CELYNA KÁRITAS OLIVEIRA DA SILVA

**MÉTODO INOVADOR DE ATIVAÇÃO DE OXIDANTES NO TRATAMENTO DE
POLUENTES PRIORITÁRIOS E EMERGENTES**

São Paulo

2014

CELYNA KÁRITAS OLIVEIRA DA SILVA

**MÉTODO INOVADOR DE ATIVAÇÃO DE OXIDANTES NO TRATAMENTO DE
POLUENTES PRIORITÁRIOS E EMERGENTES**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo, para obtenção
do título de Doutora em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia Química

São Paulo

2014

CELYNA KÁRITAS OLIVEIRA DA SILVA

**MÉTODO INOVADOR DE ATIVAÇÃO DE OXIDANTES NO TRATAMENTO DE
POLUENTES PRIORITÁRIOS E EMERGENTES**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo, para obtenção do
título de Doutora em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Professor Titular Claudio Augusto
Oller do Nascimento

Co-orientadora: Dra Marilda Mendonça
Guazzelli Ramos Vianna

São Paulo

2014

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 6 de janeiro de 2015

Assinatura do autor

Celyna Káritas Oliveira da Silva

Assinatura do orientador

Prof. Dr. Claudio Augusto Oller do Nascimento

CATALOGAÇÃO-NA-PUBLICAÇÃO

Silva, Celyna Káritas Oliveira da
Método inovador de ativação de oxidantes no tratamento de
poluentes prioritários e emergentes / C.K.O. da Silva. – versão
corr. -- São Paulo, 2014.
120 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Oxidação 2.Poluição I.Universidade de São Paulo. Escola
Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

SILVA, C.K.O. Método Inovador de Ativação de Oxidantes no Tratamento de Poluentes Prioritários e Emergentes. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Tese aprovada em 24 de outubro de 2014.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento

Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira

Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Edson Luis Foletto

Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. José Ermírio Ferreira de Moraes

Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Paulo

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese à minha saudosa Tia
Mercês (*in memoriam*) por sempre torcer
pela minha felicidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado forças para chegar à conclusão deste trabalho e suprir todas as minhas necessidades, pois sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais, Joana e Roberto, pela compreensão, carinho, amor incondicional e por serem meus pilares em todos os momentos.

Ao meu querido marido Randy, pela compreensão, carinho, incentivo, por sempre está do meu lado em todas as minhas decisões e por ser um companheiro sempre presente, mesmo quando fisicamente distante.

Ao Prof. Claudio Oller e à Dra Marilda Vianna pelo empenho na orientação dessa tese, e, especialmente, à Dra Marilda Vianna pela imensa atenção e pelo apoio em diferentes quesitos da minha vida.

Ao Prof. Osvaldo Chiavone pela oportunidade em realizar parte desse projeto. Assim, como agradeço ao Prof. Hyeok Choi, pela oportunidade e orientação na etapa do intercâmbio na Universidade do Texas em Arlington. Do mesmo modo, agradeço também aos Professores e pesquisadores Edson Foletto, Antônio Carlos, José Ermírio, Leandro Aguiar, Paulo Firmino e Kátia Ribeiro pela contribuição na realização deste trabalho. A todos estes que acreditaram em mim e sempre serão exemplos de profissionais que farão parte da minha vida.

Aos meus familiares e especialmente ao meu “Tio Rui” pelo incentivo e por continuar a ser meu exemplo pela busca do conhecimento a ser seguido e minha “Tia Ceição” pelo imenso carinho. Ambos me mostraram que apesar das adversidades, podemos sempre ultrapassar nossos limites.

Às minhas queridas crianças, priminhos e crianças da Igreja Batista Jordão, por sempre esperarem o melhor da “Tia Celyna”

Às amigas Dannielle Janainne, Mariana, Hiale, Rosângela, Déborah, Joselisse, Mônica, Lidiane e Karina que sempre me deram palavras de incentivo e carinho.

A todos os amigos e colegas da Universidade de São Paulo que ajudaram de alguma forma para conclusão desse trabalho: Jahn Pierre, Márcio, Rodrigo, Joel, Ana, Andressa e Thiago.

Aos amigos da Universidade do Texas em Arlington Wasiu, Zac e Hesam, principalmente a Wasiu pelas contribuições analíticas em parte dessa tese.

Aos funcionários Carminha, Maria Elizete, Graça e Alexandre pelas ajudas dadas sempre que necessárias.

Ao serviço USP Legal pelo transporte dos portadores de necessidades especiais dentro da Universidade de São Paulo, especialmente aos motoristas Messias e Edmur pela excelência nesse serviço.

Ao CNPq, por ter possibilitado e financiado esta pesquisa.

Ao Programa Ciências sem Fronteiras, pelo suporte financeiro durante o intercâmbio na Universidade do Texas em Arlington - Estados Unidos.

E finalmente à Universidade de São Paulo, Universidade do Texas em Arlington e à Universidade Federal do Rio Grande do Norte contando com profissionais de ambas as instituições.

EPÍGRAFE

“Se enxerguei longe, foi porque me apoiei nos ombros dos *meus* gigantes, *meus* *pais*.”

Isaac Newton (adaptado).

Silva, C.K.O. Método inovador de ativação de oxidantes no tratamento de poluentes prioritários e emergentes. 120 f. Tese (doutorado) - Escola Politécnica (Departamento de Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

RESUMO

O presente trabalho trata do desenvolvimento um novo material, diatomita modificada por ferro, como ativador dos oxidantes persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio para degradar poluentes prioritários (fenantreno e antraceno), diesel e o poluente emergente ácido perfluorooctanóico (PFOA). Os objetivos deste estudo foram comparar esse novo método com métodos convencionais de ativação para esses oxidantes; e estudar, estatisticamente, a relação ótima entre a quantidade deste material e a concentração de oxidante para a degradação dos contaminantes. A diatomita bruta e as diatomitas modificadas (CAT-5 e CAT-20) foram caracterizadas por diferentes técnicas. Os principais resultados da caracterização mostraram que os materiais são amorfos e que a concentração de ferro foi 4%, 17% e 25% para diatomita bruta, CAT-5 e CAT-20, respectivamente. Os resultados mostraram que os materiais modificados apresentaram significativa atividade catalítica para ativar os oxidantes e degradar os poluentes, sendo a CAT-5 a mais reativa. Resultados satisfatórios foram obtidos utilizando 45 g L⁻¹ de persulfato de sódio com 2,5 g de diatomita modificada (CAT-5), com degradação de 87% e 96% de fenantreno e antraceno, respectivamente, em 168 horas de tratamento. Para o tratamento de solo arenoso contaminado com diesel, os melhores resultados foram obtidos utilizando 41 g L⁻¹ de persulfato de sódio e 1,56 g de CAT-5, obtendo decaimento de 91% de carbono total em 146 horas. A eficiência da decomposição de PFOA mostra que a reatividade dos sistemas seguiu a ordem: peróxido de hidrogênio em altas concentrações > peróxido de hidrogênio em paralelo com persulfato > persulfato alcalino, ambos ativados com CAT-5, atingindo 86%, 69% e 48%, respectivamente, após 6 horas de reação.

Palavras chaves: poluentes prioritários, poluentes emergentes, oxidação, diatomita modificada

Silva, C.K.O. Innovative method of oxidants activation in the treatment of emerging and priority pollutants. 120 p. Thesis (PhD) - Escola Politécnica (Departamento de Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

ABSTRACT

The present work deals with the development of a new material, modified diatomite by iron, as an activator of the oxidants sodium persulfate and hydrogen peroxide to degrade priority pollutants (phenanthrene and anthracene), diesel and the emerging pollutant perfluorooctanoic acid (PFOA). The aims of this study were to compare this new method with traditional activation method for these oxidants; and to study, statistically, the optimal ratio between the quantity of the material and the concentration of oxidant to the degradation of contaminants. The raw and modified materials were characterized by different techniques. The main characterization results showed that materials are amorphous, and that the iron concentrations were 4.78%, 17.65% and 25% for the raw diatomite, CAT-5 and CAT-20, respectively. The results showed that the modified material showed significant catalytic activity to activate the oxidants and to degrade pollutants, with CAT-5 being the most reactive. Satisfactory Results were obtained using 2.5 g of modified diatomite (CAT-5) with sodium persulfate at 45 g L⁻¹, with degradation of 87% and 96% of phenanthrene and anthracene, respectively, in 168 hours of treatment. For the treatment of sandy soil contaminated with diesel, the best result was obtained using 41 g L⁻¹ of sodium persulfate sodium and 1.56 g of CAT-5, resulting in a decrease of 91% of total carbon present in diesel. The PFOA decomposition efficiency for the systems shows that hydrogen peroxide at high concentrations > hydrogen peroxide-activated persulfate > alkaline-activated persulfate, both with CAT-5, achieving 83%, 69% and 48%, respectively, after 6 hours of reaction.

Key-words: priority pollutants, emerging pollutant, oxidation, modified diatomite

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 2.1 - Esquema representando a contaminação no subsolo causada por vazamentos de LNAPL e DNAPL.....	7
Figura 2.2 - Grupos de contaminantes no Estado de São Paulo	11
Figura 2.3 - Estruturas moléculas do antraceno e fenantreno.....	14
Figura 2.4 - Estrutura da moléculo do PFOA.....	18
Figura 2.5 - Esquema da partícula da diatomita modificada.....	32
Figura 2.6 - Esquema de BRP instalada no solo.....	37
Figura 3.1 - Fluxograma da síntese do catalisador.....	39
Figura 3.2: Metodologia analítica do tratamento de areia contaminada com fenantreno e antraceno.....	48
Figura 3.3: Metodologia analítica para o tratamento de solo contaminado com diesel.....	51
Figura 3.4: Metodologia analítica para o tratamento de PFOA em água.....	55
Figura 4.1 - Distribuição do tamanho da partícula para amostra diatomita bruta.....	57
Figura 4.2 - Distribuição do tamanho da partícula para a amostra CAT-5.....	57
Figura 4.3 - Distribuição do tamanho da partícula para a mostra CAT-20.....	57
Figura 4.4 - Espectro de infravermelho sobreposto para as amostras diatomita bruta, CAT-5 e CAT-20.....	59
Figura 4.5 - Difração de raios-x para a diatomita bruta.....	60
Figura 4.6 - Difração de raios-x para a amostra CAT-5.....	60
Figura 4.7 - Difração de raios-x para a amostra CAT-20.....	61
Figura 4.8 - Imagem obtida pela MEV da diatomita bruta.....	62
Figura 4.9 - Imagem obtida pela MEV da amostra CAT-5.....	63
Figura 4.10 - Imagem obtida pela MEV da amostra CAT-20.....	64
Figura 4.11 - EDS para a diatomita bruta.....	64
Figura 4.12 - EDS para CAT-5.....	65
Figura 4.13 - EDS para CAT-20.....	66
Figura 4.14 - Resultado da degradação de fenantreno (200 mg kg ⁻¹) e	

antraceno (25 mg kg ⁻¹) obtida nos ensaios preliminares.....	67
Figura 4.15 - Resultado de degradação do fenantreno (200 mg kg ⁻¹) e antraceno (25 mg kg ⁻¹) obtida em 72 horas comparando os catalisadores sintetizados.....	69
Figura 4.16 - Resultado de degradação do fenantreno (200 mg kg ⁻¹) e antraceno (25 mg kg ⁻¹) comparando métodos de ativação do persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio via Fe ²⁺ e por CAT-5.....	70
Figura 4.17 - Esquema de mecanismo proposto da formação do antraquinona a partir do antraceno na presença de radical hidroxila.....	72
Figura 4.18 - Mecanismo proposto para a formação de antraquinona a partir do antraceno na presença do radical persulfato.....	73
Figura 4.19 - Degradação de fenantreno (200 mg kg ⁻¹) em função do tempo no sistema persulfato de sódio a 0,1 mol L ⁻¹ e 2,5g de CAT-5.....	74
Figura 4.20 - Valores de degradação do fenantreno observados experimentalmente <i>versus</i> valores calculados.....	75
Figura 4.21 - Superfície de resposta de degradação dos HPA (225 mg kg ⁻¹) no planejamento A.....	77
Figura 4.22 - Superfície de resposta de degradação dos HPA (225 mg kg ⁻¹) no planejamento B.....	81
Figura 4.23 - Valores de degradação dos HPA observados experimentalmente <i>versus</i> valores calculados.....	81
Fig.4.24 - Decaimento do teor de carbono total do diesel (5000 mg kg ⁻¹) em função do tempo no sistema persulfato de sódio.....	83
Figura 4.25 - Decaimento do teor de carbono total do diesel (5000 mg kg ⁻¹) em função do tempo no sistema peróxido de hidrogênio.....	84
Figura 4.26 - Superfície de resposta do planejamento fatorial 2 ² para degradação de diesel (5000 mg kg ⁻¹).....	85
Figura 4.27 - Decaimento de PFOA (10 mg L ⁻¹) em função do tempo em sistemas de controle.....	87
Figura 4.28 - Decaimento de PFOA (10 mg L ⁻¹) em função do tempo no	

sistema persulfato.....	88
Figura 4.29 - Decaimento de PFOA (10 mg L ⁻¹) em função do tempo no sistema persulfato em diferentes pH.....	89
Figura 4.30 - Decaimento de PFOA (10 mg L ⁻¹) em função do tempo no sistema persulfato a pH 12.....	90
Figura 4.31 - Decaimento de PFOA (10 mg L ⁻¹) em função do tempo no sistema persulfato ativado por peróxido de hidrogênio.....	91
Figura 4.32 - Decaimento de PFOA (10 mg L ⁻¹) em função do tempo no sistema peróxido de hidrogênio ativado via Fe ²⁺ e por CAT-5.....	92
Figura 4.33 - Decaimento de PFOA (10 mg L ⁻¹) em função do tempo no sistema peróxido de hidrogênio (0,5, 1, 1,5 e 2 mol L ⁻¹) e CAT-5.....	93
Fig. 4.34 - Decaimento de PFOA (10 mg L ⁻¹) em função do tempo no sistema peróxido de hidrogênio e CAT-5 (0,5, 1, 1,5 e 2,5).....	94
Fig. 4.35 - Decomposição de PFOA (10 mg L ⁻¹) em função do tempo no sistema peróxido de hidrogênio a 2 mol L ⁻¹	95
Figura 4.36 - Superfície de resposta do planejamento fatorial 2 ² para degradação de PFOA.....	97
Figura 4.37 - Valores observados <i>versus</i> previstos para degradação de PFOA.....	98

LISTA DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 - Classificação dos solos em relação à granulometria.....	5
Tabela 2.2 - Classificação dos HPA prioritários segundo a EPA e quanto a sua carcinogenicidade (IARC).....	14
Tabela 2.3 - Valores orientadores para HPA em solo de acordo com a resolução CONAMA 420/2009.....	15
Tabela 2.4 - Propriedades físico-químicas do fenantreno e antraceno.....	16
Tabela 2.5 - Concentrações de PFOA encontradas em águas dos oceanos e área costeira.....	17
Tabela 2.6 - Propriedades físico-químicas de PFOA.....	19
Tabela 2.7 - Principais vantagens e desvantagens da técnica ISCO.....	22
Tabela 2.8 - Espécies reativas.....	22
Tabela 2.9 - Reatividade dos oxidantes com os contaminantes mais encontrados.....	23
Tabela 3.1 - Concentrações de oxidantes, sulfato ferroso e CAT-5.....	44
Tabela 3.2 - Planejamento experimental A para degradação de HPA.....	46
Tabela 3.3 - Planejamento experimental B para degradação de HPA.....	47
Tabela 3.4 - Planejamento experimental fatorial para degradação do diesel.	50
Tabela 3.5 - Ensaio com persulfato para degradação de PFOA.....	53
Tabela 3.6 - Ensaio com persulfato e peróxido de hidrogênio em paralelo para degradação de PFOA.....	53
Tabela 3.7 - Ensaio com peróxido de hidrogênio para degradação de PFOA.....	54
Tabela 3.8 - Planejamento experimental fatorial para degradação de PFOA.....	54
Tabela 4.1 - Resultados da caracterização fluorescência de raios-x.....	58
Tabela 4.2: Resultados do planejamento experimental A para degradação de HPA.....	76
Tabela 4.3 - Resultados do planejamento experimental B para degradação de HPA.....	78

Tabela 4.4 - Percentual de degradação experimental e calculado no planejamento B.....	80
Tabela 4.5 - Resultados do planejamento experimental fatorial para degradação de diesel.....	81
Tabela 4.6 - Resultados do Planejamento experimental para degradação de PFOA.....	96

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 Contaminantes no meio ambiente subterrâneo.....	6
2.2. Grupo de contaminantes.....	10
2.2.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)	10
2.2.2. Ácido perfluorooctanóico (PFOA)	17
2.3. Tecnologias de Tratamento de Poluentes Orgânicos	20
2.3.1 Oxidação Química <i>In Situ</i> (ISCO).....	21
• Ozônio.....	24
• Peróxido de hidrogênio	25
• Persulfato	27
2.4. Catalisadores	32
2.4.1 Mecanismo e cinética da reação	33
2.4.2 Diatomita	34
2.5 Barreira Reativa Permeável (BRP).....	36
3. METODOLOGIA.....	38
3.1 Síntese e Caracterização dos materiais.....	38
3.1.1 Materiais.....	38
3.1.2 Síntese	38
3.1.3 Caracterização dos materiais.....	41
3.2. Tratamento de fenantreno e antraceno em matriz sólida.....	42
3.2.1 Materiais.....	42
3.2.2 Contaminação simulada da areia	42
3.2.3 Procedimento dos Experimentos.....	43

• Ensaios com os Catalisadores Preparados	44
• Teste dos Oxidantes	44
• Estudo cinético da catálise heterogênea.....	45
• Otimização da oxidação de fenantreno e antraceno por persulfato sódio e CAT-5 utilizando o método de superfície de resposta	46
3.2.4.Extração e Análise	47
3.3 Tratamento de Solo Arenoso Contaminado com Diesel	48
3.2.5. Materiais.....	49
3.2.6. Metodologia dos experimentos	49
• Sistemas persulfato	49
• Sistemas peróxido de hidrogênio	50
3.2.7. Análise.....	50
3.3. Tratamento de PFOA em água.....	51
3.3.1. Materiais.....	51
3.3.2. Procedimento dos experimentos	52
• Reações controle	52
• Sistemas persulfato	52
•Sistemas persulfato sódio ativado por peróxido de hidrogênio.....	53
• Sistemas peróxido de hidrogênio.....	53
3.3.3. Extração e Análise	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1. Resultados da Caracterização.....	56
• Análises de área superficial específica	56
• Análises de diâmetro da partícula	56
• Análises de fluorescência de raios-X	58

• Análise de Infravermelho	58
• Análises de difração de raios-X	59
• Análises de microscopia eletrônica de varredura acoplada ao EDS	61
4.2. Tratamento de fenantreno e antraceno	66
4.2.1. Ensaios Preliminares	66
4.2.2. Teste dos Catalisadores	68
4.2.3. Testes dos Oxidantes	70
4.2.4. Modelagem cinética heterogênea da degradação do fenantreno	73
4.2.5. Otimização da oxidação de fenantreno e antraceno por persulfato sódio e CAT-5 utilizando o método de superfície de resposta	75
4.3. Tratamento de Solo Contaminado com Diesel	82
4.3.1. Sistema persulfato	82
4.3.2. Sistema peróxido de hidrogênio	83
4.4. Tratamento de água contaminada com PFOA	86
4.4.1. Reações Controle	86
4.4.2. Sistemas persulfato	87
• Experimentos preliminares	87
• O efeito do pH sobre o sistema de persulfato	88
• Sistemas persulfato ativado por peróxido de hidrogênio	90
4.4.3 Sistemas peróxido de hidrogênio	91
• Ativação do peróxido de hidrogênio por CAT-5 e por ativação convencional	91
• Efeito da concentração do peróxido de hidrogênio	92
• Efeito da quantidade de CAT-5	93
5. CONCLUSÕES	99
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101

REFERÊNCIAS.....102

ANEXOS

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Diversas atividades antrópicas podem contribuir para a disposição inadequada de substâncias químicas no meio ambiente, contaminando água superficial e subterrânea, solo e sedimentos.

A preocupação em relação à presença de poluentes no ambiente se deve ao fato da possibilidade destes compostos serem tóxicos e reagirem direta ou indiretamente após transformações metabólicas com o DNA, tornando-se mutagênicos e carcinogênicos ao homem e aos animais.

A agência ambiental americana *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) publicou uma lista com 126 poluentes prioritários (PP), que incluem pesticidas, bifenilas policloradas (PCB), metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos e policíclicos aromáticos. Os critérios para que pertençam a essa lista são: serem carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos e tóxicos ao homem, e serem persistentes e biocumulativos no meio ambiente. Fazem parte dessa lista 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), entre eles o antraceno e o fenantreno. A USEPA regulamenta e dispõe de métodos analíticos para identificar e quantificar esses poluentes (USEPA, 2012).

A convenção de Estocolmo designou 22 poluentes orgânicos persistentes (POP), entre eles PCB, pesticidas, ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS) e seus sais. Essas substâncias podem ser formadas, involuntariamente, por uma ampla variedade de fontes, tais como sistemas de combustão residenciais e instalações de incineração de resíduos.

Atualmente, outra classe de contaminantes, além dos PP e poluentes orgânicos persistentes (POP), os poluentes emergentes (PE) também vêm sendo foco de preocupação. Os PE estão sendo alvo de estudo mundial por apresentarem potencial ameaça ao ambiente, à saúde humana, por não possuírem valores orientadores e nem métodos analíticos regulamentados pelos órgãos ambientais (DEBLONDE, 2011). Este grupo de contaminantes apresenta mais de 40.000 substâncias que incluem fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios

sintéticos e naturais, pesticidas e plastificantes, do qual muito pouco é conhecido sobre seus efeitos na vida aquática e na saúde humana (CETESB, 2013a).

Dentre os PE, têm-se os compostos perfluorocarbonos (PFC) que receberam atenção por causa de sua persistência ambiental e potencial bioacumulação e distribuição. Um dos PFC é o ácido perfluorooctanóico (PFOA) utilizado em muitas indústrias e classificado pela USEPA como "um provável agente cancerígeno" (HOGUE, 2005). A liberação direta e indireta de PFOA durante a fabricação e uso pode causar uma generalizada distribuição de PFOA no ar, águas superficiais e subterrâneas. Embora muitas tecnologias tenham sido investigadas, nenhuma foi eficaz para degradar PFOA em tratamento *in situ* (AHMAD, 2012). USEPA e oito grandes indústrias estão empenhadas em reduzir os produtos contendo esse poluente e substâncias químicas associadas, para diminuir as emissões globais de PFOA até 2015 (KNEPPER e LANGE, 2012).

A remediação de solos e sedimentos contaminados com compostos orgânicos ainda é um desafio científico e técnico, por apresentarem elevada estabilidade e alta afinidade biológica (CHOI e SHIRISHAGAWALAND, 2009). O tratamento *in situ* é aquele que o contaminante é removido, sem que haja qualquer outro método de remoção de água subterrânea ou solo, e são frequentemente mais utilizados por apresentarem melhor custo-benefício do que a remediação *ex situ* (PALMROTH *et al.* 2006). Dentre as técnicas de tratamento *in situ*, tem-se a oxidação química *in situ* (*In Situ Chemical Oxidation*-ISCO), que é aplicada para a remediação de aquíferos, sedimentos e solos contaminados com poluentes orgânicos, sendo uma técnica muito utilizada atualmente (FURMAN *et al.* 2009). Essa técnica envolve a introdução de um oxidante químico no subsolo com a finalidade de transformar os contaminantes nas águas subterrâneas e/ou no solo em espécies químicas menos nocivas, podendo chegar à mineralização completa (HULING e PIVETZ, 2006).

Pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de aperfeiçoar os métodos e técnicas para eliminação ou diminuição de contaminantes. A partir dessa perspectiva, este trabalho tem como principal objetivo investigar o tratamento dos poluentes prioritários fenantreno e antraceno em matriz sólida e o poluente emergente PFOA em solução aquosa, utilizando a oxidação avançada tendo como proposta um método inovador de ativação dos oxidantes, usando diatomita

modificada por ferro. Dentre objetivos específicos podem ser citados: investigar o melhor método de síntese e caracterizar os materiais sintetizados; estudar a cinética da degradação dos contaminantes em sistema heterogêneo; determinar a razão ótima entre quantidade de diatomita modificada e concentração do oxidante para degradar fenantreno e antraceno utilizando planejamento experimental; estudar o tratamento de solo contaminado com diesel com os oxidantes ativados pela diatomita modificada; avaliar a degradação do poluente emergente PFOA em sistema aquoso utilizando os oxidantes peróxido de hidrogênio e persulfato de sódio, separados e em conjunto, ativados com a diatomita modificada. O diesel foi um dos contaminantes alvo dessa pesquisa, por ser uma mistura complexa contendo HPA.

No Capítulo I, apresentam-se a introdução do tema em estudo e seus objetivos. No Capítulo II é apresentado o levantamento de vários conceitos importantes para o entendimento do tema em estudo, enfatizando a técnica de oxidação química. E ainda, neste capítulo, são descritos vários estudos realizados por diversos autores. No Capítulo III são apresentados métodos incluindo os materiais utilizados e as condições experimentais empregadas na realização deste estudo. No Capítulo IV são apresentados os resultados e discussões da caracterização da diatomita modificada, da aplicação do sistema de oxidantes ativados por esse material para o tratamento de poluentes prioritários e de poluentes emergentes e da análise estatística obtida por meio do planejamento experimental; sendo as conclusões obtidas apresentadas no Capítulo V. E no Capítulo VI são apresentadas as referências bibliográficas citadas ao longo desta tese.

2. REVISÃO DA LITERATURA

De acordo com Braga *et al.* (2002), o solo pode ser definido como um manto superficial formado por rocha degradada, em mistura com matéria orgânica em decomposição, contendo ainda água e ar em proporções variáveis e organismos vivos. Desempenha a importante atividade de sustentar e alimentar os vegetais e funciona como reservatório de água deste ecossistema. O solo atua, constantemente, como um “filtro”, representando grandes reservatórios de poluentes no ambiente, tendo a capacidade de depuração e imobilizando grande parte das impurezas nele depositadas (TELHADO, 2009).

De acordo com a CETESB (2001), as propriedades químicas dos solos (pH, teor de nutrientes, capacidade de troca iônica, condutividade elétrica e teor de matéria orgânica natural) são, ao lado da atividade biológica, responsáveis pelos principais mecanismos de atenuação de poluentes nesse meio. Entre estes podem ser destacados a adsorção, a fixação química, precipitação, oxidação, troca e a neutralização que, invariavelmente, ocorrem no solo, e através do manejo de suas propriedades podem ser incrementados.

A matéria orgânica natural é uma matriz complexa formada durante a decomposição microbiana de resíduos de plantas e animais presentes no solo, águas subterrâneas e rios, e desempenha um papel vital no ciclo global do carbono (MATILAINEN *et al.* 2010; DERENNE e TU, 2014). A matéria orgânica natural pode ser dividida em dois grupos, o grupo hidrofóbico (não-húmico), porção que contém carbonos alifáticos, incluindo ácidos carboxílicos e proteínas; e a porção hidrofílica, composta de substâncias húmicas (HS), essa porção é rica em carbono aromático, estruturas fenólicas e ligações duplas conjugadas. As substâncias húmicas podem ser classificadas em termos de sua solubilidade em diferentes pH em: ácidos húmicos (AH) compreendem a fração que é insolúvel a um pH baixo; ácidos fúlvicos (AF) são compostos de baixo peso molecular que são solúveis em diferentes pH; e huminas que é a fração que é insolúvel a qualquer pH (WANDRUSZKA, 2000).

Os solos recebem designações segundo as dimensões das partículas compreendidas entre determinados limites convencionais, e no Brasil, a Associação

Brasileira de Normas Técnicas (ABNT/NBR 6502/95) classifica os solos de acordo com sua granulometria como apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Classificação dos solos em relação à granulometria (COSTA, 2004).

Classificação	Diâmetro dos Grãos (mm)
argila	< 0,002
silte	0,002 - 0,04
areia	0,04 - 2,0
cascalho	> 2,0

Segundo Costa (2004), a areia grossa (0,2 – 2,0 mm) e a areia fina (0,04 - 0,2 mm) são fundamentalmente constituídas por minerais primários, mas, em solos derivados de rochas de grão muito fino por haver, sobretudo areia grossa, proporção considerável de pequenos fragmentos contendo mais do que uma espécie mineral. A areia grossa tem fraquíssimo poder de retenção para a água e substâncias dissolvidas, é muito permeável e, do ponto de vista químico, é relativamente inerte.

A água subterrânea é a água da chuva ou água de corpos hídricos superficiais, como lagos ou riachos, que penetra no solo e na rocha e é armazenada no subsolo nos pequenos espaços entre rochas e partículas de solo. A poluição das águas subterrâneas ocorre quando substâncias perigosas entram em contato e que se dissolvem na água que tem penetrado no solo (USEPA, 2011).

As águas subterrâneas podem ser contaminadas de muitas maneiras. Se a água da chuva ou água superficial entra em contato com o solo contaminado, enquanto infiltram nesse solo, ela pode tornar-se poluída e pode levar à poluição do solo para as águas subterrâneas. As águas subterrâneas também podem tornar-se contaminadas quando substâncias perigosas líquidas penetram através do solo ou rocha para as águas subterrâneas. Algumas substâncias perigosas líquidas não se misturam com as águas subterrâneas, mas permanecem agrupadas dentro do solo ou rocha. Essas substâncias combinadas podem atuar como fontes de contaminação, a longo prazo, das águas subterrâneas (USEPA, 2011).

Os sedimentos naturais são definidos como materiais orgânicos e inorgânicos encontrados na parte inferior de um corpo d'água. Sedimentos podem incluir argila, silte, areia, cascalho, matéria orgânica em decomposição e conchas, entre outros (USEPA, 1999). Os sedimentos podem ser contaminados de diversas maneiras, as formas mais comuns são as que incluem os contaminantes: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), bifenilas policloradas (PCB), óleos, graxas e metais pesados. Produtos químicos mais densos do que a água, como HPA decantam para o fundo dos corpos de água e contaminam diretamente os sedimentos (USEPA, 2005).

De acordo com a CETESB, uma área contaminada pode ser definida como uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados, propagando-se por diferentes vias, como o ar, o próprio solo, as águas subterrâneas e superficiais, alterando suas características naturais de qualidade e determinando impactos negativos e/ou riscos sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores, (CETESB, 2001). Em alguns casos, para o tratamento ser efetivo em uma área, pode exigir a utilização de mais de uma tecnologia. É provável que diferentes técnicas de remediação, usadas em série e / ou aplicações em paralelo, sejam necessárias para a remoção máxima dos contaminantes.

2.1. Contaminantes no meio ambiente subterrâneo

Um grupo importante de poluentes são os hidrofóbicos, que apresentam baixíssima solubilidade em água e são conhecidos como *Non-Aqueous Phase Liquid* (NAPL). Os NAPL são classificados em: *Dense Non-Aqueous Phase Liquid* (DNAPL) e *Light Non-Aqueous Phase Liquid* (LNAPL). Os LNAPL são compostos em fase

líquida não-miscíveis, menos densos do que a água. Os DNAPL são compostos em fase líquida não-miscíveis, mais densos do que a água.

Os hidrocarbonetos com a característica LNAPL estão comumente associados com a produção, refino e distribuição de produtos do petróleo, por exemplo, a gasolina, o óleo diesel e o querosene. Os DNAPL estão relacionados principalmente às atividades industriais, por exemplo, hidrocarbonetos clorados, pireno e fenol. Segundo Heineck (2009), os DNAPL são mais difíceis de serem removidos do solo uma vez que os mesmos são mais densos do que a água.

Quando ocorre um grande vazamento de NAPL no solo, estes migram sob a influência da gravidade, deixando gotas residuais na zona não saturada e na zona saturada da subsuperfície, como apresentado na Figura 2.1.

Figura 2.1: Esquema representando a contaminação no subsolo causada por vazamentos de LNAPL e DNAPL (VIANNA e SILVA, 2013).

A zona não saturada é a parte do solo que está preenchida com água e com ar. A franja capilar é a região mais próxima do nível d'água do lençol freático, onde a umidade é maior devido à presença da zona saturada logo abaixo. A zona saturada

é a região abaixo da zona não saturada, onde os poros ou fraturas da rocha estão totalmente preenchidos por água.

Como apresentado na Figura 2.1, as fases dos poluentes orgânicos no meio ambiente subterrâneo são: a fase separada, que pode ser fase livre ou fase residual; a fase dissolvida; a fase vapor e a fase adsorvida.

- Fase separada - trata-se da fase não miscível ou parcialmente miscível que pode encontrar-se em fase livre ou fase residual. Essas fases representam uma fonte de contaminação para as águas subterrâneas. A fase livre apresenta mobilidade no meio poroso. Já, a fase residual não apresenta mobilidade no meio poroso e está trapeada nos poros do solo, sendo a fase mais difícil de remediação.
- Fase dissolvida - presente na zona saturada e é responsável pelo transporte do contaminante a longa distância da fonte de contaminação.
- Fase adsorvida - produto retido na fase sólida do aquífero, não apresenta mobilidade, mas ainda representa uma fonte de contaminação para as águas subterrâneas, porém em escala menor, quando comparada com a fase livre e a fase dissolvida.
- Fase vapor - apresenta alta mobilidade e está presente em grande quantidade na zona não saturada e em quantidades desprezíveis na zona saturada abaixo do nível d'água.

O fenômeno do transporte de poluentes no solo é um processo bastante complexo e sua modelagem exige muitos cuidados, principalmente quando se modela, além dos transportes advectivo, dispersivo e difusivo, outros fenômenos como a sorção, precipitação, biodegradação, decaimento radioativo, dissolução e entre outros que estão ocorrendo. Um dos principais processos que influencia o transporte de muitos contaminantes no solo são as interações químicas ou eletrostáticas.

O transporte do contaminante por advecção ocorre quando os poluentes se deslocam na mesma velocidade da água sem alterar a sua concentração. Já, o transporte por dispersão pode ser definido como o espalhamento do contaminante no meio ambiente subterrâneo; o transporte por difusão acontece devido ao

gradiente de concentração em um fluido, onde o soluto dissolvido em água desloca-se de uma área de maior concentração para de menor concentração.

O processo de migração de contaminantes orgânicos em subsuperfície é controlado pelas propriedades físico-químicas da(s) substância(s) e pelas características do local (MESQUITA, 2004), que ocasionarão o particionamento entre as fases dos poluentes e o meio ambiente subterrâneo. Essas informações são de grande relevância em uma análise de risco ao homem e ao meio ambiente.

A composição e as propriedades dos resíduos são fatores significativos no desenvolvimento da interação com o substrato do solo. Se, contudo, for possível estimar as propriedades físicas e químicas mais importantes dos contaminantes e conhecer bem as características do solo, poderemos compreender melhor o seu transporte e, assim, selecionar as melhores técnicas de tratamento para as áreas contaminadas ou para futuras áreas de disposição do resíduo (ARÊAS, 2006).

Dentre as propriedades físico-químicas importantes para compreender o transporte do contaminante, podem ser citadas: coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), coeficiente de partição carbono orgânico-água (K_{oc}), solubilidade, ponto de fusão, ponto de ebulição e constante de Henry. Em se tratando de uma mistura de contaminantes, as solubilidades desses contaminantes serão corrigidas, estimando a solubilidade efetiva, utilizando a equação 1.

$$S_i = S_{ipuro} * x_i \quad (1)$$

Sendo: $x_i = \frac{n_i}{n}$

S_i = Solubilidade efetiva

S_{ipuro} = Solubilidade do componente puro

x_i = fração molar do componente i na solução

n_i = nº de mol do componente i

n = nº de mol total

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) indica a hidrofobicidade ou a hidrofiliabilidade do composto. É definido como a razão entre a concentração do composto em octanol e a concentração do composto em água (equação 2).

$$K_{ow} = \frac{C_{oc\ tan\ ol}}{C_{água}} \quad (2)$$

O coeficiente de partição carbono orgânico-água (K_{oc}) é a razão entre a concentração de um composto adsorvido pela matéria orgânica na fase do solo por sua concentração na fase aquosa. Esse coeficiente indica a tendência de adsorção do contaminante na matéria orgânica natural do solo (FIRTA, 2000).

2.2. Grupo de contaminantes

2.2.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) divulgou em dezembro de 2013, a existência de 4771 áreas contaminadas no Estado de São Paulo, sendo 1902 dessas áreas contaminadas com HPA (Figura 2.2).

Figura 2.2: Grupos de contaminantes no Estado de São Paulo

Fonte: CETESB, 2013b

Além de São Paulo, existem dados de áreas contaminadas de Minas Gerais e Rio de Janeiro. A Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) divulgou em 2012 que o estado de Minas Gerais tem cadastradas 530 áreas contaminadas (FEAM, 2012). Em 2009, o Instituto Estado do Ambiente do estado do Rio de Janeiro divulgou que nesse Estado, existem 160 áreas contaminadas (INEA, 2009).

A contaminação de solo por vazamentos de derivados de petróleo provenientes de tanques de armazenamento é uma preocupação mundial e tem sido muito discutida no Brasil, devido à alta toxicidade dos hidrocarbonetos aromáticos e policíclicos aromáticos presentes (ANJOS, 2012). Por exemplo, na cidade de Natal, capital do Estado do Rio Grande do Norte, entre os empreendimentos potencialmente ou parcialmente poluidores que comprometem a qualidade da água da cidade, tem-se os postos revendedores de combustíveis, uma vez que apenas

110 postos de combustíveis da cidade se encontravam de acordo com a Resolução CONAMA 273, até o ano de 2009 (AQUINO, 2011).

Os acidentes causados por vazamentos de hidrocarbonetos, além das consequências desastrosas para o meio ambiente, ocorrem, quase sempre, em áreas urbanas, densamente povoadas, resultando em riscos de incêndios e explosões em espaços confinados, destacando-se, os sistemas subterrâneos de águas pluviais, esgoto, telefonia, metrô, eletrificação, subsolo de edificações, garagens, escavações, poços de água, entre outros (FAVERA, 2008).

O óleo cru é fisicamente, quimicamente e biologicamente perigoso porque contém muitos compostos tóxicos, dentre eles os HPA em concentrações relativamente altas (TELHADO, 2009). Devido a essas características, os riscos de contaminação surgem desde a etapa de extração, transporte, refino até chegar ao consumidor final. A contaminação pode ser ocasionada, também, pela combustão incompleta de combustíveis fósseis ou por descarga accidental durante o transporte, além do uso e descarte de produtos petrolíferos (LENEVA *et al.* 2009).

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos, que variam de 8 a 38 átomos de carbono em sua cadeia (C8 a C38), sendo que aproximadamente 40% são de n-alcanos; 39%, de iso e cicloalcanos; 20%, de hidrocarbonetos aromáticos (monoaromáticos e policíclicos aromáticos); e o restante é formado por isoprenóides e compostos inorgânicos como enxofre, oxigênio e nitrogênio (PETROBRAS, 2011).

Os HPA constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem 2 ou mais anéis aromáticos condensados, possuindo apenas átomos de carbono e hidrogênio. São caracterizados pela baixa solubilidade em água e alto coeficiente de partição octanol-água. Devido a essa hidrofobicidade natural, os HPA se acumulam nas partículas finas e na matéria orgânica do sedimento marinho, tornando-o assim, um reservatório de HPA (MESQUITA, 2004).

Há atualmente mais de 100 HPA reconhecidos pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). De acordo com a USEPA, 16 HPA são considerados prioritários em função de sua importância industrial, ambiental e toxicológica.

Vários pesquisadores têm publicado sobre os impactos adversos na saúde humana, como resultado da contaminação por HPA. Mesmo com o esforço dos órgãos reguladores, a contaminação de HPA não pode ser completamente eliminada, porque a sua ocorrência está ligada ao cotidiano do homem (ANYAKORA *et al.* 2011).

As principais fontes de HPA no meio ambiente são de origem antropogênica, particularmente a queima de combustíveis fósseis, processos de pirólise, derramamento de produtos de petróleo, descarte de efluentes industriais, incineração de lixo e como preservante de madeira (creosoto).

O creosoto é um óleo derivado da destilação do coque, formado por uma mistura de hidrocarbonetos monocíclicos e policíclicos aromáticos, líquidos e sólidos (85%), compostos fenólicos (10%) e compostos heterocíclicos (FORSEY, 2004). Derrames acidentais e eliminação de resíduos pelo uso do creosoto em locais de preservação levaram a uma grave contaminação do solo e das águas subterrâneas (KULIK, 2006).

A exposição de humanos e animais aos HPA ocorre por inalação, exposição oral ou dérmica. A quantidade absorvida por inalação varia de acordo com o grau de contaminação atmosférico, que está diretamente relacionado com a urbanização, ao tráfego de veículos automotores e com o tipo e a industrialização da área. Os alimentos também são considerados outra importante fonte de exposição humana, tanto devido à formação de HPA durante o cozimento, quanto devido à deposição atmosférica sobre grãos, vegetais e frutas (NETTO *et al.* 2000).

A Tabela 2.2 apresenta a classificação dos HPA segundo a USEPA e seu efeito carcinogênico. As numerações apresentadas na classificação do USEPA indicam seu efeito tóxico nos seres humanos: 1 = carcinogênico para humanos; 2A = provável carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e suficiente em animais; 2B = possível carcinogênico em humanos – limitada evidência em humanos e insuficiente em animais; 3 = não é classificada como carcinogênico em humanos.

Tabela 2.2: Classificação dos HPA prioritários segundo a USEPA e quanto a sua carcinogenicidade (IARC).

HPA	IARC	USEPA
Naftaleno	2B	P
Acenaftileno	NC	P
Acenafteno	3	P
Fenantreno	3	P
Antraceno	3	P
Fluoreno	3	P
Pireno	3	P
Fluoranteno	3	P
Benzo[a]antraceno	2B	P
Criseno	2B	P
Benzo[b]fluoranteno	2B	P
Benzo[k]fluoranteno	2B	P
Benzo[a]pireno	1	P
Indeno[1,2,3-cd]pireno	2B	P
Dibenzo[a,h]antraceno	2A	P
Benzo[g,h,i]perileno	3	P

IARC – *International Agency for Research on Cancer*; P = Prioritário; NC = Não consta.

Como contaminantes modelos para estudos envolvendo a interação de HPA no meio ambiente, o fenantreno e o antraceno são normalmente utilizados por serem considerados não carcinogênicos para seres humanos.

O antraceno e fenantreno são isômeros de fórmula molecular $C_{14}H_{10}$ (MM= 178,2 g/mol), formados por 3 anéis aromáticos, como apresentados na Figura 2.3.

Antraceno

Fenantreno

Figura 2.3: Estruturas das moléculas do antraceno e fenantreno

A resolução CONAMA 420/2009 disponibiliza valores orientadores para HPA em solo e água subterrânea como apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Valores orientadores para HPA em solo de acordo com resolução CONAMA 420/2009.

Substância	Prevenção	Solo (mg kg ⁻¹ de peso seco)			Água Subterrânea (µg L ⁻¹)
		Intervenção			Intervenção
		Agrícola	Residencial	Industrial	
Antraceno	0,039		-		
Benzo(a)antraceno	0,025	9	20	65	1,75
Benzo(k)fluoranteno	0,38	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	0,057	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	0,052	0,4	1,5	3,5	0,7
Criseno	8,1	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	0,08	0,15	0,6	1,3	0,18
Fenantreno	3,3	15	40	95	140
Indeno(1,2,3c,d)pireno	0,031	2	25	130	0,17
Naftaleno	0,12	30	60	90	140

Fonte: Resolução CONAMA 420/2009

Dentre os HPA citados pela resolução CONAMA 420/2009, tem-se o fenantreno com valores de 15, 40 e 95 mg de contaminante por kg de solo seco para intervenção agrícola, residencial e industrial, respectivamente. Como limite de intervenção para a água subterrânea, tem-se o valor de 140 µg L⁻¹ para esse contaminante. A norma holandesa, norma adotada como referência no Brasil e no mundo, por adotar o critério da multifuncionalidade do solo onde, além do risco à saúde humana, considera-se também o risco ambiental, tem como limite de intervenção 40 mg de HPA total por kg de solo. Quando em uma área é encontrada com níveis de contaminação acima dos valores de intervenção, a área é considerada contaminada e deve ser investigada.

A Tabela 2.4 apresenta algumas das propriedades físico químicas do fenantreno e antraceno.

Tabela 2.4: Propriedades físico-químicas do fenantreno e antraceno

Propriedade	Fenantreno	Antraceno
Solubilidade em água ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1290	70
Pressão de Vapor (Pa a 20°C)	0,0853	0,0267
Log _{K_{ow}1}	4,45 - 4,56	4,46 - 4,55
Log _{K_{oc}2}	3,4 - 4,3	4,2 - 4,4
Estado Físico	Sólido	Sólido
Densidade	1,18 g cm ⁻³ (25 °C)	1,24 g cm ⁻³ (25 °C)
Ponto de Fusão (°C)	101	216
Ponto de Ebulição (°C)	340	340
Constante de Henry (Atm m ³ mol ⁻¹ 20°C)	3,98 x 10 ⁻⁵	3,38 x 10 ⁻⁵

¹logarítmo do coeficiente de partição água-octanol

²logarítmo do coeficiente de partição carbono orgânico-água.

Fonte: ATSDR, 1995.

A partir das Tabelas 2.3 e 2.4 verifica-se que o limite de intervenção do contaminante fenantreno para água subterrânea é muito menor do que a sua solubilidade. Outra propriedade observada a partir da Tabela 2.4, é que o fenantreno e antraceno são contaminantes não aquosos mais densos do que a água (DNAPL). Logo, uma contaminação com esses poluentes poderá migrar para a zona saturada do solo, podendo atingir uma zona impermeável, que dificultará a remediação.

Celino e Queiroz (2006) investigaram os teores de seis HPA no Recôncavo Baiano, entre eles antraceno e fenantreno, e detectaram maiores concentrações na área portuária de 91,50 ppm e 227,00 ppm, para o antraceno e o fenantreno, respectivamente.

Segundo LEMOS *et al.* (2009), o mecanismo de degradação dos HPA é mais complexo e dificultado do que outros hidrocarbonetos, por apresentarem anéis aromáticos em suas estruturas e em função das suas características físico-químicas. Os HPA podem ser degradados por oxidação química e fotoquímica. Um problema que pode surgir durante o processo de degradação do contaminante é o risco da mesma ser incompleta, produzindo intermediários tóxicos.

2.2.2. Ácido perfluorooctanóico (PFOA)

Atualmente, nos Estados Unidos e no mundo, a preocupação com poluentes emergentes vem sendo foco de grande atenção dos órgãos ambientais. Dentre os poluentes emergentes, o PFOA é um dos mais difíceis de tratamento, devido às suas propriedades físico-químicas, o que o torna um poluente extremamente estável.

PFOA foi encontrado no Oceano Pacífico, Mar Mediterrâneo e Oceano Atlântico como apresentado na Tabela 2.5. A principal fonte responsável pela contaminação nesses corpos d'água está associada com a descarga de água municipal nas águas dos oceanos.

Tabela 2.5: Concentrações de PFOA encontradas em águas dos oceanos e área costeira.

Localização	Concentrações encontradas (pg L ⁻¹)
Baía de Tóquio	1.800 – 192.000
Mar do Japão	137 – 1.060
Área Costeira da China	243 – 15.300
Ocidente do Oceano Pacífico	136 -142
Centro a Leste do Oceano Pacífico (Superfície)	15 - 62
Centro a Leste do Oceano Pacífico (águas profundas)	45 – 56
Norte do Oceano Atlântico	160-338
Meio do Oceano Atlântico	100-439

Fonte: BLISS *et al.* (2012).

O PFOA, de fórmula molecular C₇F₁₅COOH (Figura 2.4), MM= 414 g mol⁻¹ é um poluente ambiental emergente, que está atraindo grande atenção devido à sua extrema persistência, toxicidade, tendência de bioacumulação e distribuição (ZHANG *et al.* 2013). PFOA é amplamente distribuído entre os níveis tróficos superiores e pode ser encontrado no solo, no ar e na água subterrânea (ZAREITALABAD *et al.* 2013).

Figura 2.4: Estrutura da molécula do PFOA

O PFOA pertence à família dos tensoativos perfluorados (TP). Há mais de 50 anos, eles têm sido usados em várias aplicações, incluindo indústria de papel e têxtil, produção de polímeros de flúor, cosméticos, formulações de inseticidas e espumas contra incêndios. Eles podem entrar no ambiente através de fontes de emissões diretas e indiretas, tais como processos de fabricação, uso de produtos comerciais contendo TP, liberação de águas residuais ou degradação de substâncias precursoras (BECKER, 2008).

Desde o final da década de 1940, os compostos perfluorocarbonos (PFC) vêm sendo sintetizados via fluoração eletroquímica (FEQ) ou telomerização. Um dos PFC é o ácido perfluorooctanóico (PFOA), cuja produção comercial, nos Estados Unidos, foi quase totalmente baseada em FEQ. Durante este processo de baixo custo, uma mistura de isômeros e homólogos é obtida (KANNAN *et al.* 2002; BECKER, 2008)

Devido ao baixo valor de pK_a , o PFOA está presente em soluções na forma de ânion a pH 7 (Tabela 2.6). Para ambas as formas de PFOA, o ácido livre e o ânion, podem ser encontrados no meio ambiente. O PFOA pode formar várias camadas em misturas octanol / água, tornando a determinação do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) extremamente difícil (BECKER, 2008).

Tabela 2.6: Propriedades físico-químicas de PFOA

Propriedade	Valor
Massa molecular (g mol ⁻¹)	414,07
Pressão de vapor a 25 °C (Pa)	4,2
Solubilidade em água a 25 °C (mg L ⁻¹)	9500 ¹
Ponto de fusão (°C)	45-50
Ponto de ebulição (°C)	189-192
pKa	2-3

¹Solubilidade do Perfluorooctanoato (ânion do PFOA)

O PFOA e seus derivados foram encontrados em animais selvagens e em sangue humano, e isso tem causado sérios problemas de saúde (LEE *et al.* 2010). A presença de PFOA em sangue humano relacionado com a contaminação da água de beber tem sido mostrado em trabalhos científicos dos últimos anos (ESCHAUZIER *et al.* 2013).

Estudos de carcinogenicidade de PFOA em ratos, mostraram que os ratos que foram alimentados com PFOA apresentaram um aumento estatisticamente significativo de tumores, quando comparados com os ratos que não foram alimentados com PFOA (RIKER, 1987; BIEGEL *et al.* 2001 *apud* EMMETT *et al.* 2006).

Nos últimos 10 anos, o desenvolvimento de tecnologias para a degradação de PFC tem recebido grande atenção, por essa classe de contaminantes ser resistente às tecnologias convencionais aplicadas no tratamento de água, que envolvem calor, oxidação química ou ataque microbiano. Essa resistência se deve a extrema força das ligações C-F e baixa pressão de vapor desses compostos (LIU *et al.* 2012).

Sabe-se que processos de oxidação avançada, utilizando persulfato produzem espécies oxidantes altamente reativas tais como os radicais sulfato e os radicais hidroxila, os quais têm sido utilizados para degradar de forma eficaz uma grande variedade de contaminantes orgânicos recalcitrantes no solo, ar e água (HULING e PIVETZ, 2006). No entanto, devido à elevada resistência à degradação, energias muito elevadas e exógenas são necessárias nesses processos para iniciar ou acelerar a degradação de PFOA (LIU *et al.* 2012). Os resultados mais promissores na degradação de PFOA incluem tratamento com micro-ondas,

ultrassom, adsorção por carvão ativado, irradiação térmica ou UV combinado com persulfato (HORI *et al.* 2005; LEE *et al.* 2013; HORI *et al.* 2004; LEE *et al.* 2009). No entanto, essas tecnologias não são aplicáveis para o tratamento *in situ* no subsolo (MITCHELL *et al.* 2014; LIOU *et al.* 2010).

Para compostos altamente oxidados, como PFOA, um processo redutivo para tratamento é preferido a processos de oxidação. Desalogenação redutora microbiana e redução por ferro zero têm sido investigadas para tratamento *in situ* de PFOA, mas ainda não mostraram grande sucesso na degradação desse contaminante (MITCHELL *et al.* 2014).

Watts (2012) tem sugerido que o uso de radicais redutores, como superóxido, é uma alternativa viável para tratamento *in situ* desse poluente. Até o momento, apenas o estudo realizado por Mitchel *et al.* (2014) utilizou um material heterogêneo para ativar o peróxido de hidrogênio para a degradação de PFOA. Neste estudo foram realizados ensaios em batelada, utilizando peróxido de hidrogênio em altas concentrações (1 mol L^{-1} e 2 mol L^{-1}) com 0,5 mg de birnessita ($\gamma\text{-MnO}_2$), resultando em uma degradação de 22 e 59%, respectivamente. Por não detectarem nenhum subproduto de reação, concluíram que a aplicação de radicais redutores para a decomposição de PFOA pode levar a mineralização desse poluente.

2.3. Tecnologias de Tratamento de Poluentes Orgânicos

O estudo de contaminações de água subterrânea, solo e sedimentos, investigação, desenvolvimento de processos e tecnologias de tratamento são recentes e vem sendo aprimorados continuamente. A abordagem das áreas contaminadas considera, normalmente, três fases fundamentais: identificação das áreas contaminadas; diagnóstico-avaliação e tratamento destas áreas.

Atualmente os métodos de descontaminação de solo quanto ao local de tratamento são: descontaminação no local ("*in-situ*"), tratamento do contaminante no próprio solo (sem movimentação do solo); e descontaminação fora do local ("*ex-*

situ") que exige a extração, por escavação, do solo contaminado e *ex-situ* (mas *on site*): o material contaminado é removido, mas tratado em estações instaladas no local.

As tecnologias de tratamento para o solo mais utilizadas são: extração de vapores do solo, lavagem do solo *ex-situ* (*soil washing*), lavagem do solo *in-situ* (*soil flushing*), biorremediação e oxidação química. Para as águas subterrâneas, entre as mais selecionadas tem-se: biorremediação, *air sparging*, fitorremediação, barreiras reativas permeáveis, atenuação natural monitorada e oxidação química.

2.3.1. Oxidação Química *In Situ* (ISCO)

A ISCO é uma tecnologia baseada na injeção de oxidantes químicos em meios contaminados (solo, água subterrânea e sedimento) com o objetivo de destruir o contaminante através de reações químicas e converter a sua massa em compostos inertes (HULING e PIVETZ, 2006). No entanto, numerosos processos químicos e físicos podem ocorrer, incluindo reações de ácido / base, adsorção / dessorção, dissolução, hidrólise, troca iônica, oxidação / redução, precipitação, etc. Em sistemas ambientais há uma grande variedade de reagentes e condições que influenciam as taxas de reação e os caminhos que variam de sítio para sítio. Muitas vezes, várias reações são necessárias para alcançar os produtos finais inócuos, e muitos dos intermediários de reação nunca são identificados (HULING e PIVETZ, 2006).

Segundo a USEPA, as principais vantagens e desvantagens da oxidação química *in-situ* estão apresentadas na Tabela 2.7.

Tabela 2.7: Principais vantagens e desvantagens da técnica ISCO

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Aplicável a uma vasta diversidade de contaminantes; • Rápida destruição / degradação de contaminantes (reduções mensuráveis em semanas ou meses); • Não produz resíduos significativos; • Os contaminantes são destruídos <i>in situ</i>; • O tratamento pode reduzir os custos suportados por outras tecnologias; • É compatível com pós-tratamento por atenuação natural monitorada, pois a atividade microbiana melhora potencialmente pós-oxidação; • Custo competitivo em relação a outras tecnologias. 	<ul style="list-style-type: none"> • Problema de distribuição do oxidante devido a heterogeneidade do aquífero; • A demanda natural de oxidante pode ser elevada em alguns solos / aquíferos; • Saúde e segurança dos trabalhadores relativas à movimentação de oxidantes fortes; • Mobilização de contaminantes; • Redução da permeabilidade; • Limitações para a aplicação em locais altamente contaminados; • Perdas significativas de oxidantes químicos podem ocorrer à medida que reagem com a matéria orgânica do solo / rocha em vez dos contaminantes.

Fonte: HULING e PIVETZ (2006)

Os quatro oxidantes mais utilizados na ISCO são: permanganato (MnO_4^-), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e ozônio (O_3). Os potenciais de redução das espécies reativas, que podem ocorrer no tratamento ISCO, estão apresentados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8: Espécies reativas

Espécie	Fórmula	Potencial de redução (eV)
Permanganato	MnO_4^-	1,68
Persulfato	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2,1
Radical sulfato	$\text{SO}_4^{\cdot-}$	2,6
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	1,78
Radical hidroxila	$\cdot\text{OH}$	2,8
Radical superóxido	$\text{O}_2^{\cdot-}$	-0,33
Radical hidroperoxila	$\text{HO}_2^{\cdot}$	1,49
Ozônio	O_3	2,07
Ânion hidroperóxido	HO_2^-	0,87

Fonte: SIEGRIST *et al.* (2011); BUXTON *et al.* (1988).

De acordo com a USEPA (2013), a seleção de um oxidante para tratamento do local contaminado envolve os seguintes critérios:

- Se o oxidante é capaz de degradar o contaminante de interesse;
- Conhecer a demanda de oxidante do solo (DOS). A DOS é uma medida da forma como os materiais que ocorrem naturalmente no solo irão afetar o desempenho de alguns dos oxidantes. Para oxidantes não seletivos, uma DOS alta irá aumentar o custo do tratamento;
- Conhecer o pH natural do sistema solo / água subterrânea, pois alguns oxidantes requerem um ambiente ácido para trabalhar e se o solo for básico, além do oxidante, um ácido deve ser aplicado.

A Tabela 2.9 apresenta a reatividade dos oxidantes com os contaminantes mais encontrados no meio ambiente subterrâneo.

Tabela 2.9: Reatividade dos oxidantes com os contaminantes mais encontrados.

Oxidante	Alta	Média	Baixa
Ozônio	PCE, TCE, DCE, VC, MTBE, CB, PAH, Fenol, Explosivos, PCBs, Pesticidas	BTEX, CH ₂ Cl ₂	CT, CHCl ₃ ,
Peróxido de Hidrogênio	PCE, TCE, DCE, VC, CB, BTEX, MTBE, Fenóis	CH ₂ Cl ₂ , PAHs, Explosivos	CHCl ₃ , PCBs, Pesticidas
Peróxido de Cálcio	PCE, TCE, DCE, VC, CB	DCE, CH ₂ Cl ₂	CT, CHCl ₃
Reagente Fenton	PCE, TCE, DCE, VC, CB, BTEX, MTBE, Fenóis	DCE, CH ₂ Cl ₂ , PAH, Explosivos	TCE, CT, CHCl ₃ , PCB, Pesticidas
Permanganato Potássio/Sódio	PCE, TCE, DCE, VC, TEX, PAH, Fenol, Explosivos	Pesticidas	CH ₂ Cl ₂ , TCE, CT, CB, CHCl ₃ , PCB
Persulfato de Sódio (Ferro)	PCE, TCE, DCE, VC, CB, BTEX, Fenol	DCE, CHCl ₃ , Explosivos, Pesticidas	CH ₂ Cl ₂ , PAH, TCE, CT, PCB
Persulfato de sódio (Calor e meio básico em pH 12)	CVOC, BTEX, MTBE, PAH, Fenóis, Explosivos, PCB, Pesticidas, TPH		

Fonte: USEPA, 2013

Quando o tratamento escolhido é a oxidação química, os oxidantes que estão em uma solução à base de água serão capazes de reagir apenas com a fase dissolvida do contaminante (NAPL). Esta propriedade limita a atividade de oxidação para a solução de oxidante e interface do NAPL.

- Permanganato

No tratamento *in situ* por permanganato, tanto o permanganato de potássio (KMnO_4) como o permanganato de sódio (NaMnO_4) podem ser usados para aplicações ambientais, com resultados semelhantes, porém como a solubilidade do KMnO_4 é muito maior do que a solubilidade do NaMnO_4 , o KMnO_4 é mais utilizado. Sais de permanganato são considerados fortes agentes oxidantes, capazes de quebrar as moléculas orgânicas contendo duplas ligações de carbono-carbono, grupos aldeído ou grupos hidroxilas. Os mecanismos de oxidação com permanganato em sítios contaminados são bastante complexos, pois existem inúmeras reações em que o manganês pode participar devido aos seus estados de valência múltipla e formas minerais (FERRARESE *et al.* 2008).

A taxa de degradação de produtos químicos orgânicos por permanganato na ausência de matéria orgânica substancial ou outros redutores depende da concentração de ambos, contaminantes e permanganato. As reações desse processo ocorrem de acordo com o pH do meio e são apresentadas nas equações de 3 – 5:

- Ozônio

A oxidação *in-situ* de ozônio (O_3) envolve a injeção de uma mistura de ar e gás O_3 diretamente nas zonas insaturadas e / ou saturadas. Contaminantes

ambientais podem ser oxidados ou por reação direta com o O_3 , ou indiretamente, através da decomposição de O_3 e a formação do radical hidroxila, um forte oxidante (HULING e PIVETZ, 2006). As equações 6 e 7 apresentam a formação lenta e rápida de $\bullet OH$.

- Peróxido de hidrogênio

A eficácia do peróxido de hidrogênio catalisado (catalysed hydrogen peroxide - CHP) para oxidação química *in situ* (ISCO) no solo e na água subterrânea contaminada é bem documentada na literatura. CHP baseia-se na reação de Fenton, em que o peróxido de hidrogênio é decomposto por ferro (II), gerando radical hidroxila ($\bullet OH$) (equação 8):

O sucesso da aplicação do peróxido de hidrogênio em ISCO é fortemente limitada pela instabilidade desse oxidante (WATTS e TEEL, 2006; PIGNATELLO *et al.* 2006). O radical hidroxila oxida muitos poluentes orgânicos como os HPA, classe de contaminante presente na composição do diesel e creosoto, mas não é reativo com PFOA. O uso de altas concentrações de peróxido de hidrogênio ($>0,3 \text{ mol L}^{-1}$) e iniciadores, tais como ferro solúvel, ferro quelatos, ou minerais, que iniciam as reações de propagação, geram uma variedade de espécies reativas de oxigênio, além do radical hidroxila, que incluem radical hidroperoxila ($HO_2^\bullet$), radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e o ânion hidroperoxido (HO_2^-) (equações 9 – 12) (MITCHELL *et al.* 2014).

O radical hidroperoxila é um oxidante relativamente fraco, o radical superóxido é um nucleófilo e fraco redutor em meio aquoso e o ânion hidroperoxido é um nucleófilo forte (AHMAD, 2012). Segundo Siegrist *et al.* (2011), a combinação de radicais hidroxila, superóxido e ânions hidroperoxido pode potencialmente oxidar compostos reduzidos, como fenantreno e antraceno e reduzir compostos oxidados, como PFOA. Os radicais predominantes na reação com o peróxido de hidrogênio dependem do pH e da concentração no sistema ($\bullet\text{OH}$ em $\text{pH} < 11,9$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ em $\text{pH} > 4,8$, $\text{HO}_2^\bullet$ em $\text{pH} < 4,8$ e HO_2^- em $\text{pH} > 11,6$) (SIEGRIST *et al.* 2011; BUXTON *et al.* 1988).

A aplicação de CHP para o tratamento de solos e águas subterrâneas tem sido eficaz na degradação de contaminantes altamente oxidados, tais como o tetracloreto de carbono, hexacloroetano e clorofórmio que não são destruídos pelo reagente Fenton tradicional (WATTS *et al.* 1999; WATTS *et al.* 2006; SIEGRIST *et al.* 2011; FURMAN *et al.* 2009). Recentes estudos têm demonstrado que o superóxido é provavelmente a espécie responsável por tal degradação (SMITH *et al.* 2004; TEEL *et al.* 2002; FURMAN *et al.* 2009).

O ânion radical superóxido, uma espécie redutora, tem sido utilizado em estudos para degradar eficazmente alguns compostos altamente oxidados, como halogenocarbonos. Particularmente, esse radical tem sido utilizado como um catalisador na Redução da Química In Situ (*In Situ Chemical Reduction* - ISCR) (MOOD, 2011). A redução química pode ocorrer durante a injeção ISCO, dependendo das condições do sistema (concentração de oxidante e pH). As aplicações tradicionais de peróxido de hidrogênio, foram muitas vezes otimizadas utilizando soluções diluídas de peróxido de hidrogênio, usando ferro (II) como ativador, para maximizar a produção de radicais hidroxila (Equação 8) e minimizar a quantidade de outras espécies reativas presentes (SMITH *et al.* 2004; SIEGRIST *et al.* 2011). O superóxido é um radical relativamente estável e um forte nucleófilo em solventes apróticos, mas é considerado essencialmente não reativo em água (SAWYER e VALENTINE, 1981; FURMAN *et al.* 2009).

Estudos demonstraram que a presença de sólidos em sistemas aquosos aumenta a reatividade do radical superóxido, que tem a reatividade aumentada linearmente em função da área da superfície do sólido (FURMAN *et al.* 2009).

- Persulfato

O persulfato ($S_2O_8^{2-}$) é uma forma relativamente nova de oxidante que tem sido investigada, principalmente em escala de bancada.

A oxidação por persulfato tem sido aplicada para degradar vários contaminantes, como eteno clorados, etano clorados, clorofenóis, bisfenol, HPA, PCB, componentes e aditivos de gasolina, e ainda vários compostos orgânicos voláteis (GAO *et al.* 2012; USMAN *et al.* 2012; NFODZO e CHOI, 2011).

A capacidade do persulfato de gerar os radicais livres é particularmente importante para aplicações de remediação (TSITONAKI *et al.* 2010).

No persulfato não ativado, sais de persulfato (por exemplo, $Na_2S_2O_8$) dissociam em água (equações 13 e 14). Os ânions de persulfato são oxidantes fortes, mas relativamente estáveis:

O persulfato pode ser ativado por diferentes métodos para formar o poderoso radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$), esse tem potencial redox de 2,6 V, portanto mais alto do que o potencial do íon persulfato (2,1 V), desse modo a reatividade do radical será maior.

O radical sulfato é mais estável do que o radical hidroxila e, portanto hábil a mover-se por grandes distâncias na subsuperfície e pode persistir por semanas. Além do mais, o persulfato apresenta menor afinidade com a matéria orgânica natural do solo do que o íon permanganato e, portanto o oxidante persulfato é mais eficiente em solo ou sedimento com alto teor de matéria orgânica (USMAN *et al.* 2012).

Os métodos de ativação desse oxidante podem ser: luz UV, calor, ferro quelado, meio alcalino, peróxido de hidrogênio e ozônio.

A ativação do persulfato a pH elevado, (por exemplo pH >10) é conhecida como ativação alcalina e ultimamente tem recebido maior atenção (TSITONAKI *et al.* 2010). As reações 15 a 18 ilustram como as reações de decomposição variam com o pH.

Alguns estudos afirmam que em um sistema com persulfato altamente alcalino (pH>11), o radical superóxido pode também ser formado nas reações (equações 19 e 20) (WATTS, 2012).

A combinação do persulfato com peróxido de hidrogênio é também referida como ativação peróxido. O mecanismo para a ativação do persulfato por peróxido de hidrogênio ainda é incerto. Estudos sugerem que este método de ativação pode ser causado pelo radical hidroxila gerado pelo calor formado da reação exotérmica das reações do peróxido de hidrogênio (BLOCK *et al.* 2004).

Estudos mais recentes têm proposto que o persulfato ativado por peróxido de hidrogênio também pode gerar radicais superóxido. A formação desse radical pode ocorrer por meio da geração de hidroperóxido pela ativação do peróxido de hidrogênio com ferro (Equações 9-10) e em seguida, como na reação com o

persulfato altamente alcalino, o persulfato reage com o anion hidroperóxido para formar espécies de radicais superóxido e de sulfato (Equação 20) (WATTS, 2010).

Na ativação por calor ou luz, um mol de persulfato produz 2 moles de radicais sulfato, como apresentado na equação 21.

Com a ativação por metais de transição (representado por M), um mol de persulfato produz 1 mol de radical, equação 22.

Na ativação promovida por metal, é importante otimizar a dosagem do metal para conseguir a ativação efetiva sem utilizar metal em excesso. A adição de íons de ferro em excesso pode levar a uma rápida decomposição do persulfato e perda de desempenho da remediação (BLOCK *et al.* 2004), como apresentado nas equações 23 e 24. Portanto, uma modelagem do processo é necessária para reduzir as suas múltiplas variáveis de entrada para um número menor desejado com influência significativa na resposta de saída (ZAFAR *et al.* 2010).

Para as aplicações *in situ*, o Fe (II) e Fe (III) são preferíveis como metais ativadores, devido à sua abundância natural em meios porosos e natureza benigna. Outros metais de transição têm sido estudados para catalisar a produção do radical persulfato, como Cu (I) e Ag (I), mas estes são metais ativadores indesejáveis para aplicações de remediação, devido à sua toxicidade (TSITONAKI *et al.* 2010).

A ativação convencional de peróxido de hidrogênio ou persulfato de sódio, a

partir da ativação por Fe^{2+} , para geração dos radicais deve ser em pH ácido. Este baixo pH pode afetar negativamente os sistemas naturais do solo e alterar suas características (JORFI, 2013). Assim, a necessidade de trabalhar com um pH baixo pode ser considerada como uma das desvantagens do método convencional para a ativação utilizando Fe^{2+} .

Em catálise heterogênea por óxidos ou hidróxidos de ferro, o ferro é estabilizado no interior da estrutura porosa do catalisador, e pode produzir de forma eficaz os radicais provenientes do peróxido de hidrogênio ou persulfato, sob condições não controladas de pH, sem a precipitação de hidróxido de ferro (POURAN, *et al.* 2014). Por este motivo, nos últimos anos, óxidos e hidróxidos de ferro têm sido utilizados em sistemas de oxidação de contaminantes e têm se mostrado uma tecnologia vantajosa quando comparada com os métodos tradicionais de ativação de oxidantes (USMAN *et al.* 2012; XUE *et al.* 2009; ZHONG *et al.* 2012).

A pesquisa realizada por Yeh *et al.* (2008) avaliou a reação de H_2O_2 , em baixas concentrações, ativado por goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) para o tratamento de cinco etilenos clorados e três hidrocarbonetos aromáticos. Os resultados mostraram que a maioria dos contaminantes presentes na fase dissolvida foi removida nos primeiros 120 segundos. Esse estudo observou que quando os aromáticos e cloroetilenos estavam presentes como NAPL, suas eficiências de remoção e constantes de reação diminuíram consideravelmente.

Xue *et al.* (2009) avaliaram a eficiência catalítica de ferro (II, III) na forma de óxido para ativar o H_2O_2 para produção de radicais hidroxila para a remoção de Rodamina B. Nesse estudo, os pesquisadores verificaram que os catalisadores de óxido de ferro apresentaram baixa lixiviação, boa estabilidade estrutural e sem perda de desempenho no segundo ciclo de reação. E concluíram que a adsorção na superfície do óxido de ferro com oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio seria um processo de oxidação eficaz para o tratamento de contaminantes.

Usman *et al.* (2012) estudaram a capacidade da magnetita em ativar os oxidantes peróxido de hidrogênio e persulfato de sódio para degradar os hidrocarbonetos de petróleo. Esse trabalho mostrou que a magnetita Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), uma mistura de Fe^{2+} e Fe^{3+} , foi mais eficaz no tratamento desses poluentes em comparação com óxidos que são compostos apenas por Fe^{3+} .

Esse estudo também mostrou que uma degradação elevada (> 80%) foi obtida por ambos os oxidantes quando ativados por magnetita, em pH neutro, enquanto o Fe (II) solúvel foi incapaz de ativar H_2O_2 e persulfato. Sob as condições experimentais utilizadas nesse estudo, os ensaios com oxidantes ativados por Fe (II) solúvel e os ensaios com oxidantes sem ativação causaram a mesma remoção dos contaminantes (10-15%).

Os estudos de Yan *et al.* (2013) mostraram que o tratamento utilizando persulfato de sódio ativado por hidróxido ferroso para a degradação de sulfamonometoxina foi superior do que o tratamento de persulfato de sódio ativado via Fe^{2+} . Nesse estudo mostraram que a degradação completa de sulfamonometoxina ($0,06 \text{ mmol L}^{-1}$) foi alcançada dentro de 1 min na presença de persulfato ($1,2 \text{ mmol L}^{-1}$) e colóides de hidróxido ferroso ($1,2 \text{ mmol L}^{-1}$).

A utilização da ativação dos oxidantes persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio promovida pela diatomita modificada por ferro para o tratamento dos poluentes fenantreno, antraceno e PFOA, até o momento ainda não foi reportada na literatura. Portanto, este trabalho propõe como tratamento desses poluentes, um método de ativação dos oxidantes através de um catalisador constituído por um material suporte de baixo custo, a diatomita, sobre o qual é precipitada uma mistura de íons ferroso (Fe^{2+}) e férrico (Fe^{3+}) na forma de óxidos e hidróxidos de ferro (Figura 2.5). A mistura de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} precipitada na forma de hidróxidos de ferro é proveniente de uma solução preparada pela mistura de dois ou mais sais de ferro que podem ser escolhidos dentre FeSO_4 , FeCl_3 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, sendo preferencialmente empregados $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3 anidro.

Figura 2.5: Esquema da partícula da diatomita modificada

2.4. Catalisadores

Um catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação, porém sai inalterado do processo. O catalisador geralmente muda a velocidade de reação por meio de uma diferente rota molecular (mecanismo) (FOGLER, 2009).

De acordo com Schmal (2011), em processos industriais, utilizam-se catalisadores heterogêneos e homogêneos. Em caso de catálise heterogênea, minerais de ferro podem ser usados para ativar os oxidantes para produzir radicais mais fortes, a fim de degradar os poluentes.

Os catalisadores sólidos podem ser metais óxidos, óxidos mistos, zeólitas e materiais nanoestruturados. Estes materiais podem ser sintéticos ou naturais.

Diferentes ramos da ciência têm interesse nos óxidos de ferro, por serem abundantes na natureza. Existem 16 óxidos, hidróxidos e óxido-hidróxidos de ferro. Esses compostos são formados por ferro e oxigênio e ou hidroxila e na maioria desses compostos o ferro está no estado trivalente (Fe^{3+}) (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

Dentre os tipos de catalisadores, o segundo mais utilizado é constituído por duas fases, o suporte e o material ativo obtido por impregnação, precipitação ou precipitação por deposição. Em geral, o suporte não é uma fase ativa, mas serve para aumentar a área e dispersar a fase ativa. A fase ativa pode ser um metal ou óxido, que é o componente ativo para interagir com as moléculas durante a reação química (SCHMAL, 2011).

Os suportes devem ter propriedades constantes e estáveis, resistentes a ataques de ácidos e da influência da temperatura. Em geral, são utilizados os suportes comerciais, tanto naturais como fabricados, pois têm características bem definidas. Assim, podem-se classificar os suportes em: naturais e sintéticos.

Segundo Schmal (2011), dentre os naturais, diatomita ou kieselgur, têm como base a sílica e carbono, como, por exemplo, carvão ativado ou carvão natural. Geralmente, a diatomita tem áreas relativamente pequenas, em torno de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, quando comparada com o carvão que apresenta alta área superficial que pode variar entre 500 a $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

2.4.1 Mecanismo e cinética da reação

Na catálise heterogênea, além da reação química, estão envolvidas outras etapas (FOGLER, 2009), apresentadas a seguir:

1. Difusão dos reagentes do seio do fluido até a superfície do catalisador (externa);
2. Difusão dos reagentes da superfície externa para o interior dos poros. Nesta etapa, ocorre a aproximação dos reagentes em relação aos sítios ativos do catalisador, onde ocorrerá a adsorção química;
3. Adsorção química ou física - A adsorção pode ser química ou física, de acordo com a natureza das ligações estabelecidas entre o adsorvente e o adsorbato;
4. Reação - Na maioria dos casos de cinética heterogênea, esta etapa é a controladora da cinética química (etapa lenta);

5. Dessorção - Processo inverso ao da adsorção. Os produtos formados durante a reação são difundidos dos sítios ativos do catalisador;

6. Difusão dos produtos do interior dos poros para a superfície externa; e

7. Difusão dos produtos da superfície externa para o seio do fluido.

A expressão da taxa global das reações heterogêneas inclui termos que levam em conta a transferência de massa entre as fases, além do termo correspondente à cinética química em si. A formulação da equação considerará, além da reação, os fenômenos de adsorção e dessorção, o que é geralmente feito na catálise heterogênea com o conjunto de formulações do modelo geral de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW) (FOX e DULAY, 1993).

Este modelo assume que (FOX e DULAY, 1993):

- Em equilíbrio, o número de sítios adsorvidos é fixo.
- Apenas uma entidade adsorvida pode ser ligada em cada sítio ativo superficial.
- A adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros ativos e é independente da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança. (Equivale a considerar o mesmo calor de adsorção para todos os centros ativos da superfície, independente da abertura superficial).
- Não há interação entre as moléculas adjacentes adsorvidas; as reações que ocorrem nos sítios ativos são reversíveis.

2.4.2 Diatomita

Diatomáceas são minúsculas algas unicelulares que vivem dentro de uma carapaça. As diatomáceas podem estar presentes em grandes quantidades de água salgada e água doce. Quando a alga morre, a carapaça sedimenta. Com o tempo, grandes quantidades dessas carapaças acumulam-se, eventualmente, formando a diatomita, que também é conhecida como terras diatomáceas ou Kieselguhr. A diatomita é composta principalmente pela sílica amorfa ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), e diversas

impurezas, como certos minerais e produtos químicos (especialmente sob a forma de ferro) (JIA *et al.* 2007; ZHAOLUN *et al.* 2005) e pode conter outros sedimentos, tais como a argila e quartzo (POOKMANEE *et al.* (2010); XIONG, 2009).

A diatomita consiste de uma grande variedade de formas e tamanhos, tipicamente varia de 10 a 200 μm , numa estrutura contendo até 80-90% de espaços vazios. A diatomita tem alta porosidade, baixa densidade, mas possui a área superficial relativamente baixa. Portanto, uma técnica de modificação de superfície adequada é essencial para aumentar a área da superfície e melhorar as características da superfície da diatomita bruta. A porosidade elevada de diatomita a torna adequada para a modificação da superfície, podendo ser um material de suporte apropriado para alguns materiais utilizando a modificação da diatomita bruta. Devido a elevada porosidade, permeabilidade elevada, baixa condutividade térmica, inércia química, e ser um material de baixo custo, a diatomita tem sido utilizada em diferentes aplicações industriais, tais como filtração, suporte catalítico, entre outros (XIONG e PENG, 2008).

A diatomita é abundante em muitas áreas do mundo (AIVALIOTI, 2010). Os Estados Unidos e a China são considerados os maiores detentores dos recursos de diatomita. Suas reservas medidas, somadas, chegam aos 360 milhões de toneladas. No Brasil, em se tratando de reservas oficiais, estima-se que as mesmas sejam da ordem de 2,5 milhões de toneladas. As indústrias de tintas, esmaltes e vernizes continuam como principais consumidores como agente de carga e as indústrias de bebidas como principais consumidores como agente de filtração, seguido pelo setor de graxas e lubrificantes (DIATOMITA, 2008).

A diatomita foi utilizada em diferentes estudos para investigar o potencial de aplicação deste material como adsorvente para a remoção de íons de fósforo, urânio e metais em águas residuais (AL-DEGS *et al.* 2001; AYTAS *et al.* 1999; POOKMANEE *et al.* 2008; POOKMANEE *et al.* 2010).

Xiong e Peng (2008) estudaram o desenvolvimento da diatomita modificada com ferrihidrita como adsorvente de fósforo e mostraram que as modificações realizadas na diatomita bruta aumentaram a capacidade de adsorção para o fósforo.

Para aplicações práticas, a presente investigação sugere que oxidante ativado por diatomita modificada, pode ser realizada por ISCO através de co-injeção (simultaneamente ou sequencialmente) do oxidante e do material. A diatomita modificada também pode ser utilizada como um enchimento de barreira reativa permeável, e juntamente com a injeção de oxidante (persulfato e / ou peróxido de hidrogênio), gerando radicais livres para a degradação de contaminantes.

2.5. Barreira Reativa Permeável (BRP)

As barreiras reativas permeáveis são trincheiras escavadas no solo a jusante da zona contaminada e preenchidas com um material que reaja com os poluentes presentes. O material de enchimento a ser escolhido dependerá do contaminante.

As BRP são uma zona de tratamento permeável *in situ*, projetada para interceptar e remediar uma pluma contaminada.

O objetivo dessas barreiras é minimizar a possibilidade de que a pluma de contaminação possa mover-se e pôr em perigo o receptor, como poços de água potável ou de descarga em águas superficiais. Em vez de servir para restringir a migração da pluma, as BRP são concebidas como canais para o fluxo de água subterrânea contaminada.

A água contaminada passa através da zona reativa da BRP e os contaminantes ou são imobilizados ou transformados quimicamente para produtos de menor toxicidade, mais facilmente biodegradáveis, por exemplo. Portanto, uma BRP é uma barreira aos contaminantes, mas não para o fluxo de água subterrânea (USEPA, 1998) (Figura 2.6).

Figura 2.6: Esquema de BRP instalada no solo

Uma nova classe de BRP, chamada de “manipulação redox *in situ*”, está sendo usada para manipular as condições de oxi-redução das águas naturais, através da introdução direta de oxidantes e redutores fortes no sistema dos aquíferos. (ITRC, 2005).

A BRP tem sido conhecida como uma alternativa passiva e de baixo custo para tratamento convencional de bombeio na remediação de águas subterrâneas contaminadas (MCMURTY ELTON, 1985; GAVASKAR, 1999; DO *et al.* 2011).

Vários tipos de materiais de enchimento de BRP têm sido testados para a remediação de água subterrânea, para tratamento de poluentes orgânicos e inorgânicos como, por exemplo: ferro zero, carvão ativado, zeólitas e turfa (NATALE, *et al.* 2008; CZURDA e HAUS, 2002; VOGAN *et al.* 1999; GUERIN *et al.* 2002). O material de enchimento de uma BRP a ser escolhido dependerá do contaminante.

3. METODOLOGIA

Neste capítulo são descritas as técnicas utilizadas para o preparo e caracterização dos catalisadores, os métodos de ativação dos oxidantes persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio para degradar os contaminantes alvos dessa pesquisa, fenantreno, antraceno, diesel e o PFOA. Para investigar a degradação desses poluentes foi contaminada areia (solo modelo) com fenantreno e antraceno e solo arenoso com diesel. A decomposição do PFOA foi investigada em sistema aquoso. São descritos, também os procedimentos para extração e análise desses contaminantes.

3.1. Síntese e Caracterização dos materiais

3.1.1. Materiais

Para o preparo dos catalisadores, os materiais utilizados foram: diatomita adquirida da BF-Clay Especialidades Ltda, o sulfato ferroso (Synth), sulfato férrico (VETEC) e hidróxido de sódio (VETEC).

3.1.2. Síntese

O presente material trata-se de um catalisador desenvolvido no CEPEMA, sob o título "Catalisador de Processos Oxidativos Avançados, Processo de Reparação do mesmo e Processo de Tratamento de Poluentes Orgânicos". É constituído por um material suporte sobre o qual é precipitada uma mistura de íons ferroso (Fe^{+2}) e férrico (Fe^{+3}) na forma de hidróxidos de ferro.

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma do processo de preparação do catalisador, que compreende as seguintes etapas:

(a) Preparação de suspensão: preparo de uma dispersão precursora do

catalisador através da adição de material de suporte em uma solução de sais de ferro;

- (b) Etapa de reação: adiciona-se uma solução básica à dispersão precursora;
- (c) Lavagem e filtração ou diálise: com água até a eliminação de resíduos;
- (d) Secagem;
- (e) Moagem: desagregação.

Figura 3.1: Fluxograma do preparo do catalisador

Os métodos de síntese de 2 catalisadores estão apresentados a seguir:

- CAT-20 - O catalisador foi preparado utilizando-se 670 g de diatomita adicionada lentamente a 754 mL de uma mistura de soluções aquosas contendo: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na concentração de 366 g.L^{-1} e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na concentração de 183 g.L^{-1} , em um reator de mistura intensa. Nessa suspensão foi adicionada em 4 etapas uma solução de NaOH (3,7 L, 20 mol.L^{-1}) para a precipitação de óxidos de ferro. Após 24 h, o catalisador foi purificado exaustivamente por diálise sob agitação magnética em placa, e seco em estufa a 60°C . Após a secagem, o catalisador foi moído (desagregado), com almofariz e pistilo e depois peneirado e condicionados em frascos de vidro.
- CAT- 5 - O catalisador foi preparado utilizando-se 100 g de diatomita adicionada lentamente a 112 mL de uma mistura de soluções aquosas contendo: $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$ na concentração de 366 g.L^{-1} e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na concentração de 183 g.L^{-1} , em um reator de mistura intensa. Nessa suspensão foi adicionada em 4 etapas, uma solução de NaOH (220 mL, 5 mol.L^{-1}). A mistura permaneceu em homogeneização por 1 hora. O material sintetizado foi separado em duas partes: a primeira foi colocada diretamente em estufa a 60°C , sem lavagem (CAT-5N) e a segunda foi lavada com filtração a vácuo. Após a lavagem foi colocado em estufa também a 60°C . Após a secagem, o catalisador foi moído (desagregado), com almofariz e pistilo e depois peneirado e condicionados em frascos de vidro. O catalisador CAT-5N foi sintetizado da mesma forma que o CAT-5, porém não passou pelo processo de lavagem.

Na síntese do CAT-5 foi utilizada menor quantidade de água para lavagem e menor concentração da solução de hidróxido de sódio (5 mol.L^{-1}) do que no CAT-20 que foi preparado com hidróxido de sódio a 20 mol.L^{-1} e lavagem por diálise exaustiva. O catalisador CAT-20 foi o primeiro catalisador sintetizado nesta pesquisa.

3.1.3. Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados pelas seguintes técnicas: determinação da área superficial específica (ASE), difração de raios-x, fluorescência de raios-x, determinação do tamanho da partícula, análise química dos minerais, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia na região do infravermelho.

As amostras diatomita bruta, CAT-5 e CAT-20 foram submetidas à determinação da área de superfície específica pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller). O gás usado na adsorção foi o nitrogênio e os ensaios foram efetuados na temperatura de 77 K, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

A análise por espectroscopia no infravermelho foi realizada no departamento de engenharia química da Universidade de São Paulo, para as amostras diatomita bruta, CAT-5 e CAT-20, para identificação dos possíveis grupos funcionais que possam estar presentes nesses materiais. Para esta análise, foi utilizado um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, acoplado a um aparato de refletância total atenuada Pike MIRacle™ e porta amostra de cristal de germânio. Foram adquiridos espectros com uma resolução de 2 cm^{-1} na faixa de comprimento de onda de $700\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$.

As análises de difração de raios-X, fluorescência de raios-X, diâmetro médio das partículas por granulometria a laser e MEV acoplada com Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) foram realizadas pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo para as amostras diatomita bruta, CAT-5 e CAT-20 estão detalhadas a seguir:

- Difração de raios-X: as amostras foram analisadas em difratômetro de raios-X Siemens modelo D 5000 X Ray Diffractometer no Laboratório de Raios-X. A varredura da amostra foi feita no intervalo de 2° a 65° (2θ). Foi utilizada radiação K- α do cobre, com passo de $0,05^\circ$ (2θ) e tempo por passo de 1 s.
- Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada usando espectrômetro Philips modelo PW2400 XRF, os raios-X foram obtidos utilizando um tubo de raios-X de ânodo Rh (MORI, 1999).

- Diâmetro médio das partículas foi determinado por granulometria a laser, utilizando o equipamento Mastersize 2000 Marlvern, velocidade da bomba a 2500 rpm. As amostras foram pré dissolvidas em água e pré-dispersas em pirofosfato de sódio
- Análise de MEV acoplada com EDS: amostras foram escaneadas com um microscópio eletrônico de varredura EOL 440. As amostras foram primeiramente colocadas em superfície plana, utilizando um adesivo, e em seguida, revestidas com camada fina de ouro.

3.2. Tratamento de fenantreno e antraceno em matriz sólida

3.2.1. Materiais

Contaminantes orgânicos: antraceno ($C_{14}H_{10}$) 97% (Fluka Analytical) e fenantreno ($C_{14}H_{10}$) 98% (Sigma Aldrich). Solventes: hexano (C_6H_{14}) (VETEC); cetona (CH_3COCH_3) (VETEC); diclorometano (CH_2Cl_2) (NUCLEAR);

Oxidantes: persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$) (Synth) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% (Synth).

O solo modelo utilizado neste estudo foi uma areia obtida pela Companhia Jacuzzi®.

3.2.2. Contaminação simulada da areia

Os contaminantes, antraceno e fenantreno, foram pesados e dissolvidos em diclorometano, separadamente, e completados com o mesmo solvente, cada um em um balão de 10 mL, sendo a massa pesada e calculada a fim de obter a concentração final dos contaminantes em relação ao solo de 200 mg de fenantreno e 25 mg de antraceno para cada kg de solo seco. Esses teores foram adotados por estarem acima dos valores de intervenções para a regulamentação holandesa (40

mg kg⁻¹ para HPA total em solo) e resolução CONAMA 420/2009. Os teores desses poluentes, nas contaminações que foram realizadas ao longo desse estudo, variaram entre 190 mg kg⁻¹ - 210 mg kg⁻¹ para o fenatreno e entre 15 a 35 mg kg⁻¹ para o antraceno (± 10 mg kg⁻¹).

As principais características dessa areia são: tamanho médio das partículas de 0,5 mm, densidade aparente de 1,4 g mL⁻¹, 25% de porosidade, predominantemente formado por sílica (SiO₂) e isento de matéria orgânica. Nesta etapa do trabalho, a areia foi escolhida como matriz sólida, no lugar do solo real, para evitar uma possível competição que possa ocorrer entre os interferentes presentes no solo. Esses interferentes incluem a presença de matéria orgânica, metal e argila (SILVA *et al.* 2014).

3.2.3. Procedimento dos Experimentos

Em cada erlenmeyer (reator) de 125 mL, foram pesados 15 gramas da areia contaminada com 200 mg de fenantreno e 25 mg de antraceno por kg de solo, sendo adicionados os volumes das soluções dos oxidantes e completados com água milli-Q até o volume de 30 mL.

Para as reações com o catalisador, a quantidade de catalisador foi adicionada no frasco e homogeneizado, e o volume final de solução aquosa também foi mantido em 30 mL.

Os frascos foram condicionados em banho termostático a 32 °C. Ensaios controles (sem adição de oxidante) foram realizados para todas as reações, nas mesmas condições de tratamento. Os experimentos foram realizados em duplicata, e o erro experimental nesse estudo não foi maior do que 5%.

Nessa metodologia, o CAT-20, primeiro material sintetizado, foi avaliado em 2 quantidades (2,5 g e 7,5 g), utilizando concentração constante de persulfato de sódio a 25 g L⁻¹, no tempo de remediação de 168 horas.

Os demais ensaios para o tratamento com matriz sólida seguiram a mesma metodologia. A concentração de persulfato de sódio foi mantida constante a 25 g L⁻¹

nos itens Ensaio com os Catalisadores Sintetizados, Teste dos Oxidantes e Estudo cinético da catálise heterogênea.

- Ensaio com os Catalisadores

Foram realizados testes, em batelada, comparando os diferentes catalisadores preparados, CAT-5, CAT-20, e CAT-5N (catalisador não lavado). Em cada erlenmeyer foram adicionados 2,5 gramas do respectivo catalisador com persulfato de sódio (25 g L^{-1}). O tempo de remediação desses ensaios foi mantido constante em 72 horas.

- Teste dos Oxidantes

Foram realizados testes com os oxidantes persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio ativados via Fe^{2+} e comparados com a ativação promovida pelo CAT-5, sendo mantido constante o tempo de remediação em 72 horas. As condições de oxidantes, Fe^{2+} e quantidade de CAT-5 estão apresentadas na Tabela 3.1. Os ensaios foram realizados sem ajuste de pH.

Tabela 3.1: Concentrações de oxidantes, sulfato ferroso e catalisador.

Oxidantes	Concentração oxidante (mol L^{-1})	Concentração sulfato ferroso (mol L^{-1})	Catalisador (gramas)*	pH _{inicial}
Peróxido de hidrogênio	0,1	0,02		3
Persulfato de sódio	0,1**	0,003		3
Peróxido de hidrogênio + CAT-5	0,1		2,5	11
Persulfato de sódio + CAT-5	0,1		2,5	11

*2,5 g de catalisador equivalem a 0,4 g de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , $C = 13 \text{ g.L}^{-1}$ ou $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

**0,1 mol.L^{-1} de persulfato sódio equivalem a 25 g.L^{-1}

- Estudo cinético da catálise heterogênea

Para estudo da taxa da reação em catálise heterogênea foram utilizados nos tempos 4h, 24h, 48h, 72h e 168h de tratamento em pH 11, tendo sido mantido constante a concentração de oxidante persulfato de sódio (25 g L⁻¹) e quantidade de CAT-5 (2,5 g). Para a degradação do fenantreno utilizando o persulfato de sódio, foi considerada a equação (25).

Modelagem matemática

O processo de degradação foi estudado através do mecanismo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) de reação heterogênea. Neste estudo, foram consideradas as etapas de adsorção dos reagentes (fenantreno e persulfato de sódio), reação superficial na diatomita modificada e dessorção dos produtos. A equação (26) mostra a taxa global de degradação considerando a dessorção como etapa lenta.

$$R_{\text{global}} = \frac{k_D C_t \left(K_{RS} K_O K_F C_O C_F - \frac{C_P}{K_D} \right)}{(1 - K_O C_O + K_F C_F + K_O K_F C_O C_F)} \quad (26)$$

sendo que:

k_D : Constante cinética de dessorção de produtos (h⁻¹)

K_D : Constante de equilíbrio dessorção / adsorção de produtos

K_F : Constante de equilíbrio adsorção / dessorção de fenantreno

K_O : Constante de equilíbrio adsorção / dessorção de oxidante

K_{RS} : Constante de equilíbrio químico da reação superficial

C_F : Concentração de fenantreno (mol L⁻¹)

C_O : Concentração de oxidante (mol L⁻¹)

C_t : Concentração total de sítios no sólido (mol L⁻¹)

- Otimização da oxidação de fenantreno e antraceno por persulfato sódio e CAT-5 utilizando o método de superfície de resposta

Para estudar as melhores condições de quantidade de CAT-5 e concentração do oxidante persulfato de sódio para a degradação dos contaminantes fenantreno e antraceno, 2 planejamentos experimentais (A e B) foram realizados. Para análises dos planejamentos experimentais A e B foi utilizado o *Software Statistica 12*.

O planejamento experimental A foi realizado nas condições apresentadas na Tabela 3.2. Para esses ensaios, foi utilizada a técnica de planejamento composto central rotacional, 2^2 com três repetições do ponto central, sendo utilizados como fatores: concentração do oxidante persulfato de sódio e quantidade de CAT-5. As condições das variáveis foram: concentração de persulfato de sódio variando de 1 g.L⁻¹ a 29 g.L⁻¹ e quantidade de catalisador variando de 0,1 g a 2,9 g. Para o ponto central, com três repetições, a concentração do oxidante foi de 15 g.L⁻¹ e 1,5 g para o CAT-5 (Tabela 3.2). O tempo de remediação foi mantido constante em 168 horas de remediação.

Tabela 3.2: Planejamento experimental A para degradação de HPA

Ensaio	Catalisador	Concentração de oxidante	Catalisador (g)	Concentração de oxidante (g L ⁻¹)
	Valores Normalizados		Valores Absolutos	
1	-1	1	0,5	25
2	-1	-1	0,5	5
3	1	1	2,5	25
4	1	-1	2,5	5
5	0	0	1,5	15
6	0	0	1,5	15
7	0	0	1,5	15
8	1,4	0	2,9	15
9	0	1,4	1,5	29
10	-1,4	0	0,1	15
11	0	-1,4	1,5	1

O planejamento composto central rotacional B foi realizado de acordo com a Tabela 3.3. Neste planejamento, as concentrações do oxidante variaram de 21 g.L⁻¹ a 49 g.L⁻¹ e quantidade de catalisador foram de 0,1 g a 2,9 g. No ponto central, com três repetições, a concentração do oxidante foi de 35 g.L⁻¹ e 1,5 g para o catalisador. O tempo de remediação foi mantido constante em 168 horas.

Tabela 3.3: Planejamento experimental B para degradação de HPA

Ensaio	Catalisador	Concentração de Oxidante	Catalisador (g)	Oxidante (g L ⁻¹)
	Valores normalizados		Valores absolutos	
1	-1	1	0,5	45
2	-1	-1	0,5	25
3	1	1	2,5	45
4	1	-1	2,5	25
5	0	0	1,5	35
6	0	0	1,5	35
7	0	0	1,5	35
8	1,4	0	2,9	35
9	0	1,4	1,5	49
10	-1,4	0	0,1	35
11	0	-1,4	1,5	21

3.2.4. Extração e Análise

A Figura 3.2 apresenta a metodologia utilizada para quantificação dos contaminantes residuais presentes na fase sólida. Para essa quantificação, alíquotas de 2,5 gramas da amostra foram retiradas de cada erlenmeyer, sendo cada alíquota adicionada em *vial* de 40 mL, em que 10 mL de solvente hexano:cetona (1:1) foi adicionado nesse *vial*. A homogeneização, amostra-solvente, foi realizada utilizando vortex por 5 segundos. Em seguida, cada *vial* com amostra e solvente foi colocado em ultrassom durante 30 minutos para extração sólido-líquido em um Ultrassom *Fisher Scientific* FS110. Após a extração, cada amostra foi passada pelo vortex novamente por 5 segundos. Para filtrar o extrato foi adicionada uma cama de sulfato

de sódio anidro (dessecante da amostra) no papel de filtro no funil comum. Esse extrato filtrado foi então colocado em *vial* de 1,5 mL para injeção em um Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massa (CG-EM), modelo GC-17A da *Shimadzu*. O espectrômetro de massa operou com ionização por impacto eletrônico de 70 eV e varredura de 10 a 9.200 u.m.a e utilizou-se a coluna capilar DB-5MS (30 m, 0,25 mm, 0,250 mm). A técnica de extração por ultrassom foi realizada de acordo com norma USEPA 3550C e as condições operacionais do cromatógrafo foram de acordo com o método USEPA 8270.

Figura 3.2: Metodologia analítica do tratamento de areia contaminada com fenantreno e antraceno

3.3 Tratamento de Solo Arenoso Contaminado com Diesel

Esta etapa da pesquisa foi realizada em parceria com o Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Os experimentos foram realizados no laboratório de Núcleo e Pesquisa de Petróleo e Gás II (NUPEG II) - UFRN.

3.2.5. Materiais

Os materiais usados foram os oxidantes persulfato de sódio (Labysynth) e peróxido de hidrogênio a 30% (VETEC), sulfato ferroso heptahidratado (Neon Comercial Ltda.) e o catalisador CAT-5 (material sintetizado e caracterizado no item 3.1).

As amostras de diesel comercial e solo foram as mesmas utilizadas no estudo de Fernandes e Chiavone-Filho (2014). O diesel comercial foi adquirido em um posto de gasolina da cidade de Natal-RN. O solo, de característica arenosa, apresenta baixo teor de matéria orgânica (0,13% de teor de carbono orgânico total) e foi coletado em Natal-RN a uma profundidade de 30 cm com auxílio de trado manual, quarteada e passada em peneira de 2 mm. O material passante foi destorroado e aquecido em estufa a 55 °C, por 24 horas.

3.2.6. Metodologia dos experimentos

A metodologia descrita no item 3.3.3 (15 g de material contaminado, 30 mL de solução aquosa com oxidante em erlenmeyers de 125 mL, 32 °C) foi usada nos ensaios de solo arenoso contaminado com diesel dissolvido em hexano, obtendo-se concentração inicial 5000 mg de diesel por kg de solo. Testes controle (sem oxidante e sem catalisador) foram conduzidos. Os oxidantes usados foram persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio.

- Sistemas persulfato

As eficiências do CAT-5 e da solução de Fe^{2+} foram comparadas para ativar o persulfato na degradação do diesel comercial em solo contaminando. As condições aplicadas foram as obtidas do ponto ótimo do planejamento experimental B. A concentração Fe^{2+} solúvel foi em quantidade aproximada de ferro total presente no CAT-5. Os tempos de reação foram 18, 40, 96 e 146 horas.

- Sistemas peróxido de hidrogênio

As eficiências do CAT-5 e de solução de Fe^{2+} solúvel foram comparadas para ativar o peróxido de hidrogênio na degradação do diesel comercial em solo contaminando, em 4 horas de reação. A concentração de Fe^{2+} foi em quantidade aproximada de ferro total presente no CAT-5. As condições foram: peróxido de hidrogênio (100 mmol L^{-1}), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (33 g L^{-1} , $\text{Fe}^{+2} = 0,19 \text{ g}$) e CAT-5 (1 g , equivalente a $0,17 \text{ g}$ de Fe).

Para estudar as melhores condições das variáveis (concentração de peróxido de hidrogênio e quantidade de CAT-5), foi realizado um planejamento experimental fatorial 2^2 , com solo arenoso contaminado com diesel em 24 horas de reação. As condições empregadas neste planejamento estão apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Planejamento experimental fatorial para a degradação do diesel

Ensaio	Valores Normalizados		Valores absolutos	
	CAT-5	Peróxido de Hidrogênio	CAT-5 (g)	Peróxido de Hidrogênio (mmol L^{-1})
1	1	1	1	100
2	-1	-1	0,5	50
3	-1	+1	0,5	100
4	+1	-1	1	50
5	0	0	0,75	75

3.2.7. Análise

A determinação do teor de diesel residual foi realizada de acordo com a metodologia adotada por Fernandes e Chiavone-Filho (2014) (Figura 3.3), para análises de carbono total para sólidos. Para essa análise foi utilizado um equipamento TOC-VCPH acoplado ao módulo de sólidos SSM-5000A da Shimadzu, que converte o carbono orgânico a CO_2 , através de queima a 900°C , detectado pelo infravermelho não dispersivo (NDIR). Foi utilizado gás oxigênio de alta pureza, a uma pressão de 200 kPa e vazão de $0,6 \text{ L min}^{-1}$ para queima no forno. A curva de

calibração foi feita com cinco pontos de Glucose PA. Para cada amostra foram pesadas quantidades de 0,2 g ($\pm 0,02$ g) nas barcas de cerâmica. O tempo de análise foi de 10 minutos. As análises foram feitas em duplicata com erro experimental aproximado de 3%.

Figura 3.3: Metodologia analítica para o tratamento de solo contaminado com diesel

3.3. Tratamento de PFOA em água

Esta etapa do trabalho foi realizada em parceria com o Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Texas em Arlington (UTA) – Estados Unidos, pelo Programa Ciências sem Fronteiras.

3.3.1. Materiais

Os reagentes adquiridos pela Sigma-Aldrich foram: PFOA, peróxido de hidrogênio (30%), persulfato de sódio, sulfato ferroso hepta-hidratado, solução de NaOH (1 mol L⁻¹), ácido sulfúrico, ácido bórico e acetonitrila para HPLC. A diatomita modificada utilizada foi o CAT-5, material preparado e caracterizado de acordo com a descrição no item 3.1.

3.3.2. Procedimento dos experimentos

Para avaliar a eficiência de ativação dos oxidantes com CAT-5 para degradar PFOA com concentração inicial de 10 mg.L^{-1} , foram realizados experimentos, cujo o volume da reação foi de 60 mL em erlenmeyers de 250 mL. Os ensaios foram realizados em reações contínuas à temperatura ambiente (25°C), com agitação magnética. Alíquotas de 3 mL da amostra foram retiradas de cada erlenmeyer nos tempos 1h, 2h, 4h, e 6h de reação. Os experimentos estão detalhados a seguir:

- Reações controle

Ensaio controle foram realizados nas seguintes condições: somente PFOA; PFOA e CAT-5 (2,5 g); PFOA e peróxido de hidrogênio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$); PFOA e persulfato de sódio ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$).

- Sistemas persulfato

Testes preliminares para a degradação de PFOA foram realizados com persulfato de sódio em duas concentrações, com CAT-5 a pH 9 (sem ajuste de pH requerido). As condições dos testes preliminares estão apresentadas na Tabela 3.5.

Para estudar o efeito do pH no sistema persulfato de sódio ativado por CAT-5, ensaios em diferentes pH (3, 9, e 12) foram realizados. As condições de estudo do efeito do pH estão apresentadas na Tabela 3.5, O ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sódio (NaOH) foram usados para os ajustes de pH, quando necessários.

Em pH 12, o persulfato foi ativado de três maneiras diferentes: ativação alcalina (NaOH), ativação com sulfato ferroso hepta-hidratado ($7,5 \text{ mmol.L}^{-1}$), ativação com CAT-5 (0,5g). A concentração de Fe^{2+} foi em quantidade aproximada de ferro total presente no CAT-5.

Tabela 3.5: Ensaios com persulfato para degradação de PFOA

Ensaios	Persulfato de sódio (mol L ⁻¹)	CAT-5 (g)	Sulfato ferroso (mmol L ⁻¹)	NaOH (mmol L ⁻¹)	pH
Testes preliminares	0,2	1,5			9
	0,3				
Estudo do pH	0,2	1,5			3 9 12
Persulfato + Fe ²⁺	0,2		7,5	50	
Persulfato + CAT-5	0,2	0,5		50	12
Persulfato	0,2			50	

- Sistemas persulfato sódio ativado por peróxido de hidrogênio

O efeito da ausência ou presença do CAT-5 foi avaliado para ativar o persulfato de sódio pelo peróxido de hidrogênio (PH), como apresentado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Ensaios com persulfato ativado por peróxido de hidrogênio

Ensaios	Persulfato de sódio (mol L ⁻¹)	Peróxido de hidrogênio (mol L ⁻¹)	CAT-5 (g)	pH
H ₂ O ₂ +PS	0,2	0,5		5
H ₂ O ₂ +PS+ 0,25 g CAT-5	0,2	0,5	0,25	9
H ₂ O ₂ +PS+ 0,5g CAT-5	0,2	0,5	0,5	9

- Sistemas peróxido de hidrogênio

Para comparar os métodos de ativação do peróxido de hidrogênio com sulfato ferroso (pH=5) e com CAT-5, em concentrações aproximadas de íons ferro, foram feitos ensaios conforme apresentado na Tabela 3.7.

Para estudar o efeito do CAT-5 para ativar o peróxido de hidrogênio, foram realizados experimentos com diferentes quantidades de CAT-5 (0,5, 1, 1,5 e 2,5 g) e peróxido de hidrogênio em altas concentrações (0,5, 1, 1,5 e 2 mol.L⁻¹) (Tabela 3.7). Todos esses experimentos foram realizados em pH 9.

Tabela 3.7: Ensaio com peróxido de hidrogênio para degradação de PFOA

Ensaio	Peróxido de hidrogênio (mol L ⁻¹)	CAT-5 (g)	Sulfato ferroso mmol L ⁻¹
H ₂ O ₂ + Fe ²⁺	1		7,5
H ₂ O ₂ + 0,5 g CAT-5	0,5 1 1,5 2	0,5	
H ₂ O ₂ 1 mol L ⁻¹ + CAT-5	1	0,5 1 1,5 2,5	
H ₂ O ₂ 2 mol L ⁻¹ + CAT-5	2	1 2,5	

Para estudar o efeito das variáveis concentração de oxidante e quantidade de CAT-5 para degradar PFOA, foi realizado um planejamento fatorial 2² nas condições apresentadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Planejamento experimental fatorial para degradação de PFOA

Ensaio	CAT-5	H ₂ O ₂	CAT-5 (g)	[H ₂ O ₂] (mol L ⁻¹)
	Valores Normalizados		Valores Absolutos	
1	1	-1	2,5	1
2	1	1	2,5	2
3	-1	-1	1	1
4	-1	1	1	2
5	0	0	1,75	1,5

3.3.3. Extração e Análise

A Figura 3.4 apresenta o esquema da metodologia analítica empregada para quantificação do PFOA em fase aquosa. A técnica de extração de fase sólida (*solid phase extraction* - SPE) foi utilizada para extrair o analito PFOA com cartuchos BondElut SPE C18 (Agilent) e realizada em 5 etapas: cartucho pré-condicionado com 10 mL de metanol; estabilizado com 5 mL de água ultrapura; carregado com 3 mL das amostras; lavado com 10 mL de água ultrapura; e, finalmente eluído com 1 mL de metanol e adicionado em vial de 1,5 mL para análise.

O extrato foi analisado usando HPLC (*High Performance Liquid Chromatography* – HPLC), série 1200, Agilent, acoplado com detector de condutividade com supressão equipado com uma bomba quaternária, e coluna Venusil AQ C18, 3 x 150 mm, (Agela Technologies). A supressão do íon foi feita por um supressor Anion AMMS-300 microfiltrantes (DIONEX / Thermo Fisher). O sinal de condutividade foi obtido por um detector de condutividade CDD-10AVP (Shimadzu Scientific) e transmitido para Chemstation, software do HPLC para o processamento de dados por 35900E interface A/D (Agilent Technologies). A eluição foi feita através de um fluxo de gradiente de uma mistura de água, acetonitrila, solução de NaOH a 9 mM e H_3BO_3 a 100 mM, com um fluxo de $0,61 \text{ mL min}^{-1}$.

Figura 3.4: Metodologia analítica para o tratamento de PFOA em água.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Resultados da Caracterização

Neste trabalho, o suporte é a diatomita e a fase ativa é composta dos óxidos e hidróxidos de ferro para ativar os oxidantes persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio para degradar os poluentes. Uma das vantagens dos catalisadores que foram desenvolvidos nessa pesquisa é que não necessitam de calcinação, como a maioria dos catalisadores reportados na literatura, o que representa economia de energia e menor custo no processo aqui desenvolvido.

O objetivo das alterações realizadas nas sínteses entre os catalisadores CAT-20 e CAT-5 foi otimizar as condições de produção, utilizando menor quantidade de água durante a lavagem e diminuindo a concentração de hidróxido de sódio no CAT-5, tornando-o economicamente e ambientalmente mais viável do que o CAT-20.

- Análises de área superficial específica

As áreas superficiais específicas (ASE) da diatomita bruta, CAT-5 e CAT-20 foram de $116 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $128 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. O aumento da área superficial específica dos materiais implica em aumento de reatividade, pois quanto maior a ASE, maior a reatividade (capacidade de participar de reações químicas) da partícula.

- Análises de diâmetro da partícula

O diâmetro médio de partículas da diatomita bruta, CAT-5 e CAT-20 foram $29 \text{ }\mu\text{m}$, $65 \text{ }\mu\text{m}$ e $104 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente (Figuras 4.1, 4.2, 4.3). O aumento do tamanho das partículas das diatomitas modificadas é resultante da deposição de hidróxidos de ferro na superfície da diatomita.

Figura 4.1: Distribuição do tamanho da partícula para amostra diatomita bruta

Figura 4.2: Distribuição do tamanho da partícula para a amostra CAT-5

Figura 4.3: Distribuição do tamanho da partícula para a amostra CAT-20

- Análises de fluorescência de raios-X

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados da análise de fluorescência de raios-X para as amostras diatomita bruta, CAT-5 e CAT-20, que apresentaram os seguintes teores de ferro total: 4,7%, 17,6% e 25,6%, respectivamente. Como esperado, esses resultados indicam um significativo aumento na quantidade de ferro após a síntese. O ferro presente na superfície das amostras são as espécies responsáveis pela ativação dos oxidantes.

Tabela 4.1: Resultados da caracterização por fluorescência de raios-X (elementos expressos em termos de óxidos)

Composto	Diatomita Bruta (%)	CAT-5 (%)	CAT-20 (%)
SiO ₂	63,71	41,73	42,56
Fe ₂ O ₃	4,79	17,60	25,68
Al ₂ O ₃	12,54	8,80	12,26
Na ₂ O	1,31	13,39	3,60
TiO ₂	0,56	1,00	0,57
MnO	0,09	0,63	0,22
MgO	2,84	2,56	2,47
CaO	3,53	2,87	4,10
K ₂ O	1,13	1,31	0,88
P ₂ O ₅	0,32	0,75	0,21
PMI*	9,18	9,36	7,46
Total	100	100	100

*Perda de massa por ignição

- Análise de Infravermelho

A Figura 4.4 apresenta os resultados das análises de infravermelho para as amostras diatomita bruta, CAT-5 e CAT-20. Para as 3 amostras, é possível observar bandas na região 3500 cm⁻¹, que podem ser atribuídas a estiramentos O-H, que podem está relacionados às ligações Fe-OH (Fe²⁺/Fe³⁺) na superfície da diatomita;

bandas na região 1630 cm^{-1} ; referentes à bandas H-O-H (SONG *et al.* 2013), bandas intensas na região 1090 cm^{-1} relacionadas aos estiramentos assimétricos dos grupos siloxanos (Si-O-Si) (SHIROZU, 1980). Nessa última região, verificou-se um pico de maior intensidade para a amostra diatomita bruta e um pico de menor intensidade para a amostra CAT-20 (amostra sintetizada com alta concentração de NaOH (20 mol L^{-1})). Esse resultado pode ser atribuído à dissolução da sílica, principal componente da diatomita bruta (Tabela 4.1), a partir do tratamento com NaOH nas diatomitas modificadas (CAT-5 e CAT-20).

Figura 4.4: Espectro de infravermelho sobreposto para as amostras diatomita bruta, CAT-5 e CAT-20.

- Análises de difração de raios-X

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 para a análise de difração de raios-X, verifica-se que não foi possível detectar os hidróxidos de ferro formados, pois esses são amorfos.

■ Albite. Calcian – $\text{Na}_{0.685}\text{Ca}_{0.347}\text{Al}_{1.46}\text{Si}_{2.54}\text{O}_8$

Figura 4.5: Difração de raios-X para a diatomita bruta

■ Thenardite, syn – Na_2SO_4

Figura 4.6: Difração de raios-X para a amostra CAT-5

Figura 4.7: Difração de raios-X para a amostra CAT-20

- Análises de microscopia eletrônica de varredura acoplada ao EDS

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi empregada para determinar as diferenças nas estruturas das superfícies da diatomita bruta e das diatomitas modificadas (CAT-5 e CAT-20).

A partir da Figura 4.8 verifica-se que a diatomita bruta apresenta principalmente estrutura cêntrica (EC), que aparentemente está depositada em outro tipo de material sedimentoso. A microscopia (Figura 4.8) mostra que a diatomita tem uma estrutura altamente porosa e intraporos nas partículas.

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram que a geometria original das diatomáceas foi alterada pela deposição dos hidróxidos de ferro na superfície do material e, possivelmente, modificada também pelo tratamento com NaOH. Esses resultados estão de acordo com os estudos obtidos por Xiong e Peng, 2008.

Figura 4.8: Imagens obtidas por MEV da diatomita bruta. a) Aumento em 2000 vezes; b) Aumento em 3900 vezes.

Figura 4.9: Imagens obtidas por MEV da amostra CAT-5. a) Aumento em 2000 vezes; b) Aumento em 3900 vezes.

Figura 4.10: Imagens obtidas por MEV da amostra CAT-20. a) Aumento em 2000 vezes; b) Aumento em 3900 vezes.

Análises de EDS são de fundamental importância na identificação dos elementos nos materiais. Os resultados desta análise mostraram picos com maior intensidade de Si, relativos à sílica (SiO_2) maior componente da diatomita e sinais de menores intensidade de Ca, Ti, O, Al, Na, Mg, Ba e S para todas as amostras. Nas amostras CAT-5 e CAT-20, como esperado, observa-se aumento nos picos de Fe, em relação à diatomita bruta (Figura 4.11, 4.12 e 4.13). Esses resultados estão de acordo com os obtidos pela análise de fluorescência de raios-x (Tabela 4.1).

Figura 4.11: EDS para a diatomita bruta

Figura 4.12: EDS para CAT-5

Figura 4.13: EDS para CAT-20

4.2. Tratamento de areia contaminada com fenantreno e antraceno

Neste presente estudo, a eficiência de extração dos ensaios controle (areia úmida) utilizando ultrassom, foi de aproximadamente 70%, nos tempos de remediação de 72 h a 168 h, a 32 °C, em relação à contaminação inicial de fenantreno e antraceno. A eficiência de degradação considerada nesse estudo foi em relação às concentrações encontradas nos ensaios controles, sendo estas consideradas a concentração inicial para o cálculo da degradação em cada ponto.

4.2.1. Ensaios Preliminares

A Figura 4.14 apresenta os resultados dos ensaios preliminares do tratamento da areia contaminada com fenantreno e antraceno. A partir dessa figura, observa-se que os melhores resultados dos ensaios preliminares foram obtidos com maior quantidade de CAT-20 (7,5 g). Nessas condições, os contaminantes residuais foram 51 mg de fenantreno e 5 mg de antraceno por kg de solo seco. Porém, resultados similares foram obtidos com apenas 2,5 g de CAT-20, em que restaram 59 mg de fenantreno e 7 mg de antraceno por kg de solo seco de contaminantes residuais.

Essas observações implicam que menor quantidade de diatomita modificada pode ser utilizada sem prejuízo no percentual de degradação dos contaminantes e obtendo assim menor custo no tratamento. A partir dos ensaios preliminares, observou-se promissora atividade catalítica do material sintetizado.

Figura 4.14: Resultado da degradação de fenantreno (200 mg kg^{-1}) e antraceno (25 mg kg^{-1}) obtida nos ensaios preliminares. Persulfato de sódio a 25 g L^{-1} em 2,5 g e 7,5 g de CAT-20. Temperatura a 32°C e 168 horas de reação.

Kwan e Voelker (2003) sugeriram que a cadeia de reações da propagação de peróxido de hidrogênio catalisada pelo ferro na superfície ($\equiv\text{Fe}$), pode ocorrer inicialmente na superfície do hidróxido de ferro, chegando produzir Fe^{2+} , e este íon atua ativando o peróxido de hidrogênio (equações 27-29).

Similarmente, a ativação do persulfato pelo ferro na forma de hidróxido pode ser descrita como apresentada nas equações 30-32.

Se apenas o Fe^{3+} estiver presente inicialmente, o Fe^{2+} pode ser gerado por meio de reação lenta (27, 28) e (30, 31) para iniciar as reações de oxidação. Mas, no caso da presença de Fe^{2+} já inicialmente no hidróxido de ferro, a presença desse íon pode aumentar a taxa de produção de radicais.

4.2.2. Teste dos Catalisadores

Para avaliar a eficiência dos novos materiais preparados (CAT-5 e CAT-5N), foram realizados testes de degradação para comparar com o CAT-20, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.15. No ensaio com CAT-20 foram degradados 46% e 50% de fenantreno e antraceno, respectivamente. Já, no ensaio com CAT-5 as degradações foram 56% e 62% de fenantreno e antraceno, respectivamente. A partir desses resultados, verificou-se que as alterações realizadas no CAT-5 melhoraram a eficiência de degradação dos contaminantes.

Figura 4.15: Resultado de degradação do fenantreno (200 mg kg^{-1}) e antraceno (25 mg kg^{-1}) obtida em 72 horas comparando os catalisadores sintetizados. Persulfato de sódio a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (25 g L^{-1}) e $2,5 \text{ g}$ de catalisador. Temperatura a 32°C .

O catalisador CAT-5N obteve menor degradação dos contaminantes, mostrando que a etapa de lavagem é necessária na síntese do catalisador, possivelmente por remover o excesso de NaOH e outros subprodutos indesejáveis que podem ser formados durante a síntese, como o sulfato de sódio (Na_2SO_4) (equação 33). Esses subprodutos podem atuar como interferentes na degradação dos contaminantes.

A partir dos resultados obtidos, o CAT-5 foi selecionado para os estudos posteriores, já que este apresentou melhor eficiência de degradação dos contaminantes, e ainda foi sintetizado utilizando menor quantidade de água e menor concentração de hidróxido de sódio. Pode-se considerar que o CAT-5 é mais viável, ambientalmente e economicamente, do que o CAT-20.

4.2.3. Testes dos Oxidantes

A Figura 4.16 mostra os resultados dos controles sem adição de oxidante, com e sem CAT-5. O resultado do ensaio Controle CAT-5 (ensaio com catalisador sem adição de oxidante) mostra que o material sintetizado apresenta propriedade de adsorção do fenantreno e antraceno, uma vez que houve redução da concentração desse contaminante em 15% em relação ao ensaio controle sem CAT-5, em 72 horas de remediação.

A Figura 4.16 apresenta os resultados dos testes com os oxidantes persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio ativados via Fe^{2+} e pelo CAT-5, em 72 horas de tratamento. Utilizando persulfato de sódio ativado, os percentuais de degradação do fenantreno foram 20% (via Fe^{2+}) e 56% (CAT-5). Nessas mesmas condições, o antraceno foi degradado em 51% (via Fe^{2+}) e 62% (CAT-5). Quando se utilizou peróxido de hidrogênio, o fenantreno foi degradado em 20% (via Fe^{2+}) e em 42% (CAT-5). Para o antraceno, os resultados foram 22% (via Fe^{2+}) e 46% (CAT-5).

Figura 4.16: Resultado de degradação do fenantreno (200 mg kg^{-1}) e antraceno (25 mg kg^{-1}) comparando métodos de ativação do persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio via Fe^{2+} e por CAT-5. Peróxido de Hidrogênio a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Persulfato de sódio a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (25 g L^{-1}) e $2,5 \text{ g}$ de catalisador, 72 horas de remediação e temperatura de 32°C .

A partir dos resultados observados na Figura 4.16, conclui-se que os oxidantes persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio ativados com CAT-5 apresentaram melhores resultados do que os obtidos via Fe^{2+} , utilizando sulfato ferroso.

Em todos os ensaios, foi detectada antraquinona em quantidades muito baixas, subproduto formado a partir da degradação do antraceno. Pela técnica analítica utilizada, não foi detectado intermediário proveniente do fenantreno.

Diferentes estudos investigaram a degradação do antraceno por oxidação química e verificaram, em todos os ensaios, a formação do intermediário antraquinona (CIRIACO (2013); SILVA *et al.* (2014)).

Os mecanismos de reações propostos para a formação dos intermediários variam de acordo com o tipo de tratamento empregado, seja biológico ou oxidativo. No caso desse último, a rota muda de acordo com os oxidantes utilizados.

De acordo com Cordeiro (2006), a oxidação do antraceno via Fenton leva, provavelmente, à formação de antraquinonas, obtidas por ataque eletrofílico do radical hidroxila ao carbono do anel central, seguido de oxigenação e hidrólise, como apresentado na Figura 4.17. Sabe-se que as antraquinonas mais estáveis são aquelas com dois grupos carbonilas no mesmo anel, podendo formar os isômeros 9,10; 1,4 e 1,2 antraquinona.

Figura 4.17: Esquema de mecanismo proposto da formação do antraquinona a partir do antraceno na presença de radical hidroxila. I – Hidroxiantraceno, II – Antraquinona (CORDEIRO, 2006).

Na Figura 4.18 tem-se o mecanismo da formação de antraquinona a partir do antraceno na presença do radical sulfato, proposto por Wang *et al.* (2008). Nesse mecanismo, no carbono do anel central ocorre o ataque eletrofílico do radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ quebrando a ligação π . Em seguida, há a eliminação do H^+ e do SO_4^{2-} formando o radical orgânico (ANTRadical). Esse radical, na presença de água, forma um radical hidroxilado (intermediário B), que dá origem ao intermediário 9-hidroxiantraceno, o qual é rapidamente tautomerizado favorecendo a formação de antrona. A antrona pode ser oxidada pelo sulfato formando o intermediário D, que em presença de água gera o oxantrona, e se oxidado formará a antraquinona.

Figura 4.18: Mecanismo proposto para a formação de antraquinona a partir do antraceno na presença do radical persulfato. (WANG *et al.* 2008).

A antraquinona tem toxicidade menor do que o antraceno e ainda tem sido muito utilizada como uma droga efetiva em tratamentos contra o câncer (AKHTAR *et al.* 2013). Lee *et al.* (1998) estudaram o tratamento da antraquinona via biorremediação, e verificaram a formação do ácido ftálico, produto mais tóxico do que a antraquinona. Portanto, a degradação do antraceno obtendo como subproduto a antraquinona pode ser considerado um tratamento viável, uma vez que formou um subproduto menos tóxico do que o contaminante de origem (CHOI e ORIS, 2003).

4.2.4. Modelagem cinética heterogênea da degradação do fenantreno

Nas análises da degradação do fenantreno não foram detectados intermediários. Portanto, para a modelagem cinética heterogênea foi considerada que a porcentagem de fenantreno degradada refere-se ao teor de conversão do mesmo.

De acordo com a Figura 4.19, resultados satisfatórios foram obtidos em 168 horas de tratamento, tendo como contaminação residual 36 mg de fenantreno por kg de solo, valor abaixo do limite da intervenção holandesa para teores totais de HPA no solo (40 mg/kg) e abaixo dos limites de intervenção industrial (90 mg/kg) e residencial (40 mg/kg), de acordo com a resolução CONAMA 420/2009.

Na modelagem cinética proposta neste estudo, considerando a dessorção dos produtos como etapa lenta (equação 26), o mecanismo proposto explicou bem o processo com coeficiente de correlação $R^2 > 0,9$. (Figura 4.19).

Nos cálculos, utilizando a ferramenta *Solver* do *Excel*, foram utilizados os seguintes dados:

$$k_d = 0,84 \text{ h}^{-1}; K_O = 0,89; K_F = 0,84; K_D = 1; K_{RS} = 0,84 \text{ e } C_i = 0,2 \text{ mol/L.}$$

Figura 4.19: Degradação de fenantreno (200 mg/kg) em função do tempo no sistema persulfato de sódio a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e 2,5g de diatomita modificada. Temperatura de $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 4.20: Valores de degradação do fenantreno observados experimentalmente *versus* valores calculados.

Os resultados apresentados na Figura 4.19 são referentes a validação parcial deste modelo, pois os parâmetros ajustados não correspondem à realidade, uma vez que o ajuste foi realizado com apenas um caso experimental. Portanto, para o modelo ser validado são necessários mais dados experimentais.

4.2.5. Otimização da oxidação de fenantreno e antraceno por persulfato sódio e CAT-5 utilizando o método de superfície de resposta

Um planejamento experimental permite estimar quanto uma determinada resposta é influenciada por uma ou mais variáveis, chamados fatores, e se esses fatores, por sua vez afetam uns aos outros.

No planejamento A (Tabela 4.2), cujos ensaios foram realizados em 168 horas, a 32 °C, as condições que apresentaram menores teores de contaminantes residuais foram: concentração do oxidante persulfato de sódio a 25 g L⁻¹ e quantidade de catalisador 2,5 g. O percentual de degradação foi de 77% e 95% para os contaminantes fenantreno e antraceno, respectivamente. (Tabela 4.2). Os

contaminantes residuais, nesse ensaio, foram 36 mg de fenantreno por kg de solo e 0,6 mg de antraceno por kg de solo, valores abaixo dos limites de intervenção residual e industrial de acordo com resolução CONAMA 420/2009 e abaixo da norma holandesa para teor de HPA total (40 mg kg⁻¹).

Tabela 4.2: Resultados do planejamento experimental A para degradação de HPA

Ensaio	CAT-5 (g)	Persulfato de sódio (g L ⁻¹)	Degradação (%)		
	Valores absolutos		Fenantreno	Antraceno	HPA Total
1	0,5	25	71	91	81
2	0,5	5	65	81	73
3	2,5	25	77	95	86
4	2,5	5	45	79	62
5	1,5	15	50	86	68
6	1,5	15	43	74	59
7	1,5	15	59	90	75
8	2,9	15	50	87	68
9	1,5	29	59	89	74
10	0,1	15	34	55	45
11	1,5	11	42	55	48

A partir da Tabela 4.2, verifica-se que ao aumentar a quantidade de CAT-5 no menor nível de concentração do oxidante (ensaio 2 e 4), a eficiência da degradação dos contaminantes diminuiu em 11%. Este fato pode ser explicado por existir catalisador em excesso, fazendo com que os íons de ferro presentes no material sequestram o radical sulfato, transformando-os em íons persulfato novamente (equações 23 e 24) (BLOCK *et al.* 2004).

Calculando o efeito das variáveis do planejamento A (equações 34 e 35), sendo z a degradação total dos HPA fenantreno e antraceno, o efeito do catalisador apresentou um valor negativo (-3), o que indica que o aumento da quantidade de catalisador, nestas condições, diminui a eficiência do tratamento, como já explicado e mostrado nos resultados na Tabela 4.2. O efeito da variável concentração de oxidante revelou um valor positivo (+16), o que indica que a eficiência da degradação aumenta em 16%, em média, quando a concentração de persulfato de sódio varia entre um nível inferior (5 g L⁻¹) a um nível mais elevado (25 g L⁻¹).

Cálculo do efeito principal do fator concentração do oxidante (C):

$$C = \frac{1}{2}(z_2 - z_1) + \frac{1}{2}(z_4 - z_3) \quad (34)$$

Cálculo do efeito principal do fator quantidade de CAT-5:

$$CAT5 = \frac{1}{2}(z_3 - z_1) + \frac{1}{2}(z_4 - z_2) \quad (35)$$

Na Figura 4.21 é apresentada a superfície de resposta, referentes à degradação do fenantreno e antraceno, de acordo com o planejamento experimental A, descrito na Tabela 4.2, utilizando o *Software Statistica 12*.

Figura 4.21: Superfície de resposta de degradação dos HPA (225 mg kg^{-1}) no planejamento A. Concentrações do oxidante de 1 g L^{-1} a 29 g L^{-1} , quantidade de CAT-5 de $0,1 \text{ g}$ – $2,9 \text{ g}$, os pontos centrais foram de 15 g L^{-1} para a concentração do oxidante e $1,5 \text{ g}$ para quantidade de CAT-5. Tempo constante em 168 horas e temperatura a $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analizando a superfície de resposta obtida a partir do *software* *Statística 12* para o planejamento A, apresentada na Figura 4.21, verifica-se que as condições ótimas não foram atingidas. Portanto, o planejamento B foi realizado aumentando a concentração do oxidante e mantendo as mesmas condições de quantidade de catalisador aplicadas no planejamento A.

De acordo com os resultados do planejamento B, apresentados na Tabela 4.3, as condições que apresentaram menores teores de contaminantes residuais foram: concentração do oxidante a 45 g L⁻¹ e quantidade de catalisador 2,5 g, com taxa de remoção de 87% e 96%, para fenantreno e antraceno, respectivamente. Nessas condições, os contaminantes residuais foram 14,5 mg de fenantreno por kg de solo e 0,5 mg de antraceno por kg de solo, valores esses abaixo dos limites de intervenção agrícola, residual e industrial de acordo com a resolução CONAMA 420/2009.

Tabela 4.3: Resultados do planejamento experimental B para degradação de HPA.

Ensaio	Catalisador (g)	Oxidante (g L ⁻¹)	Degradação (%)		
	Valores absolutos		Fenantreno	Antraceno	HPA Total
1	0,5	25	75	89	82
2	2,5	45	87	96	91
3	0,5	45	80	90	85
4	2,5	25	76	93	84
5	1,5	35	83	95	89
6	1,5	35	85	96	90
7	1,5	35	86	96	91
8	2,9	35	76	94	85
9	1,5	49	84	96	90
10	0,1	35	83	95	89
11	1,5	21	67	92	79

Para representar o comportamento da remediação investigada neste trabalho, utilizando o planejamento experimental descrito na Tabela 3.2, foi proposto um modelo polinomial de segunda ordem (equação 36).

$$Z=a_0+a_1.x+a_2x^2+a_3.y+a_4.y^2+a_5.x.y \quad (36)$$

Neste modelo (equação 36) as variáveis a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , a_4 e a_5 são os parâmetros estimados e definem a regressão polinomial de segunda ordem, sendo que a_0 representa a média global da degradação dos contaminantes, e a_5 representa o efeito da interação entre as variáveis.

As variáveis estudadas normalizadas são representadas por x (quantidade de catalisador), y (concentração do oxidante) e Z é o percentual de degradação dos contaminantes. A equação 37 apresenta o modelo proposto para a degradação do fenantreno e antraceno.

$$Z = 90,42 + 0,38x - 1,53x^2 + 3,22y - 2,70y^2 + 0,95xy \quad (37)$$

A superfície de resposta de planejamento B, Figura 4.22, foi obtida a partir da equação 37, variando a quantidade de catalisador e concentração de oxidante, ao longo do seu nível máximo e mínimo. Para calcular a condição ótima do planejamento B foi utilizado o software MATLAB. O resultado do cálculo foi: 1,56 g de CAT-5 e 41 g L⁻¹ de concentração de oxidante persulfato (razão ótima). Essa condição equivale a razão molar entre persulfato de sódio e ferro total de aproximadamente 1:1, considerando o resultado da análise de fluorescência de raios-x para o teor de ferro total no CAT-5 de 17%.

Estudos sugerem que, para um bom ajuste de um modelo, o coeficiente de correlação (R^2) deve ser pelo menos 0,8 (JOGLEKAR e MAY, (1987); FUA *et al.* (2007)). Os valores de R^2 para as variáveis de resposta do planejamento B, mostrado na Tabela 4.4 e na Fig. 4.23, foi de aproximadamente 0,80, o que indica que o modelo de regressão explicou bem a reação.

Tabela 4.4: Percentual de degradação experimental e calculado no planejamento B.

Ensaio	Catalisador	Concentração de Oxidante	Degradação de HPA Observada (%)	Degradação HPA calculada (%)
1	-1	1	85	88
2	-1	-1	82	83
3	1	1	92	91
4	1	-1	84	82
5	0	0	90	90
6	1,4	0	85	88
7	0	1,4	90	89
8	-1,4	0	89	86
9	0	-1,4	79	80

O cálculo do efeito das variáveis do planejamento B (do catalisador e o oxidante) mostrou valores positivos para as 2 variáveis (quantidade de CAT-5 e concentração de persulfato). O efeito do CAT-5, nesse planejamento, foi diferente do seu efeito obtido no planejamento A (efeito negativo). Isso pode ser explicado porque no planejamento B utilizou-se uma maior concentração do oxidante do que no planejamento A, para as mesmas quantidades de catalisador. Portanto, nas condições do planejamento B, o catalisador não foi usado em excesso como no planejamento A.

No planejamento B, o efeito do oxidante revelou um valor positivo (+2), o que indica que a eficiência da degradação aumenta 2 pontos percentuais, em média, quando a concentração de persulfato de sódio varia de nível mais baixo (25 g L^{-1}) para o nível mais elevado (45 g L^{-1}). O catalisador apresentou um valor de 4,5, o que indica que a degradação aumenta 4,5%, em média, quando a quantidade de catalisador varia de nível mais baixo (0,5 g) para o nível mais elevado (2,5 g).

Figura 4.22: Superfície de resposta de degradação dos HPA ($C_0=225 \text{ mg kg}^{-1}$) no planejamento B. Concentrações do oxidante de 21 g L^{-1} a 49 g L^{-1} , quantidade de CAT-5 de $0,1 \text{ g}$ – $2,9 \text{ g}$, os pontos centrais foram de 35 g L^{-1} para a concentração do oxidante e $1,5 \text{ g}$ para quantidade de CAT-5. Tempo constante em 168 horas e temperatura a $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 4.23: Valores de degradação dos contaminantes observados experimentalmente *versus* valores calculados

4.3. Tratamento de Solo Contaminado com Diesel

Nos estudos anteriores, foram realizados testes utilizando a areia como solo modelo, contaminada com fenantreno e antraceno, para avaliar o comportamento da reação de degradação dos contaminantes sem interferentes, como citado anteriormente.

Na presente etapa foi avaliada a aplicação de CAT-5 para ativação de oxidantes, persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio, no tratamento de um solo arenoso real contaminado em laboratório com diesel, mistura complexa de hidrocarbonetos.

4.3.1. Sistema persulfato

Nestes ensaios, o diesel comercial e as amostras de solo foram os mesmos utilizados no estudo de Fernandes e Chiavone-Filho (2014). Esse solo arenoso contém baixo teor de carbono orgânico total (0,13%). As condições aplicadas (41 g.L⁻¹ de persulfato de sódio e 1,56 g de CAT-5) foram a do ponto ótimo obtido no planejamento experimental B, apresentado no item 4.2.5.

De acordo com a Figura 4.24, o decaimento do carbono total presente no diesel foi de aproximadamente 80% e 91%, nas primeiras 18 e 146 horas de reação, respectivamente. Utilizando persulfato de sódio ativado via Fe²⁺, o diesel apresentou baixo decaimento (Fig. 4.24). Esses resultados mostram que o CAT-5 foi mais eficiente para ativar o íon persulfato em radical sulfato para degradar o diesel, do que a ativação via Fe²⁺.

Fig.4.24: Decaimento do teor de carbono total do diesel ($C_0=5000 \text{ mg kg}^{-1}$) em função do tempo no sistema persulfato de sódio. PS (persulfato a 41 g L^{-1} e 53 g L^{-1} de sulfato ferroso heptahidratado), pH 3; e PS DM (persulfato de sódio a 41 g L^{-1} e $1,56 \text{ g}$ de diatomita modificada), em pH 9.

4.3.2. Sistema peróxido de hidrogênio

A Figura 4.25 apresenta os resultados da degradação do diesel utilizando peróxido de hidrogênio ativado por CAT-5 e ativado via Fe^{2+} , em 4 horas de reação. O CAT-5 apresentou melhor eficiência degradando 45% de diesel, enquanto que a ativação via Fe^{2+} degradou aproximadamente 20%.

A partir desses resultados, pode-se concluir que o CAT-5 apresenta melhor eficiência para ativar os oxidantes persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio para a degradação do diesel, do que via Fe^{2+} , nas condições equivalentes de ferro.

Figura 4.25: Decaimento do teor de carbono total do diesel ($C_0=5000 \text{ mg kg}^{-1}$) no sistema peróxido de hidrogênio em 4 horas de reação. HP a 100 mmol L^{-1} e 33 g L^{-1} de sulfato ferroso heptahidratado) pH 3; e HP+ DM (100 mmol L^{-1} e 1 g de CAT-5), em pH 11.

A Tabela 4.5 e a Figura 4.26 apresentam os resultados do planejamento experimental 2^2 realizado em 24 horas com peróxido de hidrogênio. A máxima degradação de diesel foi aproximadamente 60%, utilizando 1 g de CAT-5 com 100 mmol.L^{-1} de peróxido de hidrogênio. Esse resultado indica a necessidade de adicionar peróxido de hidrogênio gradativamente, uma vez que o radical hidroxila tem tempo de meia vida curto. Esse pode ser um dos motivos da pouca diferença de degradação do diesel observada em 4 horas atingindo 45% (Figura 4.25) e em 24 horas com 58% (Tabela 4.5), em que peróxido de hidrogênio foi adicionado apenas no início da reação.

Os ensaios utilizando peróxido de hidrogênio a 100 mmol L^{-1} no menor nível de CAT-5 ($0,5 \text{ g}$) e no maior nível de CAT-5 ($1,0$) também apresentou diferença de degradação pouco significativa, e isso pode ser inferido que a menor quantidade de CAT-5 pode ser utilizada.

Tabela 4.5: Resultados do planejamento experimental fatorial para degradação de diesel.

Ensaio	Valores absolutos		Resposta
	Diatomita modificada (g)	Peróxido de Hidrogênio (mmol L ⁻¹)	Degradação do teor do carbono total presente no diesel
1	1	100	58
2	0,5	50	36
3	0,5	100	54
4	1	50	40
5	0,75	75	55

Figura 4.26: Superfície de resposta do planejamento fatorial 2^2 para degradação de diesel (5000 mg kg⁻¹). Concentração do peróxido de hidrogênio variando de 50 mmol L⁻¹ - 100 mmol L⁻¹ e quantidade de CAT-5 variando de 0,5 - 1,0 g.

No cálculo do efeito das variáveis do planejamento experimental para a degradação do diesel, verifica-se que os efeitos do catalisador e do oxidante apresentaram valores positivos. O efeito da variável concentração de peróxido de hidrogênio apresentou valor igual a 18, o que indica que a eficiência da degradação aumenta 18%, em média, quando a concentração do peróxido de hidrogênio varia do nível mais baixo (50 mmol L^{-1}) para o nível mais alto (100 mmol L^{-1}). O CAT-5 apresentou valor igual a 4, indicando que a degradação aumenta 4%, em média, quando a quantidade de CAT-5 varia de nível mais baixo (0,5 g) para o nível mais elevado (1 g). Por esses resultados, infere-se que a variável concentração do peróxido de hidrogênio apresenta maior significância do que quantidade de CAT-5.

Este estudo apresentou a viabilidade do material proposto nesta pesquisa em amostras reais.

4.4. Tratamento de Água Contaminada com PFOA

Nas etapas anteriores avaliou-se o potencial do CAT-5 para ativar oxidantes e degradar os poluentes em matriz sólida.

Neste tópico foi estudado o CAT-5 para ativar oxidantes e tratar poluentes emergentes em sistema aquoso.

4.4.1. Reações Controle

Como mostrado na Figura 4.27, os resultados dos ensaios controles somente PFOA; PFOA e CAT-5 (2,5 g); PFOA e H_2O_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$); PFOA e persulfato de sódio ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) mostram que os oxidantes, quando sozinhos, não são eficazes para degradar PFOA. Esses resultados também sugerem que o PFOA não foi adsorvido sobre a superfície do CAT-5, o que implica que não houve remoção por processo físico.

Figura 4.27: Decaimento de PFOA ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo em sistemas de controle. Ensaios controles somente PFOA (Controle); PFOA e CAT-5 (2,5 g) (Controle CAT-5); PFOA e peróxido de hidrogênio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) (Controle H_2O_2); PFOA e persulfato de sódio ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) (Controle PS).

4.4.2. Sistemas persulfato

- Experimentos preliminares

Foi estabelecido em estudos anteriores que, quando o íon persulfato é ativado com metais de transição, incluindo Fe, os radicais sulfato são gerados predominantemente e degradam uma larga faixa de contaminantes (HULING e PIVETZ, 2006). Porém, os resultados mostrados na Figura 4.28 indicam que a ativação de persulfato com CAT-5 resultou em insignificante decomposição de PFOA, equivalentes aos ensaios controles, mesmo depois de oito dias de remediação (resultados para reação a longo prazo não apresentados). Logo, os radicais sulfato não foram eficazes para a degradação de PFOA, nas condições aplicadas.

Figura 4.28: Decaimento de PFOA ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo no sistema persulfato. Persulfato de sódio (PS) ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,3 \text{ mol L}^{-1}$) e CAT-5 (1,5 g), em pH 9.

- O efeito do pH sobre o sistema de persulfato

Com base nos resultados mostrados na Figura 4.28, novos experimentos foram realizados para avaliar o efeito do pH (3, 9 e 12) sobre a geração de radicais e a posterior reatividade com PFOA. Como mostrado na Figura 4.29, a degradação de PFOA foi apenas atingida em pH 12, resultando em cerca de 50% de degradação depois de 6 horas de reação. Nessas condições, persulfato altamente alcalino ($\text{pH} > 11$), é gerado o radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), radical redutor como relatado por Watts (2012).

A partir dos resultados obtidos, estudos foram realizados para investigar a formação do radical redutor superóxido para o tratamento de PFOA, composto resistente a oxidação (Fig. 4.28). A reação proposta para a redução do PFOA, provocada pelo radical superóxido, resulta na desalogenação desse poluente e está apresentado na equação 38.

Para estudar a geração de superóxido e a posterior redução do PFOA, em sistemas altamente alcalino em reações homogêneas e heterogêneas, foram realizadas três reações em pH 12, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.30. Observou-se que o ensaio de ativação alcalina homogênea do persulfato não foi eficaz para degradar PFOA. Já, o persulfato ativado com ferro em sistema alcalino apresentou baixa reatividade (25%), em 6 horas. Sabe-se que em pH alcalino o íon Fe^{2+} é precipitado, o que torna esse sistema heterogêneo. Nas mesmas condições, o persulfato ativado com o CAT-5 degradou 50% de PFOA em apenas 2 horas. Essas duas últimas reações (persulfato ativado com ferro e ativado com CAT-5) foram mais eficazes do que as reações em sistemas aquosos homogêneos. Esses resultados confirmam a baixa reatividade do radical superóxido em sistemas aquosos homogêneos (FURMAN *et al.* 2009).

Os resultados sugerem que a degradação do PFOA foi efetuada, principalmente, de forma heterogênea pela geração do radical superóxido a partir da ativação do persulfato em sistema altamente alcalino com CAT-5.

Figura 4.29: Decaimento de PFOA ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo no sistema persulfato em diferentes pH. Reações com persulfato de sódio ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) e CAT-5 ($1,5 \text{ g}$) em pH 3, 9, e 12.

Figura 4.30: Decaimento de PFOA ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo no sistema persulfato a pH 12. Reações com persulfato de sódio ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) (PS alcalino), persulfato de sódio ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) com Fe (II), usando sulfato ferroso heptahidratado a $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (PS + Fe (II)); e persulfato de sódio ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$) com 0,5 g de CAT-5 (PS + CAT-5), em pH 12.

- Sistema persulfato ativado por peróxido de hidrogênio

A utilização de peróxido de hidrogênio para ativar o persulfato é bem documentada na literatura (BLOCK *et al.* 2004). Neste estudo, ensaios foram realizados para investigar o efeito sinérgico do sistema de H_2O_2 -persulfato na degradação de PFOA. Como discutido anteriormente, os oxidantes sozinhos não mostram reatividade para degradar PFOA (Figura 4.25). No entanto, a mistura de peróxido de hidrogênio e de persulfato de sódio (sem CAT-5) resultou em cerca de 30% de decomposição de PFOA ao longo de 6 horas, como mostra a Figura 4.31. Essa reatividade pode ser resultante da geração de radicais superóxido a partir da reação dos dois oxidantes juntos (WATTS, 2010). A adição de CAT-5 aumentou a geração do radical superóxido, como mostrado nas Equações 9, 10 e 20, como resultado da reação heterogênea, melhorando significativamente a degradação de PFOA, alcançando 58% e 69%, com 0,25 g e 0,5 g de CAT-5, respectivamente, depois de 6 horas.

Figura 4.31: Decaimento de PFOA ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo no sistema persulfato ativado por peróxido de hidrogênio. Reações de peróxido de hidrogênio e persulfato de sódio (PH+PS), a pH 5; peróxido de hidrogênio e persulfato de sódio com 0,25 g de CAT-5 ($\text{H}_2\text{O}_2+\text{PS}+0,25 \text{ g CAT-5}$) e com 0,5 g de CAT-5 ($\text{PH}+\text{PS}+0,5 \text{ g CAT-5}$), a pH 9; peróxido de hidrogênio a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e persulfato de sódio a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

4.4.3 Sistemas peróxido de hidrogênio

- Ativação do peróxido de hidrogênio por CAT-5 e por ativação convencional

Estudos demonstraram que a reatividade do $\text{O}_2^{\cdot-}$ é significativamente aumentada quando estão presentes altas concentrações de peróxido de hidrogênio ($>0,3 \text{ mol L}^{-1}$), em $\text{pH} > 4,8$ (MITCHEL *et al.*, 2014; SMITH *et al.*, 2004; SIEGESTRI *et al.*, 2011; WATTS, 2012). O $\text{O}_2^{\cdot-}$ foi usado em estudos prévios para degradar eficazmente alguns compostos altamente oxidados, tais como o PFOA (MITCHEL *et al.* 2014).

Com o objetivo de avaliar esse aumento de reatividade e redução do PFOA, foram realizados testes com peróxido de hidrogênio em alta concentração para ser ativado por Fe^{2+} (pH 5) e por CAT-5 (pH 9) e produzir $\text{O}_2^{\cdot-}$. Como mostrado na Figura 4.32. O H_2O_2 ativado com Fe^{2+} mostrou reatividade com PFOA, resultando em cerca de 50% de degradação em 4 horas. No entanto, a ativação de H_2O_2 com CAT-5

apresentou melhor reatividade do que o sistema de H_2O_2 / Fe com cerca de 60% de degradação de PFOA, no mesmo tempo. Estes resultados demonstram que o CAT-5 foi mais reativo do que o Fe^{2+} para ativar o H_2O_2 e degradar o PFOA. Como já explicado, os resultados desse estudo demonstram que o sistema heterogêneo foi mais reativo do que o sistema homogêneo para a decomposição de PFOA.

Figura 4.32: Decaimento de PFOA ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo no sistema peróxido de hidrogênio ativado via Fe^{2+} e por CAT-5. Reações de peróxido de hidrogênio (1 mol L^{-1}) e CAT-5 (0,5 g), ($\text{H}_2\text{O}_2+\text{CAT-5}$), a pH 9; e peróxido de hidrogênio (1 mol L^{-1}) com Fe (II) (sulfato ferroso heptahidratado ($7,5 \text{ mmol L}^{-1}$) ($\text{H}_2\text{O}_2+\text{Fe (II)}$)), a pH 5.

- Efeito da concentração do peróxido de hidrogênio

Como mostrado na Figura 4.33, a degradação do PFOA variou entre 50% a 65% em 4 horas, sendo que a adição de mais H_2O_2 resultou em melhor eficiência de degradação. No entanto, foi observado que não houve diferença significativa na degradação de PFOA para as concentrações de H_2O_2 de 1 mol L^{-1} e 2 mol L^{-1} . Portanto, uma concentração de H_2O_2 de 1 mol.L^{-1} foi considerada adequada nestas condições experimentais, utilizando 0,5 g de CAT-5. Esse sistema mostrou resultados promissores.

Figura 4.33: Decaimento de PFOA ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo no sistema peróxido de hidrogênio (0,5, 1, 1,5 e 2 mol L^{-1}) e CAT-5. Reações de peróxido de hidrogênio (PH) (0,5, 1, 1,5 e 2 mol L^{-1}) e CAT-5 (0,5 g), a pH 9.

- Efeito da quantidade de CAT-5

Com base nos resultados do efeito da concentração de peróxido de hidrogênio (Figura 4.33), experimentos adicionais foram realizados para investigar o efeito da quantidade de CAT-5 que variou entre 0,5 g a 2,5 g, nos sistemas usando a concentração de peróxido de hidrogênio constante em 1 mol.L^{-1} . Como mostrado na Figura 4.34, 71%, 68%, 64% e 63% de degradação de PFOA foi atingida com 1 g, 1,5 g, 2,5 g e 0,5 g de CAT-5, respectivamente, após 6 horas. Logo, o aumento da quantidade de CAT-5 não aumentou a degradação de PFOA proporcionalmente. Esses resultados demonstram que a presença de íons metálicos em excesso pode ser prejudicial para os sistemas catalisados para a degradação de contaminantes orgânicos, pois os íons do metal em excesso tendem a atuar como sequestradores de espécies de radicais em sistemas aquosos (PIGNATELLO e OLIVEROS, 2006). Os resultados sugerem que 1 g de CAT-5 foi a melhor condição para degradação de PFOA.

Fig. 4.34: Decaimento de PFOA ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$) em função do tempo no sistema peróxido de hidrogênio e CAT-5 (0,5, 1, 1,5 e 2,5 g) Reações de H_2O_2 (1 mol L^{-1}).

A Figura 4.35 apresenta que a degradação desse poluente aumentou para 83% após 6 horas, quando 2 mol. L^{-1} de peróxido de hidrogênio e 1 g de CAT-5 foram utilizados. A ativação de 1 mol.L^{-1} (Figura 4.34) e 2 mol.L^{-1} (Figura 4.35) de peróxido de hidrogênio com 2,5 g de CAT-5 resultou em 63% e 69% de decomposição de PFOA, respectivamente, após 6 horas. Como apresentado na Figura 4.35, uma rápida degradação de PFOA é observada dentro da primeira hora de reação, resultando em 56%. Após esse tempo, a velocidade de degradação diminuiu consideravelmente. Esse fenômeno pode ser atribuído à presença de excesso de íons Fe, que têm o potencial de reagir com radicais que são necessárias para a degradação de PFOA. Esses resultados confirmam a importância de otimizar a concentração de oxidante e de catalisador, a fim de decompor efetivamente os contaminantes orgânicos (SIEGESTRI *et al.* 2011). Portanto, um planejamento experimental fatorial foi realizado para investigar as melhores condições entre as variáveis para aplicação sem desperdício de tempo e materiais e, deste modo, diminuir os custos.

Fig. 4.35: Decomposição de PFOA ($C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$) no sistema peróxido de hidrogênio a 2 mol L^{-1} . Reações de H_2O_2 e CAT-5 (1 e 2,5 g), a pH 9.

A partir da degradação de PFOA apresentada na Tabela 4.6, verificou-se que os melhores resultados foram obtidos nas condições 2 mol L^{-1} de peróxido de hidrogênio e 1 g de CAT-5, em que foi degradado 86% de PFOA. Considerando-se que a percentagem de ferro presente no CAT-5 é de 17% (resultados da análise de fluorescência de raios-x), a razão molar adequada entre H_2O_2 e ferro foi de aproximadamente de 40:1 com o objetivo de geração do radical superóxido.

Conforme a Tabela 4.6, observa-se que a degradação diminuiu em 14%, variando a quantidade de CAT-5 de 1 g para 2,5 g, e peróxido de hidrogênio constante a 2 mol.L^{-1} . Isto mostra um efeito negativo do CAT-5 nas condições aplicadas. Este fato pode ser explicado devido aos íons ferro em excesso presentes na fase ativa da diatomita modificada, que sequestram os radicais formados, transformando-os em íons novamente.

Calculando o efeito principal do CAT-5 que é, por definição, a média dos efeitos de CAT-5 nos dois níveis de peróxido de hidrogênio, foi obtido o valor -11. Este valor indica que a degradação do PFOA diminui 11%, em média, quando a

quantidade de CAT-5 passa do seu nível mais baixo (1 g) para o nível mais elevado (2,5 g). Calculando o efeito do peróxido de hidrogênio, obteve-se que a degradação deste poluente aumenta 9%, em média, quando passou do valor mínimo para o valor máximo. O valor positivo do oxidante mostra que o peróxido de hidrogênio apresenta maior significância do que a quantidade de CAT-5 nas condições estudadas.

Tabela 4.6: Resultados do planejamento experimental para degradação de PFOA

Ensaio	Valores Absolutos		Variável resposta (Z)
	CAT-5 (g)	Peróxido de Hidrogênio (mol L ⁻¹)	Degradação de PFOA (%)
1	2,5	1	67
2	2,5	2	69
3	1	1	71
4	1	2	86
5	1,75	1,5	64

A superfície de resposta do planejamento para degradação de PFOA, Figura 4.36, foi obtida a partir da equação 39, variando a quantidade de catalisador e concentração de oxidante, ao longo dos seus níveis mínimos e máximos. O valor de R^2 para as variáveis de resposta desse planejamento, mostrado na Tabela 4.7 e Figura 4.37, foi $> 0,80$, o que indica que o modelo de regressão explicou bem a reação.

$$Z=71,6-5,25x+4,25y-3,25xy \quad (39)$$

Figura 4.36: Superfície resposta do planejamento fatorial 2^2 para degradação de PFOA. Concentração do peróxido de hidrogênio variando de 1 mol L⁻¹ - 2 mol L⁻¹ e quantidade de CAT-5 variando de 1 - 2,5 g.

Tabela 4.7: Percentual de degradação de PFOA experimental e calculado

Ensaio	Catalisador	Concentração de Oxidante	Degradação de PFOA Observada (%)	Degradação de PFOA Calculada (%)
1	1	-1	67	65
2	-1	-1	69	67
3	-1	1	71	69
4	1	1	86	84
5	0	0	64	71

Figura 4.37: Valores observados *versus* previstos para degradação de PFOA.

Os resultados apresentados neste tópico demonstraram alta reatividade do CAT-5 para produzir radicais redutores no tratamento de água contaminada com o poluente emergente PFOA.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho mostra a viabilidade do uso da diatomita modificada para ativar oxidantes no tratamento de poluentes prioritários e emergentes.

Através das análises de difração de raios-X dos materiais sintetizados verificou-se característica amorfa e a fluorescência de raios-X indicou um aumento substancial do teor de ferro após a modificação

A análise de área superficial específica mostrou um aumento de área, que implica em uma maior reatividade, pois quanto maior a ASE, maior a reatividade (capacidade de participar de reações químicas) da partícula.

A análise de diâmetro médio de partículas apresentou aumento nas mesmas, resultante da deposição de óxido e / ou hidróxidos, na superfície da diatomita.

As alterações realizadas na síntese do CAT-20, menor quantidade de água e menor concentração de hidróxido de sódio, produziram um material mais reativo (CAT-5) e com menor custo de produção

Valores abaixo dos limites de intervenção agrícola, residual e industrial de acordo com a resolução CONAMA 420/2009 foram obtidos na degradação de fentantreno e antraceno, utilizando 2,5 g de CAT-5 com persulfato de sódio a 45 g L⁻¹, durante o tempo de remediação de 168 horas. Nesse tratamento, os contaminantes residuais foram 14,5 mg de fenantreno por kg de solo e 0,5 mg de antraceno por kg de solo. Para degradação do fenantreno não foi detectado intermediário proveniente desse poluente. Porém, para o antraceno foi detectado o intermediário antraquinona, intermediário com menor toxicidade do que o contaminante de origem.

A partir dos planejamentos realizados para a degradação dos contaminantes fenantreno e antraceno utilizando persulfato de sódio e CAT-5, observou-se que a quantidade de catalisador e a concentração do oxidante devem ser otimizados para não utilizar catalisador em excesso, pois ao aplicar íons ferro excessivamente, diminuiria a eficiência de degradação e ainda implicaria em um maior custo ao tratamento. O planejamento composto central rotacional B para a degradação do fenantreno e antraceno com persulfato de sódio e CAT-5, apresentou que a degradação ótima pode ser atingida nas seguintes condições 41 g L⁻¹ e 1,56 g de

CAT-5, o que indica uma taxa molar ótima de persulfato de sódio e íons ferro, presentes na superfície do material, de 1:1, para produzir, de forma eficaz, radicais oxidativos. Essas condições ótimas estão dentro do domínio experimental adotado.

O tratamento do solo arenoso contaminado com diesel com persulfato de sódio e CAT-5 mostrou-se muito eficiente, ao utilizar as condições ótimas que foram obtidas no estudo do planejamento composto central rotacional B. A degradação do diesel utilizando peróxido de hidrogênio apresentou menor eficiência do que com persulfato de sódio. Isto pode ser devido ao fato de não ter sido aplicada as condições ótimas no planejamento com peróxido de hidrogênio. Os resultados dos ensaios com peróxido de hidrogênio ativado com CAT-5 sugerem que o peróxido de hidrogênio seja adicionado, gradativamente, ao longo da reação, uma vez que o radical hidroxila tem tempo de meia-vida muito curto. A avaliação da eficiência do CAT-5 para o tratamento de solo arenoso contaminado com diesel indicou significativa atividade catalítica utilizando tanto o persulfato de sódio, quanto o peróxido de hidrogênio como oxidantes na produção de radicais oxidativos.

O tratamento de água contaminada com PFOA na presença de CAT-5 para ativar oxidantes, em condições favoráveis para a produção do radical redutor superóxido foi efetivo. Os resultados indicaram que uma quantidade excessiva de CAT-5 inibiu a degradação do PFOA, devido à presença em excesso de íons de ferro sequestrar os radicais formados, transformando-os em íons novamente. Nas condições experimentais utilizadas, a decomposição máxima de PFOA (86%), em 6 horas, foi atingida através da ativação de peróxido de hidrogênio a 2 mol. L⁻¹ com 1 g de CAT-5. A degradação de PFOA foi eficaz na presença de persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio ativados por CAT-5.

Pode-se concluir que o método inovador desenvolvido tem potencial para ativar oxidantes e degradar poluentes prioritários e emergentes, produzindo radicais oxidativos e radicais redutores. Porém, uma otimização do sistema é necessária para degradar de forma eficaz os contaminantes. Uma das principais vantagens desse novo método de ativação de oxidantes é que o suporte selecionado, a diatomita, é um material de baixo custo, cuja finalidade é aumentar a distribuição de íons ferro sobre a superfície desse suporte a fim de se ter mais sítios ativos em contato com as moléculas dos poluentes.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São sugestões para trabalhos futuros relacionados a este estudo:

- Validação o modelo de degradação heterogênea do fenantreno utilizando persulfato de sódio e diatomita modificada, com mais dados experimentais em diferentes condições de tratamento;
- Otimização das condições de síntese do catalisador, de modo a ficar mais viável técnico/economicamente;
- Investigação da eficiência do tratamento em solos e sedimentos com diferentes características;
- Análise do reuso do material ativador proposto neste trabalho;
- Estudo em coluna de regime contínuo para investigar a viabilidade do material ativado como enchimento de barreira reativa; e estudar o transporte do oxidante, dos contaminantes e dos subprodutos formados durante o tratamento.

REFERÊNCIAS

AHMAD, M. **Innovative Oxidation Pathways for the Treatment of Traditional and Emerging Contaminants**. Doctoral thesis. Washington State University, Department of Civil Engineering and Environmental Engineering, 2012.

AIVALIOTI, M.; VAMVASAKIS, I.; GIDARAKOS E. **BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite**. Journal of Hazardous Materials, 178, 2010, 136–143.

AKHTAR M.N.; ZAREEN, S.; YEAP, S.K.; HO, W.Y.; LO K.M.; HASAN A.; ALITHEEN N.B. **Total synthesis, cytotoxic effects of damnacanthal, nordamnacanthal and related anthraquinone analogues**. Molecules, 18(8), 2013, 10042-10055.

AL-DEGS, Y.S., KHRAISHEH, M.A.M., TUTUNJI, M. **Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite**. Water Research, 35, 2001, 3724-3728.

ANJOS, R.B. **Avaliação de HPA e BTEX no Solo e Água Subterrânea, em Postos de Revenda de Combustíveis: Estudo de Caso na Cidade de Natal-RN**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Ciências e Engenharia de Petróleo, 2012.

ANYAKORA, C.; COKER H.; ARBABI, M. **Application of Polynuclear Aromatics hydrocarbons in chemical fingerprinting: The Niger Delta Case Study**. Iran. J. Environmental Health. and Science Engineering, 8(1), 2011, 75-84.

ARÊAS, V. F. **Estudo Experimental e Analítico do Transporte de Contaminantes em Meios Porosos**. Dissertação de mestrado. Engenharia Civil. COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

AQUINO SOBRINHO. H.L. **Design Figura da Pluma de Contaminação por Compostos Orgânicos Voláteis utilizando Software CAD na Investigação de**

Passivo Ambiental em um Posto Revendedor de Combustíveis em Natal/RN.

Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Ciências e Engenharia de Petróleo, 2011.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), 1995. Disponível em:

< <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>>. Acesso: 18 agosto 2010.

AYTAŞ S. Ö.; AKYIL, S.; ASLANI, M.A.A.; AYTEKIN, U.. **Removal of uranium from aqueous solutions by diatomite (Kieselguhr).** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 240,1999, 973-976

BECKER. A. M. **Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in an Aquatic Ecosystem - Distribution and Fate.** Dissertation Faculty of Biology, Chemistry and Geosciences, University of Bayreuth, 2008.

BIEGEL L.B.; HURTT M.E.; FRAME S.R.; O'CONNOR J.C.; COOK, J.C. **Mechanisms of extrahepatic tumor induction by peroxisome proliferators in male CD rats.** Toxicology Science ; 60, 2001, 44–45.

BHAKHRI, A.; BLISS, J.; FINELLI T.; KURRUMCHAND S.; ROBERTS, K.; WANG, Z. **Removal of PFOA from Water Using UV Treatment, Chemical Oxidation, & Adsorption by Activated Carbon & Zeolites.** Degree Requirement. Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA, 2012.

BLOCK, P. A.; BROWN, R. A.; ROBINSON, D. **Novas Tecnologias de Ativação para Oxidação Química In Situ com Persulfato de Sódio.** Ata da Quarta Conferência Internacional de Remediação de Compostos Clorados e Recalcitrantes (2004).

BRAGA. B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L. **Introdução à Engenharia Ambiental.** São Paulo: Prentice Hall, 2002.

BUXTON, G.V.; GREENSTOCK, C.L; HELMAN, W.P.; ROSS, A.B. **Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and**

hydroxyl radicals in aqueous Solution. Journal of Physical and Chemical Reference Data. 17, 1988, 513–886.

CELINO, J. J.; QUEIROZ, A. F. S. **Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia.** REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 59(3), 265-270, 2006.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de áreas contaminadas no Estado de São Paulo, 2013a. **Poluentes emergentes.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/noticia/567,Noticia>>. Acesso: 31 ago 2014.

_____-CETESB, 2013b. **Relação de áreas contaminadas.** Disponível: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2013/texto-explicativo.pdf>> Acesso: 10 ago 2014.

_____-CETESB, 2006. **Solo: Áreas contaminadas.** São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/O-que-s%E3o-%E1%81reas-Contaminadas/1->>> Acesso em: 12 set 2014.

_____-CETESB, 2001 – Solo: Poluição. São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/solo/poluicao.asp>>. Acesso em: 05 agosto 2009.

CIRIACO, M. F. **Degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos arenosos empregando processos oxidativos.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2013.

CONAMA 420/2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 05 ago 2014.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses.** Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo; VCH, 1996.

CHOI, H.; SHIRISHAGAWALAND, A. S. **Adsorption and Simultaneous Dechlorination of PCBs on GAC/Fe/Pd: Mechanistic Aspects and Reactive Capping Barrier Concept**. Environmental. Science &. Technology,. 43, 2009, 488–493.

CHOI, J.; ORIS, J.T. **Assessment of the toxicity of anthracene photo-modification products using the topminnow (*Poeciliopsis lucida*) hepatoma cell line (PLHC-1)**. Aquatic Toxicology, 65 (3), 2003, 243-253.

CORDEIRO, D. S. **Estudos dos Aspectos do Comportamento Eletroquímico e Fotoquímico de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006.

COSTA, J. B. **Caracterização e Constituição do Solo**. 7ª Ed. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.

CZURDA, K.A.; HAUS R. **Reactive barriers with fly ash zeolites for in situ groundwater remediation**. Applied Clay Science, 21, 2002, 13–20.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANNA, P. **Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature**. International Journal of Hygien and Enviromental Health, 214(6), 2011, 442-448.

DERENNE, S.; TU, T.T.N. **Characterizing the molecular structure of organic matter from natural environmnts**: An analytical challenge. Comptes Rendus. Geoscience, 346, 2014, 53–63.

DIATOMITA, 2008: Disponível em:

<<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/diatomita.pdf>>. Acesso em : 12 ago 2014.

DO, S.; KWON Y.; KONG, S. **Feasibility study on an oxidant-injected permeable reactive barrier to treat BTEX contamination**: Adsorptive and catalytic characteristics of waste-reclaimed adsorbent, Journal of Hazardous Materials Volume 191, Issues 1–3, 15, 2011, 19–25.

EMMETT, E.A.; ZHANG H.; SHOFR, F.S.; FREEMAN, D.; RODWAY, N.V.; DESAI, C. **Community exposure to perfluorooctanoate: relationships between serum levels and certain health parameters.** J Occup Environ Med, 48, 2006, 771–779

ESCHAUZIER, C.; RAAT, K.J.; STUYFZAND, P.J.; VOOGT P.D. **Perfluorinated alkylated acids in groundwater and drinking water:** Identification, origin and mobility. Science of The Environment, 458, 2013, 477-485.

FAVERA, C.H.D. **Sites Contaminados por Hidrocarbonetos:** Principais Técnicas de Remediação e Exemplo de Aplicação. Trabalho de Conclusão Curso de Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

FEAM, 2012. **Inventário de Áreas contaminadas.** Disponível em: <<http://www.feam.br/images/stories/fean/2012/inventrio%20ac%202012.pdf>>. Acesso em 09 set 2014.

FERNANDES, H.G.; CHIAVONE-FILHO, O. **Avaliação Técnica da Remediação de Solo utilizando Persulfato de Sódio/ Peróxido de Hidrogênio.** RnuPetro, 2, 2014, 31-38.

FERRARESE, E.; ANDREOTTOLA G.; OPREA I. A. **Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation.** Journal of Hazardous Materials. 152, 2008, 128–139.

FIRTA, I N. **Extensão de Plumas em Aquíferos Contaminados por Derramamentos de Gasolina sob Influencia do Etanol.** Dissertação de Mestrado. Engenharia Sanitaria e Ambiental. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

FOGLER, H. S., 1939. **Elementos de engenharia das reações químicas.** 4 ed. – Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FORSEY, S. P. **In situ Chemical Oxidation of Creosote/Coal Tar Residuals: Experimental and Numerical Investigation.** Thesis of the degree of Doctor of Philosophy in Earth Sciences. University Waterloo, 2004.

FOX, M. A.; DULAY, M. **Heterogeneous Photocatalysis**. *Chem. Rev.*, 93 (1) 1993, 341–357.

FUA, J.; ZHAOB, Y.; WU, Q. **Optimizing photoelectrocatalytic oxidation of fulvic acid using response surface methodology**. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 2007, 499–505.

FURMAN, O.; LAINE, D.F.; BLUMENFELD, A.; TEEL, A.L; SHIMIZU K.; CHENG, I. F.; WATTS, R.J. **Enhanced Reactivity of superoxide in water-solid matrices**. *Environmental Science and Technology*, 43(5), 2009, 1528-1533.

GAO, Y.; GAO, N.; DENG, Y.; Yanga, Yi-qiong, Maa, Yan. **Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water**. *Chemical Engineering Journal*. 195–196, 2012, 248–253.

GAVASKAR, A.R. **Design and construction techniques for permeable reactive barriers**. *Journal of Hazardous Materials*, 68, 1999, 41–71

GUERIN, R.F.; HORNER, S.; MCGOVERN, T.; DAVEY, B. **An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater**. *Water Research*, 36, 2002, 15–24

HEINECK, K. **Material Didático Desenvolvido para a Disciplina de Geotecnologia Ambiental**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. Disponível em: < www.aeap.es/ficheros/9e971c917f7a10bef60eb0dd8c019773.pdf>. Acesso em: 15 julho 2013.

HOGUE, C. **Chemical and Engineering News**, 83, 2005, 5.

HORI, H.; YAMAMOTO, A.; HAYAKAWA, E.; TANIYASU, S.; YAMASHITA, N.; KUTSUNA, S. **Efficient Decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical Oxidant**. *Environmental Science and Technology*, 39, 2005, 2383 – 2388.

HORI, H.; HAYAKAWA, E.; EINAGA, H.; KUTSUNA, S.; KOIKE, K.; IBUSUKI, T.; KITAGAWA, H.; ARAKAWA, R. **Decomposition of environmentally persistent**

perfluooctanoic acid in water by photochemical approaches. Environmental Science and Technology, 38, 2004, 6118–6124.

HULING, S.; PIVETZ, B. **Engineering Issue: In Situ Chemical Oxidation**, USEPA 600/R-06/072. U.S. EPA, Office of Research and Development, 2006.

INEA, 2009. **Cadastro de Áreas Contaminadas**. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mde1/~edisp/inea0015443.pdf>>. Acesso em 09 set 2014.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). **Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned / New Directions**, PRB-4. Washington, D.C., Interstate Technology & Regulatory Council, Permeable Reactive Barriers Team, 2005.

JIA, Y.; HANA, W., XIONGA. G., YANGA, W. **Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H₂O₂**. Science and Technology of Advanced Materials, 8, 2007, 106–109.

JOGLEKAR, A.M.; MAY, A.T. **Product excellence through design of experiments**. Cereal Food World, 32, 1987, 857–868.

JORFI, S.; REZAEI, A.; MOHEB-ALI, G.; JAAFARZADEH, N. **Pyrene removal from contaminated soils by modified Fenton oxidation using iron nano particles**. Journal of Environmental Health and Science Engineering, 1, 2013, 11-17.

KANNAN K.; HANSEN K.J.; WADE T.L.; GIESY J.P. **Perfluorooctane sulfonate in oysters**, *Crassostrea virginica*, from the Gulf of Mexico and Chesapeake Bay, USA. Arch Environ Contam Toxicol 42, 2002, 313-318.

KNEPPER, T.P.; LANGE, F.T. (Eds.). **Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products**. Springer: Heidelberg, 2012.

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

KWAN, V.P.; VOELKER, B.M. **Rates of hydroxyl radicals generation and organic compound oxidation in mineral catalyzed Fenton-like systems.** *Environmental Science and Technology*, 37, 2003, 1150-11580

LEE Y.; LO, S.; CHIUEH, P.; LIOU, Y.; CHEN, M. **Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation.** *Water Research*, 44 (3), 2010, 886–892.

LEE Y.; LO, S.; KUOB, J.; HUANG, C. **Promoted degradation of perfluorooctanoic acid by persulfate when adding activated carbon.** *Journal of Hazardous Materials*, 261, 2013, 463– 469.

LEE Y.; LO S.; CHIUEH, P.; CHANG, D. **Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate.** *Water Research*, 43, 2009, 2811–2816.

LEE, B-D.; HOSOMI, M.; MURAKAMI, A. **Fenton oxidation with ethanol to degrade anthracene into biodegradable 9, 10-anthraquinon: a pretreatment method for anthracene-contaminated soil.** *Water Science and Technology*, v. 38, n. 7, 1998, 91-97.

LEMOS, J. L. S.; OLIVEIRA, S. D.; BARROS, C. A.; SCHLITLER, L. A. F. S. **Hidrocarbonetos Aromáticos Políclicos (HAPs), propriedades e fatores que afetam a sua degradação.** *Diálogos & Ciência – Revista da Rede de Ensino FTC*, Ano III, n.11, dez. 2009.

LENEVA, N. A.; KOLOMYTSEVA, M. P.; BASKUNOV, B. P.; GOLOVLEVA, L. A. **Phenanthrene and Anthracene Degradation by Microorganisms of the Genus Rhodococcus.** *Appl. Biochem. Micro+*, 45 (2), 2009, 169–175.

LIOU, J.S.; SZOSTEK, B.; DERITO, C.M.; MADSEN, E.L. **Investigating the biodegradability of perfluorooctanoic acid.** *Chemosphere*, 80 (2010) 176–183.

LIU, C.S.; HIGGINS, C.P.; WANG, F.; SHIHA, K. **Effect of temperature on oxidative transformation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by persulfate activation in water.** Separation and Purification Technology 91 (2012) 46–51.

MATILAINEN, A.; VEPSALAINEN, M.; SILLANPAA, M. **Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review.** Adv. Colloid Interf. 159, 2010, 189–197

MCMURTY, D.C.; ELTON, R.O. **New approach to in situ treatment of contaminated groundwaters.** Environ. Prog., 4(3)1985 168–170.

MESQUITA, A.C. **Uso das Técnicas de Oxidação Química e Biodegradação na Remoção de Alguns Compostos Orgânicos Recalcitrantes.** Tese de doutorado. Engenharia Civil. COPPE. Universidade do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2004.

MITCHELL, S.M.; AHMAD, M.; TEEL, A.L.; WATTS, R.J. **Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Reactive Species Generated through Catalyzed H₂O₂ Propagation Reactions.** Environmental Science and Technology Letters. 1, 2014, 117–121.

MOOD, W. **Superoxide Catalysts for In-Situ Chemical Reduction.** In: The 14th Annual Florida Brownfields Conference, Florida, 2011.

MORI, P.E.; REEVES, S.; CORREIA, C.T. ; HAUKKA, M. **Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, São Paulo University.** Revista Brasileira de Geociências. 29, 1999, 441-446.

NATALE, F. D.; NATALE, M. DI; GRECO, R.; LANCIA, A.; LAUDANTE, C.; MUSMARR, D. **Groundwater protection from cadmium contamination by permeable reactive barriers.** Journal of Hazardous Materials, 160, 2008, 428–434.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. **Avaliação da contaminação humana por**

hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. Química Nova, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

NFODZO, P.; CHOI, H. **Sulfate Radicals Destroy Pharmaceuticals and Personal Care Products.** Environmental Engineering Science, Volume 28, Number, 8, 2011.

PALMROTH, M. R. T.; LANGWALDT, J.H.; AUNOLA, T.A.; GOI, A.; MÜNSTER, U. PUHAKKA, J.A.; TUHKANEN, T.A. **Effect of modified Fenton's reaction on microbial activity and removal of PAHs in creosote oil contaminated soil.** Biodegradation, 17 (2), 2006, 29-39.

PETROBRAS, 2011. **Diesel.** Disponível em:

<[http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/oleodiesel!/ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N_P293QwP3YE9nAyNTD5egIEcnQ3cLI_2CbEdFAOgc5XY!/>](http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/oleodiesel!/ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N_P293QwP3YE9nAyNTD5egIEcnQ3cLI_2CbEdFAOgc5XY!/). Acesso em: 09 Ago 2014.

PIGNATELLO, J.J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry,** Crit. Rev. Environmental Science and Technology, 36, 2006, 1-84.

POOKMANEE, P.; THIPPRAPHAN P.; PHANICHPHANT, S. **Manganese Chloride Modification of Natural Diatomite by Using Hydrothermal method.** Journal of the Microsc Soc Thailand, 24, 2010, 99-102.

POOKMANEE, P.; JANSANTHEA, P.; PHANICHPHANT, S. **Adsorption Of Heavy Metals Onto Natural And Modified Diatomite,** Kmitl Sci. J. 8 (2008) 1-8.

POURAN, S.R.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W. **Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions.** Journal of Cleaner Production, 64, 2014, 24-35.

RIKER laboratories Inc. Experiment No 0281CR0012. Washington DC: **Two year oral (diet) toxicity/carcinogenicity study of fluorochemical FC-143 in rats.** U.S. EPA Public Docket AR-226-0437, 1987

SAWYER, D. T.; VALENTINE, J. S. **How super is the superoxide**. Acc. CHEM. RES. 1981, 14, 393–400.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1ª Edição. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SIEGRIST, R.L; CRIMI, M.; SIMPKIN, T.J. (eds). **In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation**. Springer Science+Business Media, LLC: New York, 2011.

SHIROZU H. **Cation distribution, sheet thickness, and O-OH space in trioctahedral chlorites-an X-ray an infrared study**. Miner. Journal, 10, 1980, 14-34.

SILVA, C.K.O; AGUIAR, L.G.; CIRIACO, M.F.; VIANNA, M.M.G.R.; NASCIMENTO, C.A.O.; CHIAVONE-FILHO, O.; PEREIRA, C.G.; FOLETTO, E.L. **Remediation of Solid Matrix Containing Anthracene and Phenanthrene by Permanganate Oxidant**. Global NEST Journal, 16, 2014, 394-402.

SMITH, B. A.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. **Identification of the reactiveoxygen species responsible for carbon tetrachloride degradation in modified Fenton's systems**. Environmental Science and. Technology, 38, 2004, 5465–5469.

SONG, Y.-C.; EOM, H.-J.; JUNG, H.-J.; MALEK, M. A., KIM, H. K.; GENG, H; RO, C.-U. **Investigation of aged Asian dust particles by the combined use of quantitative ED-EPMA and ATR-FTIR imaging**. Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 2013, 3463–3480.

TEEL, A. L.; WATTS, R. J. **Degradation of carbon tetrachloride by Fenton's reagent**. Journal of Hazardous Materials. 94, 2002, 179–189.

TELHADO, M. C. S. C. L. **Avaliação da biodisponibilidade de contaminante orgânico em solo**. Dissertação de Mestrado. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

TSITONAKI, A.; PETRI, B.; CRIMI, M.; MOSBÆK, H.; SIEGRIST, R. L.; BJERG, P. L. **In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using**

Persulfate: A Review. 2010. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643380802039303>. Acesso em: 02 de abril, 2013.

United States Environmental Protection Agency - USEPA, 2013. **In Situ Oxidation Guidance.** Disponível em: http://www.clu-in.org/techfocus/default.focus/sec/In_Situ_Oxidation/cat/Guidance/>. Acesso em 05 de abril 2013.

_____. USEPA, 2012. **Toxic and Priority Pollutants.** Disponível em: <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants-background.cfm>>. Acesso em: 17 jan 2013.

_____. USEPA, 2011. **Groundwater.** Disponível em: <http://www.epa.gov/superfund/students/wastsite/grndwatr.htm>>. Acesso em: 20 ago 2014.

_____. USEPA. 2005. Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites. Disponível em: <http://www.cluin.org/download/contaminantfocus/sediments/contaminated-sediment-remediation-EPA-guidance.pdf>>. Acesso em: 28 dez 2012

_____. USEPA, 2004. **Chemical Oxidation.** Disponível em: http://www.epa.gov/swerust1/pubs/tum_ch13.pdf>. Acesso em: 11 de abril 2013.

_____. USEPA. 1999. Introduction to Contaminated Sediments. EPA 823-F-99-006, Office of Science and Technology, 24 pp.

_____. USEPA, 1998. **Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation.** 20460EPA/600/R-98/125 September 1998 Office.

USMAN, M; FAURE, P.; HANNA, K.; ABDELMOULA. M; RUBBY, C. **Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination.** Fuel, 96, 2012, 270–276.

VIANNA, M. M. G. R.; SILVA, C. K. O. Notas de aulas Química do Solo e da Água. **Curso de Gerenciamento de Bifenilas Policloradas**. USP, PNUD, MMA. 2013.

VOGAN, J.L., FOCHT, R.M., CLARK, D.K.; GRAHAM, S.L. **Performance evaluation of a permeable reactive barrier for remediation of dissolved chlorinated solvents in groundwater**. Journal of Hazardous Materials, 68, 1999, 97–108

WANDRUSZKA, R.V. **Humic acids: their detergent qualities and potential uses in pollution remediation**. Geochem. Trans. 2, 2000, 1–10.

WANG, D.; LI, Y.; YANG, M.; HAN, Min. **Decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aqueous droplets through sulfate anion radicals: An experimental and theoretical study**. Sci. Total Environ., 2008.

WATTS, R.J. In: Third Biennial Southeastern In Situ Soil and Groundwater Remediation Conference, Raliegh, 2012.

WATTS, R.J. In: 2nd Southeastern In Situ Soil and Groundwater Remediation Conference, Raleigh, 2010.

WATTS, R.J.; TEEL, A.L. **Treatment of Contaminated Soils and Groundwater Using ISCO**. Periodical of Haz. , Toxic, and Radioactive Waste Mgmt. 10, 2006, 2-9.

WATTS, R.J.; FRANK, L.; TEEL, A.L. **Improved Understanding of Fenton-like Reactions for the *In Situ* Remediation of Contaminated Groundwater Including Treatment of Sorbed Contaminants and Destruction of Sorbed Contaminants and Destruction of DNAPLs**. SERDP PROJECT NO. CU-1288, 2006.

WATTS, R. J.; BOTTENBERG, B. C.; JENSEN, M. E.; HESS, T. H.; TEEL, A. L. **Mechanism of the enhanced treatment of chloroaliphatic compounds by Fenton-like reactions**. Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 3432–3437.

XIONG, W. **Development and Application of Ferrihydrite-Modified Diatomite and Gypsum for Phosphorus Control in Lakes and Reservoirs**. Thesis. Department of Civil and Geological Engineering. University of Saskatchewan, 2009.

XIONG, W.; PENG, J. **Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent.** Water research. 42, 2008, 4869–4877.

XUE, X.; HANNA, K.; DENG, N. **Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide.** Journal of Hazardous Materials. 166, 2009, 407-414.

YAN, J.; ZHU, L; LUO, Z; HUANG, Y, TANG, H.; CHEN, M. **Oxidative decomposition of organic pollutants by using persulfate with ferrous hydroxide colloids as efficient heterogeneous activator.** Separation and Purification Technology, 106, 2013, 8-14.

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

ZAFAR, M.; KUMAR, S.; KUMAR, S. **Optimization of naphthalene biodegradation by a genetic algorithm based response surface methodology.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, 27, 2010, 89-99.

ZAREITALABAD, P.; SIEMENS, J.; HAMER, M.; AMELUNG, W. **Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review on concentrations and distribution coefficients.** Chemosphere, 91, 2013, 725–732.

ZHANG, K.; HUANG, J.; YU, G.; ZHANG, Q.; DENG, S.; WANG, B. **Destruction of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) by Ball MillingEnvironmental.** Science and Technology, 47 (12), 2013, 6471–6477.

ZHAOLUN, W.; YUXIANG, Y.; XUPING, Q.; JIANBO, Z.; YARU, C.; LINXI, N. **Decolouring mechanism of Zhejiang diatomite. Application to printing and dyeing wastewater.** Environ Chem Lett, 3, 2005, 33–37.

ZHONG, Y.; LIANG, X.; TAN, W.; ZHONG, Y.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; JIANG, Z.
A comparative study about the effects of isomorphous substitution of transition metals (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) on the UV/Fenton catalytic activity of magnetite. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 372, 2013, 29-34.

ANEXOS

ANEXO I

Tabela ANOVA: Planejamento Experimental A – Degradação de HPA total (fenantreno e antraceno)

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
1 Catalisador (L)	91,135	1	91,1346	0,520699	0,502866
Catalisador (Q)	5,561	1	5,5611	0,031773	0,865523
2 Oxidante (L)	576,150	1	576,1498	3,291839	0,129347
Oxidante (Q)	10,331	1	10,3312	0,059027	0,817692
1 L por 2 L	63,401	1	63,4007	0,362241	0,573512
Erro	875,119	5	175,0237		
Total SQ	1627,793	10			

SQ = Soma dos quadrados

GL = Graus de liberdade

MQ= Média da soma dos quadrados

$F = (SQ_r/GL) / (SQ_e/GL)$

SQ_r = Soma dos quadrados residuais

SQ_e = Soma dos quadrados dos erros

ANEXO II

Tabela ANOVA: Planejamento Experimental B – Degradação de HPA
total (fenantreno e antraceno)

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
1 Catalisador (L)	0,7273	1	0,72727	0,520699	0,502866
Catalisador (Q)	3,6055	1	3,60555	0,031773	0,865523
2 Oxidante (L)	81,4596	1	81,4596	3,291839	0,129347
Oxidante (Q)	44,6074	1	44,60742	0,059027	0,817692
1 L por 2 L	4	1	4	0,362241	0,573512
Erro	29,3654	5	5,87307		
Total SQ	163,6364	10			

ANEXO III

Tabela ANOVA: Planejamento Experimental – Tratamento do solo
contaminado com diesel

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
1 Catalisador	16	1	16	0,340771	0,600376
2 Oxidante	324	1	324	6,900609	0,078534
1 por 2	0	1	0	0	1
Erro	140,8571	3	49,9524		
Total SQ	480,8571	6			

ANEXO IV

Tabela ANOVA: Planejamento Experimental – Degradação de PFOA

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
1 Catalisador	42,25	1	42,25	0,998312	0,391351
2 Oxidante	110,25	1	110,25	2,605063	0,204928
1 por 2	72,25	1	72,25	1,707173	0,282493
Erro	126,9643	3	42,3214		
Total SQ	351,7143	6			