta-se que a adaptação deste método serve neste caso apenas como uma ferramenta para a otimização de parâmetros experimentais, focando apenas um aspecto do processo oxidativo, ou seja, a passagem de carbono orgânico para CO₂

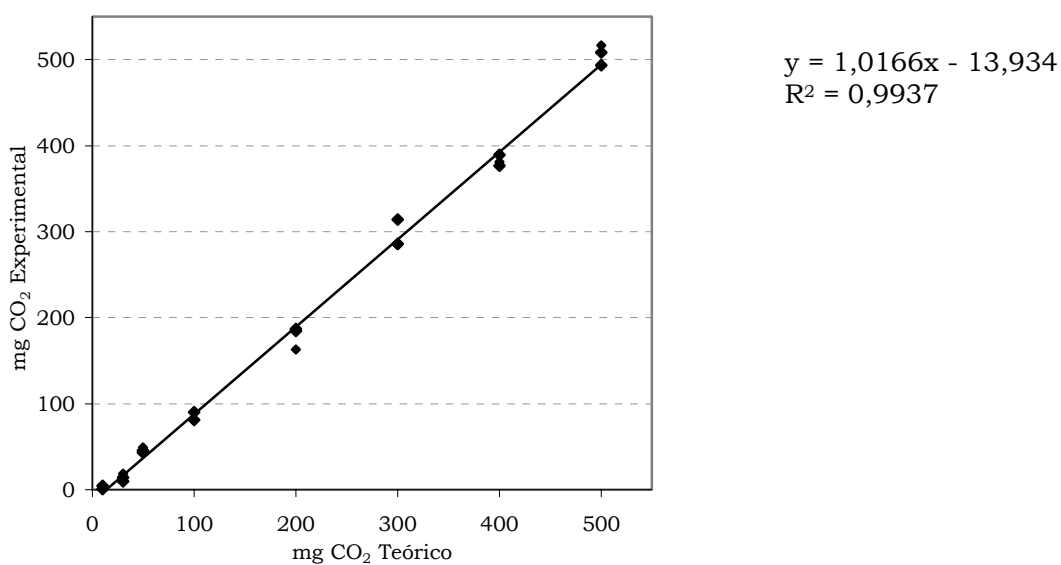


FIGURA 10: Linearidade entre os valores teóricos e experimentais obtidos na oxidação de soluções de biftalato de potássio via reagente Fenton; Concentração dos reagentes: 5% H₂O₂; 10 mmol L⁻¹ Fe²⁺.

4.2 - SISTEMA OXIDATIVO FENTON

4.2.1 - Aumento da Temperatura: Experimentos Críticos

Sabe-se que as reações envolvendo o reagente Fenton são exotérmicas e mais efetivas em intervalos entre 10°C e 20°C (USEPA, 1999). Dentre as doze combinações de reagentes propostas, quatro não puderam ter seus resultados oxidativos avaliados devido à elevação na temperatura do sistema reacional. A Tabela 16 mostra dentre todos os experimentos propostos, quais apresentaram-se como críticos em relação à elevação da temperatura.

Tabela 16: Experimentos revelados como críticos em relação à temperatura.

Experimento	Quantidade de Amostra	% H ₂ O ₂	mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	Experimento Crítico
1	0,2g de Petróleo ou 1 g de Solo Contaminado	1	1	Não
2		1	10	não
3		1	50	não
4		1	100	não
5		10	1	não
6		10	10	não
7		10	50	sim
8		10	100	sim
9		20	1	não
10		20	10	sim
11		20	50	sim
12		20	100	sim

Nos experimentos 8, 10, 11 e 12, a tentativa de manter a temperatura do sistema termostaticado em 25°C com variação máxima de $\pm 2^\circ\text{C}$ não foi possível. A combinação dos reagentes em certas concentrações produziu reações extremamente exotérmicas. A Figura 11 mostra o monitoramento da temperatura nos experimentos críticos na oxidação de 0,2 g de petróleo em volume reacional total de 200 mL.

Não foram observadas variações significativas em relação à elevação da temperatura quando oxidadas amostras de solo contaminado ou de amostras branco.

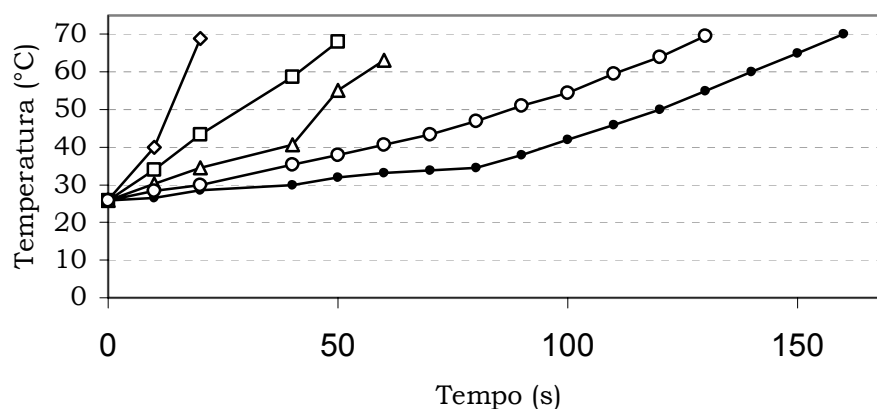


Figura 11: Monitoramento da temperatura em função do tempo para experimentos críticos com reagente Fenton. (●) 10% H₂O₂; 50 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (○) 10% H₂O₂; 100 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (Δ) 20% H₂O₂; 10 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (◻) 20% H₂O₂; 50 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (◊) 20% H₂O₂; 100 mmol L⁻¹ Fe²⁺

Após aproximadamente 60°C o monitoramento da temperatura nas soluções tornou-se muito difícil, visto que a partir deste ponto tem início a decomposição térmica do peróxido de hidrogênio. Nos quatro experimentos citados houve uma grande liberação de gases com violenta efervescência no reator, gerando perda de solução por derramamento e lançamento por respingos. A natureza violenta observada neste tipo de reação sugere que as combinações entre peróxido de hidrogênio com concentração acima de 10% e soluções de íons ferro com concentração superior a 50 mmol L⁻¹ devem ser realizadas com extremo cuidado.

4.2.2 - Monitoramento da Concentração de Peróxido de Hidrogênio na Oxidação da Amostra de Água Contaminada

Além da escolha das concentrações dos reagentes em cada experimento, outro importante parâmetro que precisou ser definido foi o tempo de duração de cada teste. Através da quantificação constante do peróxido de hidrogênio na solução reacional foi estipulado que as reações devessem ter continuidade até que o reagente não fosse mais detectado. A Figura 12 mostra a variação na concentração de H_2O_2 no decorrer de cada experimento realizado.

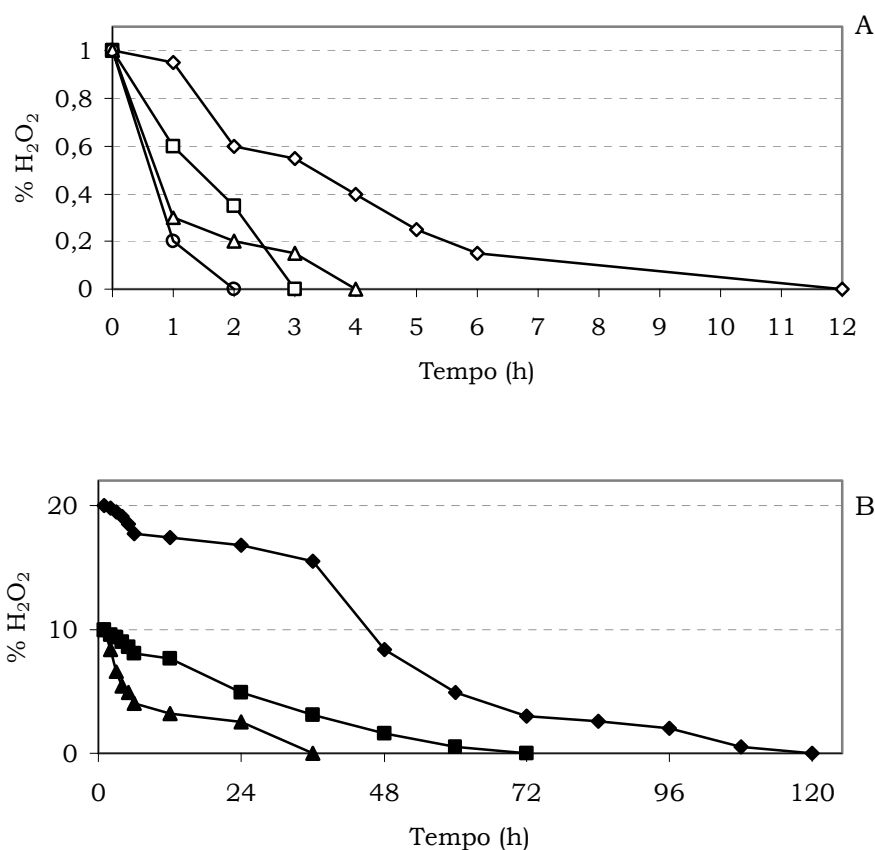


FIGURA 12 (A) e (B): Monitoramento da concentração de peróxido de hidrogênio na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton. (◇) 1% H_2O_2 ; 1 mmol L^{-1} Fe^{2+} ; (△) 1% H_2O_2 ; 10 mmol L^{-1} Fe^{2+} ; (□) 1% H_2O_2 ; 50 mmol L^{-1} Fe^{2+} ; (○) 1% H_2O_2 ; 100 mmol L^{-1} Fe^{2+} ; (■) 10% H_2O_2 ; 1 mmol L^{-1} Fe^{2+} ; (▲) 10% H_2O_2 ; 10 mmol L^{-1} Fe^{2+} ; (◆) 20% H_2O_2 ; 1 mmol L^{-1} Fe^{2+}

Fica claro que cada teste proposto apresentou um comportamento distinto em relação ao consumo do peróxido de hidrogênio, determinado basicamente pela concentração inicial de íons Fe^{2+} em solução. A avaliação dos testes em um único período de tempo poderia gerar duas situações: o monitoramento de reações já findadas por falta de H_2O_2 em solução ou o término de experimentos com a presença de H_2O_2 , teoricamente capaz de continuar a exercer influência oxidativa na amostra. Tendo em vista estes aspectos, optou-se pelo acompanhamento dos experimentos em períodos de tempo individualizados, determinados pelo término do peróxido de hidrogênio na solução reacional.

4.2.2.1 - Monitoramento do CO_2 Evoluído

A quantificação da matéria orgânica mineralizada durante cada experimento foi possível através de sua correlação com a quantidade de CO_2 evoluído. Esta informação permitiu a determinação da taxa de remoção do carbono orgânico total em cada teste.

A Figura 13 mostra os valores de CO_2 quantificados durante os experimentos de oxidação das amostras de petróleo em água, fornecendo apenas informações a respeito da taxa de conversão entre C_{org} - CO_2 . Compostos que eventualmente possam ser oxidados a espécies mais simples, porém não até a forma de CO_2 , não são mensurados com este procedimento. Objetivando a melhor visualização dos dados obtidos, a representação gráfica foi desmembrada.

Em todos os experimentos, o tempo necessário para que o peróxido de hidrogênio fosse totalmente consumido durante a reação foi fortemente correlacionado com o intervalo de tempo em que a evolução de CO_2 foi observada. Isto significa dizer que, independentemente da velocidade de consumo do peróxido, sua presença sempre foi condicionante na mineralização da amostra. Apesar de muitos estudos anteriores terem focado a importância na escolha da razão $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ para obtenção de uma melhor

eficiência oxidativa, não existe na verdade um valor consensual estabelecido que possa ser aplicado de forma geral nas reações Fenton.

Muitos autores têm relatado o uso de diferentes razões entre os dois reagentes (ESPLUGAS *et al.*, 2002; BAUER and FALLMANN, 1997; TANG and HUANG, 1996). Geralmente, quantidades excessivas de Fe^{2+} ou H_2O_2 podem representar uma baixa eficiência nos processos, visto que estas espécies também podem reagir com o radical hidroxila, responsável pela oxidação direta da carga orgânica (PEREZ *et al.*, 2002):

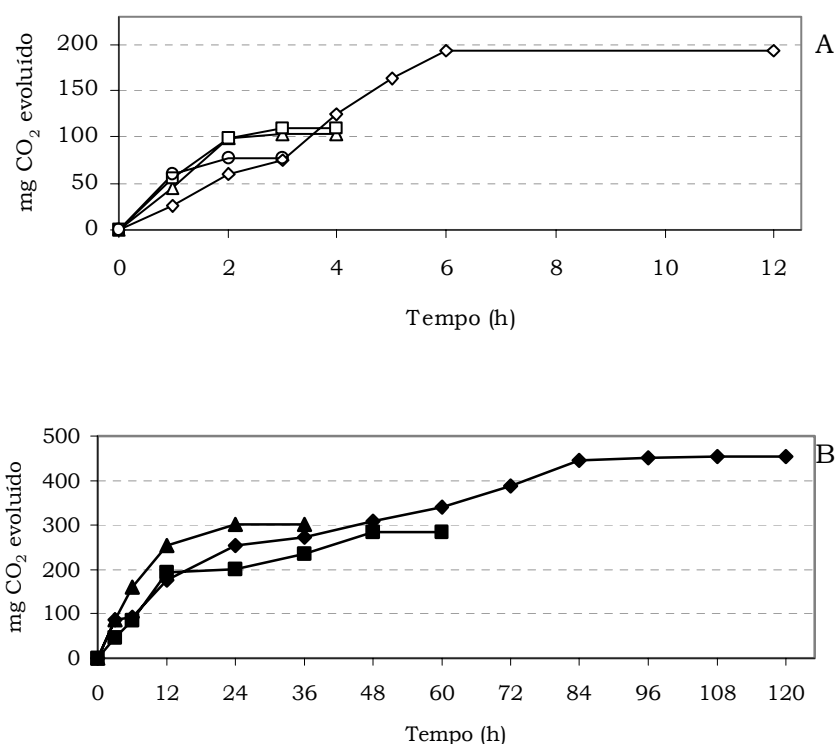
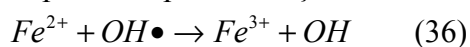
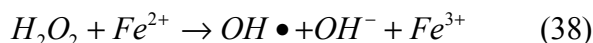


FIGURA 13 (A) e (B): Monitoramento da evolução de CO_2 na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton. (◇) 1% H_2O_2 ; 1 mmol L^{-1} Fe^{2+} ; (Δ) 1% H_2O_2 ; 10 mmol L^{-1} Fe^{2+} ; (□) 1% H_2O_2 ; 50 mmol L^{-1} Fe^{2+} ; (o) 1% H_2O_2 ; 100 mmol L^{-1} Fe^{2+} ; (■) 10% H_2O_2 ; 1 mmol L^{-1} Fe^{2+} ; (▲) 10% H_2O_2 ; 10 mmol L^{-1} Fe^{2+} ; (◆) 20% H_2O_2 ; 1 mmol L^{-1} Fe^{2+}

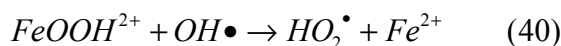
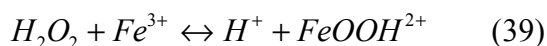
Efeito $C_{Fe^{2+}}$

Na Figura 13 A, observa-se a mineralização da amostra em quatro concentrações iniciais diferentes de Fe^{2+} (1, 10, 50, e 100 $mmol L^{-1}$) combinadas com uma mesma concentração inicial de H_2O_2 (1%). É possível dividir o processo de mineralização em duas etapas ou estágios, evidenciados pelas respectivas curvas obtidas graficamente. No primeiro estágio que envolveu as primeiras horas de reação, a taxa de degradação dos contaminantes mostrou ligação direta com a concentração inicial de íons ferro, $C_{Fe^{2+}}$. Isto ficou evidenciado também na representação gráfica dos experimentos com 1 e 10 $mmol L^{-1}$ de Fe^{2+} e 10% de H_2O_2 (Figura 13 B). No segundo estágio a mineralização da amostra foi mais lenta e os experimentos com menores $C_{Fe^{2+}}$ permitiram que a reação fosse estendida por um período de tempo maior. Uma explicação para a observação dos chamados dois estágios de reação é o fato de que inicialmente os íons Fe^{2+} reagem muito rapidamente com o peróxido de hidrogênio, produzindo grandes quantidades de radicais hidroxila.



Os radicais $OH\bullet$ formados podem reagir rapidamente com a amostra. Assim, no primeiro estágio, existe uma mineralização maior e diretamente proporcional a $C_{Fe^{2+}}$.

Os íons Fe^{3+} produzidos no primeiro estágio podem reagir com o peróxido de hidrogênio para produzir os radicais hidroperoxila e novamente gerar os íons Fe^{2+} (chamada de reação *like-Fenton*)



Os íons Fe^{2+} regenerados, reagindo com o peróxido de hidrogênio, produzem mais radicais hidroxila. Ambos radicais, hidroxila e hidroperoxila podem agir como oxidantes da amostra, porém o segundo possui menor capacidade de oxidação (MALIK *and* SAHA, 2003).

Da mesma forma, o íon Fe^{3+} possui menor atividade catalítica quando comparado ao Fe^{2+} , podendo formar complexos com o substrato ou outros intermediários presentes, o que possibilitaria a produção de oxidantes bem menos poderosos do que o radical hidroxila. (PIGNATELLO, 1992; SUN *and* PIGNATELLO, 1993). Tem-se uma taxa de mineralização menor, caracterizando a segunda etapa oxidativa.

4.2.2.2 - Efeito $C_{H_2O_2}$

Os resultados obtidos quando $C_{Fe^{2+}}$ foi mantida fixa (1 mmol L^{-1}) e $C_{H_2O_2}$ foi variada (1, 10 e 20%) demonstraram claramente que a extensão da mineralização da amostra em estudo foi diretamente proporcional a concentração inicial de peróxido de hidrogênio (Figura 13 A e B). Como citado anteriormente, apesar de altas doses de H_2O_2 poderem gerar efeitos negativos na degradação da amostra, nas concentrações testadas isso não foi evidenciado.

Os valores de CO_2 medidos ao final de cada experimento foram convertidos em carbono equivalente, considerando sua representatividade percentual em massa de CO_2 :

$$mgCO_2 = 0,2727.mgC$$

A partir da diferença entre os conteúdos de carbono orgânico inicial (obtidos pelo método de combustão) e final (obtidos com a correlação de CO_2 evoluído) foi possível o cálculo do percentual de mineralização (Figura 14).

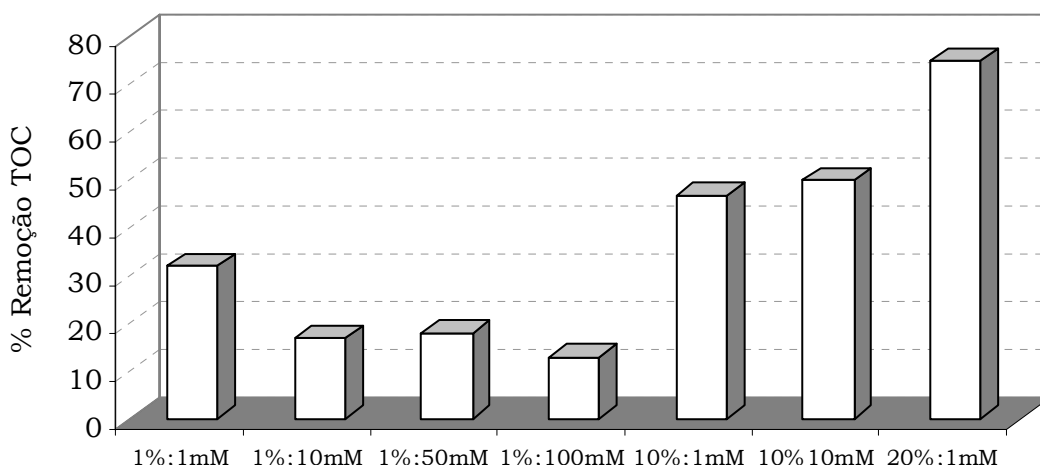


FIGURA 14: Percentuais de mineralização na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton.

Como já discutido, a remoção do conteúdo orgânico na amostra foi influenciada pelas concentrações iniciais de íons Fe^{2+} e de H_2O_2 , sendo que os valores variaram entre 13% (1% H_2O_2 ; 100 mmol L^{-1} Fe^{2+}) e 75% (20% H_2O_2 ; 1 mmol L^{-1} Fe^{2+}).

4.2.2.3 - Efeito sobre a Biodegradabilidade

De um modo simples, podemos dizer que enquanto a Demanda Bioquímica de oxigênio (DBO) é capaz de medir a quantidade de matéria orgânica oxidada apenas por microorganismos, a Demanda Química de oxigênio (DQO) pode mensurar todas as substâncias oxidáveis por um método químico. A razão DBO/DQO tem sido utilizada para avaliação da biodegradabilidade de uma amostra (MARCO, 1997). Teoricamente, se os valores de DBO e de DQO forem os mesmos, significa que todo o material oxidado sob fortes condições químicas é também oxidado por microorganismos, ou seja, é totalmente biodegradado. O valor DBO/DQO constitui uma boa medida a respeito da biodegradabilidade de uma amostra. Geralmente a razão DBO_5/DQO maior que 0,4 representa uma amostra biodegradável, enquanto que valores menores indicam uma amostra de difícil biodegradação (METCALF, 1991).

Ao final de todos os ensaios oxidativos, as amostras foram submetidas a análises de DBO₅ e de DQO, a fim de verificação da ocorrência de alguma mudança nas características iniciais de biodegradabilidade. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 15.

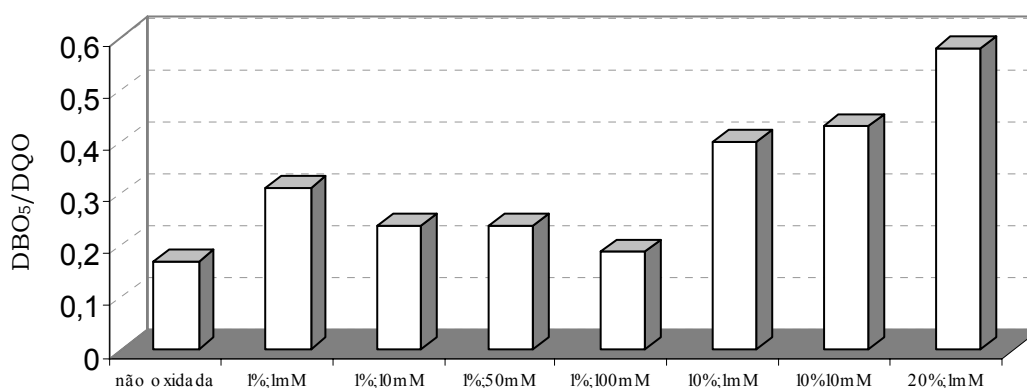


FIGURA 15: Razão DBO₅/DQO na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton.

O baixo valor observado na amostra que não sofreu oxidação química (DBO₅/DQO = 0,17) é um forte indicativo a respeito da sua baixa biodegradabilidade. Este valor está relacionado principalmente aos efeitos inerentes de toxicidade do contaminante em estudo (SATERBAK *et al.*, 1999) e com a sua baixa solubilidade. De fato, compostos que se apresentam em estado dissolvido podem ser metabolizados mais rapidamente por bactérias (WODZINSKI *and* COYLE, 1974; GUERIM *and* BOYD, 1992; MIHELICIC *and* LUTHY, 1991). A baixa solubilidade de compostos com altas massas molares e dos HPA's os tornam menos suscetíveis ao processo de biodegradação.

Em todos os experimentos oxidativos efetuados houve aumento na razão DBO₅/DQO em relação à amostra não tratada. Isso significa dizer que após o tratamento químico, a amostra passou a ter uma fração maior de compostos aptos a serem degradados biologicamente. A concentração dos reagentes foi determinante para a extensão no aumento da biodegradabilidade. Os experimentos envolvendo C_{H2O2}=1% apresentaram um leve

aumento na razão DBO_5/DQO comparativo a amostra controle e não diferiram entre si de forma significativa. Já os experimentos envolvendo $C_{H_2O_2}=10\%$ e $C_{H_2O_2}=20\%$ apresentaram um aumento considerável na razão DBO_5/DQO , mostrando que além de promoverem os maiores índices de mineralização da amostra também permitiram o aumento no seu potencial de biodegradação.

Se partirmos do pressuposto que a destruição dos contaminantes não precisa ser total, os resultados obtidos nos experimentos podem ser reavaliados. Quando a amostra, pobremente biodegradável, passa por um tratamento prévio – oxidação química, mesmo sem a remoção de grande parte dos contaminantes é possível a observação de um significativo aumento no seu índice de biodegradabilidade. Como os custos envolvendo as operações de oxidação química são muito superiores aos tratamentos convencionais biológicos, é possível a oxidação da amostra até que sejam atingidos níveis aceitáveis para um tratamento biológico seqüencial.

Experimentalmente a melhor taxa de mineralização foi obtida com a maior concentração testada de peróxido de hidrogênio ($C_{H_2O_2}=20\%$). No entanto, concentrações menores testadas ($C_{H_2O_2}=10\%$) apesar de resultarem em índices de mineralização inferiores foram suficientes para gerar praticamente o mesmo incremento no potencial de biodegradação. Este tipo de observação indica o possível sucesso nos tratamentos seqüenciais entre POAs e tratamento biológico na remoção de um vasto número de contaminantes orgânicos em diferentes matrizes.

4.2.3 - Monitoramento da Concentração de Peróxido de Hidrogênio na Oxidação da Amostra de Solo Contaminado

A mesma seqüência de experimentos realizada com a amostra de água contaminada por petróleo foi repetida para a verificação da eficiência oxidativa em uma amostra de solo

contaminado por petróleo. Inicialmente foi verificado o consumo do peróxido de hidrogênio ao longo dos experimentos (Figura 16).

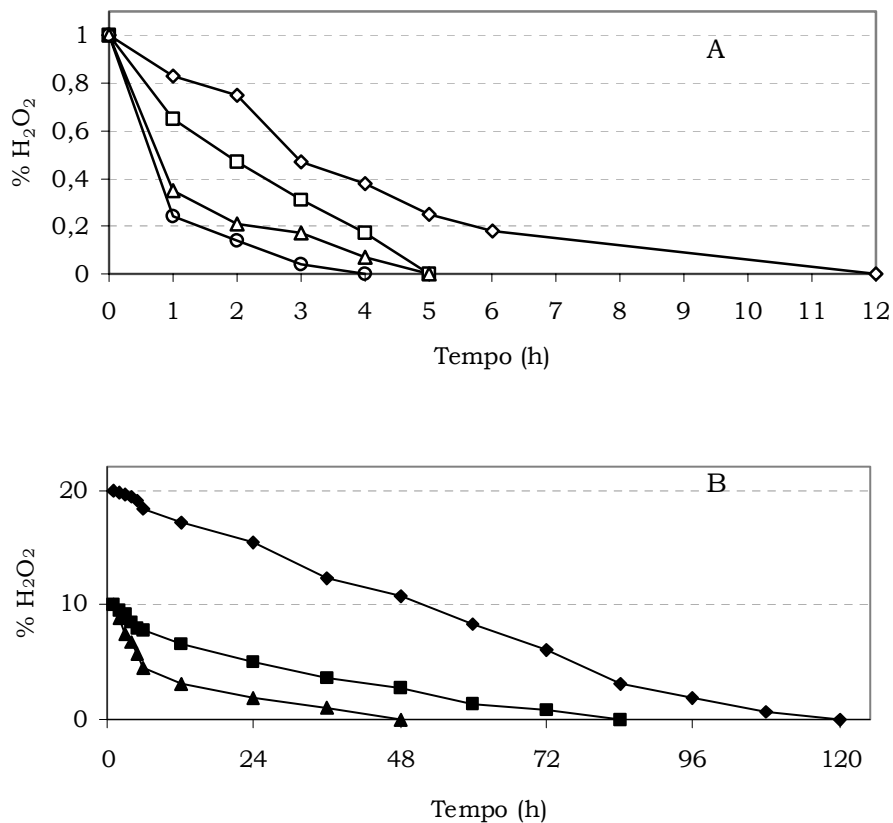
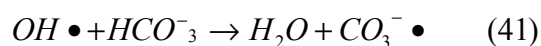


Figura 16 (A) e (B): Monitoramento da concentração de peróxido de hidrogênio na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton. (◇) 1% H₂O₂; 1 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (Δ) 1% H₂O₂; 10 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (□) 1% H₂O₂; 50 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (◻) 1% H₂O₂; 100 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (■) 10% H₂O₂; 1 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (▲) 10% H₂O₂; 10 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (◆) 20% H₂O₂; 1 mmol L⁻¹ Fe²⁺.

De maneira semelhante à amostra de água, o tempo observado para a depreciação completa do H₂O₂ foi determinado como o tempo de coleta de CO₂ para cada experimento. Como todas as condições e parâmetros empregados na oxidação das amostras de água e de solo foram idênticas, todas as possíveis diferenças de resultados podem ser atribuídos exclusivamente aos efeitos oriundos da matriz.

Nos experimentos de oxidação da amostra de solo, foi observado que o consumo de peróxido de hidrogênio foi mais lento quando comparado com a oxidação da amostra de água contaminada. A cinética das reações do tipo Fenton é dependente de inúmeros fatores, dentre eles a quantidade de material orgânico no substrato (NEYENS *and* BAEYENS, 2003). Quando compostos oxidáveis estão ausentes ou em pequena concentração, a variação na concentração do peróxido de hidrogênio é dada em função da reação induzida pelo íon Fe^{2+} , que inicia e catalisa sua decomposição, com a geração dos radicais hidroxila. Compostos orgânicos competem pelos radicais $\bullet OH$ gerados, sendo que sua disponibilidade ao longo da reação é inversamente proporcional a carga orgânica do substrato. Assim, é possível que o pequeno incremento de orgânicos presente na amostra de solo tenha sido capaz de produzir a notada variação nas taxas de consumo do peróxido de hidrogênio.

Um outro fator que pode afetar as taxas de degradação do peróxido de hidrogênio e dos contaminantes é a presença de carbonatos e bicarbonatos no solo:



Como os radicais gerados possuem menor caráter oxidativo do que o radical hidroxila, a degradação da amostra pode ser afetada negativamente.

4.2.3.1 - Monitoramento do CO_2 evoluído

A verificação da mineralização das amostras foi efetuada com o monitoramento contínuo da evolução de CO_2 (Figura 17). Ao contrário do que foi observado na oxidação das amostras de água, a presença do peróxido de hidrogênio em solução não foi totalmente correlacionada com a geração de CO_2 . Em todos os experimentos envolvendo a oxidação do solo, a concentração residual do H_2O_2 não proporcionou a mineralização das moléculas orgânicas.

Efeitos de sorção entre contaminante e solo podem em parte justificar tal comportamento. O termo sorção neste caso pode ser definido como interações entre o contaminante e o solo, podendo ser subdividido em fenômenos de adsorção (excesso na concentração de contaminantes na superfície do solo) ou absorção (penetração relativamente uniforme dos contaminantes no solo). Muitos dos contaminantes presentes na amostra em estudo possuem uma solubilidade em água bastante limitada devido principalmente a baixa polaridade e tamanho molecular.

Compostos não polares interagem com a matéria orgânica do solo através de um processo conhecido como sorção hidrofóbica, que pode ser explicada como a afinidade de compostos orgânicos por outras fases que não a água (USEPA, 1990). Já é bem conhecido que contaminantes ligados ao solo são mais resistentes aos ataques oxidativos durante tratamentos químicos do que contaminantes solúveis em água (WATTS *et al.*, 1993; WATTS and DILLY, 1996).

O efeito das diferentes dosagens iniciais de H_2O_2 e de Fe^{2+} na mineralização das amostras de solo foi muito semelhante aos observados na oxidação das amostras de água contaminada: altas doses de Fe^{2+} proporcionaram a degradação mais rápida do peróxido de hidrogênio enquanto que altas doses iniciais de H_2O_2 resultaram em uma maior taxa de mineralização. A Figura 18 mostra os percentuais de remoção de COT, obtidas de forma semelhante na oxidação das amostras de água.

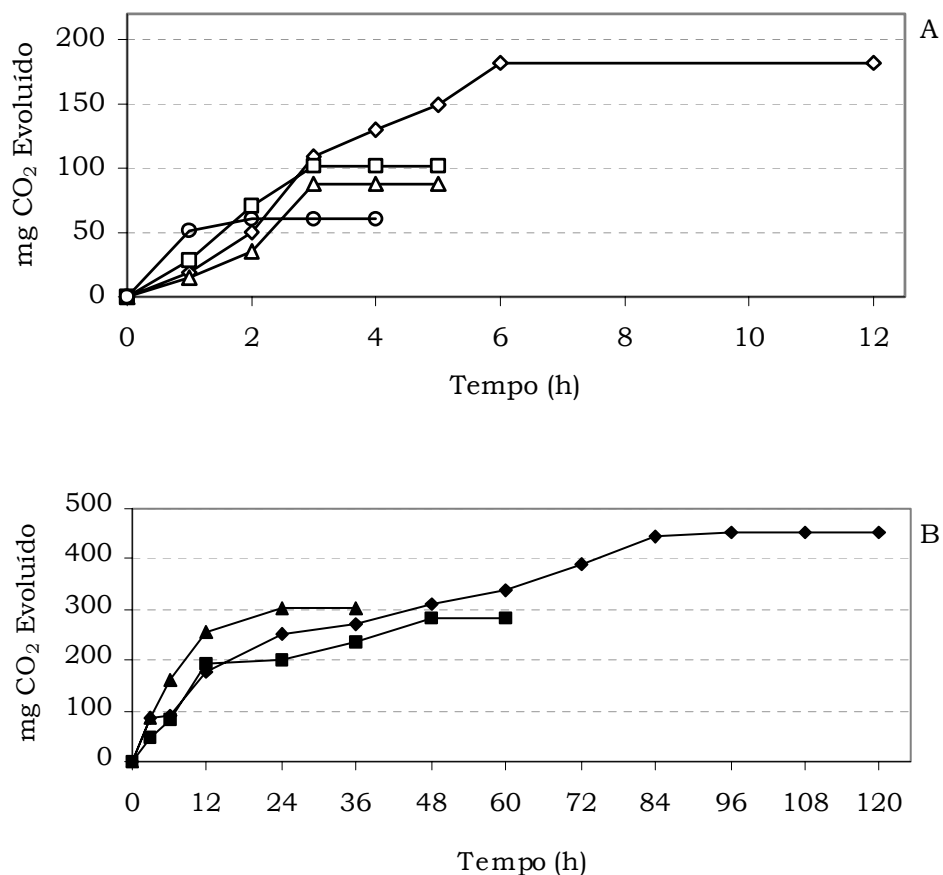


Figura 17 (A) e (B): Monitoramento da evolução de CO₂ na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton. (◇) 1% H₂O₂; 1 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (Δ) 1% H₂O₂; 10 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (□) 1% H₂O₂; 50 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (◻) 1% H₂O₂; 100 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (■) 10% H₂O₂; 1 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (▲) 10% H₂O₂; 10 mmol L⁻¹ Fe²⁺; (◆) 20% H₂O₂; 1 mmol L⁻¹ Fe²⁺.

Comparando-se as representações gráficas do percentual de remoção de carbono orgânico total das amostras de água e solo oxidadas (Figuras 16 e 18), foi verificada uma grande semelhança na proporção entre as colunas. Esse fato indica que a influência exercida pelas concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e dos íons ferro foi praticamente a mesma na oxidação do petróleo em água e em solo contaminados. É claro que o simples fato da oxidação da amostra de solo ter sido realizada em meio aquoso (e não com a disposição direta dos reagentes na matriz sólida) também é responsável por influências sobre a eficiência do processo oxidativo. Em sistemas onde a homogeneização é mantida de alguma forma

durante todo o processo de oxidação, as taxas de degradação dos contaminantes são superiores quando comparados aos sistemas que não são homogeneizados continuamente (WATTS *et al.*, 1999). O radical hidroxila pode ter sua ação oxidativa acelerada com a introdução de sistemas misturadores (WATTS, 1992).

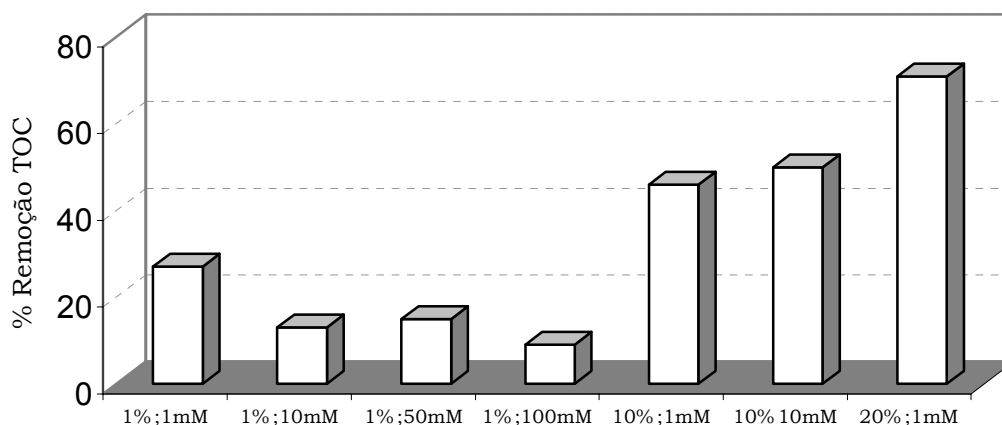
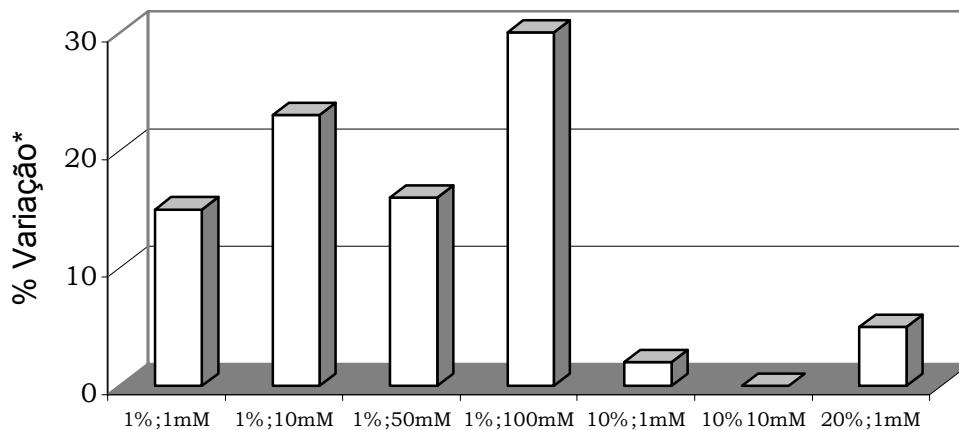


Figura 18: Percentuais de mineralização na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton.

Apesar da semelhança na proporcionalidade das colunas, foi verificado que as taxas de conversão $C_{org} - CO_2$ foram menores no tratamento do solo. Para as menores concentrações de peróxido de hidrogênio ($C_{H_2O_2} = 1\%$), a oxidação da amostra de solo foi cerca de 20% menos eficiente na remoção de TOC do que o tratamento da amostra de água (Figura 20). Em $C_{H_2O_2} = 10\%$ e $C_{H_2O_2} = 20\%$, este valor passou para a média de 2%, indicando que o emprego de concentrações elevadas de H_2O_2 é fundamental para uma provável anulação dos efeitos observados na matriz solo.



$$*\% \text{ Variação: } \frac{TOC_{\text{água}} - TOC_{\text{solo}}}{TOC_{\text{água}}} \times 100$$

Figura 19: Comparativo nos percentuais de remoção de COT entre amostras de água e de solo contaminados – Sistema Oxidativo Fenton.

Nota-se que os dados relativos a mineralização a partir da quantificação de CO₂ evoluído não diferencia resultados gerados a partir da oxidação dos contaminantes ou da oxidação da fração orgânica naturalmente presente no solo (menos de 2%). Assim, nos experimentos de oxidação com a amostra de solo, uma pequena quantidade de matéria orgânica mensurada como mineralizada pode ser originária da matriz.

4.2.3.2 - Efeito sobre a Biodegradabilidade

De modo semelhante à oxidação da amostra de água, foi observado um incremento considerável no potencial de biodegradação após o tratamento químico (Figura 20).

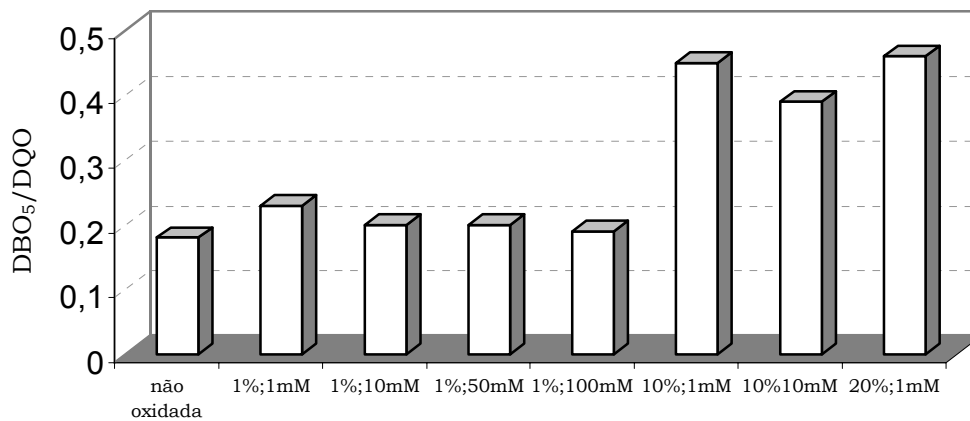


Figura 20: Razão DBO₅/DQO na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton.

As razões de DBO₅ / DQO nos testes oxidativos da amostra de solo foram menores comparativamente as oxidações da amostra de água. Novamente, as concentrações mais elevadas de peróxido de hidrogênio produziram o maior aumento no potencial de biodegradação. A possibilidade de interações entre contaminante e solo, já citadas anteriormente, podem ter sido responsáveis por tal resultado. A biodisponibilidade dos componentes do petróleo no solo é um importante regulador das taxas de biodegradação (DE JONGE *et al.*, 1997). Alguns autores alegam que uma grande fração dos compostos presentes no petróleo, inclusive os HPA's, são biodegradáveis (CERNIGLIA, 1992), mas se aceita o fato de que o baixo nível de biodisponibilidade dos contaminantes seja o fator mais importante envolvendo a biodegradação de alguns compostos orgânicos hidrofóbicos no solo (MIHELICIC *et al.*, 1993; VOLKERING *et al.*, 1995). Outros aspectos que podem ser explorados quando o assunto é biodegradabilidade de derivados do petróleo são a degradação preferencial por certos hidrocarbonos e mecanismos de controle da biodisponibilidade decorrentes da concentração dos contaminantes (DEL'ARCO *and* FRANÇA, 2001).

Uma possível causa para o aumento observado nos valores de DBO₅ deriva do fato de que ao longo do processo oxidativo, os compostos são transformados em espécies mais simples e aptas a serem degradadas biologicamente. De modo geral, alcanos ramificados são

mais resistentes a degradação microbiana do que os alcanos lineares devido a sua estrutura molecular. Os compostos de maior massa molar também são considerados menos biodegradáveis do que os mais leves (ATLAS *and* BARTHA, 1981).

Sendo que a amostra de solo em estudo foi contaminada com uma alta concentração de petróleo, os efeitos originados por sorção na matriz foram evidenciados em proporções moderadas. Quando em altas concentrações, a biodisponibilidade dos contaminantes é controlada pela solubilização da fase líquida não aquosa na água. Em baixas concentrações, os contaminantes sofrem uma maior influência da matriz solo, pois estão adsorvidos em sua maioria. Neste estágio os fenômenos de desorção e difusão tornam-se limitantes (DE JONGE, 1997).

Conclusões Parciais

Método de coleta de CO₂ aplicado ao Sistema Oxidativo Fenton

Exatidão e precisão aceitáveis entre 861 e 86 mg de CO₂;

Todos os pontos apresentam boa linearidade;

O método de coleta de CO₂ atende os requisitos propostos.

Sistema Oxidativo Fenton

Mineralização do conteúdo orgânico foi proporcional a concentração dos reagentes;

Concentrações elevadas de reagentes anulam efeitos de matriz;

Maior remoção de COT na amostra de água;

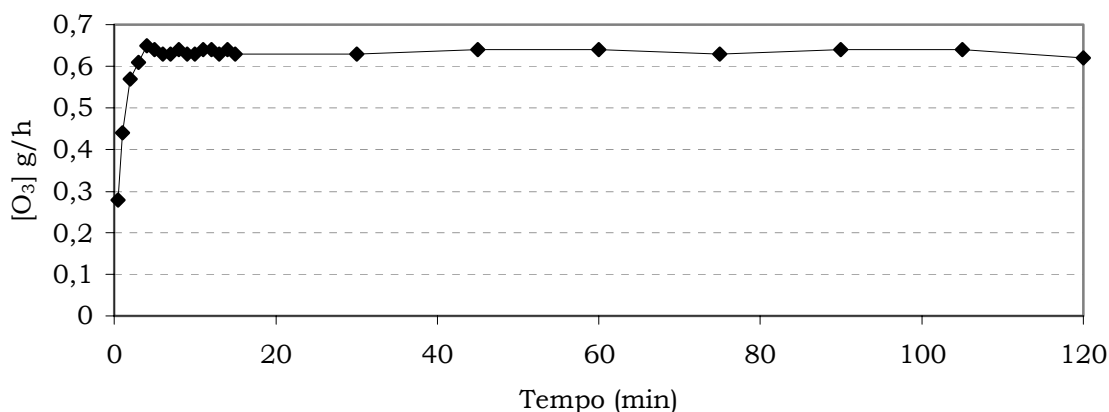
Elevação significativa no potencial de biodegradação;

Concentrações menores podem ser suficientes para o aumento no potencial de biodegradação.

4.3 - SISTEMA OXIDATIVO O₃/pH 11 E O₃ pH LIVRE

4.3.1 - Gerador de Ozônio - Medida da Capacidade de Produção

Com o acompanhamento inicial da quantidade de ozônio produzido foi possível a determinação do tempo necessário para que o estado estacionário fosse alcançado (Figura 21).



Fi

Figura 21: Produção de O₃ em função do tempo de ozonização.

Após aproximadamente quatro minutos de funcionamento do gerador, o ozônio passou a ser produzido em uma concentração praticamente constante de 0,63 g de O₃ por hora. Essa taxa de produção foi mantida durante todo o período proposto para os experimentos de ozonização. Esses dados são importantes e permitem que:

- o período necessário para estabilização da produção de O₃ seja alcançado antes do início dos experimentos oxidativos;
- seja verificado se a taxa de geração de O₃ é mantida ao longo dos experimentos;
- seja efetuado o cálculo do consumo de O₃ em cada experimento com a medida do ozônio não consumido.

As condições operacionais adotadas nos testes de verificação de geração de O_3 foram mantidas durante todos os experimentos que se seguiram, sendo que a principal foi o fluxo de entrada do oxigênio no gerador de ozônio ($5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).

4.3.2 - Consumo de Ozônio na Oxidação da Amostra de Água Contaminada

A Figura 22 mostra a quantidade de ozônio gerado e consumido em três medições feitas durante o período total de ozonização de 1 hora. O ozônio aplicado foi medido em calibrações anteriores e representa a quantidade total de O_3 borbulhado na solução durante o período de reação. A quantidade de O_3 consumido no processo (incluindo a fração que reagiu com os contaminantes e a fração que se auto-decompôs) foi feita pela subtração da quantidade de ozônio excedente, determinado pela captura de todo o gás em solução de KI.

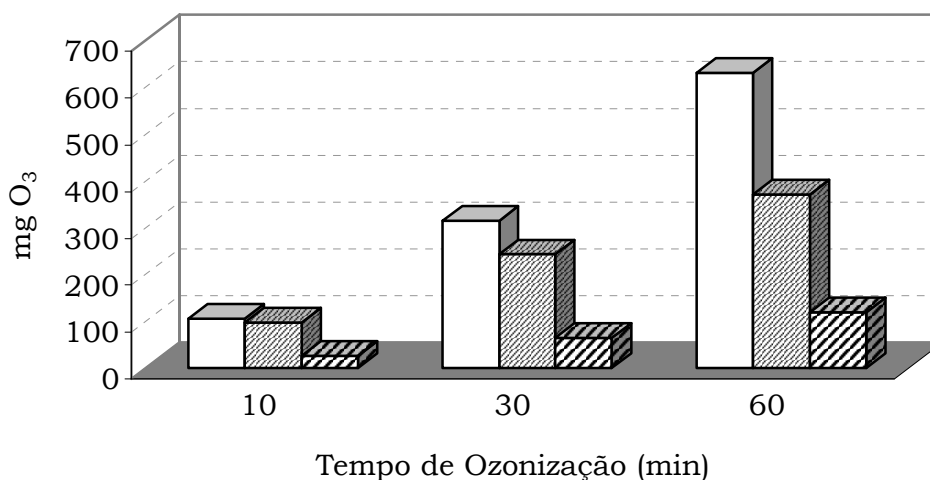


Figura 22: Consumo de O_3 ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O_3 /pH=11 e O_3 /pH livre. □ : mg O_3 gerado; ▨ : mg O_3 consumido - pH inicial 11; ▩ : mg O_3 consumido - pH livre

As maiores variações no consumo do ozônio ao longo do experimento foram observadas com a amostra de água em pH básico. Nos primeiros 10 minutos de ozonização, cerca de 89% de todo o ozônio gerado foi prontamente consumido no processo oxidativo.

Esse valor sofreu significativo decréscimo ao longo do experimento, sendo mensurado em 74% e 57% para os períodos de 30 e 60 minutos, respectivamente. Dependendo do pH em que se encontra, o tempo de meia vida do ozônio pode variar consideravelmente, sendo que a sua decomposição é acelerada pelo aumento do pH (HOIGNÉ, 1998).

Na oxidação da amostra de água sem o ajuste inicial de pH (pH livre), o consumo de ozônio foi relativamente baixo. De um modo geral, dificilmente existe a atuação isolada de apenas uma das espécies do O_3 (molecular ou radicalar); normalmente o que ocorre é a formação preferencial de uma ou outra, dependendo de certas condições do sistema. A ozonização da amostra de água sem o ajuste de pH mostrou ser pouco eficiente e a principal razão para tal resultado pode ser atribuído ao valor baixo do pH no sistema, onde existe a tendência de estabilização do ozônio molecular em solução. Isso dificulta que o O_3 borbulhado no sistema seja consumido (formando radicais) ou apenas solubilizado.

A diminuição do pH ao longo da ozonização foi observada em ambas as amostras, sendo mais evidente na amostra inicialmente com pH básico (Figura 23). Alguns estudos anteriores identificaram a formação de compostos ácidos como intermediários na oxidação de hidrocarbonos (ASINGER, 1959; RAZUMOVSKI *and* ZAIKOV, 1984; KUO *et al.*, 1995), podendo justificar a diminuição do pH no decorrer do processo oxidativo.

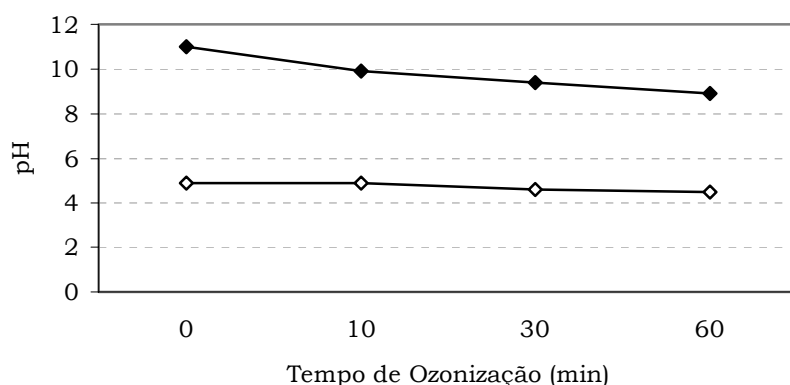


Figura 23: Variação do pH ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O_3 /pH11 e O_3 /pH livre.

◆: pH inicial 11; ◇: pH livre

4.3.2.1 - Remoção de COT

Apesar do aumento crescente na remoção de COT ao longo da ozonização (Figura 24), foi notado um aumento na taxa de consumo de O_3 com a diminuição do pH, significando que uma quantidade maior de ozônio fora necessária para oxidar uma dada quantidade de contaminante. A diminuição do pH ao longo da ozonização ocasiona a menor produção de radicais hidroxila, sendo que uma parcela maior de ozônio atua como oxidante na forma molecular, bem menos eficiente do que a forma radicalar. Assim, uma maior quantidade de O_3 é necessária para a produção da mesma quantidade inicial de radicais $\bullet OH$, o que é comprovado pelos resultados obtidos.

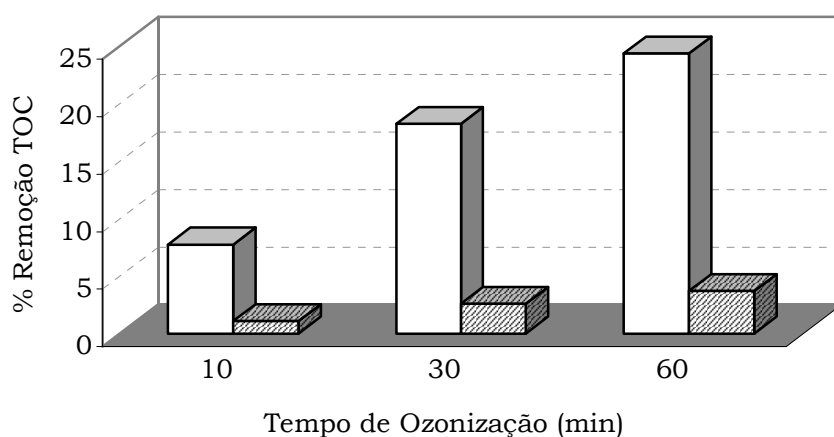


Figura 24: Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O_3 /pH11 e O_3 /pH livre.

□: pH inicial 11; ▨: pH inicial livre

4.3.2.2 - Efeito sobre a Biodegradabilidade

De acordo com os resultados obtidos, ao final do tempo de ozonização foi observado um leve aumento no potencial de biodegradação da amostra de água contaminada por petróleo (Figura 25), sendo que na amostra tratada sem ajuste de pH este incremento foi reduzido. Na

amostra de água com pH inicial de 11, a razão DBO_5/DQO no tempo de 10 minutos sofreu uma leve diminuição, justificada por um incremento observado no valor de DQO. O aumento na DQO no início do processo oxidativo provavelmente deve-se ao fato de que após a oxidação química, alguns compostos antes não detectados pela oxidação sulfocrômica sejam transformados em moléculas mais simples, aptas a serem detectadas pelo ensaio. Na amostra com pH livre, não foi observado este comportamento de aumento inicial de DQO, provavelmente pela baixa eficiência oxidativa apresentada.

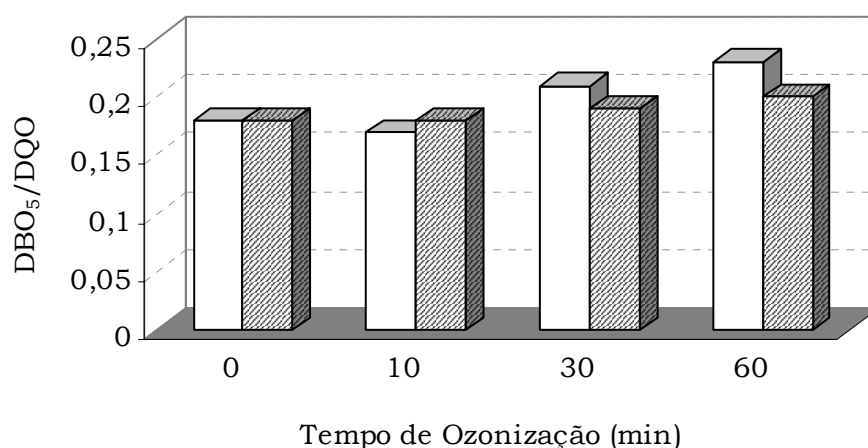


Figura 26: Variação da razão DBO_5/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo $O_3/pH11$ e O_3/pH livre.

□: pH inicial 11; ▨: pH livre

Apesar da razão DBO_5/DQO ter aumentado ao final do tratamento, a amostra ainda apresentou um baixo potencial para ser degradada biologicamente. Possivelmente o aumento no tempo de oxidação promoveria, além da diminuição da carga orgânica, um incremento nos valores de DBO_5/DQO . Porém, o fato de que um aumento nas dosagens de ozônio aplicado ao sistema envolve necessariamente a elevação dos custos operacionais não pode ser ignorado. Alguns estudos demonstram que é possível o tratamento seqüencial entre ozônio e degradação biológica em mais de um estágio, onde por vezes um maior sucesso na remoção de contaminantes pode ser alcançada quando a degradação biológica é feita antes da

ozonização (FAHMI *et al.*, 2003). Assim, existe a possibilidade do emprego de baixas dosagens de ozônio no tratamento químico (em uma ou mais vezes) alternativamente com etapas de degradação biológica.

4.3.3 - Consumo de Ozônio na Oxidação da Amostra de Solo Contaminado

Nos testes de ozonização com a amostra de solo, inicialmente foi verificado o consumo do O₃ ao longo do experimento, tanto para a amostra com pH inicial ajustado em 11 como para a amostra com pH livre (Figura 26).

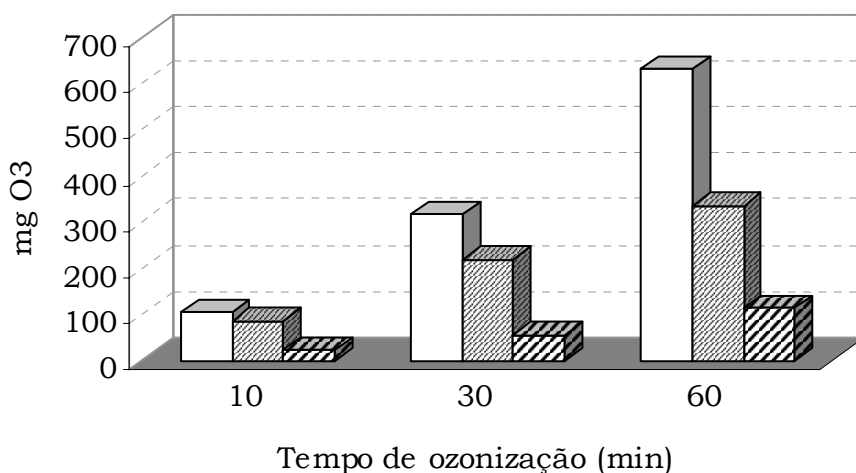


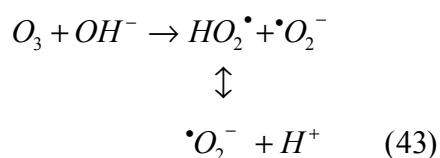
Figura 26: Consumo de O₃ ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O₃/pH11 e O₃/pH livre.

□: mg O₃ gerado; ▨: mg O₃ consumido pH inicial 11; ▩: mg O₃ consumido pH livre

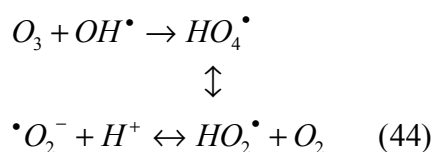
De modo semelhante a ozonização da amostra de água, o consumo de ozônio foi mais acentuado em pH 11, o que reforça a idéia da maior taxa na formação dos radicais hidroxila neste pH. Em relação aos parâmetros pH e matriz, foi verificado que o consumo do O₃ foi levemente menor na oxidação das amostras de solo, sendo que em pH 11 este valor foi cerca de 10% inferior e em pH livre oscilou em torno de 7%.

O consumo do ozônio é afetado não só pelos contaminantes, mas também pela presença de constituintes naturais do solo, como matéria orgânica e óxidos metálicos. A estrutura da matéria orgânica do solo é composta em grande parte por compostos aromáticos com vários grupos funcionais (STEVENSON, 1994), exibindo alta reatividade com o ozônio (CHOI *et al.*, 2001). Sob este ponto de vista seria esperado que na presença do solo, o ozônio fosse degradado em maior escala. Considerando que o percentual extra de matéria orgânica (originária do solo) é relativamente baixo comparado ao conteúdo total na amostra (matéria orgânica do solo mais contaminantes), é plausível que um maior consumo de ozônio na oxidação da amostra de solo fosse observado de forma muito discreta. No entanto, os resultados observados nos experimentos indicaram um consumo menor de ozônio no tratamento das amostras de solo.

O menor consumo do ozônio no solo pode ter tido origem em efeitos causados por alguns constituintes da matriz. A decomposição do ozônio inclui reações de iniciação, promoção e inibição (STAEHELIN *and* HOIGNÉ, 1982). A iniciação é o passo limitante que leva a formação de radicais livres, incluindo o radical superóxido ($\bullet O_2^-$) e sua forma hidrogenada, o radical hidroperóxido (HO_2^\bullet):



A formação destes radicais conduz a geração do radical hidroxila a o consumo do ozônio molecular. As reações de promoção regeneram os radicais superóxido e hidroperóxido:



As reações inibitórias de decomposição do O₃ são descritas como as que conduzem ao consumo do radical hidroxila sem a regeneração do radical superóxido (exemplo carbonatos e bicarbonatos):



Se presentes no solo, os compostos inibidores da decomposição de ozônio permitem que o mesmo seja estabilizado de certa forma, diminuindo seu consumo em solução. No caso específico dos carbonatos, o pH elevado do meio favorece sua ação inibidora.

4.3.3.1 - Remoção de COT

A remoção de COT foi menor na oxidação das amostras de solo, sendo que a amostra em pH alcalino apresentou melhores resultados do que em pH livre (Figura 27). Isto é justificado em parte pelo possível efeito inibidor dos radicais $\bullet OH$, provavelmente por algum composto encontrado no solo.

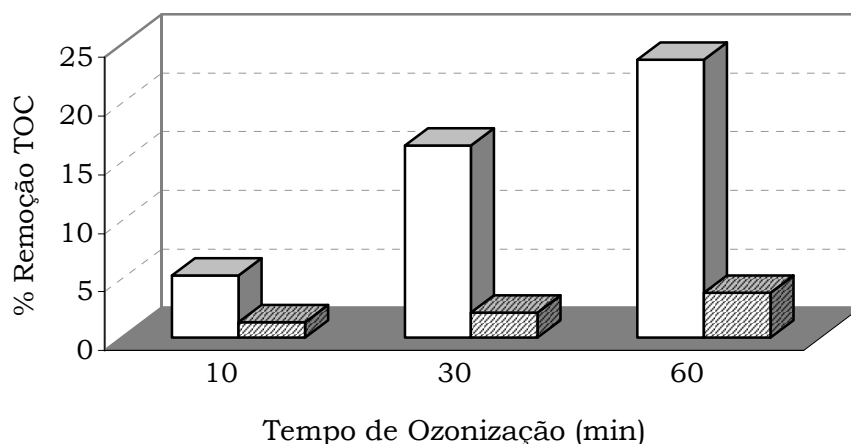


Figura 27: Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O₃/pH11 e O₃/pH livre.

□ : pH inicial 11; ▨ : pH inicial livre

4.3.3.2 - Efeito sobre a Biodegradabilidade

As amostras de solo oxidadas pelo ozônio apresentaram um aumento muito pequeno no potencial de biodegradação, comprovado pelo leve incremento na razão DBO_5/DQO . Em pH livre, este incremento foi menos evidenciado, passando de 0,17 para 0,18 após 1 hora de ozonização (Figura 28). Os efeitos exercidos pela matriz solo mostraram ser importantes para a atuação do radical hidroxila. Mesmo operando com o pH favorecido, o percentual de remoção de COT e o aumento no potencial de biodegradação mostraram ser inferiores nos sistemas oxidados com a presença do solo do que com o contaminante apenas em água.

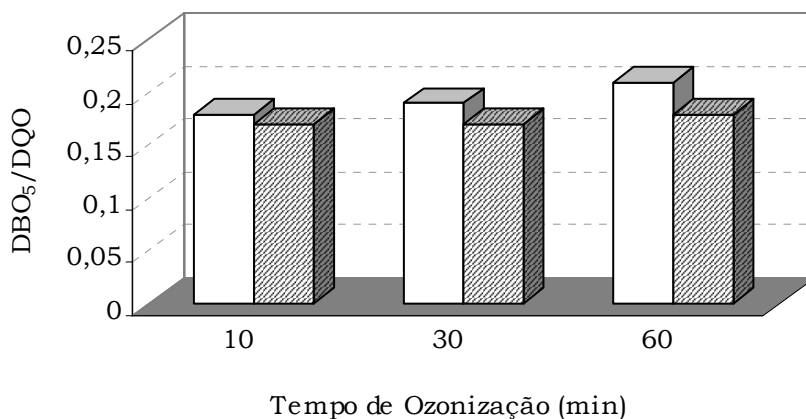


Figura 28: Variação da razão DBO_5/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo $O_3/pH=11$ e O_3/pH livre.

□: pH inicial 11 ▨: pH livre

Conclusões Parciais

Sistema Oxidativo O₃

Mineralização do conteúdo orgânico foi proporcional a dose de ozônio aplicada;

Baixa remoção de COT e pouca variação na razão DBO₅/DQO nas dosagens de ozônio aplicadas;

Consumo de ozônio maior em pH elevado;

Apesar do menor consumo de ozônio na amostra de solo, os efeitos de matriz foram pouco significativos na remoção de COT e no aumento do potencial de biodegradação.

4.4 - SISTEMA OXIDATIVO O₃/H₂O₂ – pH= 11 E O₃/H₂O₂ - pH LIVRE

4.4.1 - Consumo de Ozônio na Oxidação da Amostra de Água Contaminada

A combinação do ozônio com o peróxido de hidrogênio para promoção do aumento no poder oxidativo tem sido recentemente estudada e pode ser considerada como uma alternativa promissora para a remoção de compostos orgânicos refratários em matrizes ambientais (GLAZE *et al.*, 1987; MASTEN *and* DAVIES, 1994). Já foi mostrado que a base conjugada do H₂O₂ em concentrações muito baixas pode iniciar a decomposição do ozônio em radicais hidroxila muito mais rapidamente do que o íon hidróxido (STAEHELIN *and* HOIGNÉ, 1982).

Quando em presença do peróxido de hidrogênio, os experimentos de oxidação da amostra de água contaminada apresentaram um consumo de ozônio superior ao processo isolado de ozonização (Figura 29). A escolha das concentrações iniciais de H₂O₂ foi feita com base na informação de que a estequiometria molar ideal no sistema oxidante H₂O₂:O₃ oscila em 0,5 (PAILLARD *et al.*, 1988). Com base na quantidade de O₃ aplicada ao final de 1 hora de experimento, as concentrações de peróxido de hidrogênio de 3,27 mmol L⁻¹, 9,84 mmol L⁻¹ e 19,68 mmol L⁻¹ representam a razão molar H₂O₂:O₃ de 0,3, 0,6 e 0,9, respectivamente.

Outras observações que podem ser feitas associadas ao consumo do ozônio ao longo do processo oxidativo podem ser relacionadas com os valores iniciais de pH e de peróxido de hidrogênio. O consumo de ozônio mostrou relação direta com a concentração inicial de H₂O₂, ou seja, quanto maior a concentração inicial de peróxido em solução maior o consumo de ozônio durante o processo.

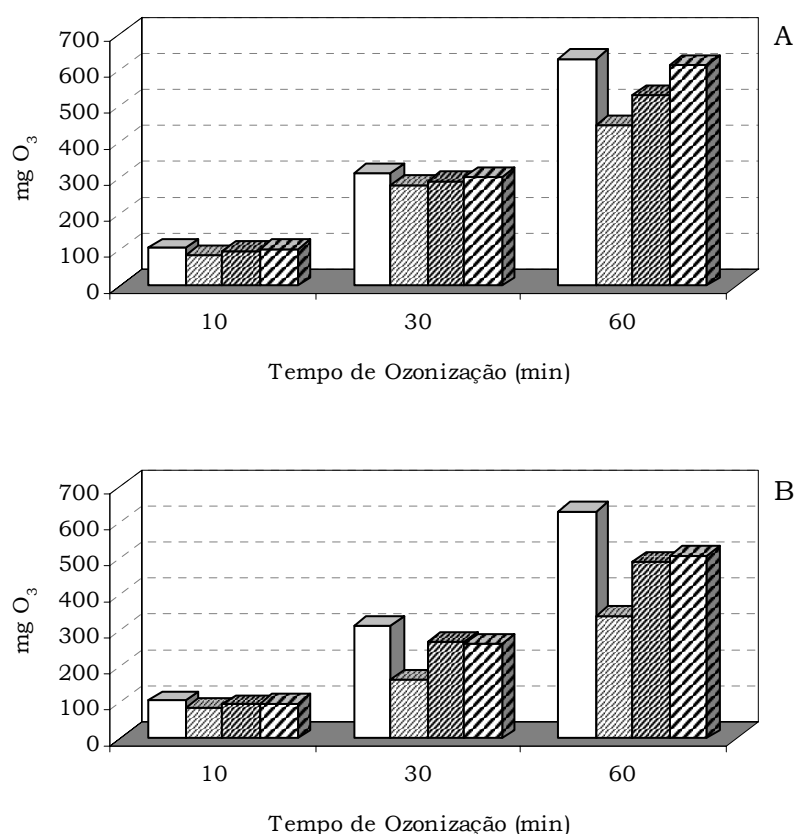
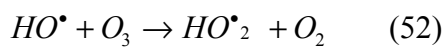
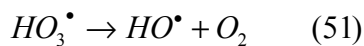
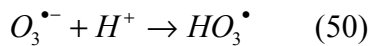
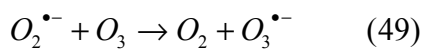
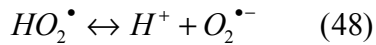
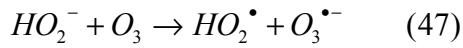
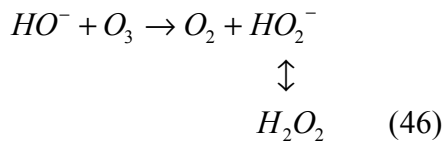


Figura 29: Consumo de O₃ ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O₃/H₂O₂ - pH=11 e O₃/H₂O₂ - pH livre.

□ : mg O₃ gerado; ▨ : mg O₃ consumido; [H₂O₂]₀ = 3,27 mmol L⁻¹; ▩ : mg O₃ consumido; [H₂O₂]₀ = 9,84 mmol L⁻¹; ▤ : mg O₃ consumido; [H₂O₂]₀ = 19,68 mmol L⁻¹; (A): pH inicial 11; (B): pH livre

Ao longo do experimento, o consumo percentual de O₃ foi diminuindo, provavelmente devido à diminuição na concentração de H₂O₂. Em condições básicas (pH inicial de 11), o consumo de ozônio no sistema H₂O₂:O₃ foi maior do que em pH livre (inicialmente entre 4 e 5). Sabe-se que o peróxido de hidrogênio é levemente ácido (pK_a=11,62) e sua dissociação, facilitada com elevado pH, gera sua base conjugada, HO₂⁻ (GLAZE *and* KANG, 1989)



É claro que a adição de peróxido de hidrogênio em solução aquosa com o ozônio terá efeito de aumento na decomposição do O_3 com formação dos radicais $^\bullet OH$. A influência do pH também é evidente, visto que a espécie ativa na decomposição do O_3 é a base conjugada do peróxido, HO_2^- , que tem sua concentração dependente do pH do meio. A Figura 301 mostra a variação do pH durante os experimentos de oxidação com $H_2O_2:O_3$.

As maiores variações no pH foram observadas na oxidação das amostras inicialmente com pH=11, sendo que a amostra com a razão molar $H_2O_2:O_3$ de 0,6 apresentou o menor valor de pH ao final do experimento. Como associado anteriormente à oxidação com O_3 isoladamente, um maior decréscimo no pH do sistema pode estar relacionado a uma maior taxa de oxidação da amostra.

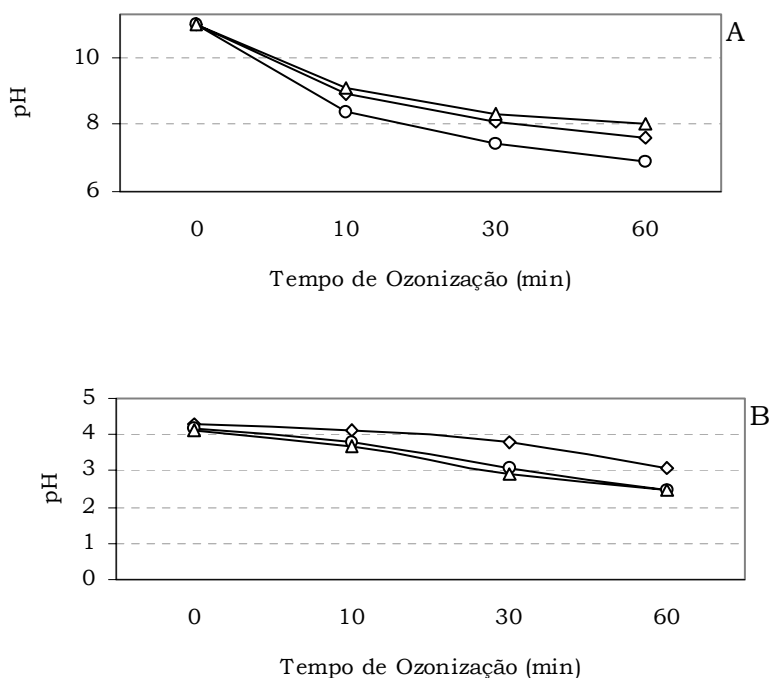


Figura 30: Variação do pH ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/H_2O_2 - pH 11 e O_3/H_2O_2 - pH livre. (◇) $C_{H_2O_2} = 3,27 \text{ mmol L}^{-1}$; (□) $C_{H_2O_2} = 9,84 \text{ mmol L}^{-1}$; (△) $C_{H_2O_2} = 19,68 \text{ mmol L}^{-1}$; (A): pH inicial 11; (B): pH livre

4.4.1.1 - Remoção de COT

Os resultados obtidos no tratamento das amostras de água contaminada por petróleo com o sistema oxidativo O_3/H_2O_2 indicaram uma alta taxa de remoção de COT na concentração de peróxido de hidrogênio $9,84 \text{ mmol L}^{-1}$. Nesta concentração, razão molar teórica entre $H_2O_2:O_3$ é de 0,6 (Figura 31).

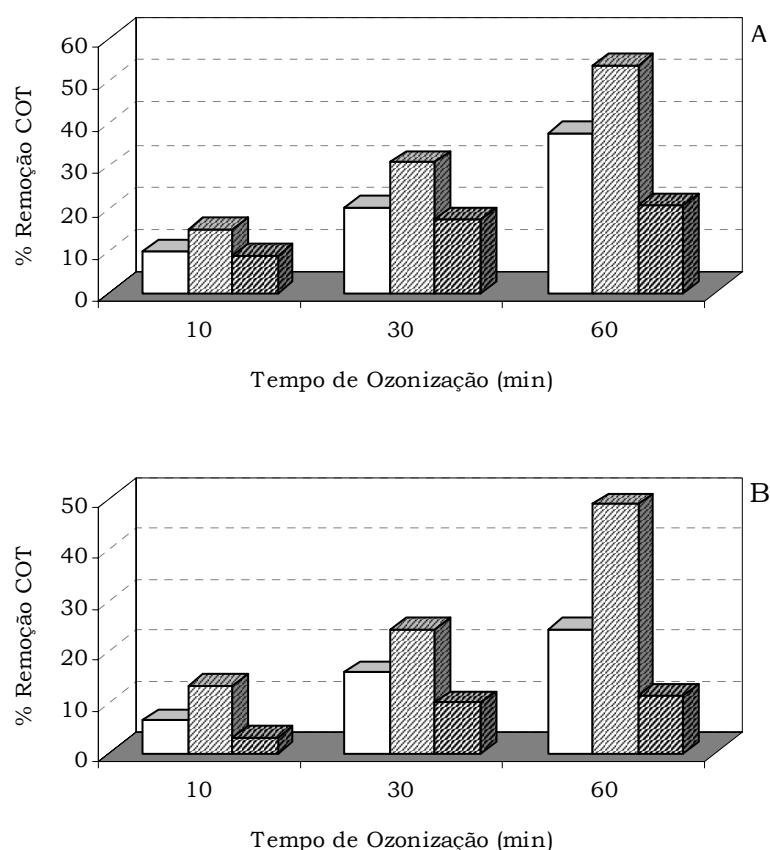


Figura 31: Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/H_2O_2 - pH 11 e O_3/H_2O_2 - pH livre.

□: $C_{H_2O_2} = 3,27$ mmol L⁻¹; ▨: $C_{H_2O_2} = 9,84$ mmol L⁻¹; ▩: $C_{H_2O_2} = 19,68$ mmol L⁻¹; (A): pH inicial 11; (B): pH livre

Na oxidação das amostras com o ozônio isoladamente, um maior consumo de O_3 foi relacionado com uma maior taxa de remoção e COT. Este fato não foi observado quando o peróxido de hidrogênio foi acoplado ao sistema oxidante, visto que quando $C_{H_2O_2} = 19,68$ mmol L⁻¹ houve o maior consumo de O_3 e a menor taxa de mineralização. Nesta condição, a remoção de COT obtida foi inferior ao tratamento apenas com O_3 em pH 11, evidenciando o efeito negativo da presença do peróxido de hidrogênio. Quando a concentração aplicada de H_2O_2 está acima de seu valor ideal ou ótimo, o peróxido tende a atuar como um sequestrador dos radicais hidroxila (GLAZE *et al*, 1987) atuando como um supressor na remoção de COT.

4.4.1.2 - Efeito sobre a Biodegradabilidade

Em todas as amostras tratadas com o processo O_3/H_2O_2 foi observado o aumento no potencial de biodegradação ao longo da oxidação, evidenciado pela razão DBO_5/DQO (Figura 32).

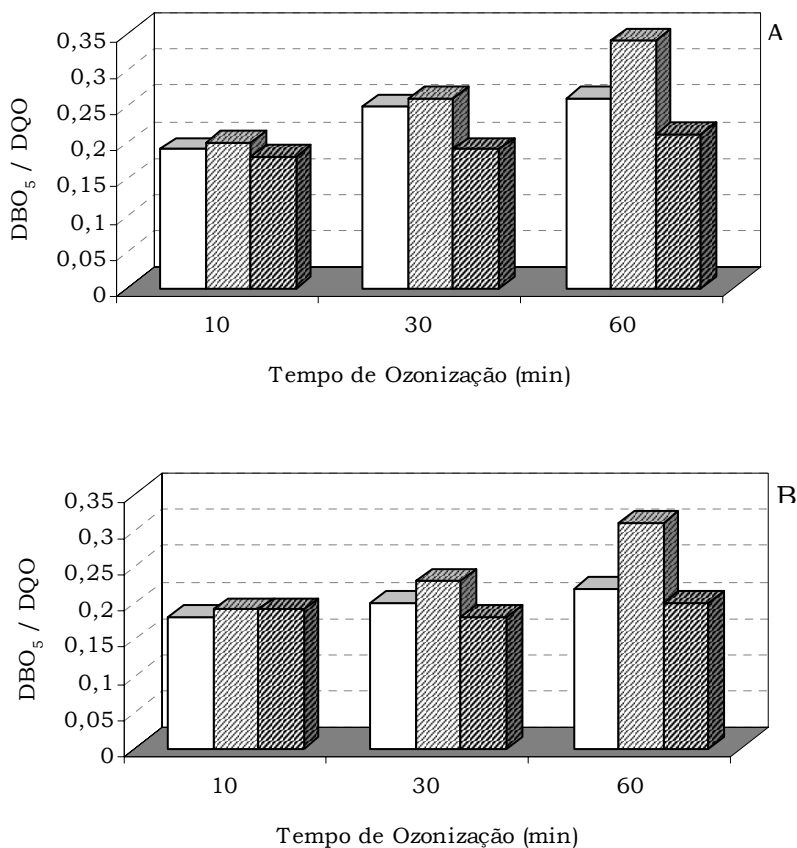


Figura 32: Variação da razão DBO_5/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/H_2O_2 - pH 11 e O_3/H_2O_2 - pH livre.

□: $C_{H_2O_2} = 3,27 mmol L^{-1}$; ▨: $C_{H_2O_2} = 9,84 mmol L^{-1}$; ▩: $C_{H_2O_2} = 19,68 mmol L^{-1}$; (A): pH inicial 11; (B): pH livre

O maior aumento na razão DBO_5/DQO foi verificado na oxidação das amostras de água contaminada, sendo que a concentração de 9,84 $mmol L^{-1}$ de peróxido de hidrogênio (razão molar $H_2O_2:O_3 = 0,6$) foi a que apresentou os melhores resultados. Apesar do

incremento no potencial de biodegradação, após a oxidação as amostras ainda não podem ser consideradas como sendo altamente biodegradáveis ($DBO_5/DQO > 0,4$). Novamente a possibilidade de um sistema seqüencial entre os tratamentos oxidativos químico e biológico poderia ser testada como sendo uma alternativa viável para a remoção satisfatória dos contaminantes presentes na matriz. Outra alternativa para um possível aumento na eficiência oxidativa envolve a pré-oxidação direta da amostra apenas com o ozônio (na forma molecular) seguido da posterior adição de peróxido de hidrogênio na solução (DOGUET *et al.*, 1985).

4.4.2 - Consumo de Ozônio na Oxidação da Amostra de Solo Contaminado

De maneira semelhante à oxidação das amostras de água, as amostras de solo contaminado por petróleo também foram tratadas com o sistema oxidativo O_3/H_2O_2 . A primeira diferença constatada nos experimentos foi quanto ao consumo de ozônio (Figura 34). O consumo de ozônio esteve diretamente relacionado à concentração inicial de peróxido de hidrogênio em solução em todos os experimentos realizados (quanto maior $C_{H_2O_2}$ maior o percentual de O_3 consumido). Não foi observado nenhum comportamento padrão ou correlativo entre matriz e consumo de O_3 .

Em relação ao pH, o consumo de ozônio foi levemente inferior nas amostras tratadas com pH livre. A variação do pH ao longo dos experimentos foi muito semelhante no tratamento das amostras de água e solo (Figura 33), indicando que na concentração testada de contaminante, a matriz solo não produziu efeitos significativos nos resultados estudados.

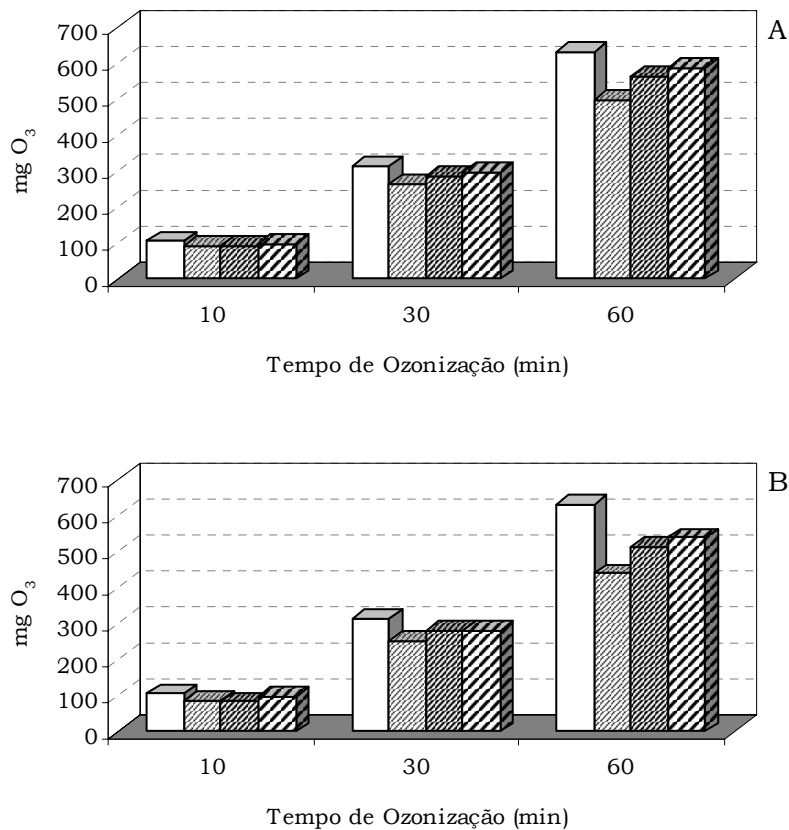


Figura 33: Consumo de O₃ ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O₃/H₂O₂ - pH 11 e O₃/H₂O₂ - pH livre.

□: mg O₃ gerado; ▨: mg O₃ consumido; C_{H₂O₂} = 3,27 mmol L⁻¹; ▩: mg O₃ consumido; C_{H₂O₂} = 9,84 mmol L⁻¹; ▤: mg O₃ consumido; C_{H₂O₂} = 19,68 mmol L⁻¹; (A): pH inicial 11; (B): pH livre

Como já citado, os níveis de contaminação do solo têm influência sobre a eficiência dos tratamentos químicos e biológicos, tendo em vista que os principais efeitos interativos exercidos pelo solo são observados de modo mais nítido quando os contaminantes estão presentes em concentrações discretas (DEL'ARCO *and* FRANÇA, 2001).

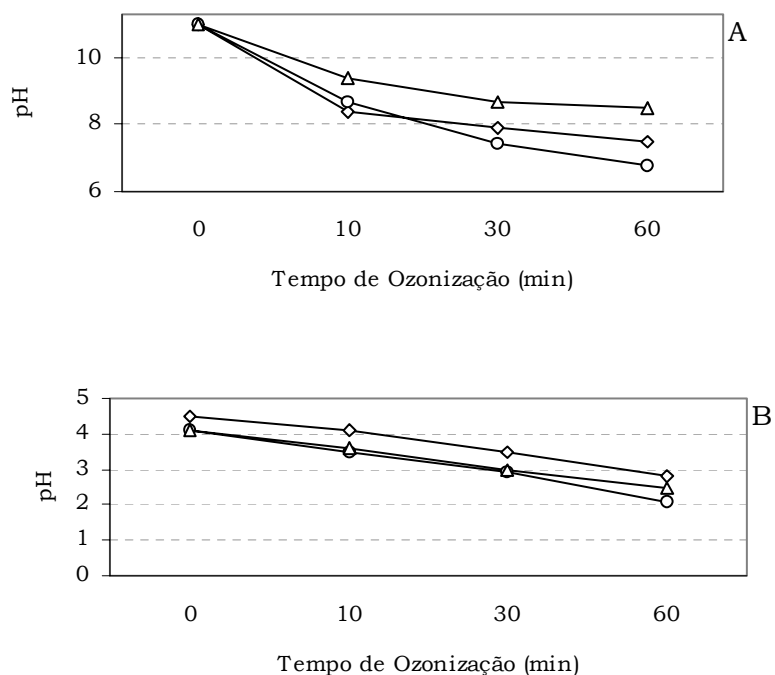


Figura 34: Variação do pH ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O₃/H₂O₂ - pH 11 e O₃/H₂O₂ - pH livre.

(◇) $C_{H_2O_2} = 3,27 \text{ mmol L}^{-1}$; (□) $C_{H_2O_2} = 9,84 \text{ mmol L}^{-1}$; (Δ) $C_{H_2O_2} = 19,68 \text{ mmol L}^{-1}$; (A): pH inicial 11; (B): pH livre

4.4.2.1 - Remoção de COT

Apesar da constatação de um consumo maior de ozônio no tratamento das amostras de solo, os percentuais de remoção de COT foram inferiores comparativamente ao tratamento das amostras de água. De modo semelhante, a concentração de peróxido de hidrogênio de 9,84 mmol L⁻¹ resultou nas melhores taxas de mineralização das amostras, tanto em pH inicial 11 como em pH livre (Figura 35).

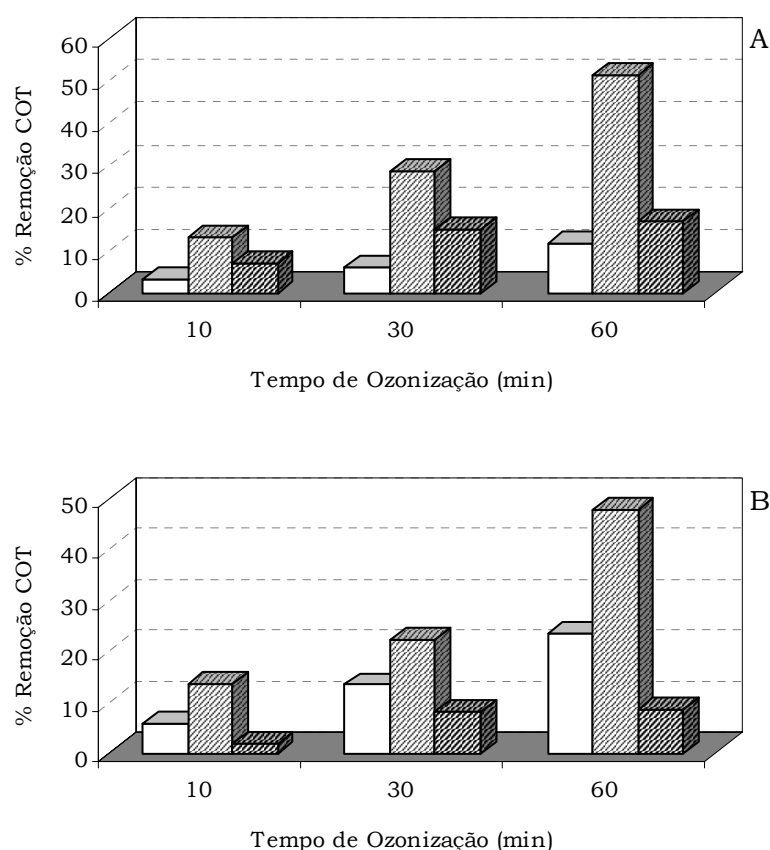


Figura 35: Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/H_2O_2 - pH 11 e O_3/H_2O_2 - pH livre.

□: $C_{H_2O_2} = 3,27 \text{ mmol L}^{-1}$; ▨: $C_{H_2O_2} = 9,84 \text{ mmol L}^{-1}$; ▩: $C_{H_2O_2} = 19,68 \text{ mmol L}^{-1}$; (A): pH inicial 11; (B): pH livre

O efeito negativo da maior concentração de peróxido de hidrogênio empregada ($19,68 \text{ mmol L}^{-1}$) sobre a mineralização das amostras também foi observada na matriz solo.

4.4.2.2 - Efeito sobre a Biodegradabilidade

A razão molar $H_2O_2:O_3 = 0,6$ além de promover os maiores índices de remoção de COT, gerou também os maiores incrementos no potencial de biodegradação no tratamento das amostras de solo (Figura 36). É claro que este valor é alterado quando é considerada a quantidade de ozônio realmente aplicada ao sistema (oscilante entre 70% e 90%). Assim, as

razões molares $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ de 0,3; 0,6 e 0,9 podem ser consideradas como teóricas e levemente divergentes das reais. De qualquer modo, fica evidente que existe uma concentração ótima de reagentes e que valores acima ou abaixo dela, não são tão efetivos na remoção de matéria orgânica e na promoção do aumento no potencial de biodegradação.

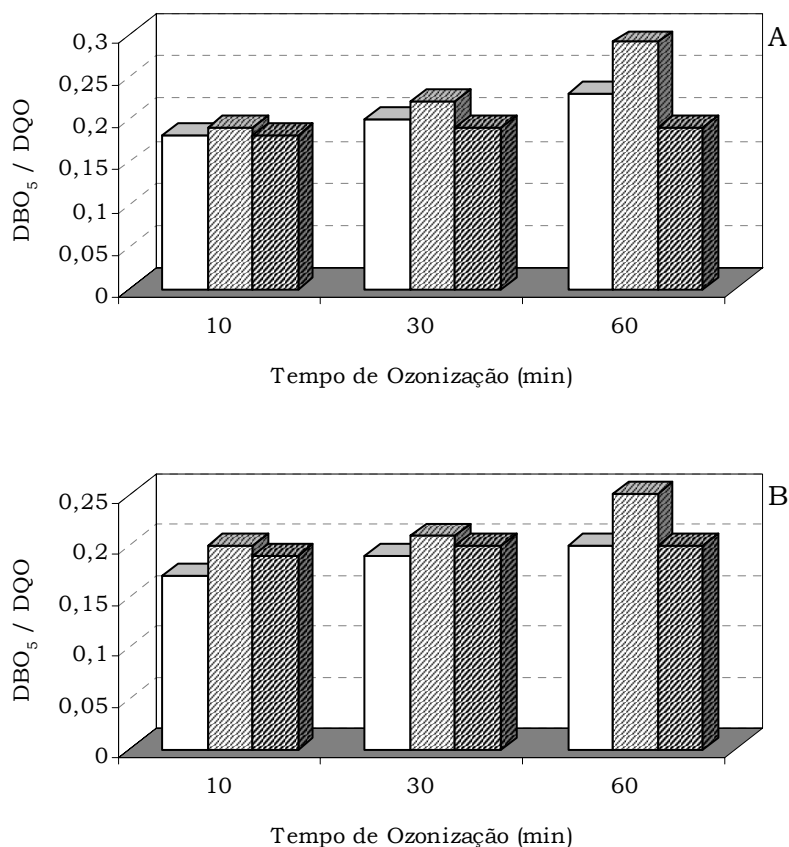


Figura 36: Variação da razão DBO_5/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ - pH 11 e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ - pH livre.

□: $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,27 \text{ mmol L}^{-1}$; ▨: $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 9,84 \text{ mmol L}^{-1}$; ▩: $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 19,68 \text{ mmol L}^{-1}$; (A): pH inicial 11; (B): pH livre

Conclusões Parciais

Sistema Oxidativo O_3/H_2O_2

Consumo de ozônio foi proporcional a concentração inicial de peróxido de hidrogênio e ao valor inicial do pH;

Concentração ótima de peróxido de hidrogênio de $9,84 \text{ mmol L}^{-1}$, representando a razão molar $H_2O_2:O_3$ de 0,6;

Maior consumo de ozônio na oxidação da amostra de solo, apesar da remoção levemente inferior de COT.

4.5 - SISTEMA OXIDATIVO H₂O₂/UV – pH=11 E H₂O₂/UV – pH LIVRE

4.5.1 - Oxidação da Amostra de Água Contaminada

4.5.1.1 - Remoção de COT

Os parâmetros avaliados nesta série de experimentos envolvendo o sistema H₂O₂/UV foram a própria concentração de peróxido de hidrogênio e o pH. Em muitos experimentos que empregam este sistema oxidativo, foi verificado que a eficiência do processo é extremamente dependente da concentração do H₂O₂, aumentando até um valor ótimo e diminuindo com concentrações acima dela, provavelmente devido a algum efeito inibitório (LOPEZ *et al.*, 2000; LOPEZ, 2002). A escolha das concentrações de peróxido empregadas nos experimentos foi feita relacionando-se o valor de DQO da amostra e a carga de oxigênio necessária para sua oxidação, sendo que o valor ideal teórico desta razão molar é de 1:1 (POOLE, 2004). Considera-se que 1 mol de peróxido de hidrogênio fornece 1 mol de oxigênio. No caso das amostras em estudo, o valor inicial médio de DQO foi de 1920 mg O₂.L⁻¹, significando que teoricamente são necessários 60 mmol de O₂ (ou H₂O₂) por litro de amostra a ser tratada. A Figura 37 mostra os resultados obtidos na remoção de COT quando empregadas diferentes concentrações iniciais de H₂O₂ em dois diferentes valores de pH.

A primeira observação feita indica que a remoção do conteúdo orgânico aumentou ao longo do período de tratamento. Em relação à concentração inicial de peróxido de hidrogênio, o melhor resultado obtido na remoção de COT foi verificado com a concentração inicial de 60 mmol L⁻¹ após 120 minutos de irradiação. Em concentrações abaixo (30 mmol L⁻¹) ou acima (100 mmol L⁻¹ e 300 mmol L⁻¹ do valor ótimo, a eficiência na remoção da matéria orgânico foi inferior, assumindo valores quase insignificantes na maior concentração de H₂O₂ usada.

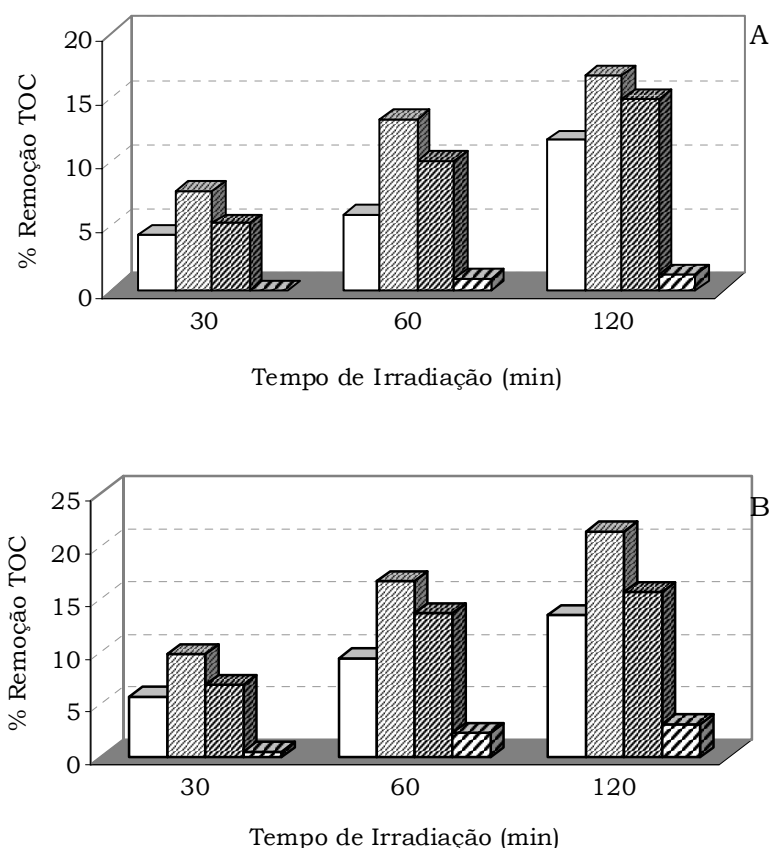
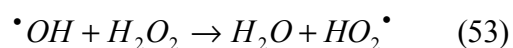
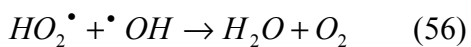
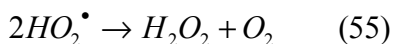
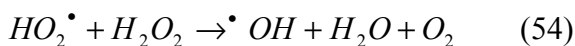


Figura 37: Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo H₂O₂/UV – pH11 e H₂O₂/UV – pH livre.

□: C_{H₂O₂}= 30 mmol L⁻¹; ▨: C_{H₂O₂}= 60 mmol L⁻¹; ▩: C_{H₂O₂}= 100 mmol L⁻¹; ▪: C_{H₂O₂}= 300 mmol L⁻¹; (A): pH inicial 11; (B): pH livre

A concentração inicial do peróxido de hidrogênio é um importante parâmetro para a obtenção de resultados satisfatórios na remoção de orgânicos. De fato, os radicais hidroxila produzidos na fotólise do H₂O₂ podem reagir com os contaminantes e também com o próprio peróxido quando presente em excesso. O excesso de H₂O₂ e altas concentrações de [•]OH resultam em reações competitivas, produzindo um efeito inibitório sobre a mineralização da amostra. Os radicais hidroxila tendem a reagir ou se recombinar de acordo com o esquema a seguir (BAXENDALE *and* WILSON, 1957):



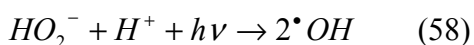


As reações (53) e (56) consomem os radicais hidroxilas, assim a probabilidade de oxidação do substrato diminui. Isso pode explicar o efeito negativo observado em elevadas concentrações de peróxido. Em baixas concentrações de H_2O_2 , a formação dos radicais $\bullet OH$ é o passo determinante nas taxas de degradação. Sendo que nestas condições o peróxido não pode gerar radicais hidroxilas suficientes, a eficiência do processo naturalmente é menor. Na presença de altas concentrações de peróxido é natural a expectativa de que uma maior produção de radicais $\bullet OH$ ocorra, porém, estes radicais reagem preferencialmente com o excesso de peróxido (ALEBOYEH, 2005) e esta é uma reação indesejável que compete com a degradação dos orgânicos na amostra.

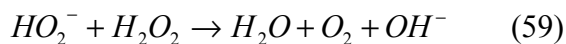
Em relação ao pH, foi observado que as amostras tratadas sem o ajuste inicial de pH apresentaram maior redução no conteúdo orgânico comparativamente às amostras tratadas com pH inicial ajustado em 11. Teoricamente, o processo fotoquímico do peróxido de hidrogênio deveria ser mais eficiente em meio alcalino (LEGRINI *et al.*, 1993), visto que a concentração do anion conjugado do peróxido aumenta com o pH:



A espécie HO_2^- possui um coeficiente de absorção muito superior ao H_2O_2 no comprimento de onda irradiado (240 contra $18,6 \text{ mol.cm}^{-1}$ em 254 nm), o que favorece a absorção de luz e aumenta a produção de radicais hidroxila (GLAZE, 1987; LEGRINI *et al.*, 1993; BELTRÀN *et al.*, 1997).



Quando, entretanto, o anion conjugado do peróxido reage com uma molécula não dissociada de H₂O₂, a produção de radicais hidroxila pode ser menor do que a esperada.

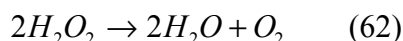


A reação do radical hidroxila com HO₂⁻ é cerca de 100 vezes mais rápida do que a sua reação com o peróxido de hidrogênio



A reatividade dos radicais O₂^{•-} e HO₂[•] é muito baixa com poluentes orgânicos (BRAUN *et al.*, 1991).

Outro ponto que pode ter influenciado os melhores resultados em pH livre diz respeito ao fato de que a autodecomposição do peróxido de hidrogênio é fortemente dependente do pH (CHU, 2001).



4.5.1.2 - Efeito sobre a Biodegradabilidade

A Figura 38 mostra os resultados obtidos na razão DBO₅/DQO no tratamento das amostras de água contaminada. O potencial de biodegradação teve um aumento muito discreto ao longo do período total de irradiação e foi maior na concentração de 60 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio.

Praticamente não foram significativas as variações na razão DBO₅/DQO nas concentrações de 30 mmol L⁻¹ e 300 mmol L⁻¹ de H₂O₂ em ambos os valores de pH, confirmando que além de uma baixa remoção no conteúdo orgânico, estas concentrações

também não exercem grande influência no aumento do potencial degradativo dos contaminantes.

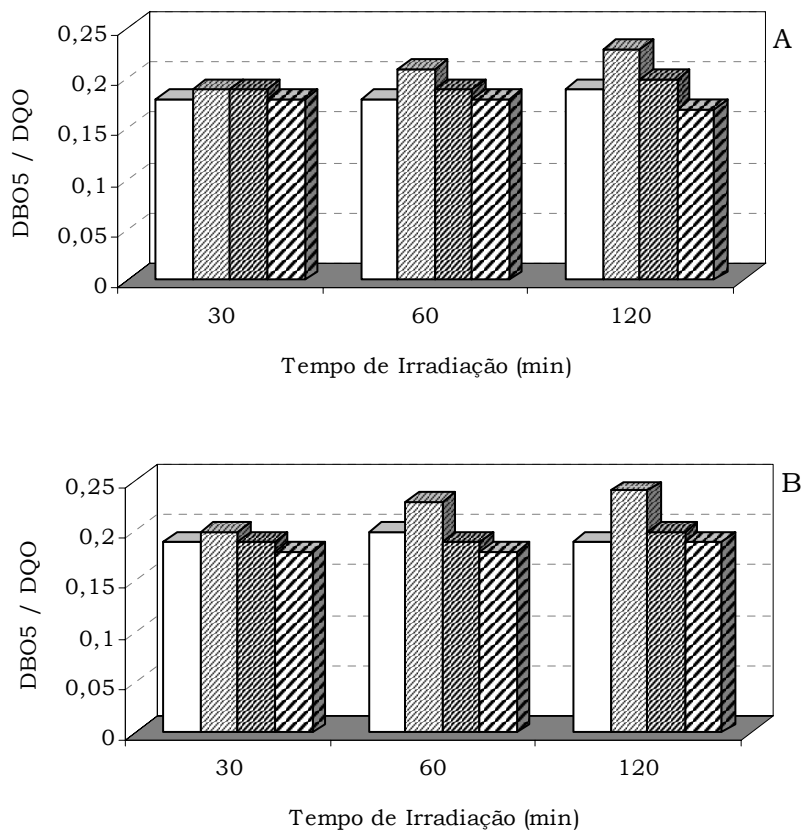


Figura 38: Variação da razão DBO₅/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo H₂O₂/UV - pH11 e H₂O₂/UV - pH livre.
 □: C_{H₂O₂}= 30 mmol L⁻¹; ▨: C_{H₂O₂}= 60 mmol L⁻¹; ▩: C_{H₂O₂}= 100 mmol L⁻¹ ▪: C_{H₂O₂}= 300 mmol L⁻¹; (A): pH inicial 11; (B): pH livre

4.5.2 - Oxidação da Amostra de Solo Contaminado

4.5.2.1 - Remoção de COT

Os resultados obtidos no tratamento das amostras de solo com o sistema H_2O_2/UV apresentaram valores inferiores na remoção de COT em comparação ao tratamento das amostras de água (Figura 39).

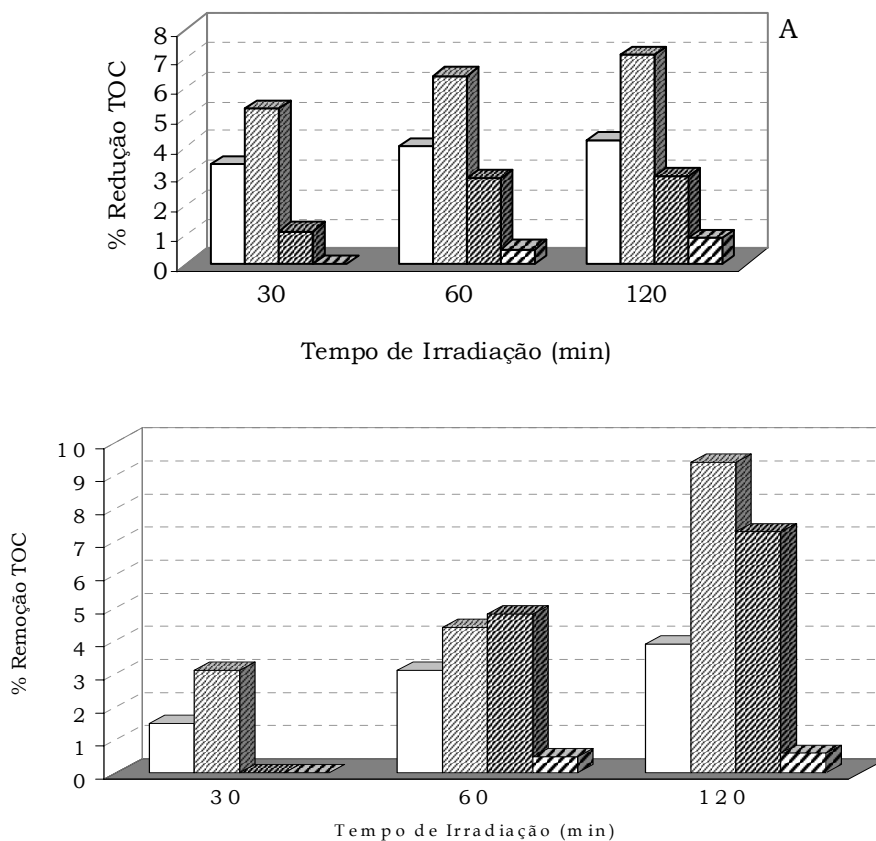


Figura 39: Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo H_2O_2/UV - pH 11 e H_2O_2/UV - pH livre.

□: $C_{H_2O_2} = 30$ mmol L⁻¹; ▨: $C_{H_2O_2} = 60$ mmol L⁻¹; ▩: $C_{H_2O_2} = 100$ mmol L⁻¹;

▤: $C_{H_2O_2} = 300$ mmol L⁻¹; (A): pH inicial 11; (B): pH livre

Sob o ponto de vista fotoquímico, os sistemas de oxidação avançada, especialmente os homogêneos, não são adequados para o tratamento de misturas com a presença de compostos com alta absorvância ou que contenham uma quantidade alta de sólidos em suspensão, devido

à diminuição da eficiência e dispersão da luz ou de absorção competitiva. Como a intensidade da radiação UV decai exponencialmente através da solução, é necessário o estabelecimento de condições de turbulência ou de renovação contínua da solução ao redor da fonte luminosa (LITTER, 2005). A presença de compostos que possam absorver fótons no comprimento de onda usado e atuar como filtro também deve ser considerado, mesmo que estes compostos (contaminantes ou naturalmente encontrados no solo) possam ser diretamente fotolizados.

Além dos fatores já mencionados a respeito da influência do pH sobre a eficiência de remoção de matéria orgânica, a possível presença de carbonatos tem seu efeito maior como sequestrador de radicais em pH alto e é claro, isso ocorre em todos os processos envolvendo a radical hidroxila.

4.5.2.2 - Efeito sobre a Biodegradabilidade

O aumento no potencial de biodegradação das amostras de solo tratadas com o sistema H_2O_2/UV foi muito baixo (Figura 40).

O pH mostrou exercer pouca influência na variação da razão DBO_5/DQO , sendo que valores levemente superiores foram constatados nas amostras tratadas com pH livre para a concentração de 60 mM de peróxido.

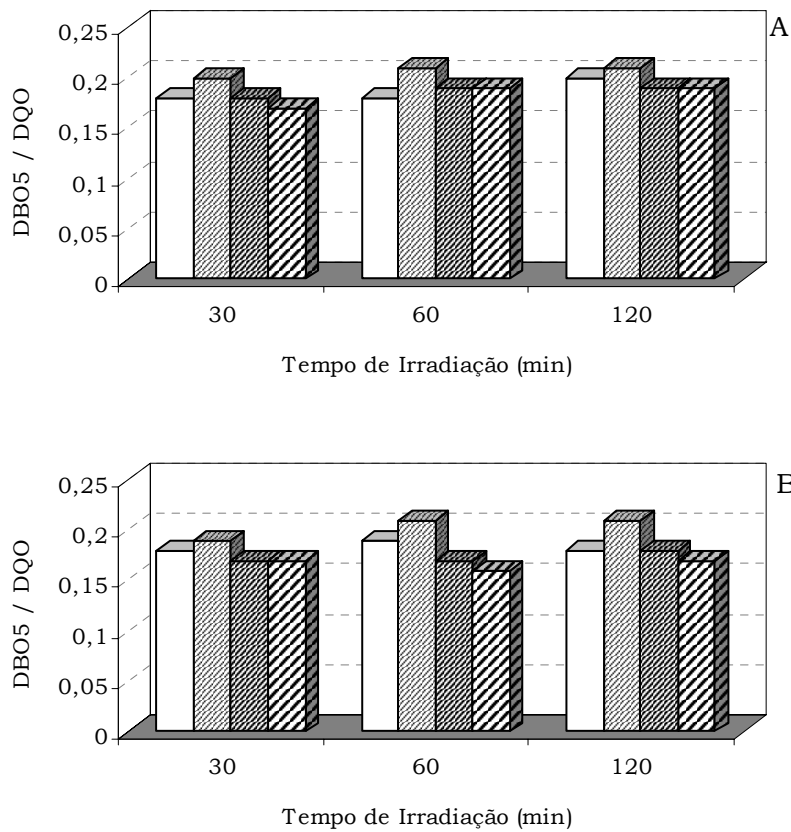


Figura 40: Variação da razão DBO₅/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo H₂O₂/UV – pH11 e H₂O₂/UV – pH livre.

□: $C_{H_2O_2} = 30 \text{ mmol L}^{-1}$; ▨: $C_{H_2O_2} = 60 \text{ mmol L}^{-1}$; ▩: $C_{H_2O_2} = 100 \text{ mmol L}^{-1}$; ▧: $C_{H_2O_2} = 300 \text{ mmol L}^{-1}$; (A): pH inicial 11; (B): pH livre

Conclusões Parciais

Sistema Oxidativo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Remoção de COT e aumento na razão DBO_5/DQO proporcional ao tempo de tratamento

Melhores resultados no tratamento da amostra de água;

Concentração inicial ótima de peróxido de hidrogênio de 60 mmol L^{-1} ;

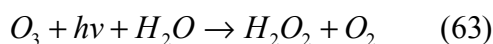
Varição pouco significativa na remoção de COT e na razão DBO_5/DQO em concentrações de peróxido de hidrogênio muito abaixo ou acima de 60 mmol L^{-1} ;

Apesar da diferença significativa na remoção de COT, o potencial de biodegradação variou pouco.

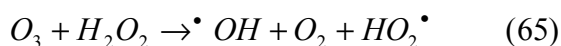
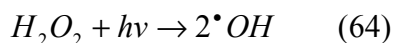
4.6 - SISTEMA OXIDATIVO O₃/UV – pH= 11 E O₃/UV – pH LIVRE

4.6.1 - Oxidação da Amostra de Água Contaminada

A radiação UV sobre o ozônio em meio aquoso produz H₂O₂ quantitativamente (LITTER, 2005).



O peróxido de hidrogênio gerado é fotolizado, produzindo os radicais \bullet OH que também reagem com o excesso de ozônio no sistema;



Este método poderia ser considerado a princípio como uma maneira onerosa de gerar peróxido de hidrogênio e então os radicais hidroxila; de fato, não deixa de ser uma combinação dos sistemas UV/H₂O₂ e O₃/H₂O₂, mas a vantagem é que o ozônio tem um coeficiente de absorção molar maior do que o peróxido de hidrogênio, permitindo que seja usado no tratamento de amostras que eventualmente absorvam radiação UV. No estudo envolvendo o sistema UV/O₃, os parâmetros variados na oxidação das amostras de água e de solo contaminados foram a dosagem do O₃ (regulado pelo tempo de ozonização do sistema) e o pH inicial (11 ou livre).

4.6.1.1 - Consumo de Ozônio

O consumo de ozônio foi maior nas amostras com pH inicial básico (Figura 41). Como já citado anteriormente na discussão dos processos oxidativos O₃ e O₃/H₂O₂, o pH do sistema tem grande influência sobre a produção dos radicais hidroxila e conseqüentemente sobre a taxa de oxidação das amostras tratadas. Em geral, o ozônio reage com os compostos orgânicos

na amostra de duas formas diferentes ditas como molecular ou radicalar. É esperado que em pH ácido a maior fração oxidante do O₃ esteja na forma molecular enquanto que em pH básico a forma radicalar é predominante. Em pH básico também se tem a decomposição acelerada do ozônio como consequência da formação dos radicais hidroxila (LANGLAIS *et al.*, 1991). Isso justifica o maior consumo do ozônio nas amostras com ajuste de pH.

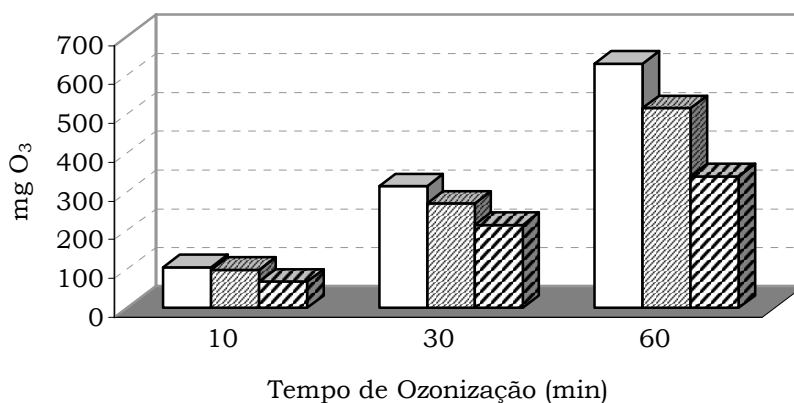


Figura 41: Consumo de O₃ ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O₃/UV – pH 11 e O₃/UV – pH livre.

□ : mg O₃ gerado; ▨ : mg O₃ consumido pH inicial 11; ▩ : mg O₃ consumido pH livre

4.6.1.2 - Remoção de COT

Os resultados observados na redução de COT indicaram um grande favorecimento na mineralização das amostras em pH básico (Figura 42). As amostras de água tratadas com pH livre apresentaram aproximadamente 50% menos redução de COT comparativamente às amostras tratadas inicialmente com pH = 11.

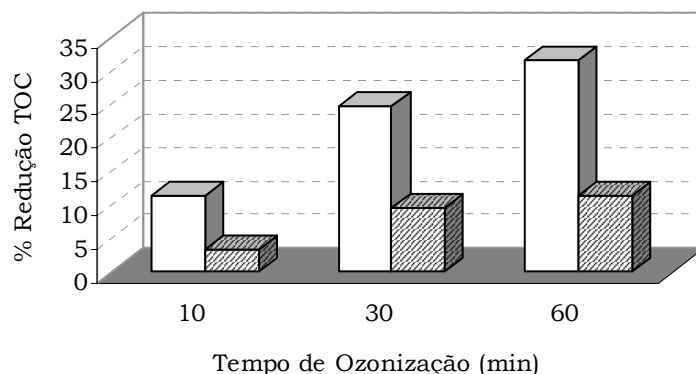


Figura 42: Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/UV - pH 11 e O_3/UV - pH livre.

□: pH inicial 11; ▨: pH inicial livre

Fica evidente a importância no ajuste do pH inicial para uma maior mineralização do conteúdo orgânico presente. Como ao longo do processo oxidativo foi verificado a diminuição do pH (Figura 43) devido provavelmente a formação de espécies com características ácidas, o ajuste de pH durante todo o experimento ou a adoção de um sistema de tamponamento poderia aumentar a eficiência do processo, visto que a taxa de consumo de O_3 decresce ao longo do tempo.

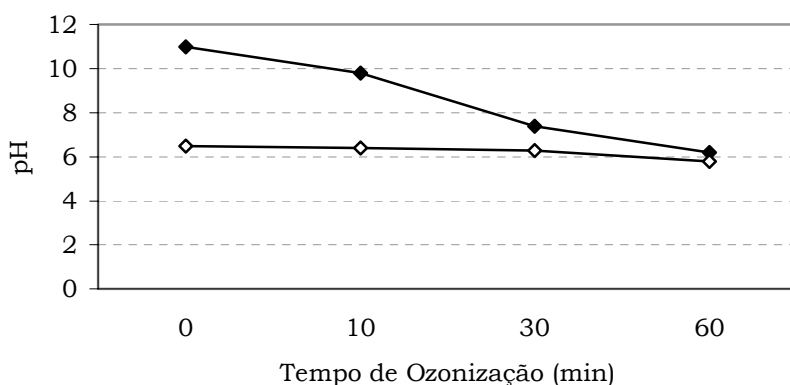


Figura 43: Variação do pH ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/UV - pH 11 e O_3/UV - pH livre.

◆: pH inicial 11; ◇: pH livre

4.6.1.3 - Efeito sobre a Biodegradabilidade

Apesar do aumento no potencial de biodegradação ter sido mais acentuado na amostra de água com pH básico (Figura 44), ao final do tempo de ozonização ambas amostras tiveram um significativo aumento na razão DBO_5/DQO .

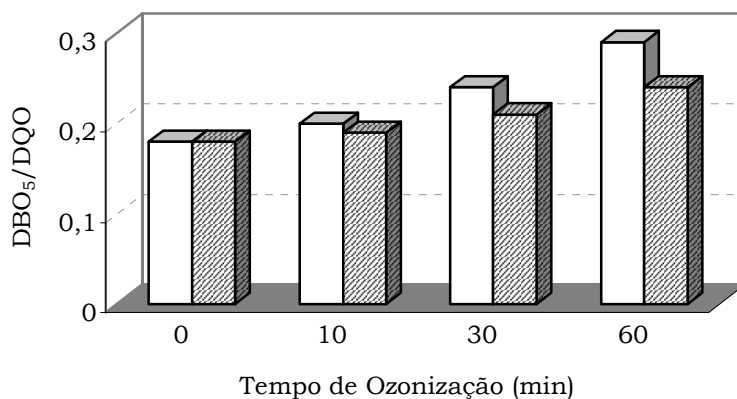


Figura 44: Variação da razão DBO_5/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/UV - pH 11 e O_3/UV - pH livre.

□: pH inicial 11; ▨: pH livre

4.6.2 - Oxidação da Amostra de Solo Contaminado

4.6.2.1 - Consumo de Ozônio

O consumo de ozônio foi levemente menor no tratamento das amostras de solo (Figura 45). Comparativamente entre as amostras de solo e água, a diferença no consumo de O_3 na oxidação das amostras com pH inicial de 11 oscilou em 15% e na oxidação das amostras com pH livre foi de 35%. Este resultado provavelmente deve-se ao fato de que o pH natural na solução com a amostra de solo foi menor do que o pH da amostra de água, influenciando negativamente na decomposição do ozônio.

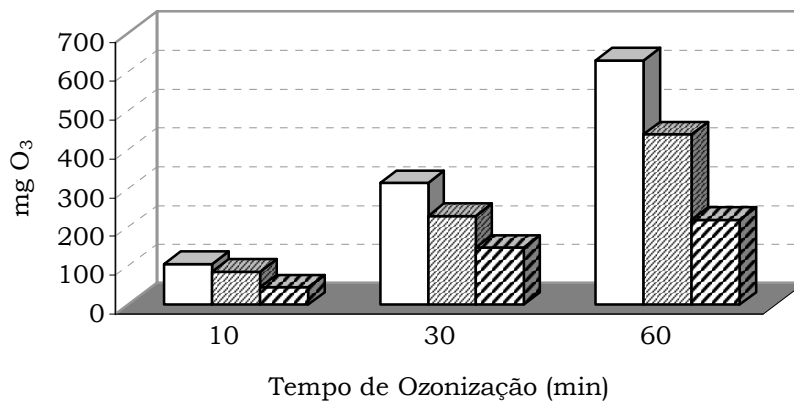


Figura 45: Consumo de O₃ ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O₃/UV – pH 11 e O₃/UV – pH livre.

□: mg O₃ gerado; ▨: mg O₃ consumido pH inicial 11; ▩: mg O₃ consumido pH livre

A correlação de resultados e os valores de pH novamente predizem a importância deste parâmetro no tratamento oxidativo quanto empregado o ozônio, ao menos com o tipo de contaminante empregado neste estudo. A Figura 46 indica a diminuição do pH do sistema ao longo da ozonização, onde foi notada sua pouca variação no sistema livre.

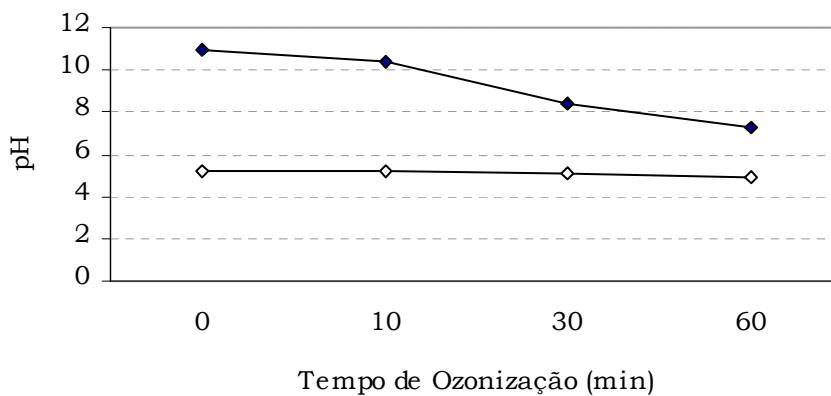


Figura 46: Variação do pH ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O₃/UV – pH 11 e O₃/UV – pH livre.

◆: pH inicial 11; ◇: pH livre

4.6.2.2 - Remoção de COT

O tratamento das amostras de solo através do sistema oxidativo O₃/UV apresentou de maneira geral resultados inferiores na redução de COT comparativamente ao tratamento das amostras de água. (Figura 47).

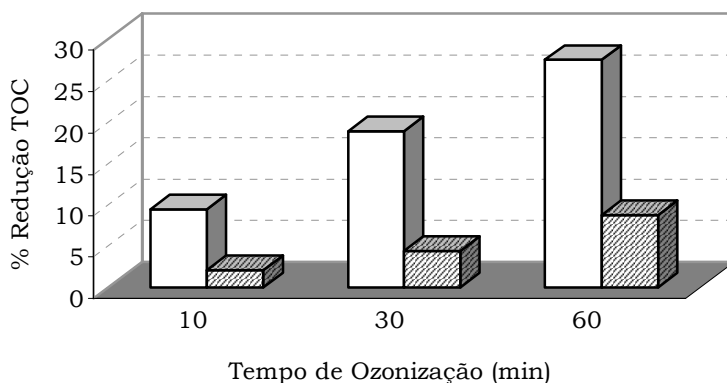


Figura 47: Redução de COT ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O₃/UV – pH 11 e O₃/UV – pH livre.

□: pH inicial 11; ▨: pH inicial livre

Os resultados inferiores observados na mineralização das amostras de solo podem ser justificados pelo possível efeito inibidor ou estabilizador de compostos presentes na matriz ou por efeitos de sorção, como já comentado anteriormente no processo de ozonização isolado. Existe uma correlação clara entre os dados de consumo de ozônio, variação de pH e percentual de mineralização, indicando que inicialmente em pH elevado, a taxa decomposição do ozônio e de mineralização da amostra é alta e que a medida em que o pH do meio decresce, diminui também o consumo de O₃ e a remoção de COT.

4.6.2.3 - Efeito sobre a Biodegradabilidade

Os resultados indicaram que houve um aumento no valor da razão DBO_5/DQO ao final do tratamento oxidativo da amostra de solo com o sistema O_3/UV (Figura 48).

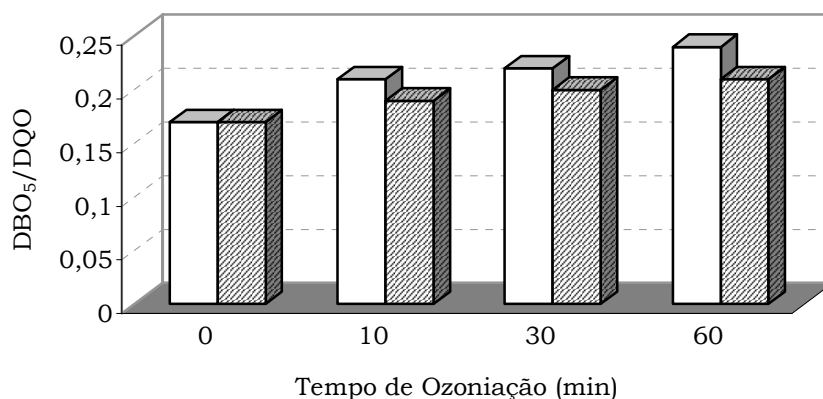


Figura 48: Variação da razão DBO_5/DQO ao longo do processo de oxidação da amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo O_3/UV - pH 11 e O_3/UV - pH livre.

□: pH inicial 11; ▨: pH livre

Mesmo apresentando um incremento menos acentuado no potencial de biodegradação se comparado aos resultados obtidos com a oxidação amostra de água, existe novamente um indicativo positivo de que a associação dos processos químicos e biológicos possa ser empregado com sucesso.

Conclusões Parciais

Sistema Oxidativo O₃/UV

Maior consumo de ozônio em pH inicial 11 favoreceu a remoção de COT tanto na amostra de água como na amostra de solo;

Em pH livre, a remoção de COT foi cerca de 50% menor;

Leve aumento no potencial de biodegradação nas amostras tratadas.

Conclusões Finais

CONCLUSÕES

A partir de todos os resultados obtidos ao final deste estudo, foi observado que:

I As variações nos valores de degradação e no aumento do potencial de biodegradação no tratamento oxidativo de amostras de água e solo contaminados por petróleo (Fenton, O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV) mostraram ser dependentes de fatores como concentração inicial dos reagentes, pH, duração do tratamento e tipo de matriz.

No Sistema Oxidativo Fenton,

II Os experimentos que empregaram combinações de Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio em concentrações superiores a 50 mmol L^{-1} e 10%, respectivamente, mostraram ser exotérmicos e de difícil controle térmico, devendo ser realizados com extremo cuidado.

III A extensão da mineralização das amostras de água e solo contaminados foi diretamente proporcional a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, sendo que efeitos negativos, associados a sua presença em possível excesso, não foram evidenciados. O aumento na dosagem inicial de Fe^{2+} foi relacionado com uma maior taxa de consumo de peróxido de hidrogênio e não se correlacionou com um aumento na eficiência oxidativa.

IV As taxas de remoção de COT foram maiores no tratamento da amostra de água contaminada, sendo que o melhor valor obtido foi de 75% ($C_{H_2O_2} = 20\%$ e $C_{Fe^{2+}} = 1\%$ para a amostra de água) e de 71% ($C_{H_2O_2} = 20\%$ e $C_{Fe^{2+}} = 1\%$ para a amostra de solo). Quando empregadas as menores concentrações de peróxido de hidrogênio ($C_{H_2O_2} = 1\%$), o tratamento oxidativo da amostra de solo foi cerca de 20% menos eficiente na remoção de COT do que o tratamento da amostra de água. Em $C_{H_2O_2} = 10\%$ e $C_{H_2O_2} = 20\%$, este valor passou para a média de 2%, indicando que o uso de concentrações

elevadas de H_2O_2 torna-se fundamental para uma provável anulação dos efeitos observados na matriz solo.

- V Houve um incremento nos valores da razão DBO_5/DQO em todas as concentrações de reagentes testadas, sendo que o melhor resultado (0,58) foi observado quando $C_{H_2O_2} = 20\%$ e $C_{Fe^{2+}} = 1\%$.

No Sistema Oxidativo O_3 ,

- VI O consumo de ozônio esteve sempre relacionado positivamente com a mineralização das amostras; frente aos parâmetros pH e matriz, foi verificado ser levemente menor na oxidação das amostras de solo, sendo que em pH 11 este valor foi cerca de 10% inferior e em pH livre oscilou em torno de 7%.
- VII Não houve diferença significativa na remoção de COT relacionada ao tipo de matriz, porém o pH mostrou exercer forte influência. Ao final do período de ozonização foram obtidas as taxas de mineralização de 24,4% e 23,7% (água e solo em pH 11, respectivamente) e de 3,7% e 3,8% (água e solo em pH livre, respectivamente).
- VIII O aumento no potencial de biodegração, evidenciado pela razão DBO_5/DQO foi relativamente reduzido no tratamento de ambas as amostras, atingindo o valor máximo de 0,23 (água em pH 11).

No Sistema Oxidativo O_3/H_2O_2 ,

- IX O consumo de ozônio não apresentou correlação positiva com a mineralização das amostras e sim com a concentração inicial de H_2O_2 , ou seja, quanto maior a concentração inicial de peróxido de hidrogênio em solução maior o consumo de ozônio durante o tratamento.

- X Os resultados obtidos na oxidação das amostras de água e de solo indicaram uma alta taxa de remoção de COT na concentração de peróxido de hidrogênio $9,84 \text{ mmol L}^{-1}$ (razão molar teórica entre $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ de 0,6). Esta concentração supostamente pôde ser considerada com ótima; abaixo ou acima dela foram constatadas menores taxas de mineralização. Não foram expressivas as variações frente efeitos de matriz e de pH sobre a remoção de COT, sendo que o valor máximo foi obtido no tratamento da amostra de água em pH 11 (53,6%).
- XI Em todos os experimentos foi observado o aumento no potencial de biodegradação, sendo que o melhor resultado DBO_5/DQO (0,34) foi obtido ao final do período total de ozonização com a concentração de peróxido de hidrogênio de $9,84 \text{ mmol L}^{-1}$.

No Sistema Oxidativo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$,

- XII A remoção do conteúdo orgânico aumentou ao longo do período de tratamento, atingindo um valor máximo de 21,4% (água em pH livre). Em relação à concentração inicial de peróxido de hidrogênio, o melhor resultado obtido na remoção de TOC foi verificado com a concentração inicial de 60 mmol L^{-1} após 120 minutos de irradiação. Em concentrações abaixo (30 mmol L^{-1}) ou acima (100 mmol L^{-1} e 300 mmol L^{-1}) do valor ótimo, a eficiência na remoção da matéria orgânico foi inferior, assumindo valores quase insignificantes na maior concentração de H_2O_2 usada. Em relação ao pH, foi observado que as amostras tratadas sem o ajuste inicial de pH apresentaram maior redução de COT comparativamente às amostras tratadas com pH inicial ajustado em 11.
- XIII O potencial de biodegradação teve um aumento muito discreto ao longo do período total de irradiação e foi maior na concentração de 60 mmol L^{-1} de peróxido de hidrogênio (0,24). Praticamente não foram significativas as variações na razão DBO_5/DQO nas concentrações de 30 mmol L^{-1} e 300 mmol L^{-1} de H_2O_2 em ambos os

valores de pH, confirmando que além de uma baixa remoção no conteúdo orgânico, estas concentrações também não exercem grande influência no aumento do potencial degradativo dos contaminantes.

No Sistema Oxidativo O₃/UV

- XIV O consumo de ozônio, correlacionado positivamente com a mineralização do conteúdo orgânico, foi maior nas amostras com pH inicial 11, provavelmente em decorrência da sua decomposição acelerada como consequência da formação dos radicais hidroxila.
- XV Os melhores resultados em relação à remoção de COT foram observados no tratamento da amostra de água (31,7% em pH11 contra 27,5% em pH 11 no tratamento da amostra de solo). Em pH livre estes valores são reduzidos pela metade.
- XVI O incremento no potencial de biodegradação também foi maior no tratamento da amostra de água (0,29 e 0,24 em pH 11 e livre, respectivamente contra 0,24 e 0,21 em pH 11 e livre no tratamento da amostra de solo).

Comparando os Sistemas Oxidativos,

- XVII Os melhores resultados obtidos em relação à remoção de COT e aumento no potencial de biodegradação foram observados com o sistema oxidativo Fenton, tanto no tratamento da amostra de água como no tratamento da amostra de solo.
- XVIII Nenhuma generalização pode ser feita quanto à aplicação dos Processos Oxidativos Avançados; cada variável deve ser previamente caracterizada e testada para obtenção do método e condições mais adequadas economicamente e em termos de eficiência. Em função de eficiência de remoção de COT, os sistemas oxidativos estudados nas melhores condições experimentais podem ser ordenados da seguinte forma: Fenton > O₃/H₂O₂ > O₃/UV > O₃ > H₂O₂/UV.

XIV Como a destruição total dos contaminantes pode não ser atingida, os POAs podem ser especialmente úteis nos casos de pré ou pós tratamento, transformando poluentes recalcitrantes em compostos mais biodegradáveis. A idéia principal da combinação de tratamentos e tecnologias é a possibilidade de aumento da eficiência com custos menores.

Comparação entre os Sistemas Oxidativos Avançados

Processo Oxidativo		Remoção Máxima COT (%)	DBO ₅ /DQO	Condições Experimentais
Fenton	<i>água</i>	75,1	0,58	20% H ₂ O ₂ ; 1mM Fe ²⁺ ; 120 h
	<i>solo</i>	71,2	0,46	
O ₃	<i>água</i>	24,4	0,23	pH 11; 60 min
	<i>solo</i>	23,7	0,21	
O ₃ /H ₂ O ₂	<i>água</i>	53,6	0,34	pH 11; 9,84mM H ₂ O ₂ ; 60 min
	<i>solo</i>	51,1	0,29	
H ₂ O ₂ /UV	<i>água</i>	21,4	0,24	pH livre; 60 mM H ₂ O ₂ ; 120 min
	<i>solo</i>	9,4	0,21	
O ₃ /UV	<i>água</i>	31,7	0,29	pH 11; 60 min
	<i>solo</i>	27,5	0,24	

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS D.D., SCANLAN P.A., SECRIST N.S. (1994) “Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using hydrogen peroxide and ozone”, *Environ. Sci. Technol.*, 28:1812-1818.

ALEBOYEH A., MOUSSA Y., ALEBOYEH., H. (2005) “The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74”, *Dyes and Pigments*, 66:129-134.

AL-MOMAMI F. (2003) “Combination of photo-oxidation processes in the biological treatment”, Doctoral Thesis, universitat de Barcelona, Facultat de Química, Barcelona.

ANDREOZZI R., CAPRIO V., INSOLA A., MARTOTA R. (1999) “Advanced oxidation processes (AOPs for water purification and recovery”, *Catal. Today*, 53:51-59.

APHA (1995) Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19 Ed. American Public Helth Association, Washington, DC.

API – American Petroleum Institute (1999) “Fate of Spilled Oil in Marine Waters”, API: Washington, DC. API Publ. No 4691. 57p.

API – American Petroleum Institute (2001) “Risk-based methodology for evaluating petroleum hydrocarbon impacts at oil and natural gas E&P sites”, Regulatory and Scientific Affairs Department, API: Washington, DC. API Publ. No 4709.

ASINGER, F.A., (1959), *Chem. Ber.*, Vol. 92, 958.

ATLAS R.M.; BARTHA R. (1981) "Microbiology: fundamentals and application", Reading, MA: Addison-Wesley Publishing Company.

ATSDR (1999) "Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH)", Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.

BAUER R., FALLMANN A. (1997) *Res. Chem. Interm.*, 23:241

BAXENDALE J.H., WILSON J.A. (1957) "The photolysis of hydrogen peroxide at high intensities", *Transactions of Faraday Society*, 53:344-356.

BELTRÁN F.J., GONZALEZ M. and ALVAREZ P. (1997) "Tratamiento de agua mediante oxidación avanzada (I): Procesos con ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono / radiación ultravioleta", *Ingeniería Química*, 331:161-168.

BELTRÁN F.J., GONZÁLEZ M., GONZÁLEZ J.F. (1997) "Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide or UV radiation", *Water Research*, 31(10): 2405-2414.

BERAUD J.F. (1997) Handbook of diagnostic procedures for petroleum-contaminated sites, RESCOPP Project, EU 813, P.Lecomte & C. Mariotti (eds), Wiley.

BRAUM A.M., MAURETTE M.T., OLIVEROS E. (1991) "Photochemical Technology", Chichester: Wiley.

BUHLER R.F., STAEHELIN J., HOIGNE J. (1984) "Ozonation decomposition in water studied by pulse radiolysis", *J. Phys. Chem.*, 80:2560-2568.

CERNIGLIA C.E (1992) “Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon”, *Biodegradation*, 3:351-368.

CHOI H., LIM H.N., KIM J.Y., CHO J. (2001) “ Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ozone in the presence of sand”, *WaterSci. Technol.*, 43(5):349-356.

CHU W. (2001) “Modeling the quantum yields of herbicide 2,4-D decay in UV/H₂O₂ process”, *Chemosphere*, 44:935-941.

DE JONGE H., FREIJER J.I., VERSTRATEN J.M., WESTERVELD J. (1997) “Relation between bioavailability and fuel oil hydrocarbon composition in contaminated soils”, *Environ. Sci. Technol.*, 31:771-775.

DOGUET J., BRODARD E., DUSSERT B., MALEVIANE J. (1985) “Improvement in the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide” *Ozone Sci. Engrg.*, 7(3)241-258.

DEL'ARCO J.P., DE FRANÇA F.P. (2001) “Influence of oil contamination levels on hydrocarbon biodegradation in sandy sediment”, *Environmental Pollution*, 110:515-519.

EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos (1997) “Manual de métodos de análise de solo”, Rio de Janeiro, 212p.

EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos (1999) “Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, Rio de Janeiro, 76p.

ESPLUGAS S., GIMÉNEZ J., CONTRERAS S., PASCUAL E., RODRÍGUEZ M. (2002) “Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation”, *WaterResearch*, 36:1034-1042.

EXXON CORPORATION (1985) “Fate and effects of oil in the sea”, Exxon Background Series, December.

FAHMI , NISHIJIMA W., OKADA M. (2003) “Improvement of DOC removal by multi-stage AOP-biological treatment”, *Chemosphere*, 50:1043-1048.

FERNÁNDEZ-ALBA A.R., HERNANDO D., AGÜERA A., CÁCERES J., MALATO S. (2002) “Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency”, *Water Research*, 36:4255-4262.

FORMI L., BEHNEMANN D., HART E.J. (1982) “Mechanism of the hydroxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution”, *J. Phys. Chem.*, 86:255-259.

GILBERT E. (1987) “Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances”, *Wat. Res.*, 21(10):1273-1278.

GILFILLAN, E.S. (1993) “Dispersant Use Guidelines for the State of Maine”, Bowdoin College Marine Research Laboratory. 69p.

GLAZE W.H., KANG J.W. (1989) “Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28:1573-1582.

GLAZE W.H., KANG J.W., CHAPIN D.H. (1987) "The chemistry of water treatment processes involving ozone hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", *Ozone Sci. Eng.*, 9:1273-1278.

GOLIMONSKI J., GOLIMIWSKA K. (1996) *Anal. Chim. Acta*, 325:111-118.

GUERIN, W.F., BOYD, S.A., (1992) "Differential Bioavailability of Soil-Sorbed Naphthalene to Two Bacterial Species", *Applied and Environmental Microbiology*, 58:1142-1152.

HEINZLE E., STOCKINGER H., STERN M., FAHMY M., KURT O.M. (1995) "Combined biological-chemical treatment of wastewaters containig chloroguaiacols", *Journal Chem. Tech. Biotechnol.*, 62:241-252.

HELTON, D. (1996) "Oil Behavior, Pathways and Exposure", *In Injury Assessment Guidance Document for Natural Resource Damage Assessment Under the Oil Pollution Act of 1990*. NOAA Damage Assessment and Restoration Program.

HOIGNÈ J. (1982) "Mechanisms, rates and selectivities of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water" in *Ozone Technology and its Pratical Applications*, Edited by Rice and Netzert, Vol I, 341-379, AnnArbor, Mich.

HOIGNÈ J. (1998) "Chemistry of aqueus ozone and transformation of polletants by ozone and advanced oxidation processes", *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 5, part C. Berlin Heidelberg.

HOIGNÈ J., BADER H. (1976) "The role of hydroxyl radical reaction in ozonation processes in aqueous solutions", *Water Research*, 10(5):377-386.

HUANG C.P., DONG C., TANG Z. (1993) “Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment”, *Waste Mgmt.*, 13:361-377.

IPIECA (2004) “Guidelines for oil spill waste minimization and management”, International Petroleum Industry Environmental Conservation Association, IPIECA Report Series, Vol. 12, London.

ITOPF – International Tanker Owners Pollution Federation, Ltd (1987) “Response to marine oil spills”, Witherby & Co. Ltd., London, 113p.

KUO, C.H., HUANG, C.H. (1995) “Aqueous Phase Ozonation of Chlorophenols”, *Journal of Hazardous Materials*, 41:31-45.

LA GREGA M.D., BUCKINGHAM P.L. and EVANS J.C.(1994) “Hazardous Waste Management”, McGraw-Hill, New York, NY.

LANGLAIS B., RECKHOW D.A., BRINK D.R. (1991) “Ozone in water treatment application and engineering”, Lewis Publishers Inc.

LEDAKOWICZ S. and GONERA M. (1999) “Optimisation of oxidant dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater”, *Wat. Res.*, 33(11):2511-2516.

LEGRINI O., OLIVEROS E., BRAUM A.M. (1993) “Photochemical processes for water treatment”, *Chemical Reviews*, 93: 671-98.

LEWIS, A., AURAND, D. (1997). "Putting Dispersants to Work: Overcoming Obstacles", API: Washington, DC. Technical Report IOSC-004. 80p.

LITTER M.I. (2005) "Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment" *Env.Chem.*, 2(M):325-366.

LOPEZ J.L., GARCIA E.F.S, GONZALEZ M.C., BRAUM A.M. (2000) *J.Photochem. Photobiol.*, 137:177-183.

LOPEZ C.R., GUTARRA E.A., LITTER M.I (2002) *Chemosphere*, 48:393-399.

MALIK P.K., SAHA S.K. (2003) "Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst", *Separation and Purification Technology*, 31:214-250.

MARCO A., ESPULGAS S., SAUM G. (1997) "How e why combine chemical and biological processes for wastewater treatment", *Water Science and Technology*, 35: 321-327.

MASTEN S.J., DAVIES H.R. (1994) *Environ. Sci. Technol.*, 28:181

MATHEWS W. R., PELIZZETTI E. and SHIAVELLO M. (1991) "In photochemical conversion and storage of Energy", Eds.; Kluwer: Dochecht, the Netherlands, pp427-449.

METCALF J., EDDY. (1991) "Wastewater Engineering", third ed., Mc Graw-Hill Series in *Water Resources and Environmental Engineering*, New York.

MIHELICIC J.R., LUTHY, R.G. (1991) "Sorption and Microbial Degradation of Naphthalene in Soil-Water Suspensions under Denitrification Conditions", *Environmental Science and Technology*, 25:169-177.

MIHELIC J.R., LUCKIN D.R., MITZELL R.T., STAPLETOM J.M. (1993) “Bioavailability of sorbed and separated phase chemicals”, *Biodegradation*, 4:141-153.

NBR 10357/1988 – Águas – Determinação da demanda Química de Oxigênio (DQO) – Métodos de refluxo aberto, refluxo fechado – Titulométrico e refluxo fechado – Colorimétrico.

NBR 12614/1992 – Águas – Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) – Método incubação 5 dias.

NEYENS E., BAEYENS J., (2003) “A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique”, *Journal of Hazardous Materials*, 98:33-50.

OUSSI D., MOKRINI A., ESPLUGAS S. (1997) “Removal of aromatic compounds using UV/H₂O₂”, *Recent Res. Dev. Photochem. Photobiol.*, 1:77-83.

PAILLARD H., BRUNET R. and DORÉ M. (1988) “ Conditions optimales d’application du système oxydant ozone-peroxyde d’hydrogene”, *Wat. Res.*, 22, 91-103.

PEREZ M., TORRADES F., GARCÍA-HORTAL J.A., DOMÈNECH X., PERAL J. (2002) “Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under fenton and photo-Fenton conditions”, *Applied Catalysis*, 36:63-74.

PEYTON G.R., GLAZE W.H. (1988) “Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. Part 3. Photolysis of aqueous ozone. Mechanism of photolytic ozonization”, *Environ. Sci. Technol.*, 22:761-775.

PIGNATELLO J.J. (1992) "Dark and photoassisted ion (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide", *Environ. Sci. & Technol.*, 26(5):944-951.

POOLE AJ. (2004) "Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation", *Water Research*, 38:3458-3464.

RAZUMOVSKII, S.D., ZAIKOV, G.E. (1984) "Ozone and its Reactions with Organic Compounds", Elsevier.

SATERBAK A., TOY R.J., WONG D.C.L., MCMAN B.J., WILLIAMS M.P., DORN P.B., BRZUZY L.P., CHAI E.Y., SALANITRO J.P. (1999) "Ecotoxicological and analytical assessment of hydrocarbon-contaminated soil and application to ecological risk assessment", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(7):1591-1607.

SCHWARZENBACH R.P., WESTALL J. (1981) "Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater - Laboratory sorption Studies", *Environ, Sci, Technol.*, 15:1360-1367.

SCOTT J.P., OLLIS D.F. (1995) "Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations", *Enviro. Prog.*, 14:88-103.

SHACKELFORD, C.D., 1999, "Remediation of Contaminated land: An Overview". In: *Proceedings of the 11th Panamerican Conference of Soil Mechanics and Geotechnics Engineering*, pp. 1-60, Iguaçú Falls, Brazil API, 2001

SHAEFFER-NOVELLI Y. (1990) "Vulnerabilidade do litoral norte do estado de São Paulo e vazamentos de petróleo e derivados", in II Simpósio sobre ecossistemas da Costa Sul e

sudeste brasileira, Síntese de conhecimentos, São Paulo: Academia de Ciências do Estado, (2):375-399.

STAEHELIN S. and HOIGNÉ, J. (1982) “Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide”, *Environ. Sci. & Technol.*, 16:676-681.

STAEHLIN J., HOIGNÉ J. (1985) *Journal of Environmental Science and Technology*, 19:-1206-1213.

STEVENSON F.J. (1994) “Humus chemistry, genesis, composition, reactions”, 2nd Ed., John Willey & Sons, Inc.

SUN Y., PIGNATELLO J.J. (1993) “Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV”, *Environ. Sci. Technol.*, 27:304-310.

TACHIEV G. (1998) “Hydrogen peroxide oxidation of phenol catalyzed by iron ions”, Chemical oxidation Symposium.

TAKAHASHI N., NAKAL T., SATOH Y., KATOH Y. (1994) “Variation of biodegradability of nitrogenous organic compounds by ozonation”, *Water Research*, 28:1563-1570.

TANG W.Z., HUANG C.P. (1996) *Environ. Technol.*, 17:1371-1376.

TISSOT B.P., WELTE D.H. (1978) “Petroleum formation and occurrence”, Springer-Verlag, Germany.

TPHCWG (1997) "A risk-based approach for the management of total petroleum hydrocarbons in soil", Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group, March, Amherst, MA: Amherst Scientific Publishers.

USEPA (1990) "Ground water issue – basic concepts of contaminant sorptions at hazardous waste sites", Office of Research and Development/ Office of Solid Waste and emergency Response, Washington, DC., October, 540/4-90-053.

USEPA (1996) "Soil screening guidelines: Technical background document", Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC., May, PB96-963502.

USEPA (1999) "Alternative disinfectants and oxidants guidance manual", United States Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC., April, 815-R-99-014.

VOLKERING F., BREURE A.M., ANDEL J.G., RULKENS W.H. (1995) "Influence of nonionic surfactants on bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons", *Applied and Environmental Microbiology*, 61(5):1699-1705.

WALLING C., EL-TALIAWI G.M., JOHNSON R.A. (1974) "Fenton's reagent IV: structure and reactivity relations in the reaction of hydroxyl radicals and redox reactions of radicals", *J. Am. Chem. Soc.*, 96:133-139.

WATTS R.J. (1992) "Hydrogen Peroxide for physicochemically degrading petroleum-contaminated soils", *Remediation.*, 17:1797-1802.

WATTS R.J., DILLY S.E. (1996) "Evaluation of iron catalysts for Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils", *Journal of Hazardous Materials*, 51:209-224.

WATTS R.J., UDELL M.D., MONSEN R.M. (1993) "Treatment of contaminated soils using catalyzed hydrogen peroxide", *Water Environ.*, 65:839-844.

WATTS R.J., UDELL M.D., KONG S., LEUNG S.M. (1999) "Fenton-like soil remediation catalysed by naturally occurring iron minerals", *Environmental Engineering Science*, 16(1):93-103.

WODZINSKI, R.S., COYLE, J.E. (1974) "Physical State of Phenanthrene for Utilization by Bacteria", *Applied Microbiology*, 27:1081-1084.

Anexos

ANEXOS

Anexo 1

Quantificação de CO₂ e H₂O₂ - oxidação de 500 mg de biftalato de potássio.

Tempo (min)	mg CO₂ evoluído / % H₂O₂ em solução			
	1% H ₂ O ₂ /1mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	1% H ₂ O ₂ /10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	5% H ₂ O ₂ /1 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	5% H ₂ O ₂ /10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺
0	0 / 1,0	0 / 1,0	0 / 5,0	0 / 5,0
10	48,9 / 0,80	218,5 / 0,60	122,5 / 4,7	429,8 / 2,4
20	63,3 / 0,70	451 / 0,35	339,1 / 4,5	844,1 / 1,8
30	150,4 / 0,65	640,6 / 0,22	496,3 / 4,1	861,8 / 0,8
40	279 / 0,60	860,1 / 0,18	710,7 / 3,8	859,9 / 0
50	381,1 / 0,58	861,1 / 0,12	860,5 / 3,4	860,1 / 0
60	450,7 / 0,55	860 / 0,09	859,7 / 3,1	861,4 / 0

Anexo 2

Exatidão, precisão e coeficiente de variação obtidos na oxidação do padrão biftalato de potássio.

mg Biftalato Teórico	mg Biftalato Experimental	Média	% Exatidão	Desvio Padrão	Coefficiente Variação
500	516,4	506,0	103,3	8,38	1,65
	508,5		101,7		
	493,1		98,62		
400	381,0	382,0	95,25	4,18	1,09
	376,7		94,17		
	388,4		97,10		
300	284,3	294,8	94,76	11,97	4,06
	314,4		104,8		
	285,9		95,30		
200	163,2	178,1	81,60	9,15	5,13
	184,5		92,25		
	186,6		93,30		
100	89,70	87,05	89,70	3,63	4,17
	81,14		81,14		
	90,32		90,32		
50	49,11	45,94	98,22	2,08	4,53
	43,29		86,56		
	45,41		90,82		
30	18,77	14,13	62,56	3,22	22,79
	13,98		46,60		
	9,65		32,16		
10	2,47	2,58	24,70	1,24	48,06
	4,39		43,90		
	0,87		8,70		

Anexo 3

Monitoramento da temperatura em solução nos denominados “experimentos críticos” – Sistema Oxidativo Fenton

	Temperatura (°C)				
Tempo (seg)	10% H ₂ O ₂ 50 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	10% H ₂ O ₂ 100 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	20% H ₂ O ₂ 10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	20% H ₂ O ₂ 50 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	20% H ₂ O ₂ 100 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺
0	25,9	26,0	26,0	26,0	26,1
10	26,7	28,5	30,4	34,1	40,1
20	28,7	30,1	34,7	43,5	68,9
30	30	35,5	40,7	58,7	-
40	32,1	38,2	55,1	68,8	-
50	33,2	40,8	63,2	-	-
60	33,9	43,5	-	-	-
70	34,7	47,3	-	-	-
80	38,1	51,1	-	-	-
90	42,3	54,5	-	-	-
100	46,2	59,5	-	-	-
110	50,0	64,0	-	-	-
120	55,1	69,5	-	-	-
130	60,0	-	-	-	-
140	65,2	-	-	-	-
150	70,0	-	-	-	-

Anexo 4

Monitoramento da concentração de H₂O₂ na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo – Sistema Oxidativo Fenton.

Tempo (horas)	% H ₂ O ₂						
	1% H ₂ O ₂	1% H ₂ O ₂	1% H ₂ O ₂	1% H ₂ O ₂	10% H ₂ O ₂	10% H ₂ O ₂	20% H ₂ O ₂
	1 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	50 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	100 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	1 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺
0	1	1	1	1	10	10	20
1	0,95	0,3	0,6	0,2	9,8	9,2	19,8
2	0,6	0,2	0,35	0	9,6	8,4	19,7
3	0,55	0,15	0	-	9,4	6,6	19,5
4	0,4	0	-	-	9	5,4	19,1
5	0,25	-	-	-	8,6	4,9	18,5
6	0,15	-	-	-	8,1	4	17,7
12	0	-	-	-	7,7	3,2	17,4
24	-	-	-	-	4,9	2,5	16,8
36	-	-	-	-	3,1	0	15,5
48	-	-	-	-	1,6	-	8,4
60	-	-	-	-	0,5	-	4,9
72	-	-	-	-	0	-	3
84	-	-	-	-	-	-	2,6
96	-	-	-	-	-	-	2
108	-	-	-	-	-	-	0,5
120	-	-	-	-	-	-	0

Anexo 5

Monitoramento do CO₂ evoluído na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton.

Tempo (horas)	mg CO ₂						
	1% H ₂ O ₂ 1 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	1% H ₂ O ₂ 10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	1% H ₂ O ₂ 50 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	1% H ₂ O ₂ 100 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	10% H ₂ O ₂ 1 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	10% H ₂ O ₂ 10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	20% H ₂ O ₂ 10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺
	0	0	0	0	0	0	0
1	25,6	44,7	55,3	59,3	-	-	-
2	60,5	98,3	98,9	76,7	-	-	-
3	75,5	102,9	108,9	76,7	38,8	90,4	28,9
4	124,1	102,9	109	-	-	-	-
5	163,8	-	-	-	-	-	-
6	193,8	-	-	-	74,5	320	80,7
12	193,4	-	-	-	200,1	336,5	250,4
24	-	-	-	-	240,5	-	348,8
36	-	-	-	-	310,4	-	378,1
48	-	-	-	-	313,6	-	440
60	-	-	-	-	-	-	455,3
72	-	-	-	-	-	-	470,5
84	-	-	-	-	-	-	475,8
96	-	-	-	-	-	-	478,3
	-	-	-	-	-	-	-
120	-	-	-	-	-	-	-

Anexo 6

Monitoramento da concentração de H₂O₂ na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo – Sistema Oxidativo Fenton.

Tempo (horas)	% H ₂ O ₂						
	1% H ₂ O ₂ 1 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	1% H ₂ O ₂ 10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	1% H ₂ O ₂ 50 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	1% H ₂ O ₂ 100 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	10% H ₂ O ₂ 1 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	10% H ₂ O ₂ 10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	20% H ₂ O ₂ 10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺
	0	1	1	1	1	10	10
1	0,83	0,65	0,35	0,24	9,7	9,5	19,9
2	0,75	0,47	0,21	0,14	9,5	8,9	19,8
3	0,47	0,31	0,17	0,04	9,1	7,5	19,5
4	0,38	0,17	0,07	0	8,5	6,7	19,4
5	0,25	0	0		8	5,8	19,1
6	0,18				7,8	4,5	18,4
12	0				6,5	3,1	17,2
24	-	-	-	-	5,1	1,9	15,4
36	-	-	-	-	3,7	1,1	12,3
48	-	-	-	-	2,8	0	10,7
60	-	-	-	-	1,4	-	8,4
72	-	-	-	-	0,9	-	6,1
84	-	-	-	-	0	-	3,1
96	-	-	-	-	-	-	1,9
108	-	-	-	-	-	-	0,7
120	-	-	-	-	-	-	0

Anexo 7

Monitoramento do CO₂ evoluído na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo - Sistema Oxidativo Fenton.

horas	mg CO ₂						
	1% H ₂ O ₂ 1 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	1% H ₂ O ₂ 10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	1% H ₂ O ₂ 50 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	1% H ₂ O ₂ 100 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	10% H ₂ O ₂ 1 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	10% H ₂ O ₂ 10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺	20% H ₂ O ₂ 10 mmol L ⁻¹ Fe ²⁺
	0	0	0	0	0	0	0
1	18,5	14,9	28,4	51,4	-	-	-
2	50,4	35,4	70,4	60,7	-	-	-
3	109,2	87,63	101,8	60,6	45,3	85,5	86
4	130	87,63	101,6	-	-	-	-
5	149,3	-	-	-	-	-	-
6	181,95	-	-	-	193,4	254,7	177,4
12	181,95	-	-	-	193,4	301,9	177,4
24	-	-	-	-	200,8	302,4	253,8
36	-	-	-	-	235,1	-	273,3
48	-	-	-	-	284,5	-	309,5
60	-	-	-	-	284,5	-	340
72	-	-	-	-	-	-	388,6
84	-	-	-	-	-	-	445,1
96	-	-	-	-	-	-	450,9
108	-	-	-	-	-	-	454
120	-	-	-	-	-	-	453,9

Anexo 8

Varição nos conteúdos de COT, DQO e DBO na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo – Sistema Oxidativo Fenton.

	COT (mg L⁻¹)	DQO (mg L⁻¹)	DBO (mg L⁻¹)
1% H ₂ O ₂ 1mM Fe ²⁺	561,7	1212	278,7
1% H ₂ O ₂ 10mM Fe ²⁺	684,1	1296	258,4
1% H ₂ O ₂ 50mM Fe ²⁺	676,9	1514	296,8
1% H ₂ O ₂ 100mM Fe ²⁺	718,4	1688	344,4
10% H ₂ O ₂ 1mM Fe ²⁺	436,8	781,3	294,3
10% H ₂ O ₂ 10mM Fe ²⁺	411,5	824,9	317,3
20% H ₂ O ₂ 1mM Fe ²⁺	205,1	440,3	201,5

Anexo 9

Varição nos conteúdos de COT, DQO e DBO₅ na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo – Sistema Oxidativo Fenton.

	COT (mg L⁻¹)	DQO (mg L⁻¹)	DBO (mg L⁻¹)
1% H ₂ O ₂ 1mM Fe ²⁺	670,6	1349	418,1
1% H ₂ O ₂ 10mM Fe ²⁺	799,2	1578	367,7
1% H ₂ O ₂ 50mM Fe ²⁺	780,9	1818	439,7
1% H ₂ O ₂ 100mM Fe ²⁺	836,0	1224	235,9
10% H ₂ O ₂ 1mM Fe ²⁺	496,1	1147	448,8
10% H ₂ O ₂ 10mM Fe ²⁺	459,1	1366	584,3
20% H ₂ O ₂ 1mM Fe ²⁺	266,4	503,5	290,3

Anexo 10

Consumo de ozônio, variação no conteúdo de carbono orgânico total (COT) e nas demandas química e biológica de oxigênio (DQO e DBO) na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo – Sistema Oxidativo O₃.

Tempo (min)	pH	mg O₃ consumido	COT (mg L⁻¹)	DQO (mg L⁻¹)	DBO₅ (mg L⁻¹)
10	11	96,9	760,6	1918	334,0
	livre	25,5	815,5	1911	343,9
30	11	243,5	674,0	1451	304,7
	livre	63,9	803,5	1894	359,8
60	11	371,1	623,7	979,4	225,2
	livre	119,1	794,4	1890	378,0

Anexo 11

Consumo de ozônio, variação no conteúdo de carbono orgânico total (COT) e nas demandas química e biológica de oxigênio (DQO e DBO) na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo – Sistema Oxidativo O₃.

Tempo (min)	pH	mg O₃ consumido	COT (mg L⁻¹)	DQO (mg L⁻¹)	DBO₅ (mg L⁻¹)
10	11	84,1	869,3	1911	343,9
	livre	21,8	906,1	1914	325,4
30	11	217,4	767,4	1625	308,7
	livre	54,4	898,7	1954	332,8
60	11	335,1	700,4	1143	240,1
	livre	113,4	883,1	1931	347,5

Anexo 12

Consumo de ozônio, variação no conteúdo de carbono orgânico total (COT) e nas demandas química e biológica de oxigênio (DQO e DBO) na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo – Sistema Oxidativo O₃/H₂O₂.

	Tempo (min)	pH	mg O₃ consumido	COT (mg L⁻¹)	DQO (mg L⁻¹)	DBO₅ (mg L⁻¹)
[H ₂ O ₂] ₀ = 3,3 mM	10	11	87,9	744,9	1548	289,5
		livre	85,8	772,2	1621	281,8
	30	11	278,4	659,2	1351	318,0
		livre	164,0	694,6	1447	291,8
	60	11	447,9	516,4	1063	281,7
		livre	342,0	626,1	1304	289,2
[H ₂ O ₂] ₀ = 9,8 mM	10	11	99,2	702,0	1462	292,2
		livre	94,2	716,9	1506	265,8
	30	11	293,3	571,7	1174	311,5
		livre	269,1	624,5	1304	298,9
	60	11	531,7	382,8	780,0	256,2
		livre	493,9	423,2	923,4	246,8
[H ₂ O ₂] ₀ = 19,7 mM	10	11	101,5	753,2	1616	290,7
		livre	95,8	799,4	1590	309,1
	30	11	302,7	682,3	1499	285,9
		livre	262,7	743,3	1764	320,8
	60	11	612,9	656,7	1413	303,1
		livre	509,7	731,7	1391	278,7

Anexo 13

Consumo de ozônio, variação no conteúdo de carbono orgânico total (COT) e nas demandas química e biológica de oxigênio (DQO e DBO) na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo – Sistema Oxidativo O₃/H₂O₂.

	Tempo (min)	pH	mg O₃ consumido	COT (mg L⁻¹)	DQO (mg L⁻¹)	DBO₅ (mg L⁻¹)
[H ₂ O ₂] ₀ = 3,3 mM	10	11	91,0	889,0	1830	320,4
		livre	87,2	864,7	1876	318,9
	30	11	264,9	863,8	1787	357,4
		livre	253,3	794,9	1637	311,0
	60	11	497,7	811,5	1688	388,1
		livre	438,5	704,0	1494	298,8
[H ₂ O ₂] ₀ = 9,8 mM	10	11	93,7	797,7	1691	321,2
		livre	83,3	792,1	1676	336,1
	30	11	286,6	657,3	1375	312,5
		livre	280,0	713,2	1427	298,7
	60	11	565,1	448,8	956,2	267,4
		livre	512,8	477,3	938,6	230,0
[H ₂ O ₂] ₀ = 19,7 mM	10	11	96,3	853,4	1725	311,6
		livre	98,1	899,6	1901	378,1
	30	11	298,7	780,9	1609	309,7
		livre	281,2	843,4	1775	356,0
	60	11	587,1	762,2	1596	294,4
		livre	593,3	840,1	1792	348,4

Anexo 14

Variação no conteúdo de carbono orgânico total (COT) e nas demandas química e biológica de oxigênio (DQO e DBO) na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo – Sistema Oxidativo H₂O₂/UV.

	Tempo (min)	pH	COT (mg L⁻¹)	DQO (mg L⁻¹)	DBO₅ (mg L⁻¹)
[H ₂ O ₂] ₀ = 30 mM	30	11	789,5	1603	298,5
		livre	777,9	1621	318,4
	60	11	776,3	1584	275,1
		livre	747,4	1528	315,6
	120	11	728,4	1489	283,8
		livre	713,6	1477	289,6
[H ₂ O ₂] ₀ = 60 mM	30	11	760,6	1599	338,1
		livre	744,1	1521	324,0
	60	11	715,3	1460	316,6
		livre	687,2	1397	312,3
	120	11	689,9	1390	309,7
		livre	648,4	1325	321,4
[H ₂ O ₂] ₀ = 100 mM	30	11	782,1	1594	320,8
		livre	768,0	1557	290,3
	60	11	741,6	1501	295,1
		livre	711,9	1484	280,9
	120	11	702,1	1423	280,4
		livre	695,4	1478	301,6
[H ₂ O ₂] ₀ = 300 mM	30	11	826,0	1657	298,1
		livre	820,8	1623	290,0
	60	11	817,5	1656	288,7
		livre	806,0	1632	289,7
	120	11	815,1	1659	280,3
		livre	799,4	1611	304,9

Anexo 15

Variação no conteúdo de carbono orgânico total (COT) e nas demandas química e biológica de oxigênio (DQO e DBO) na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo – Sistema Oxidativo H₂O₂/UV.

	Tempo (min)	pH	COT (mg L⁻¹)	DQO (mg L⁻¹)	DBO₅ (mg L⁻¹)
[H ₂ O ₂] ₀ = 30 mM	30	11	887,4	1756	311,1
		livre	904,9	1789	325,4
	60	11	881,2	1774	324,3
livre		890,2	1749	330,1	
120	11	880,1	1803	357,6	
	livre	882,2	1894	350,1	
[H ₂ O ₂] ₀ = 60 mM	30	11	870,0	1739	338,8
		livre	890,4	1820	344,8
	60	11	859,9	1751	373,7
livre		878,3	1778	379,3	
120	11	853,4	1734	368,8	
	livre	832,3	1689	359,7	
[H ₂ O ₂] ₀ = 100 mM	30	11	908,5	1831	335,0
		livre	918,7	1847	319,9
	60	11	892,0	1795	348,0
livre		874,6	1799	309,8	
120	11	891,2	1803	338,5	
	livre	851,6	1740	321,2	
[H ₂ O ₂] ₀ = 300 mM	30	11	918,7	1853	325,1
		livre	919,3	1861	326,3
	60	11	914,1	1844	340,3
livre		914,5	1839	290,2	
120	11	910,4	1827	342,7	
	livre	913,2	1853	305,1	

Anexo 16

Consumo de ozônio, variação no conteúdo de carbono orgânico total (COT) e nas demandas química e biológica de oxigênio (DQO e DBO) na oxidação de amostra de água contaminada por petróleo – Sistema Oxidativo O₃/UV.

Tempo (min)	pH	mg O₃ consumido	COT (mg L⁻¹)	DQO (mg L⁻¹)	DBO₅ (mg L⁻¹)
10	11	98,2	730,1	1603	317,6
	livre	68,3	796,9	1639	310,4
30	11	270,0	621,2	1267	314,0
	livre	241,8	746,6	1565	338,6
60	11	515,0	563,5	1167	337,4
	livre	340,2	731,7	1515	363,6

Anexo 17

Consumo de ozônio, variação no conteúdo de carbono orgânico total (COT) e nas demandas química e biológica de oxigênio (DQO e DBO) na oxidação de amostra de solo contaminado por petróleo – Sistema Oxidativo O₃/UV.

Tempo (min)	pH	mg O₃ consumido	COT (mg L⁻¹)	DQO (mg L⁻¹)	DBO₅ (mg L⁻¹)
10	11	85,1	830,7	1718	367,7
	livre	44,8	898,7	1458	297,2
30	11	229,7	744,5	1523	335,1
	livre	147,1	877,6	1816	360,1
60	11	440,1	665,5	1326	308,2
	livre	219,7	837,2	1752	376,2