UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**TRATAMENTO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS COM
BTX UTILIZANDO PROCESSO OXIDATIVO DE FENTON**

MAYKEL DOUGLAS MARCHETTI

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. MARIA OLÍMPIA DE OLIVEIRA REZENDE

**São Carlos
Outubro
2009**

*Dedico a Deus, a meu pai Hercules,
minha mãe Dirce e às minhas
irmãs Priscilla e Evelyn.*

Agradeço a Mariane pelo companheirismo, amor, compreensão e incentivo ao iniciar esse projeto bem como durante todo o período do mestrado.

Agradeço aos meus amigos pela amizade e apoio durante toda minha vida.

Agradeço a minha família pelo apoio e dedicação.

Agradeço especialmente ao Elias e Wellington, que me ajudaram muito durante esse projeto.

Agradeço a Prof^a. Dr^a. Maria Olímpia de Oliveira Rezende, minha orientadora, pela compreensão e confiança posta em mim na execução do projeto; ao Prof. Dr. Pedro Berci Filho pela ajuda e apoio no desenvolvimento desse trabalho e ao Prof. Dr. Hebert Rossetto pela ajuda, companheirismo e incentivo.

Agradeço aos funcionários e alunos do Laboratório de Química Ambiental da USP/São Carlos.

Agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração deste trabalho, participaram do desenvolvimento do projeto e me incentivaram à conclusão dele.

Agradeço também a todos que não acreditaram em mim ou dificultaram de alguma maneira que esse trabalho fosse realizado, pois vocês foram muito importantes no decorrer desses anos, fornecendo-me a motivação nos dias de cansaço.

MARCHETTI, M. D. **Tratamento de águas subterrâneas contaminadas com BTEX utilizando processo oxidativo de Fenton**. 2009. 89 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

RESUMO

Há décadas enfrentamos as conseqüências causadas por atitudes poluidoras. Contudo, atualmente a preocupação ambiental aumentou devido aos efeitos potencialmente nocivos sobre a saúde humana, economia e meio ambiente.

A contaminação do solo e das águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis é um problema que está se espalhando com rapidez, e uma das principais fontes poluidoras é o vazamento de tanques de armazenamento de combustível em auto-postos. A problemática desta contaminação é agravada tendo em vista que compostos tóxicos de solubilidade considerável em água, tais como BTEX, estão presentes nessa contaminação.

Atualmente são utilizados métodos de tratamento, tais como a aeração, que apenas acabam transferindo os compostos orgânicos tóxicos da água para a atmosfera. O Processo Oxidativo Avançado de Fenton mostra-se promissor no tratamento de tais contaminações.

Nossos objetivos foram testar o processo oxidativo e melhorar suas condições de aplicação, bem como projetar um equipamento capaz de realizar o processo de maneira automática.

No presente trabalho, o POA mencionado mostrou-se eficiente e capaz de mineralizar os poluentes, reduzindo a poluição a níveis satisfatórios. As caracterizações foram feitas através de cromatografia gasosa, análise de metais através de espectroscopia de emissão por plasma e análise do carbono orgânico total.

MARCHETTI, M. D. **Treatment of groundwater contaminated with BTEX using the Fenton oxidative process.** 2009. 89 p. Dissertation (Master Thesis) – Institute of Chemistry of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2009.

ABSTRACT

From decades, the consequences caused by laid-back attitude towards environment are confronting people. However, currently, the environmental concern was raised because of the potentially harmful effects on human health, economy and on the environment itself.

The problem of soil and subterranean water contamination by volatile organic compounds is rapid spreading; being one of the main pollutants found the leak of the fuel housing on the gas stations. This problem aggravates once toxic compounds which have considerable solubility on water, such as BTEX, are on this contamination.

Currently, treatment methods are employed, such as aeration, which only transfers the toxic organic compounds from water to atmosphere. The Fenton advanced oxidative process manifests as a promising treatment of these contaminations.

Our purpose was to test the oxidative process and improve the applicability conditions as well as project equipment able to accomplish the process on an automatic way.

On this work the POA manifests efficient and able to mineralize the pollutants, decreasing the pollution to a satisfactory level. The characterizations were

made through gas chromatographic, the metal analyses were made by plasma emission spectroscopy and analysis of total organic carbon.

SUMÁRIO

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Abreviaturas e Símbolos

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 2- OBJETIVO.....	09
CAPÍTULO 3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1 – A Água	15
3.2 – Hidrocarbonetos.....	16
3.3 – A proteção do solo e água subterrânea.....	22
3.4 – Técnicas convencionais para o tratamento de águas contaminadas...	23
3.4.1 – Air Spairgin	23
3.4.2 – Biorremediação.....	24
3.4.3 – Air Stripping.....	25
3.4.4 – Pump and Treat.....	25
3.5 – Processos Oxidativos Avançados (POA).....	25
3.5.1 – Sistema Fenton	26
CAPÍTULO 4- MÉTODOS ANALÍTICOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	33
4.1 – Cromatografia.....	35
4.2 – Espectroscopia atômica.....	38
4.3 – Carbono Orgânico Total.....	41
CAPÍTULO 5 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
5.1- Procedimento Experimental.....	45

5.1.1 – Quantificações de BTEX em água subterrânea contaminada com gasolina e óleo diesel coletados em campo antes e após o processo Fenton	45
5.1.2 – Análise de Ferro.....	49
5.1.3 – Controle Analítico.....	50
5.1.3.1 – Determinação do pH.....	50
5.1.3.2 – Determinação de Carbono Orgânico Total (COT).....	50
5.2 - O Sistema Fenton	52
5.3 - Projeto do Filtro Retentor de íons de Ferro e precipitados resultantes da oxidação	55
CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
6.1 – Processo Oxidativo de Fenton.....	61
6.2 – As Análises.....	62
6.2.1 – Análise de BTEX por Cromatografia Gasosa.....	62
6.2.2 – Análises de COT.....	68
6.2.3 – Análises de Ferro.....	70
CAPÍTULO 7 – PROJETO DO REATOR AUTOMÁTICO	71
CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES.....	79
CAPÍTULO 9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Percentual em massa de BTEX na Gasolina.....	17
FIGURA 2 – Porcentagem relativa, em massa, do total de BTEX na gasolina.....	18
FIGURA 3 – Ilustração do sistema de Air Sparging.....	24
FIGURA 4 – Diagrama de especiação do ferro (potencial redox vs. pH).....	30
FIGURA 5 – Esquema de um cromatógrafo a gás.....	36
FIGURA 6 – Secção transversal de um injetor na coluna.....	37
FIGURA 7 – Detector de ionização de chama.....	37
FIGURA 8 – Plasma acoplado indutivamente	40
FIGURA 9 – Representação esquemática do Analisador de Carbono Orgânico	
Total.....	42
FIGURA 10 – Posto de monitoramento de águas subterrâneas.....	46
FIGURA 11 – Coleta de água subterrânea contaminada com derivados da	
gasolina: (a)Coleta da amostra; (b) Armazenamento	46
FIGURA 12 – Preparação e identificação da solução padrão de BTEX.....	47
FIGURA 13 – Preparação das amostras para análises.....	48
FIGURA 14 – Procedimento experimental.....	51
FIGURA 15 – Seqüência experimental do processo Fenton.....	54
FIGURA 16 – Protótipo do filtro.....	55
FIGURA 17 – Vista superior do filtro.....	56
FIGURA 18 – PVC geomecânico ranhurado.....	56
FIGURA 19 – Vista lateral do filtro.....	57
FIGURA 20 – Esquema em corte lateral do filtro.....	57
FIGURA 21 – Amostra após a reação de Fenton (1) e após a filtração (2).....	61

FIGURA 22 – Cromatograma típico obtido nas análises de BTEX por GC.....	62
FIGURA 23 – Cromatograma obtido antes do processo Fenton para a amostra 1.	63
FIGURA 24 – Cromatograma obtido antes do processo Fenton para a amostra 2 .	63
FIGURA 25 – Cromatograma obtido antes do processo Fenton para a amostra 3 .	64
FIGURA 26 – Cromatograma obtido antes do processo Fenton para a amostra 4 ..	64
FIGURA 27 – Cromatograma obtido após 2h do início do processo Fenton para a amostra1	65
FIGURA 28 – Cromatograma obtido após 2h do início do processo Fenton para a amostra 2	66
FIGURA 29 – Cromatograma obtido após 2h do início do processo Fenton para a amostra 3	66
FIGURA 30 – Cromatograma obtido após 2h do início do processo Fenton para a amostra 4	67
FIGURA 31 – Redução do COT ao longo do tempo nas amostras 1, 2, 3, 4.....	68
FIGURA 32 – Esquema do Sistema de descontaminação	75

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Log Kow.....	07
TABELA 2 – Características físico-químicas dos BTEX.....	19
TABELA 3 – Valores de intervenção para águas contaminadas.....	21
TABELA 4 – Potencial de oxidação de reagentes usuais em relação ao cloro.....	27
TABELA 5 – Condições da reação.....	31
TABELA 6 – Tempos de Retenção de amostra padrão de BTEX obtidos por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama	38
TABELA 7 – Condições experimentais para aplicação do processo Fenton nas águas contaminadas com BTEX	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A1	Agitador
A2	Agitador
B1	Bomba centrífuga
BD1	Bomba dosadora de H ₂ SO ₄
BD2	Bomba dosadora de peróxido de hidrogênio
BD3	Bomba dosadora de sulfato de ferro II heptahidratado
BD4	Bomba dosadora de hidróxido de sódio
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CAQUI	Central de Análises Químicas
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CG	Cromatografia Gasosa
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DDT	Diclorodifeniltricloreto
e⁻	Elétron
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias
EPA	Environmental Protection Agency
F1	Filtro
FID	Detector de ionização de chama
hν	Energia dos fótons emitidos pela fonte luminosa
K_{ow}	Coeficiente de partição octanol-água
LQA	Laboratório de Química Ambiental
MS	Ministério da Saúde

P&T	Pump and Treat
PET	Politereftalato de etileno
PH1	Controlador de pH
PH2	Controlador de pH
POAs	Processo(s) Oxidativo(s) Avançado(s)
PVC	Policloreto de vinila
R1	Saída para coleta de amostra
R2	Saída para coleta de amostra
R3	Saída para coleta de amostra
RS	Reservatório da água contaminada (50 L)
T1	Reservatório de H ₂ SO ₄ .
T2	Reservatório peróxido de hidrogênio.
T3	Reservatório sulfato de ferro II heptahidratado
T4	Reservatório hidróxido de sódio
TR1	Tanque reacional (20 L)
TR2	Tanque reacional complementar
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultravioleta
VR	Válvula de Retenção
VS1	Válvula solenóide
VS2	Válvula solenóide

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1- INTRODUÇÃO

Com o advento da revolução industrial, houve a substituição da manufatura pela maquinofatura, da energia humana pela motriz, provocando, assim, profundos impactos na economia e na sociedade e estabelecendo-se novas relações de trabalho e capital. Houve, ainda, um grande êxodo da população do campo para as cidades, impulsionando o consumo e a produção e ocasionando o aumento na quantidade de resíduos. A voracidade do crescimento industrial gerada nesse período, aliada à busca incessante de novos mercados consumidores, provocou a expansão de tal revolução e, como conseqüência, a necessidade e posterior dependência dos combustíveis fósseis. A indústria desenvolvia-se de maneira rápida e a demanda por esses combustíveis não parou de crescer desde então. (CAMPOS, 1988). Conseqüentemente, os impactos ambientais provocados por suas utilizações também aumentaram. (NEBEL, 1996). No entanto, as vantagens que esses produtos podem trazer para a indústria química moderna, a economia, as pesquisas científicas de um modo geral e a sociedade são indiscutíveis. (NEBEL, 1996).

A popularização dos automóveis no século XX aumentou ainda mais a necessidade e dependência do petróleo, trazendo como conseqüência o aumento do número de refinarias e postos de abastecimentos. Acompanhando esse crescimento estão os riscos dos acidentes ambientais e contaminações.

Os grandes e acidentais vazamentos de petróleo causam indignação e ocupam grande espaço nos meios de comunicação. Contudo, uma das principais

fontes de contaminação por compostos orgânicos derivados do petróleo pode ser decorrente de pequenos e ininterruptos vazamentos de combustível em postos de abastecimento, devido a, provavelmente, condições precárias dos tanques de estocagem. (WATTS, 2000).

De acordo com a AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP (ANP, 2004), existem no Brasil 13 refinarias, 19 terminais marítimos, 20 terminais terrestres, 100 bases de distribuição, 179 distribuidoras, aproximadamente 30.000 postos de revenda e um consumo de 1.600 barris/dia de produtos derivados de petróleo.

Ao ocorrer um derramamento de compostos orgânicos contaminantes em uma determinada superfície pode ser observada a formação de cinco fases, classificadas como:

- livre;
- residual;
- vapor;
- dissolvida;
- adsorvida.

As duas primeiras correspondem ao produto puro na superfície, sendo diferenciadas pela mobilidade. A fase livre apresenta mobilidade e capacidade de fluir, podendo ser retirada por bombeamento simples. Já a residual apresenta-se como gotas ou agrupamentos no meio poroso e não são móveis, o que impossibilita sua retirada por bombeamento. A fase vapor está presente na zona não saturada do aquífero e corresponde à volatilização dos compostos.

O percentual dissolvido e transportado pela água subterrânea é denominado fase dissolvida. Por fim, as moléculas desse produto que se aderem a partículas sólidas presentes no aquífero, tais como matéria orgânica e argila, são denominadas fase adsorvida. Os contaminantes podem transitar entre as fases apresentadas, de acordo com as propriedades físico-químicas envolvidas. Entretanto, a solubilidade da substância e o grau de mistura entre as fases são os fatores que mais interferem no processo de dissolução.

Devido à utilização estratégica dos aquíferos para o abastecimento de água para o consumo humano, sua contaminação é extremamente preocupante. Os recursos financeiros disponibilizados para a recuperação, que consiste em extrair o combustível e tratar o solo contaminado da área do incidente, segundo a U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, são de aproximadamente US\$ 125 mil. Segundo REGGIANI, 1999, caso ocorra a contaminação de águas subterrâneas, o valor do tratamento custará em torno de US\$100 mil a US\$ 1 milhão por posto de serviço.

A gasolina é uma mistura de derivados de petróleo, sendo constituída principalmente por compostos aromáticos, tais como o benzeno e o tolueno e alifáticos, tais como o pentano e o octano. Além dos compostos originados em sua formação, como os derivados do petróleo, encontramos ainda aditivos para aumentar o desempenho e diminuir os desgastes mecânicos.

Os hidrocarbonetos aromáticos de maior solubilidade em água, isto é, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEXs), estão diretamente relacionados ao potencial poluente da gasolina. Dentre eles, o benzeno é um dos mais importantes

em termos de toxicidade, pois é um composto carcinogênico em concentrações elevadas e a exposição prolongada a ele pode ocasionar uma contaminação através das vias respiratórias. (RÖMMELT et al., 1999). Sabe-se, também, que os efeitos adversos desses compostos à saúde humana são causados principalmente pelo uso de fontes de água poluída, pela ingestão de alimentos contaminados por acúmulo de substâncias tóxicas e devido à inalação. (RÖMMELT et al., 1999).

Devido a suas elevadas toxicidades para a saúde humana, aumentaram-se as buscas por tratamentos eficazes desses compostos. Por se mostrarem eficientes, os processos oxidativos avançados (POAs) são uma alternativa para o tratamento de resíduos líquidos contendo BTEXs. (SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997). Esse processo é baseado na formação do radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), um forte agente oxidante que possibilita, em um tempo relativamente curto e de maneira eficaz, a degradação de uma ampla variedade de compostos orgânicos. (SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997). Além disso, os POAs muitas vezes possibilitam a completa mineralização dos compostos tratados. (SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997).

Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água, característica que pode ser representada pelo menor coeficiente de partição octanol-água.

Esse menor coeficiente de partição implica em uma lenta absorção no solo e um transporte preferencial via água. (WATARI et al., 1982) e prediz o potencial do agente químico para acumular-se na gordura animal, medindo sua distribuição ao equilíbrio, entre octanol e água. Assim, os organismos tendem a acumular

compostos com altos valores do coeficiente, Kow, nas porções lipídicas de seus tecidos. Por isso, uma forma de estimar o potencial de bioconcentração de uma substância é medir o quanto lipofílica ela é. (DEARDEN, 1985).

Por ser difícil medir diretamente a lipofilicidade, os valores de Kow são utilizados para prever a tendência de uma substância distribuir-se entre o octanol (um representante das gorduras) e a água.

Tabela1: Log de Kow

Composto	Log Kow
Benzeno	2,13
Tolueno	2,73
Etilbenzeno	3,15
Xilenos	3,12 – 3,20
DDT	6,19

Fonte: (HOWARD, 1990; UNEP Chemicals, Regional Reports of the Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances Program (2002)).

O valor de Kow está relacionado de maneira direta com a tendência a bioconcentrar-se na biota e está inversamente relacionado com a solubilidade em água. (DEARDEN, 1985).

Os agentes químicos com valores altos de Kow, como o DDT, tendem a acumular-se em solos, sedimentos, biota, adsorvem-se fortemente ao solo, ao sedimento, à matéria orgânica e se transferem aos humanos através da cadeia alimentícia. Por outro lado, compostos químicos com baixos valores de Kow tendem a distribuir-se na água e no ar. Exemplo deles são os compostos orgânicos voláteis,

tais como o benzeno. Estes compostos se distribuem com amplitude no ar e a via de exposição através da cadeia alimentar é de menor importância que outras vias, tais como a inalação e ingestão de água contaminada. (DEARDEN, 1985).

Em virtude dos problemas socioambientais causados por tais substâncias, as legislações e fiscalização estão se tornando cada vez mais restritivas e atuantes. A preocupação ambiental vem a cada ano expandindo-se e tornando-se inerente ao processo de produção. Tecnologias de produção que incorporam o fator de impacto ambiental, assim como a remediação de acidentes e o tratamento de resíduos, desenvolvem-se a fim de acompanhar o crescimento da demanda.

Nesse trabalho buscamos o desenvolvimento de um equipamento capaz de aplicar o processo oxidativo avançado de Fenton, de maneira eficiente e barata.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2 - OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho são: avaliar o processo oxidativo avançado de Fenton no tratamento de efluentes contaminados com BTEXs provenientes de derivados do petróleo e projetar e detalhar um sistema de reator automático de descontaminação de água contaminada com Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xilenos.

Capítulo 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – A água

A preocupação com o meio ambiente vem crescendo a cada ano e, em particular, com a água devido ao aumento da demanda, ocasionado pelo aumento populacional, o crescimento industrial e econômico. Porém, sua qualidade, principalmente em regiões com conglomerados humanos e industriais, é crítica e poderá se tornar irreversível. (REBOUÇAS et al., 2002).

A possível crise gerada pela falta de água potável é uma ameaça permanente e apresenta grande importância no cenário nacional e internacional, pois afetaria de maneira direta todos os seres vivos e segmentos da economia mundial. Assim, é notório que se trata de um recurso finito e seu uso é limitado. Uma consequência direta dessa crise de abastecimento de água é o aumento no seu custo de tratamento e distribuição.

Com o aumento da utilização das águas superficiais e sua consequente contaminação, as águas dos aquíferos tornaram-se uma alternativa ao abastecimento, devido a sua relativa fartura e qualidade. Entretanto, esses reservatórios naturais não estão a salvo da utilização indiscriminada e da contaminação, principalmente por agrotóxicos e combustíveis derivados do petróleo. (KULKAMP et al., 2002).

3.2 – Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos apenas por átomos de carbono e hidrogênio que podem apresentar várias conformações estruturais. (ALLINNGER, 1976). Devido às propriedades do carbono, tais como encadeamento e a tetravalência, existem milhares de moléculas desses compostos. (ALLINNGER, 1976).

Esses compostos podem ser classificados basicamente em alifáticos e aromáticos. (ALLINNGER, 1976). Os hidrocarbonetos aromáticos, também chamados de arenos, são aqueles que apresentam em suas estruturas o anel benzênico. Diferentemente dos alcenos, que reagem rapidamente, o anel benzênico (aromático) participa de poucas reações. Uma das razões dessa baixa reatividade está no fenômeno de ressonância presente em sua estrutura. Já os compostos alifáticos são subdivididos em alcanos, alcenos, alcinos e cicloalcanos. (ALLINNGER, 1976).

A principal fonte de hidrocarbonetos é o petróleo. A gasolina, um de seus subprodutos, é constituída basicamente por hidrocarbonetos e esses são constituídos por moléculas que apresentam de 4 a 12 átomos de carbono. Esse combustível também pode apresentar compostos nitrogenados, enxofre e compostos metálicos em pequenas quantidades. (CATALUÑA; SILVA, 2006). No Brasil, a gasolina comercializada atualmente apresenta um percentual de álcool (etanol) de 20% em volume (BRASIL, Ministério da agricultura, Pecuária e abastecimento, 2003) e a adição de etanol a ela aumenta a mobilidade e

solubilidade dos compostos aromáticos em água (OLIVEIRA et al., 2000).

Portando, quando ocorre um acidente ambiental atingindo um reservatório subterrâneo ou corpo d'água, esses compostos nocivos irão solubilizar-se em maior proporção.

O grupo de contaminantes BTEX é formado por benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. Esses compostos representam uma porcentagem significativa dos derivados do petróleo, principalmente na gasolina, como podemos observar nas Figuras 1 e 2. Uma das razões pelas quais os BTEX são importantes é sua elevada toxicidade. Particularmente, o benzeno, além de tóxico, é carcinogênico. (BAIRD, 2002).

Figura 1 – Percentual em massa de BTEX na Gasolina

Fonte: CHRISTENSEN; ELTON, 1996. (Adaptado).

Figura 2 - Porcentagem relativa, em massa, do total de BTEX na gasolina.

Fonte: CHRISTENSEN; ELTON, 1996. (Adaptado).

A mobilidade desses compostos em água é definida em função de suas propriedades físico-químicas, tais como peso molecular, densidade, polaridade e coeficiente de partição. (SCHWARTENZBACH et al., 1993). Essas propriedades são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2- Características Físico-Químicas dos BTEX.

Características	Benzeno	Tolueno	m-Xileno	o-Xileno	p-Xileno	Etilbenzeno
Estrutura Química
Fórmula Química	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}
Peso molecular (g mol ⁻¹)	78	92	106	106	106	106
Solubilidade em água (µg L ⁻¹) 25° C	1700	515	158	175	198	152
Pressão de vapor (mm Hg) a 20° C	95,2	28,4	8,0	6,6	7,0	9,5
Densidade relativa a 20° C	0,8787	0,8669	0,8642	0,8802	0,8610	0,8670
Coefficiente de partição octanol- água	2,13	2,69	3,20	2,77	3,15	3,15
Constante de Henry a 25° (kPa m ³ mol ⁻¹)	0,55	0,67	0,70	0,50	0,71	0,80

Fonte: CHRISTENSEN; ELTON, 1996. (Adaptado).

A solubilidade, máxima concentração de um composto químico em água, considerando-se a influência da temperatura, é inversamente proporcional ao peso molecular (SCHWARTENZBACH et al., 1993). Já a polaridade afeta diretamente a solubilidade das substâncias e sendo os BTEX compostos apolares, eles são, portanto, pouco solúveis em água. (SCHWARTENZBACH et al., 1993).

A pressão de vapor representa a tendência do composto em evaporar. Altas pressões de vapor revelam grande capacidade de evaporação da substância da solução. (SCHWARTENZBACH et al., 1993). Já a constante de Henry nos mostra a participação de um composto químico entre o ar e a água, ou seja, quanto maior o valor da constante, mais volátil será o composto. (SCHWARTENZBACH et al., 1993).

Como visto anteriormente, o Kow prediz o potencial do agente químico para acumular-se na gordura animal, medindo sua distribuição ao equilíbrio entre octanol e água, pois quanto maior for esse valor mais hidrofóbico será o composto. Por isso, uma forma de estimar o potencial de bioconcentração de uma substância é medir o quanto lipofílica ela é. (DEARDEN, 1985).

Tabela 3 - Valores de intervenção para águas contaminadas.

Valores orientadores para Águas subterrâneas ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
Substância	Valor de Intervenção	Substância	Valor de Intervenção
Benzeno	5	1,2 Dicloroetano	10
Tolueno	170	Cloreto de vinila	5
Xilenos	300	Pentaclorofenol	9
Estireno	20	2,4,6 Triclorofenol	200
Naftaleno	100	Fenol	0,1
Diclorobenzeno	40	Aldrin e Dieldrin	0,03
Hexaclorobenzeno	1	DDT	2
Tetracloroetileno	40	Endrin	0,6
Tricloroetileno	70	Lindano (d-BHC)	2
1,1,1 Tricloroetano	600	Etilbenzeno	200

Fonte: CETESB, 2004 e BRASIL, PORTARIA MS- 518, 2004. (Adaptado)

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, órgão que tem como atribuição prevenir e controlar a poluição no Estado de São Paulo), juntamente com o Ministério da Saúde, publicou uma lista de valores orientadores para a proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas na qual estão presentes os valores de intervenção para as áreas contaminadas, que indica o limite de contaminação onde existe risco potencial à saúde humana (Tabela 3).

3.3 - A proteção do solo e da água subterrânea

A busca por um balanço entre os valores orientados e a avaliação de risco vem sendo estudada caso a caso em diversos países, a fim de se obter uma condição mais adequada para cada situação. Como exemplo tem-se a Holanda, onde a avaliação de risco caso a caso está sendo empregada apenas para áreas extensas (VISSER,1994), e os Estados Unidos, onde muitos estados estão desenvolvendo critérios numéricos próprios com objetivos similares aos utilizados no país europeu citado (BUONICORE, 1995).

No Estado de São Paulo, a CETESB é o órgão responsável pela prevenção e controle da poluição de solos e águas subterrâneas e estabelece valores orientadores com os seguintes objetivos:

- conhecer as concentrações naturais dos elementos legislados, principalmente os metais, para avaliação da qualidade de solos e águas subterrâneas;
- subsidiar uma política de prevenção que define ações para redução da quantidade de poluentes aplicados em futuras destinações finais no solo;
- subsidiar uma política de gerenciamento das áreas contaminadas, a fim de controlar os riscos à saúde humana e ambiental.

A CETESB, na falta de valores orientados e estabelecidos para o Estado, utiliza valores internacionais para solos e águas subterrâneas.

Após avaliação e comparação entre várias legislações para solos e águas subterrâneas e entre metodologias para derivação de listas genéricas, elegeu-se a metodologia holandesa como base para o estabelecimento de valores orientadores próprios para o Estado de São Paulo (CETESB, 1997). Tal escolha foi feita por essa ser amplamente conhecida, aceita e seguida por diversos países.

3.4 – Técnicas convencionais para o tratamento de águas contaminadas

3.4.1 – Air Sparging

Trata-se de um tratamento *in situ*, que introduz ar, sob pressão, no aquífero contaminado com o objetivo de se aumentar a remoção de contaminantes voláteis. O sistema de aeração *in situ* pode, também, favorecer a biodegradação aeróbica de determinados compostos por aumentar a quantidade de oxigênio dissolvido nas águas do aquífero (*biosparging*). Essa tecnologia é indicada para áreas contaminadas por compostos voláteis halogenados, não-halogenados e óleos. (SEMER; REDDY, 1998).

As principais características que predizem a eficiência do método são: a permeabilidade gasosa na zona não saturada, a taxa de fluxo de água, a permeabilidade do aquífero, a volatilidade do contaminante e a sua solubilidade. (BECHARA, 2004). A Figura 3 ilustra o funcionamento do sistema *Air Sparging*.

Figura 3 – Ilustração do sistema de Air Sparging.

Fonte: Bechara (2004)

3.4.2 – Biorremediação

Essa técnica utiliza-se de microorganismos (bactérias e fungos) explorando a capacidade que alguns deles possuem em degradar contaminantes químicos e compostos tóxicos ou transformá-los em subprodutos menos prejudiciais ao meio. (SILVA et al., 2002).

Esses microorganismos obtêm nutrientes e energia das substâncias orgânicas, que estão presentes em solos e águas subterrâneas, e digerem-nas, transformando-as, principalmente, em dióxido de carbono e água. (BEDIENT, 1994).

3.4.3 – Air Stripping

É uma técnica não-destrutiva de remoção por aeração em que um fluxo de ar atravessa a água poluída, promovendo a transferência dos contaminantes orgânicos da fase líquida (águas superficiais ou subterrâneas) para a fase gasosa, na qual o gás é coletado e tratado. (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2001).

3.4.4 – Pump and Treat

O sistema de bombeamento e tratamento, ou seja, *pump and treat* (P&T), consiste na retirada da água contaminada do aquífero através de bombas conectadas a poços de extração e o posterior tratamento e devolução no caso das condições das águas serem favoráveis. Esse sistema está associado a outras técnicas de tratamento.

3.5 – Processos Oxidativos Avançados (POA)

De maneira geral, a remoção de poluentes orgânicos envolve uma ou mais técnicas básicas, como oxidação química, aeração, extração líquido - líquido,

adsorção, osmose, *pump and treat*, ultrafiltração e biodegradação. (SANZ, 2003). A escolha do método deve ser adequada e depende do custo do processo e o volume do efluente, dentre outros.

POAs são processos de oxidação que envolvem a geração de radicais hidroxila para atuar como agentes oxidantes químicos e, devido a sua alta reatividade, podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos. (MASTEN; DAVIS, 1994). Devido ao alto potencial de mineralização dos poluentes orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, os POAs apresentam-se como uma alternativa de tratamento de solo e águas subterrâneas. (JARDIM, 2004).

Esse processo baseia-se na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são espécies altamente oxidantes e têm como característica a não-seletividade, podendo degradar inúmeros compostos. Os radicais hidroxila podem ser gerados por reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e radiação ultravioleta (UV). (JARDIM, 2004).

3.5.1 – Sistema Fenton

Esse sistema baseia-se na decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada em meio ácido ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) - equação 2 -, formando radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) e apresentando-se como uma importante alternativa para o tratamento de efluentes. (BRIGDA, 1995). No presente trabalho os íons ferrosos são provenientes do sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Tabela 4 - Potencial de redução de reagentes usuais em relação ao cloro.

Espécies Reativas	E° (V, 25°C)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Radical Perhidroxila	1,70
Permanganato	1,68
Ácido Hipobromoso	1,17
Dióxido de Cloro	1,57
Ácido Hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: (HOWARD, 1990).

Devido ao seu elevado poder como agente oxidante ($E^{\circ}_{\text{redução}} = 2,80 \text{ V}$), os radicais hidroxilas devem ser gerados *in situ*.

O radical hidroxila formado no início do processo pode oxidar outros íons Fe^{+2} a Fe^{+3} , na ausência de substrato, como mostra a equação (3).

Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 , cataliticamente, a H_2O e O_2 , formando também íons ferrosos e radicais, passando pela formação de aquo-complexos, como podemos observar nas equações de 4 a 8.

Quando há excesso de H_2O_2 no meio reacional, ele pode atuar como sequestrador de radical hidroxila, gerando como produto o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$), que apresenta menor potencial de redução em comparação ao radical $^\bullet\text{OH}$. Assim, diminui-se a eficiência do processo oxidativo, como podemos observar na equação 8.

A redução na eficiência de degradação ocorre porque a concentração de Fe^{2+} no meio, em relação à de Fe^{3+} , será baixa devido à velocidade de reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (equação 4), que é muito mais lenta do que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 2). (TORRADES et al., 2003).

O sistema pode ser associado à irradiação UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400 nm) e VIS (400 a 800 nm), sendo denominado sistema Foto-Fenton. (BRIGDA, 1995).

Levando-se em conta que $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio reacional torna-se muito importante nas reações envolvidas, tanto no processo Fenton quanto no Foto-Fenton, afetando diretamente a velocidade com que tais reações ocorrem. A influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos, observando-se que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação. (PIGNATELLO, 1992; NOGUEIRA, 2000).

Figura 4 - Diagrama de especiação do ferro (potencial redox vs. pH).

Fonte: BROOKINS, 1987.

Essa limitação está relacionada principalmente com a precipitação de Fe(III) na forma de hidróxido de ferro (III), em valores de pH acima de 3, como podemos observar na figura 4, causando a diminuição da sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de $\cdot\text{OH}$. Abaixo de pH 2,5 a velocidade de degradação também diminui, apesar das espécies de Ferro permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila, como podemos ver na equação 10. (SPINKS; WOODS, 1990).

Tabela 5 - Condições da reação.

Concentração mínima de Fe (mg.L ⁻¹)	Substrato / Fe
3 a 15	10 a 50

Fonte: KOLTHOFF, 1949.

Como visto anteriormente, o ferro atua como catalisador, promovendo a reação, de tal forma que, na ausência dele, não há evidências da formação de radicais hidroxilas. A taxa de remoção desse substrato está intimamente ligada à concentração de ferro, pois ela irá aumentar conforme aumentada a concentração desse íon, até atingir um limite, no qual a adição de maiores quantidades do íon não mais influenciará na velocidade da reação. (TIBURTIS et al., 2005).

Capítulo 4

MÉTODOS ANALÍTICOS DE CARACTERIZAÇÃO

4- MÉTODOS ANALÍTICOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 – Cromatografia

A cromatografia abrange um grande grupo de métodos de separação de misturas contendo substâncias semelhantes, que seriam impossíveis de serem separadas utilizando outra técnica. Nessa técnica de separação, a amostra é transportada por uma fase móvel, que pode ser um líquido, gás ou um fluido supercrítico, através de uma fase estacionária imiscível e fixa presente em uma coluna ou superfície. A escolha das fases de maneira adequada é necessária para que haja uma melhor separação. Assim, os compostos que apresentarem maior interação com a fase estacionária mover-se-ão de maneira mais lenta, em contrapartida os compostos que apresentarem menor interação com a fase estacionária deslocar-se-ão mais rapidamente. Devido a essa diferença de mobilidade, os componentes são separados e podem ser analisados através de um cromatograma. (SKOOG, 2002).

A técnica cromatográfica utilizada nesse trabalho foi a cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo da marca Shimadzu modelo GC-17 A, com detector de ionização de chama (FID). O detector FID é suficientemente sensível para colunas de pequeno diâmetro e a maioria dos hidrocarbonetos analisados em cromatografia. (SKOOG, 2002).

Nessa técnica a amostra é vaporizada e injetada na coluna cromatográfica e os compostos são transportados por um fluxo de gás inerte (fase móvel), através da fase estacionária presente no interior da coluna de separação. Essa deve estar suficientemente aquecida, oferecendo uma pressão de vapor adequada e proporcionando a eluição num tempo razoável. Nesse caso, as moléculas do analito não interagem com a fase móvel. No detector os componentes separados da mistura de analitos são queimados na mistura de H_2 e ar. O sinal do detector é obtido através da corrente elétrica carregada pelos cátions produzidos na chama, no sentido do anodo para o catodo analisador. (LANÇAS, 1993). Um esquema simplificado de um cromatógrafo a gás pode ser visto na figura 5, do injetor em corte na figura 6 e do detector de ionização por chama (FID) na figura 7.

Figura 5 - Esquema de um cromatógrafo a gás.

Figura 6 - Secção transversal de um injetor na coluna

Fonte: SKOOG, 2002. (Adaptado).

Figura 7- Detector de ionização de chama.

Fonte: EQUIPCO. **Introduction to flame ionization.** Disponível em: <http://www.equipcoservices.com/support/tutorials/introduction-to-flame-ionization>. Acesso em: 13 mai. 2009. (Adaptado)

Tabela 6: Tempos de Retenção de amostra padrão de BTEX obtidos por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama.

COMPOSTOS	TEMPOS DE RETENÇÃO (min)
Benzeno	1,52
Tolueno	2,36
Etilbenzeno	3,72
Xileno (m,p)	3,83
Xileno (o)	4,32

Fonte: SKOOG, 2002.

Os cromatogramas são gráficos referentes ao sinal do detector em função do tempo e, por meio da análise das posições dos picos no eixo do tempo, pudemos identificar os compostos separados. (SKOOG, 2002).

4.2 – Espectroscopia atômica

Sabe-se que elementos metálicos, quando excitados com energia suficiente, emitem radiações de comprimento de onda característico. Essa propriedade é utilizada nos testes qualitativos de chama para os metais alcalinos e alcalinos terrosos. As análises quantitativas, com o auxílio do espectrógrafo, baseiam-se na relação entre a potência da radiação emitida de determinado comprimento de onda e a concentração do elemento correspondente na amostra. (SKOOG, 2002).

A alta temperatura e os compostos, em sua maioria, decompõem-se em átomos no estado gasoso. Nesse tipo de análise, as amostras são evaporadas a temperaturas compreendidas entre 2000 e 6000K. (SKOOG, 2002). Já por meio dos comprimentos de onda de absorção e emissão da radiação visível ou ultravioleta característicos de cada átomo, determinam-se as concentrações dos mesmos, desde que previamente sejam feitas as curvas de calibração do sistema. (SKOOG, 2002). Assim, por apresentar alta sensibilidade ao distinguir elementos de uma mistura complexa e automaticidade na análise, essa técnica apresenta-se como uma das principais ferramentas analíticas. (LANÇAS, 1993).

Os espectros gerados são muito proveitosos para a análise qualitativa, devido à grande quantidade de linhas espectrais, porém dificultam a análise quantitativa, pois aumentam a possibilidade de interferência. (SKOOG, 2002).

Na espectroscopia de emissão por plasma (mistura gasosa que contém concentração significativa de cátions e elétrons), o argônio, freqüentemente utilizado na análise por emissão, uma vez ionizado é capaz de manter a temperatura alta o suficiente, o que provoca ionizações posteriores que sustentam o plasma a altas temperaturas. (SKOOG, 2002). A figura 8 ilustra a indução por plasma.

Figura 8- Plasma acoplado indutivamente

Fonte: FASSEL, 1978. (Adaptado).

A análise de metais no presente trabalho é importante devido à toxicidade apresentada por alguns elementos e, principalmente, para verificar a presença e quantidade de Ferro (Fe) antes e após o tratamento oxidativo, monitorando-o ao longo do tratamento. Nessas análises foi utilizado um Espectrofotômetro de Emissão por plasma da Perkin Elmer, modelo 3000DV.

As amostras passaram por um processo de digestão em meio ácido antes da análise. Esse processo foi realizado com a adição de 100mL da amostra, 25mL de solução 50% v/v de ácido nítrico e posterior aquecimento até a redução do volume a aproximadamente 50mL. O procedimento foi realizado mais uma vez utilizando-se 40mL da solução de ácido nítrico mencionada anteriormente. Por fim, foram adicionados à solução resultante 40mL de uma solução 50% v/v de HCl e 40mL de água destilada, que novamente foi aquecida até a redução de seu volume a 50mL. Após esfriar, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100mL e o

volume foi completado com água destilada e, então, a solução foi analisada no equipamento.

4.3 – Carbono Orgânico Total

A determinação de carbono orgânico total (COT) é uma técnica freqüentemente utilizada para monitorar matéria orgânica e também empregada para avaliar a eficiência de métodos de degradação de compostos orgânicos tóxicos (NOGUEIRA et al., 2005; APLIN et al., 2001), bem como de tratamento de efluentes industriais (SILVA et al., 2004; PULGARIN et al., 1999). As determinações das concentrações de carbono orgânico total (COT) foram realizadas através da leitura direta, utilizando-se um analisador de carbono orgânico total, modelo TOC V_{CPH}, da marca Shimadzu.

Para a leitura direta foi necessário realizar filtração e diluição da amostra (1:100 v:v) e utilizar uma curva de calibração, que foi construída se utilizando o padrão primário biftalato ácido de potássio.

A Figura 9 ilustra um esquema de um analisador de COT.

Figura 9 - Representação Esquemática do Analisador de Carbono Orgânico Total.

Fonte: CLEMENTINO, M. R. A. ; ROLIM NETO, P. J. ; ALENCAR, J. R. B. Carbono Orgânico Total: Metodologia analítica e aplicações para Indústria Farmacêutica. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 89, p. 74/111-80, 2008. (Adaptado).

Este método baseia-se na injeção de uma pequena porção homogeneizada da amostra em um recipiente aquecido contendo platina adsorvida sobre óxido de alumínio. Dessa forma, a água é vaporizada da amostra e o carbono orgânico é oxidado a CO_2 , que é conduzido a um catalisador de infravermelho não dispersivo (NOGUEIRA et al., 2005).

Capítulo 5

MATERIAIS E MÉTODOS

5- MATERIAIS E MÉTODOS

5.1- Procedimento Experimental

5.1.1 – Quantificações de BTEX em água subterrânea contaminada com gasolina e óleo diesel coletados em campo antes e após o processo Fenton.

Com o objetivo de estudar a degradação de BTEX encontrado em águas subterrâneas contaminadas com gasolina e óleo diesel foram coletadas amostras em campo. Essas foram obtidas na cidade de Araraquara, em um de um posto de gasolina onde ocorreu vazamento de combustível devido às precárias condições de um dos tanques de armazenamento subterrâneo de gasolina, o que acabou atingindo o lençol freático. A contaminação com óleo diesel ocorreu devido à falta de uma das tampas de um ponto de monitoramento próximo ao local de troca de óleo, que quando lavado acabava contaminando o lençol freático. O referido posto de gasolina, mesmo recebendo a notificação da CETESB e as posteriores informações sobre o problema da falta da tampa em um dos postos de monitoramento, manteve-o assim durante mais algumas semanas.

Figura 10 – Posto de monitoramento de águas subterrâneas

(a)

(b)

Figura 11 - Coleta de água subterrânea contaminada com derivados da gasolina:
(a) Coleta da amostra; (b) Armazenamento.

As amostras coletadas durante o estudo foram colocadas em frascos âmbar, mantidos em refrigeração, cerca de 4 °C, desde o período da coleta até a preparação e análise das amostras a fim de evitar a perda de analitos.

Antes de iniciar os processos de preparação das amostras, elas foram filtradas, em papel de filtro, a baixas temperaturas, para a retirada de grande quantidade de material em suspensão e o pH da amostra foi medido. Em seguida, retiram-se alíquotas das amostras coletadas a fim de caracterizá-las antes e após o tratamento. As alíquotas foram analisadas por cromatografia gasosa (Shimadzu modelo GC-17 A, com detector de ionização de chama (FID)).

Figura 12 : Preparação e identificação da solução padrão de BTEX.

Os resultados obtidos nessa etapa serviram como referência (branco) de comparação para as análises posteriores.

Figura 13: Preparação das amostras para análises.

O método aplicado para determinação de BTEX teve como base os seguintes métodos da EPA:

Método 3810 (UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). Test methods for HEADSPACE 3810, 1986, CD-ROM.), e o *Método 8020a* (UNITED

STATES Environmental Protection Agency (EPA). Test methods for *AROMATIC VOLATILE ORGANICS BY GAS CHROMATOGRAPHY 8020a 1994, CD-ROM*.

5.1.2 – Análise de Ferro

A determinação de metais foi realizada utilizando-se espectroscopia atômica (Espectrofotômetro de Emissão por plasma da Perkin Elmer, modelo 3000DV) na Central de Análises Químicas (CAQUI), ambos pertencentes ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

As amostras passaram por um processo de digestão em meio ácido antes da análise. Esse foi realizado com a adição de 100mL da amostra, 25mL de solução 50% v/v de ácido nítrico e posterior aquecimento até a redução do volume a aproximadamente 50mL. O procedimento foi realizado mais uma vez utilizando-se 40mL da solução de ácido nítrico mencionada anteriormente. Por fim, foram adicionados à solução resultante 40mL de uma solução 50% v/v de HCl e 40mL de água destilada, que novamente foi aquecida até a redução de seu volume a 50mL. Após esfriar, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100mL e o volume foi completado com água destilada e, então, essa amostra foi analisada no equipamento.

5.1.3 – Controle Analítico

Os parâmetros analíticos monitorados foram a concentração de BTEX utilizando-se cromatografia gasosa, pH, temperatura da água e carbono orgânico total.

5.1.3.1 – Determinação do pH

As medidas de pH foram realizadas utilizando-se um pHmetro da Tecnal modelo pH meter TEC-2

5.1.3.2 – Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

Para a determinação do carbono orgânico total foi utilizado um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu - modelo TOC V_{CPH}) no Laboratório de Química Ambiental (LQA-IQSC), segundo os parâmetros descritos no item 4.3. A figura 14 ilustra o procedimento experimental descrito.

Figura 14- Procedimento experimental.

5.2 - O Sistema Fenton

O sistema montado era composto de um erlenmeyer com a boca tampada com filme plástico, agitador magnético, termômetro, funil de separação, suporte universal e garras.

As amostras foram adicionadas ao erlenmeyer juntamente com o sulfato ferroso heptahidratado ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Reagen)), sob agitação até a dissolução total do sal. Depois desse ter sido acrescentado e dissolvido, o pH da solução foi acertado com a adição de H_2SO_4 p.a. (Reagen) a um intervalo compreendido entre 3 e 5.

O peróxido de hidrogênio 30 V, contido no funil de separação, foi adicionado durante o período de duas horas e preparado utilizando-se o H_2O_2 p.a (Synth). Após esse período de tempo, o meio reacional foi neutralizado, utilizando NaOH, solução saturada contendo 50 m/m (Malinckrodt), ocorrendo a precipitação de hidróxido de ferro.

As condições experimentais são mostradas na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições experimentais para aplicação do processo Fenton nas águas contaminadas com BTEX.

Amostras	1	2	3	4
Volume das amostras (mL)	187,0	187,0	187,0	187,0
pH inicial	6,2	5,9	6,0	6,3
Volume H₂SO₄ (mL)	1,7	1,7	1,7	1,7
pH início da reação	3,3	3,1	3,2	3,3
[Fe⁺²] (mmol/L)	5,0	2,5	1,5	3,0
[H₂O₂] (mmol/L)	400,0	200,0	100,0	100,0
Volume NaOH (mL)	5,2	5,3	5,3	5,2
pH final	7,0	7,4	7,5	7,0

Em seguida, as amostras foram submetidas à filtração, por um filtro desenvolvido também durante o mestrado, e as fases líquidas resultantes foram submetidas às mesmas análises realizadas anteriormente à oxidação.

Figura 15 - Seqüência experimental do processo Fenton.

5.3- Projeto do Filtro Retentor de íons de ferro e precipitados resultantes da oxidação

Os níveis de concentração de ferro em solução, após o tratamento, devem estar de acordo com os permitidos no Art. 16. da PORTARIA N.º 518, DE 25 DE MARÇO DE 2004 do MINISTÉRIO DA SAÚDE (0,3 mg/L).

Os primeiros testes realizados foram feitos com um protótipo montado dentro de uma garrafa PET, em um filtro em camadas, que foi melhorado até a forma proposta.

Figura 16 – Protótipo do filtro

Baseado nisso, desenvolveu-se um filtro radial, no qual o efluente, ao entrar no filtro, atravessa uma camada de Zeólitas naturais e areia. Lá são retidos os complexos e íons de ferro e a água segue por um PVC geomecânico ranhurado até a saída do filtro. A estrutura física desse filtro é composta de PVC Geomecânico de alta resistência a pressão.

Figura 17 – Vista superior do filtro

Figura 18 – PVC geomecânico ranhurado

Figura 19 – Vista lateral do filtro

Figura 20 – Esquema em corte lateral do Filtro

As zeólitas naturais, tais como: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita, apresentam baixo custo e são excelentes trocadores iônicos, motivo pelo qual são empregadas para a adsorção de contaminantes metálicos. Sua capacidade de adsorção é resultante de uma alta área superficial e da carga líquida negativa nos canais de sua estrutura que atraem cátions, tais como metais pesados. (CADENA et al., 1990). Outra vantagem apresentada por esse composto é que não necessita de regeneração química, apenas de retrolavagem. (CADENA et al., 1990).

Capítulo 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 – Processo Oxidativo de Fenton

Nesse processo a matéria orgânica é oxidada pela presença do radical $\cdot\text{OH}$ gerado na reação. Pode-se monitorar a reação que ocorre com a formação de precipitados complexos de ferro no decorrer da adição do peróxido de hidrogênio, com análises de carbono orgânico total e cromatografia gasosa antes. Já a quantidade de ferro é monitorada através da espectroscopia atômica.

Na figura 21 podemos observar os precipitados complexos de ferro presentes na solução e a sua posterior retirada através da filtração.

Figura 21 - Amostra após a reação de Fenton (1) e após a filtração (2).

6.2 – As Análises

6.2.1 – Análise de BTEX por Cromatografia Gasosa

A Figura 22 representa um cromatograma típico de análise de BTEX por cromatografia gasosa, conforme mostrados os tempos de retenção na tabela 5.

Figura 22: Cromatograma típico obtido nas análises de BTEX por GC

Os cromatogramas obtidos para as amostras analisadas antes do processo Fenton estão representados nas figuras 23, 24, 25 e 26.

Figura 23- Cromatograma obtido antes do processo Fenton para a amostra 1.

Figura 24- Cromatograma obtido antes do processo Fenton para a amostra 2.

Além de BTEX, observou-se a presença de diversos outros compostos, revelando um cromatograma complexo e de difícil análise. Tais compostos não foram analisados e caracterizados, pois a presença deles deve-se, principalmente, ao fato da amostra analisada não ser preparada apenas com os contaminantes em questão de estudo e sim por se tratar de uma amostra real de contaminação ambiental, além dos compostos pré-existentes naturalmente nas águas de reservatórios subterrâneos.

Os cromatogramas obtidos para as amostras analisadas após o processo Fenton estão representados nas figuras 27, 28, 29 e 30.

Figura 27- Cromatograma obtido após 2h do início do processo Fenton para a amostra1.

Figura 30- Cromatograma obtido após 2h do início do processo Fenton para a amostra 4.

Analisando os cromatogramas propostos nas figuras 27 a 30 observamos que não há picos dos referentes compostos estudados após o processo de degradação oxidativa pelo processo Fenton. Essa ausência pode ser explicada pela degradação ocasionada pelo radical hidroxila formado durante o processo, que apresenta grande potencial de oxidação e provoca mineralização do substrato

A detecção na amostra 3, figura 29, ocorre porque, durante o processo de melhoramento do procedimento, diminuimos a concentração de ferro (1,5 mmol/L), atingindo um limite no qual a reação não se processou de maneira completa, já que os reagentes não estavam em proporções estequiométricas. Esse fato foi corrigido no experimento 4, quando aumentamos novamente a concentração de ferro (3,0

mmol/L) e observamos a total degradação dos poluentes estudados, conforme mostrado na figura 30.

6.2.2 – Análises de COT

Para a leitura direta foi necessário realizarmos filtração e diluição da amostra (1:100 v:v) e utilizarmos uma curva de calibração, que foi construída quando utilizamos o padrão primário biftalato ácido de potássio.

Os resultados das análises preliminares e durante o processo são mostrados na figura 31.

Figura 31- Redução do COT ao longo do tempo nas amostras 1, 2, 3, 4.

Os altos valores iniciais podem ser explicados devido à presença de grande quantidade de matéria orgânica encontrada no posto de coleta.

Como se pode observar ocorre uma redução no valor medido em todos os casos, como já se esperava. Essa diminuição pode ser explicada pela degradação oxidativa dos compostos orgânicos proporcionada pelo radical hidroxila e gerada durante a reação de Fenton. Essa transformação leva à mineralização dos compostos, produzindo gás carbônico e água. Essa reação oxidativa começa de maneira rápida, degradando grande parte da matéria orgânica durante a primeira hora de reação, cerca de 70% do original de matéria orgânica.

Devido à complexidade da composição exata da amostra, utilizou-se a medida do COT como uma base para avaliar a eficiência do método estudado. Observamos que a redução média da quantidade total de matéria orgânica na solução, durante os 180 minutos analisados, foi de aproximadamente 72 %, conforme a figura 31. Analisando-a, notamos que a redução, após a primeira hora de reação, é muito pequena, se comparada a que ocorre durante a primeira hora.

6.2.3 – Análises de Ferro

O metal analisado e monitorado ao longo do experimento foi o ferro, pois ele faz parte de um dos reagentes utilizados. Sendo assim, seu monitoramento se faz necessário a fim de se verificar sua concentração no produto final, para comparação com os padrões de águas potáveis e adequadas ao consumo humano propostos na resolução 518 do Ministério da Saúde de 25 de março de 2004.

A concentração de ferro inicial 3,520 mg/L apresenta-se acima do limite permitido pela legislação vigente. Esse valor pode ser fruto da contaminação por meio do posto de coleta da amostra, que se encontrava aberto, desprotegido e próximo à área de troca de óleo. Já a concentração final foi de 1,732 mg/L e essa redução deve-se ao processo oxidativo, que formou como um dos produtos um precipitado que continha ferro em sua composição, posteriormente filtrado através do filtro desenvolvido.

O valor apresentado está dentro da faixa de descarte permitida segundo a resolução do Ministério da Saúde: Portaria 518, de 25 de março de 2004. Publicado no Diário Oficial da União em 26 de março de 2004. Sendo assim, segundo esse parâmetro, a água tratada está adequada a retornar ao aquífero ou ao consumo humano.

Capítulo 7

PROJETO DO REATOR AUTOMÁTICO

7- PROJETO DO REATOR AUTOMÁTICO

Baseado nos resultados obtidos com a experimentação de fenton, projetamos um equipamento capaz de automaticamente realizar o processo oxidativo em questão.

O tempo total de permanência da amostra no sistema é de cerca de duas horas. Esse tempo foi determinado por meio de análises dos resultados obtidos experimentalmente, principalmente através do monitoramento realizado com a medição do COT durante o decorrer do processo oxidativo, que revelou que a maior redução ocorre durante a primeira hora de reação. Já a segunda hora é o tempo necessário para a adição dos reagentes, conforme o procedimento de fenton.

O sistema é representado na figura 32 e segue a seguinte ordem lógica:

1º - A válvula solenóide VS1 é mantida aberta até que o efluente preencha nível pré-determinado N1 no tanque reacional TR1;

2º - Atingido o nível N1, a válvula VS1 é fechada e o agitador A1 e a bomba dosadora BD1 são acionados, iniciando-se o processo de acidificação do efluente. O controlador de pH, PH1, realiza a leitura do pH do efluente e controla o funcionamento da bomba dosadora BD1 até que o pH do meio reacional fique entre 3 e 4;

3º - Uma vez ajustado o pH do efluente, inicia-se a adição da solução de Sulfato Ferroso heptahidratado através do acionamento da bomba BD2, mantendo o

meio reacional com agitação constante. A adição de Sulfato Ferroso é mantida até que se atinja a quantidade desejada em solução, quando a bomba BD2 é desligada;

4º - Após a adição do sulfato, a bomba BD3 é acionada e goteja peróxido de hidrogênio durante uma hora a uma vazão constante pré-determinada;

5º - Decorridos os 60 minutos desde o início do gotejamento do peróxido no tanque TR1, o efluente é transferido para o tanque TR2 através da abertura da válvula solenóide VS2. Uma vez esvaziado o tanque TR1, fecha-se a válvula VS2 e inicia-se um novo ciclo no tanque TR1;

6º - Transferido o efluente para o tanque TR2, o agitador A2 é acionado e o controlador de pH faz a leitura e aciona a bomba BD4 para adição de Hidróxido de Sódio até atingir um pH próximo de 7;

7º - Após a neutralização do meio, o efluente se mantém em constante agitação pelo agitador A2 durante uma hora;

8º - Após uma hora, a bomba B1 é acionada forçando a passagem do efluente pelo filtro F1 antes de chegar ao reservatório inicial RS. A bomba B1 é mantida ligada até o completo esvaziamento do tanque TR2;

9º - Reinício do processo, retornando-se ao primeiro passo caso seja necessário.

Durante o processo são coletadas amostras para análise através dos pontos de coleta R1, R2 e R3. Essas coletas serviram para a realização dos testes

descritos no presente trabalho a fim de se avaliar a eficiência do tratamento e a necessidade ou não de posteriores ciclos de tratamento.

Figura 32 – Esquema do Sistema de descontaminação.

Legenda:

RS: Reservatório da água contaminada (50 L).

TR1: Tanque reacional (20 L).

T1: Reservatório de H_2SO_4 .

T2: Reservatório peróxido de hidrogênio.

T3: Reservatório sulfato de ferro II heptahidratado.

TR2: Tanque reacional complementar.

T4: Reservatório hidróxido de sódio.

B1: Bomba centrífuga.

BD1: Bomba dosadora de H_2SO_4 .

BD2: Bomba dosadora de peróxido de hidrogênio.

BD3: Bomba dosadora de sulfato de ferro II heptahidratado.

BD4: Bomba dosadora de hidróxido de sódio.

VS1 e VS2: Válvulas solenóide.

A1 e A2: Agitadores.

F1: Filtro.

R1, R2 e R3: Saídas para coleta de amostras.

PH1 e PH2: Controladores de pH.

VR: Válvula de Retenção.

A amostra permanece no sistema até que a quantidade de BTEX seja inexistente. O sistema também pode ser adaptado para tratar águas subterrâneas ou uma estação fixa de tratamento.

Capítulo 8

CONCLUSÕES

8 – CONCLUSÕES

De acordo com o propósito do trabalho de avaliar a viabilidade do processo oxidativo avançado de Fenton como tratamento de águas contaminadas com BTEX e a projeção de um equipamento capaz de realizar o processo oxidativo de maneira automática e eficiente, realizamos os experimentos e a modelagem do equipamento descritos e comentados neste estudo.

O processo oxidativo avançado de Fenton mostrou-se satisfatório no tratamento de BTEX, apresentando uma redução de cerca de 70% na matéria orgânica do meio, de acordo com os testes de COT (Figura 28). Com as análises por cromatografia gasosa, concluímos que se obteve êxito no propósito de degradar os BTEX encontrados em amostras de águas subterrâneas contaminadas, provenientes de um posto de monitoramento do lençol freático de um auto-posto de combustível localizado na cidade de Araraquara.

Concluímos, também, que a contaminação de lençóis aquáticos devido à presença de postos de combustíveis ocorre principalmente pelo fato de tanques de armazenamento estarem inadequados e pelo descaso de muitos empresários com as questões ambientais.

A maior dificuldade encontrada durante o trabalho foi a projeção do equipamento, principalmente devido à falta de experiência em termos de automação industrial e também na obtenção de verba para a realização do estudo.

A construção do equipamento piloto é um projeto futuro que ainda se pretende realizar.

Capítulo 9

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

9- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP), **Alguns números do downstream no Brasil**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/documentos/apresentacao/qualicombs/sld002.htm>. Acesso em: 20 set. 2009, 2004.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Case studies in environmental medicine: lead toxicity**. Atlanta: US Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1992.

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JONHSON, C. R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C. L. **Química orgânica** 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 961p.

APLIN, R.; FEITZ A. J.; WAITE T. D., Effect of Fe(III) – Ligand properties on effectiveness of modified photo-Fenton processes, **Water Science and Technology**, v. 44, p. 23, 2001.

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. New York: W. H. Freeman and Co., 1995. 622p.

BECHARA. G. **Contaminação do solo e água subterrânea por compostos orgânicos**. Cetrel Lumina. Soluções Ambientais. 2004. Disponível em <http://www.iq.usp.br>. Acesso em: 11 fev. 2009.

BEDIENT, B.; **Groundwater Contamination, Transport and Remediation**, New York: Prentice Hall, 1994. 560p.

BIGDA, R. J. Consider fentons chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engeneering Progress**, 1995. v.91, p.62-66.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool- IMA. Portaria nº17, de 22 de janeiro de 2003. Fixa em 20% o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina e revoga a Portaria 266, de 21 de junho de 2001 que fixa a adição de 25%.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências, 2004. Publicado no **Diário Oficial da União** em 26 de março de 2004

BROOKINS, D.G., **Eh-pH Diagrams for Geochemistry**. Berlin: Springer, 1987. 176p.

BUONICORE, A.J. **Cleanup criteria for contaminated soil and groundwater**. Philadelphia: ASTM, 1995. 326p.

CADENA F.; R. RIZVI; PETERS R. W.; **Feasibility Studies for the Removal of Heavy Metals form Solution Using Tailored Bentonite**. In: 22nd MIDI ATLANTIC INDUSTRIAL WASTE WATER CONFERENCE. 1990.77-94p.

CAMPOS, R. **Estudos de História moderna e contemporânea**. São Paulo: Atual Editora. 1988. 322p.

CATALUÑA, R.; SILVA, R. Desenvolvimento de um equipamento para avaliação do efeito do etanol na pressão de vapor e entalpia de vaporização em gasolinas automotivas. **Química. Nova**, v.29, p. 580-585, 2006.

CHRISTENSEN, S.; ELTON J. **Soil and Groundwater pollution**. Civil and Environmental Engineering Dept., Virginia Tech. 1996. Disponível em: <<http://ewr.cce.vt.edu/environmental/teach/gwprimer/btex/btex.html>>. Acesso em: 19 mar. 2009

CLEMENTINO, M. R. A. ; ROLIM NETO, P. J. ; ALENCAR, J. R. B. Carbono Orgânico Total: Metodologia analítica e aplicações para Indústria Farmacêutica. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 89, p. 74/111-80, 2008.

COMPANHIA DE TECNOLOGIO DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo. 1997. 110p. Relatório Parcial.

COMPANHIA DE TECNOLOGIO DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo: 2001-2003**. São Paulo. 2004. 137 p. Série Relatórios ambientais.

DEARDEN, J. C.; Promises and Pitfalls of Quantitative Structure–Activity Relationship Approaches for Predicting Metabolism and Toxicity. **Environmental Science Technology**. v.61, p.1985, 2003.

EQUIPCO. **Introduction to flame ionization**. Disponível em: <<http://www.equipcoservices.com/support/tutorials/introduction-to-flame-ionization>>. Acesso em: 13 mai. 2009.

FASSEL, V.A., Quantitative and elemental analysis by plasma emission spectroscopy. **Science**, v.202, p.185-191, 1978.

HOWARD, P.H. **Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals**. Vol. I and II, Chelsea, MI: Lewis Publishers, Inc, 1990.

JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

KOLTHOFF, I.M., Reaction of ferrous iron with hydrogen peroxide in absence of oxygen. **Journal American Chemical Society**, v. 4, p. 377-398, 1949.

KULKAMP, M.S.; CORSEUIL, H.X.; AMORIM JUNIOR, C.,J. Influência do etanol na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com uma mistura de diesel etanol. In: **XII Congresso Brasileiro de águas subterrâneas**, 2002. p.1-11.

LANÇAS, F.M. **Cromatografia em Fase Gasosa**. São Carlos: Acta, 1993. 241p.

MASTEN, S. J., DAVIS, S. H. R. Advances in Water Treatment Technologies – The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. **Environmental science technology**, v.28, n. 4, p. 180-185, 1994.

NEBEL, B.J.; WRIGHT, R.T. **Environmetal Science** – The way the word works. 5th edition. New Jersey: Prentice Hall, 1996. 698p

NOGUEIRA, R. F. P. ; SILVA, M. R. A. ; TROVÓ, A. G. . Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, p. 384-392, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R.; Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 895-901, 2000.

OLIVEIRA, E. ; BARKER, J. F. ; CHATZIS, I. . Gasoline-Water-Ethanol Interactions and Fluid Properties. In: Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation with Special Focus on Natural Attenuation and Gasoline Oxygenates, 2000, Anaheim. **Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation with Special Focus on Natural Attenuation and Gasoline Oxygenates**, 2000.

- PATERLINI, W. C. ; NOGUEIRA, R. F. P. . Multivariate analysis of photo-fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. **Chemosphere** (Oxford), v. 58, p. 1107-1116, 2005.
- PICOT, A.. **Safety in the chemistry and biochemistry laboratory**. New York: VCH Publishers, 1995.
- PIGNATELLO, J. J.. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction, **Environmental Science Technology**, v. 26, p. 944, 1992.
- PULGARIN, C.; INVERNIZZI. M.; PARRA, S.; POLANIA, R.; PERINGER, P. **Catalysis Today**, v. 54, p 341, 1999.
- REBOUÇAS A.C.; BRAGA B.; TUNDISI J.G.. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**, 2.ed. São Paulo: Escrituras Editora, 2002. 748p.
- REGGIANE, L. Postos têm dívida ambiental de R\$ 3 bi. Folha de São Paulo, 29 de Agosto de 1999.
- ROMMELT, H.; PFALLER, A.; FRUHMANN G.; NOWAK, D.. Benzene exposures caused by traffic in Munich public transportation systems between 1993 and 1997, **Science Total Environmental**, 1999. v. 241, p. 197.
- SAFARZADEH-AMIRI, A., BOLTON, J. R., CATER, S. R., Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.
- SANZ, J., Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. **Environmental Chemistry**, p. 45 – 50, 2003.
- SCHWARTENZBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEM, D.M. **Environmental Organic Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, Inc.. 1993. 681 p.
- SEMER, R.; REDDY, K.R. Mechanisms controlling toluene removal from saturated soils during in situ air sparging. **Journal of Hazardous Materials**. v. 57, n.1, p.209-230, 1998.
- SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P., Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética Química**. v.29, n.2, pp. 19-26, 2004.
- SILVA, R.L.B.; BARRA, C.M.; MONTEIRO, T.C.N.; BRILHANTE, O.M.. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 6, p. 1599-1607, 2002.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.. **Princípios de análise instrumental**. Tradução: Ignez Caracelli. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836p

SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J.. **An Introduction to Radiation Chemistry**, 3 ed.. New York: John Wiley & Sons, 1990. 592 p.

TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A.; LEAL, E. S.. Degradação de BTXS via Processos Oxidativos Avançados. **Química Nova**, v. 28, n.1, p. 61-64, 2005.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.. Experimental Design of Fenton and Photo-Fenton Reactions for the Treatment of Cellulose Bleaching effluents **Chemosphere**, v. 53, p.1211, 2003.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, **Regional Reports of the Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances Program (2002)**. Disponível em: <<http://www.chem.unep.ch/pts>> Acesso em: 20 ago. 2009.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **A Citizen's Guide to Air Stripping EPA/542/F-01/016 December 2001**. Disponível em: <<http://www.clu-in.org/download/citizens/airstripping.pdf>>. Acesso em: 23 mar. 2009.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods for Aromatic volatile organics by gas chromatography 8020a**, 1994, *CD-ROM*.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test methods for HEADSPACE 3810**, 1986, *CD-ROM*.

VISSER, W.J.F. **Contaminated land policies in some industrialized countries**. 2 ed. The Hague: Technical Soil Protection Committee, 1994. 149p.

WATARI, H.; TANAKA, M.; SUZUKI, N.. **Analytical Chemistry**. v. 54, p 702, 1982.

WATTS, R. J.; HALLER, D. R.; JONES, A. P.; TEEL, A. L.. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. **Jornal of Hazardous Materials**, v.76, p.73-89, 2000.