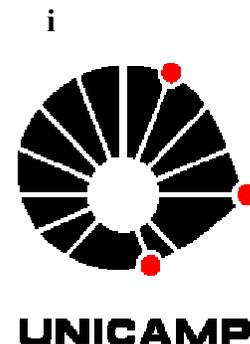




UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA
LABORATÓRIO DE QUÍMICA AMBIENTAL



OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE FENTON VISANDO APLICAÇÕES NA REMEDIAÇÃO *IN-SITU* E *EX- SITU* DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ALUNO: JULIANO DE ALMEIDA ANDRADE

ORIENTADOR: WILSON F. JARDIM

CAMPINAS – SP – BRASIL
26 DE AGOSTO DE 2005

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
DA UNICAMP**

An24o Andrade, Juliano de Almeida.
Otimização da reação de Fenton visando aplicações na remediação *in-situ* e *ex-situ* de águas subterrâneas / Juliano de Almeida Andrade. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Processos Oxidativos Avançados (POA). 2. Reação de Fenton. 3. Remediação. 4. Ligante. I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Optimization of Fenton's reaction aiming at in-situ and ex-situ groundwater remediation

Palavras-chave em inglês: Advanced Oxidation Processes (AOP), Fenton's reaction, Remediation, Chelated iron, Groundwater

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na Área de Química Analítica

Banca examinadora: Presidente: Wilson de Figueiredo Jardim; Membros: Ivo Milton Raimundo Júnior (IQ-UNICAMP) e Teresa Cristina Brazil de Paiva (FAENQUIL-Lorena/SP).

Data de defesa: 26/08/2005

“Considero a ciência como sendo um grande desafio à humanidade. Se você realmente está disposto a aceitar tal desafio, enfrente-o com muita garra, cabeça erguida, dedicação, otimismo, cautela, segurança e, além de tudo, muita fé em Deus. Dê o máximo de si, dedique-se o quanto pode, seja realista, muito racional e persistente na busca do conhecimento, que dessa maneira, pode ter a plena certeza de que estará desvendando parte dos grandes mistérios desse saber, que se chama ciência”.

Juliano de Almeida Andrade

Campinas, SP, Brasil, agosto de 2005.

DEDICATÓRIA

Dedico essa Dissertação aos meus pais, Hamilton e Alcione; e às minhas irmãs, Pollyanna e Ana Carolina; os quais muito contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho, especialmente, pelo enorme e constante incentivo, apoio, carinho, dedicação, afeto e amor.

AGRADECIMENTOS

- ✓ À Deus.
- ✓ Ao Wilson, pela orientação, ensino e total confiança depositada em mim.
- ✓ Ao Laboratório de Química Ambiental.
- ✓ Ao Instituto de Química da UNICAMP.
- ✓ Aos amigos (alunos, professores e funcionários) da UNICAMP e da Universidade Federal de Uberlândia (onde eu fiz o meu curso de Graduação), em especial, aos meus amigos do GIA e LQA, que estiveram ao meu lado durante esses dois últimos anos. Aqui, agradecer a qualquer contribuição individual seria uma injustiça para com os demais. Assim, reconheço e agradeço individualmente a colaboração de todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração da presente obra.
- ✓ À minha namorada, Graciele.
- ✓ A todos os meus familiares maternos e paternos, em especial à minha avó Ivone, Tio Reginaldo, Tia Mirian e primos, Rafael e Leonardo.
- ✓ À CAPES, pelo apoio financeiro concedido.

CURRICULUM VITAE RESUMIDO

1. Dados Pessoais

Nome: **JULIANO DE ALMEIDA ANDRADE**

Sexo: masculino

Filiação: Hamilton Pereira de Andrade e Alcione de Fátima Pinto de Almeida Andrade

Nascimento: 12/01/1980, Araguari / MG – Brasil

Carteira de Identidade: MG-10.817.342 / SSP-MG / 03/07/1996

CPF: 045.216.446-00

Endereço profissional:

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Laboratório de Química Ambiental, Sala I-155

Barão Geraldo

13083-970 Campinas / SP – Brasil – Caixa Postal 6154

Telefone: (19) 3788-3037

E-mail: juliano@iqm.unicamp.br ou jaa1000@hotmail.com

URL da home page: <http://lqa.iqm.unicamp.br>

Endereço residencial:

Av. Santa Izabel, 1494 – apto. 14

Barão Geraldo

13084-643 Campinas / SP – Brasil

Telefone: (19) 3289-1583

2. Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

2003 – 2005: Mestrado em Química

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), São Paulo, Brasil

Bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Brasil.

1998 – 2003: Graduação em Bacharelado em Química

Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Minas Gerais, Brasil

Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brasil.

3. Produção Científica

3.1. Iniciação Científica

Nome do projeto: **“AVALIAÇÃO DE UMA METODOLOGIA ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA A DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE DQO ENVOLVENDO DIGESTÃO EM FORNO MICROONDAS”**

Nome da orientadora: Dra. Yaico Dirce Tanimoto de Albuquerque

Instituição da orientadora: UFU

Período: 2003

Nome do projeto: **“DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA PARA DETOXIFICAÇÃO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE PAPEL E CELULOSE EMPREGANDO FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E ENERGIA SOLAR”**

Nome do orientador: Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado

Instituição do orientador: UFU

Período: 2001 – 2002

Nome do projeto: **“ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE MODELOS DE LIGNINA SOB AÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE, EMPREGANDO A MODELAGEM MOLECULAR E SIMULAÇÃO DE REAÇÕES”**

Instituição financiadora: CNPq

Nome do orientador: Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado

Instituição do orientador: UFU

Período: 1999 – 2001

3.2. Dissertação de Mestrado

Nome do projeto: **“OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE FENTON VISANDO APLICAÇÕES NA REMEDIAÇÃO *IN-SITU* E *EX-SITU* DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS”**

Instituição financiadora: CAPES

Nome do orientador: Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Instituição do orientador: UNICAMP

Período: 2003 – 2005

3.3. Resumo do Trabalho Científico Apresentado em Congresso

Título: **“APPLICATION OF ELECTROCHEMICALLY GENERATED OZONE ON DEGRADATION OF DYES USED IN THE TEXTILE INDUSTRY”**

Autores: Leonardo M. da Silva, Débora V. Franco, Juliano A. Andrade, Wilson F. Jardim e Julien F. C.

Boodts

Evento: The 56th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry (ISE)

Local: Busan, Korea

Modo de divulgação: impresso (livro de resumos)

Período da apresentação: será apresentado entre os dias 26 e 30 de setembro de 2005 (aceite nº 050-007).

Título: **“AVALIAÇÃO DE UMA METODOLOGIA ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA A DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE DQO ENVOLVENDO DIGESTÃO EM FORNO DE MICROONDAS”**

Autores: Juliano de Almeida Andrade, Yaico Dirce Tanimoto de Albuquerque e José Gonçalves Teixeira Júnior

Evento: 12º Encontro Nacional de Química Analítica (12º ENQA)

Local: São Luís / MA

Modo de divulgação: impresso (livro de resumos)

Período da apresentação: 2003

Título: **“ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE MODELOS DE LIGNINA, PROMOVIDA POR VIA FOTOCATALÍTICA, EMPREGANDO DIÓXIDO DE TITÂNIO”**

Autores: Juliano de Almeida Andrade e Antônio Eduardo da Hora Machado

Evento: Encontro Interno de Iniciação Científica

Local: UFU, Uberlândia / MG
Modo de divulgação: impresso (livro de resumos)
Período da apresentação: 2000

Título: “DESENVOLVIMENTO DE DERIVADOS DA RODAMINA B, USANDO MODELAGEM MOLÉCULAR, VISANDO SUA APLICAÇÃO EM TERAPIA FOTODINÂMICA”

Autores: Juliano de Almeida Andrade, Antônio Eduardo da Hora Machado, Welington Oliveira Cruz, Juliana Ribeiro, Mirian da Silva Costa e Maria Cristiane Bartasson
Evento: 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Local: Poços de Caldas / MG
Modo de divulgação: impresso (livro de resumos)
Período da apresentação: 2000
Obs.: Esse trabalho trata-se do resultado de um projeto integrado de pesquisa que visa o desenvolvimento e a caracterização de novos fotosensibilizadores que apresentem as características requeridas para agentes fototerapêuticos.

Título: “PREVISÃO DE PROPRIEDADES MOLECULARES EMPREGANDO O MÉTODO SEMI-EMPÍRICO AM1 A CÁLCULO AB INITIO (STO-3G)”

Autores: Juliano de Almeida Andrade, Antônio Eduardo da Hora Machado, Fernando Henrique Cristovan, Juliana Ribeiro, Maria Cecília Vidigal de Lima, Maria Cristiane Bartasson e Nilva Fernandes
Evento: XIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Local: São João Del Rei / MG
Modo de divulgação: impresso (livro de resumos) e apresentação oral em sessão coordenada
Período da apresentação: 1999

3.4. Publicação

3.4.1. Artigo no Prelo

Título: “A COMPARATIVE STUDY OF DECOLOURATION OF THE TEXTILE DYE SOLUTIONS USING ELECTROCHEMICALLY GENERATED OZONE AND FENTON’S REAGENT”

Autores: Leonardo M. da Silva, Débora V. Franco, Juliano A. Andrade, Wilson F. Jardim e Julien F. C. Boodts
Revista: *Environmental Science and Technology*.
Data: julho de 2005.

3.5. Patentes

Título: “REAGENTE PARA A DESTRUIÇÃO *IN-SITU* E *EX-SITU* DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS”

Autores: Juliano de Almeida Andrade e Wilson de Figueiredo Jardim
Instituição: UNICAMP
Data: 20/04/2005
Número da patente: PI 0501652-5.

RESUMO

OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE FENTON VISANDO APLICAÇÕES NA REMEDIAÇÃO *IN-SITU* E *EX-SITU* DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

O desenvolvimento e a aplicação de reações de Fenton modificadas (RFM) baseadas na mistura de sais de ferro e presença de diferentes complexantes (ligantes), foram conduzidos investigando-se a influência dessas variáveis e do pH, em diferentes proporções molares $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{ligante}$. Os ligantes estudados foram os ácidos cítrico (AC), tartárico (AT), glucônico (AG), ascórbico (AA), oxálico (AO) e EDTA. Os dados experimentais obtidos mostram que a degradação oxidativa catalisada segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Esse comportamento foi observado para os diferentes catalisadores, onde constatou-se que a natureza química dos mesmos influencia de forma significativa na velocidade da degradação. O tempo de meia-vida do tolueno é dependente do catalisador utilizado, sendo que a RFM com AA ($\tau_{1/2} = 46$ min) foi 52 % mais rápida do que a reação de Fenton convencional ($\tau_{1/2} = 70$ min). Constatou-se que as demais RFM apresentaram um desempenho catalítico inferior quando comparado a esses dois casos. A menor remoção do contaminante foi obtida com a RFM com EDTA. Uma comparação entre os resultados obtidos na cromatografia gasosa (GC) e no carbono orgânico total (TOC) mostrou que, nas RFM, os radicais hidroxila atuam, preferencialmente, na degradação do contaminante e, por último, do complexo. Desenvolveu-se um reagente (PI-0501652-5), denominado de Fentox[®], cujas principais vantagens são a transferência rápida e eficiente dos contaminantes adsorvidos na matriz orgânica para a fase aquosa e não ter a necessidade de adição de ácidos fortes no local de tratamento, possibilitando o trabalho em uma ampla faixa de pH, o que não é possível na reação de Fenton convencional. O desempenho do Fentox[®] foi avaliado através de reações de degradação modelo, onde se utilizou água subterrânea contaminada com BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). Para a determinação dos BTEX otimizou-se e utilizou-se a microextração em fase sólida (SPME) seguida da GC, além do monitoramento do TOC. Experimentos mostraram que os BTEX, na concentração de 439 mg L^{-1} , são removidos em menos de 20 minutos de reação quando promovidos na presença do Fentox[®]. A eficiência desse reagente frente à reação de Fenton convencional, também foi comprovada em experimentos com gasolina em fase livre (5 % v/v). Estudos comparativos revelaram que o Fentox[®] apresenta uma eficiência superior quando comparada à reação de Fenton convencional e propicia uma maior flexibilidade com relação ao intervalo de pH requerido no processo.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados (POA), reação de Fenton, remediação, ligante, água subterrânea

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF FENTON'S REACTION AIMING AT IN-SITU AND EX-SITU GROUNDWATER REMEDIATION

The use of Fenton's reaction in the remediation of contaminated areas is a well established technology. However, the mixture $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ poses a series of inconveniences such as the need for acidic conditions as well as lack of specificity. To overcome these problems, Modified Fenton's Reactions (MFR) have been investigated as a possible way to improve the use of H_2O_2 . MFR consists basically of a mixture of iron salts in the presence of different complexing agents (ligands). The main objective of this work was to investigate the use of different carboxylic acids acting as ligands for iron in the destruction of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) present in groundwater samples. Selected ligands included citric (CA), tartaric (TA), oxalic (OA), gluconic (GA) and ascorbic (AA) acids, as well as EDTA. The influence of pH and different molar ratios ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{ligand}$) were also evaluated in order to optimize the use of hydrogen peroxide. BTEX determination was carried out using solid-phase microextraction (SPME) followed by gas-chromatography (GC/FID), whereas total mineralization of the organic matter was monitored measuring the remaining total organic carbon (TOC). Kinetic degradation of toluene depends on the ligand, with the MFR with AA ($\tau_{1/2} = 46$ min) being 52 % faster than the conventional Fenton's reaction ($\tau_{1/2} = 70$ min). Others MFR presented an inferior catalytic performance when compared with these two cases. Lower removal of the contaminant was obtained with EDTA. The reagent was patented (PI-0501652-5) and given the name Fentox[®], and finds applications in the "in-situ" and "ex-situ" oxidative destruction of several different toxic and recalcitrant organic compounds present in residuary and groundwaters. The efficacy of the reagent for BTEX degradation was very high when compared to the classical Fenton's reaction (pH 3). The main advantage presented by Fentox[®] comprises the fast and efficient transfer of strongly adsorbed contaminants found in the organic matrix to the water phase, without further addition of strong acids in the contaminated area. These properties make possible applications in different pH conditions, which is not possible using the conventional Fenton's reaction. Experimental results showed that BTEX in very high concentration ($439,000 \mu\text{g L}^{-1}$) is mineralized (99 %) in presence of Fentox[®] after 20 min of reaction. The performance of Fentox[®] was compared to the conventional Fenton's reaction, using a mixture containing 5 % (v/v) of gasoline as the free phase. Comparative studies revealed that Fentox[®], without demanding pH control, is more efficient for destruction of BTEX when compared to conventional Fenton's reaction.

Keywords: Advanced Oxidation Processes (AOP); Fenton's reaction; chelated iron; remediation, groundwater.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	XXIII
LISTA DE TABELAS.....	XXIX
LISTA DE FIGURAS.....	XXXIII
1- INTRODUÇÃO.....	1
1.1- PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H₂O₂)	3
1.2- PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	5
1.2.1- Reação de Fenton.....	8
1.3- A PROBLEMÁTICA DA CONTAMINAÇÃO POR PETRÓLEO E DO USO DE SEUS DERIVADOS	16
1.4- NORMAS E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	29
1.4.1- Aspectos Legais Brasileiros	29
1.4.2- O controle da Poluição das Águas no Estado de São Paulo	33
1.4.3- Normas e Legislação Ambiental para os BTEX.....	34
2- OBJETIVO	39
3- PARTE EXPERIMENTAL.....	41
3.1- MATERIAIS	43
3.1.1- Reagentes.....	43
3.1.2- Equipamentos e Acessórios.....	45
3.2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	49
3.2.1- Aspectos Gerais	49
3.2.2- Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC).....	51
3.2.2.1- Princípio de Funcionamento e Condições Experimentais Utilizadas.....	51
3.2.2.2- Método Analítico para a Determinação do TOC	53
3.2.2.2.1- Preparo das Soluções Padrões Estoques de Carbonos Inorgânico e Orgânico	53

3.2.3- Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chama (GC/FID)	54
3.2.3.1- Princípio de Funcionamento e Condições Experimentais Utilizadas	54
3.2.3.2- Otimização das Condições Cromatográficas	55
3.2.3.3- Construção de Curvas Analíticas para a Quantificação dos BTEX	56
3.2.4- Microextração em Fase Sólida (SPME)	60
3.2.4.1- Visão Geral da Técnica	60
3.2.4.2- Otimização das Condições de Extração para SPME	63
3.2.4.2.1- Tempo de Exposição da Fibra na Amostra	66
3.2.4.2.2- Tempo de Agitação da Amostra	66
3.2.4.2.3- Tempo de Dessorção	67
3.2.4.2.4- Força Iônica do Meio (Efeito <i>Salting Out</i>)	67
3.2.4.2.5- Ensaios de Repetibilidade	68
3.2.5- Determinação de H₂O₂	68
3.2.6- Preparo de Água Subterrânea Sintética	69
3.2.7- Otimização das Reações de Fenton	70
3.2.7.1- Teste de Volatilização	70
3.2.7.2- Reação de Fenton Convencional	70
3.2.7.3- Reação de Fenton Modificada (RFM)	71
3.2.7.3.1- Tipos de RFM Estudadas	71
3.2.8- Reações com Fentox[®]	74
3.2.8.1- Teste de Volatilização	74
3.2.8.2- Fentox[®] e Reação de Fenton Convencional	75
3.2.8.3- Preparo das Reações com Fentox[®]	75
3.2.8.4- Comportamento do Fentox[®] na Presença de Gasolina em Fase Livre	77
3.2.8.5- Estudo do Comportamento do Fentox[®] em Diferentes Valores de pH	80
3.2.8.6- Degradação do Fentox[®] pela Ação da Luz Solar	80
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
4.1- OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	81
4.2- OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO PARA SPME	85
4.2.1- Tempo de Exposição da Fibra na Amostra	85

4.2.2- Tempo de Agitação da Amostra	87
4.2.3- Tempo de Dessorção	89
4.2.4- Força Iônica do Meio (Efeito Salting Out)	90
4.2.5- Ensaios de Repetibilidade	91
4.3- OTIMIZAÇÃO DAS REAÇÕES DE FENTON	95
4.3.1- Teste de Volatilização	95
4.3.2- Reação de Fenton Convencional	96
4.3.3- Otimização das Reações de Fenton Modificadas	105
4.3.3.1- Reação de Fenton Modificada com EDTA	106
4.3.3.2- Reação de Fenton Modificada com Ácido Cítrico	112
4.3.3.3- Reação de Fenton Modificada com Ácido Tartárico	117
4.3.3.4- Reação de Fenton Modificada com Ácido Glucônico	119
4.3.3.5- Reações de Fenton Modificadas com Ácido (L+) Ascórbico e Ácido Oxálico	121
4.3.3.6- Resultados e Discussão Geral da Otimização das Reações de Fenton	121
4.3.3.6.1- Estudo Cinético	127
4.4- REAÇÕES COM FENTOX®	132
4.4.1- Ensaios da Remoção de BTEX usando Fentox®	134
4.4.2- Comportamento do Fentox® na Presença de Gasolina em Fase Livre	136
4.4.3- Estudo do Comportamento do Fentox® em Diferentes Valores de pH	140
4.4.4- Degradação do Fentox® pela Ação da Luz Solar	144
5- ESTUDOS DE CASOS	147
5.1- ESTUDO DE CASO 1: “ENSAIOS DE REMOÇÃO DE COR E TOC DO EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA TÊXTIL, USANDO FENTOX®”	149
5.1.1- Objetivo	149
5.1.2- Parte Experimental	149
5.1.3- Resultados e Discussão	150
5.1.4- Conclusões	154
5.2- ESTUDO DE CASO 2: “ENSAIOS DE REMOÇÃO DE BTEX EM ÁGUA SUBTERRÂNEA USANDO FENTOX®”	157
5.2.1- Objetivo	157

5.2.2- Parte Experimental	157
5.2.3- Resultados e Discussão	158
5.2.4- Conclusões	163
6- CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	165
7- REFERÊNCIAS	169
8- APÊNDICES	191
8.1- APÊNDICE 1 – “TRATAMENTO ESTATÍSTICO PARA AS CURVAS ANALÍTICAS DOS BTEX”	193
8.1.1- Cálculo das Concentrações	200
8.1.2- Limites de Detecção e Quantificação	202
8.1.2.1- Limite de Detecção	202
8.1.2.1.1- Método Visual	203
8.1.2.1.2- Método da Relação Sinal-Ruído	203
8.1.2.1.3- Método Baseado em Parâmetros da Curva Analítica	204
8.1.2.2- Limite de Quantificação	204
8.2- APÊNDICE 2 – “GLOSSÁRIO”	209

LISTA DE ABREVIATURAS

•OH	- Radical Hidroxila
AA	- Ácido Ascórbico
AC	- Ácido Cítrico
AG	- Ácido Glucônico
ANA	- Agência Nacional das Águas
ANB	- Acordo Nacional do Benzeno
ANP	- Agência Nacional de Petróleo
AO	- Ácido Oxálico
APMax	- Área de Proteção Máxima
AT	- Ácido Tartárico
BTEX	- Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (-orto, -meta e -para)
CAPES	- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CAS NR	- Número de Registro do Serviço de Informações Sobre Produtos Químicos (Do inglês: <i>Chemical Abstracts Service Number Registry</i>)
CEIBH	- Comitês de Estudos Integrados de Bacias Hidrográficas
CENPES	- Centro de Pesquisa da Petrobras
CETESB	- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CIMA	- Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool

CIPA	- Comissão Interna de Prevenção de Acidentes
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRN	- Coordenadoria de Licenciamento Ambiental e Proteção de Recursos Naturais
CPU	- Unidade de Processamento Central (Do inglês: <i>Central Processor Unit</i>)
DE	- Diâmetro Externo
DI	- Diâmetro Interno
DNT	- Dinitrotolueno
DOU	- Diário Oficial da União
DQO	- Demanda Química de Oxigênio
EDTA	- Ácido Etilenodiaminotetraacético
EF	- Espessura do Filme
FAENQUUI	- Faculdade de Engenharia Química de Lorena
FID	- Detector por Ionização em Chama (Do inglês: <i>Flame Ionization Detector</i>)
FUNASA	- Fundação Nacional de Saúde
GC	- Cromatografia em Fase Gasosa (Do inglês: <i>Gas Chromatography</i>)
GIA	- Grupo de Instrumentação e Automação da UNICAMP
HPA	- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HS	- <i>Headspace</i> (fase gasosa de uma amostra)

IARC	- Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (Do inglês: <i>International Agency for Research on Cancer</i>)
IC	- Carbono Inorgânico (Do inglês: <i>Inorganic Carbon</i>)
IQ	- Instituto de Química
IUPAC	- União Internacional de Química Pura e Aplicada (Do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LD	- Limite de Detecção
LDLo	- Menor Dose Letal Reportada (Do inglês: <i>Lowest Published Lethal Dose</i>)
LLE	- Extração Líquido-líquido (Do inglês: <i>Liquid-Liquid Extraction</i>)
LNAPLs	- Líquidos de Fase Não-Aquosa (Do inglês: <i>Light Non-Aqueous Phase Liquids</i>)
LQ	- Limite de Quantificação
LQA	- Laboratório de Química Ambiental da UNICAMP
min	- Minuto
MMA	- Ministério do Meio Ambiente
MTBE	- Metil <i>tér</i> cio-butil éter
ND	- Não-detectado
NPOC	- Carbono Orgânico Não-Purgável (Do inglês: <i>Non-Purgeable Organic Carbon</i>)
OMS	- Organização Mundial da Saúde

OSHA	- Administração da Saúde e Segurança Ocupacional (Do inglês: <i>Occupational Safety and Health Administration</i>)
PCE	- Percloroetileno
PDMS	- Polidimetilsiloxano
PM	- Poço de Monitoramento
POA	- Processos Oxidativos Avançados
ppb	- Partes por bilhão
ppm	- Partes por milhão
RFM	- Reação de Fenton Modificada
SMA	- Secretaria Estadual do Meio Ambiente
SPE	- Extração em Fase Sólida (Do inglês: <i>Solid-Phase Extraction</i>)
SPME	- Microextração em Fase Sólida (Do inglês: <i>Solid-Phase Microextraction</i>)
TAS	- Tanques de Armazenamento Subterrâneos
TC	- Carbono Total (Do inglês: <i>Total Carbon</i>)
TCE	- Tricloroetileno
TCEA	- Tricloroetano
TNT	- Trinitrotolueno
TOC	- Carbono Orgânico Total (Do inglês: <i>Total Organic Carbon</i>)
U.A.	- Unidade Arbitrária
UNICAMP	- Universidade Estadual de Campinas
US-EPA	- Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (Do inglês: <i>United States Environmental Protection Agency</i>)

UV	- Radiação Ultravioleta
WHO	- Organização Mundial da Saúde (Do inglês: <i>World Health Organization</i>)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades das soluções comerciais de H ₂ O ₂ (DEGUSSA, 2005).....	4
Tabela 2. Poder de oxidação de reagentes mais usuais (BIGDA, 1995)...5	
Tabela 3. Índices de octana para aditivos comuns da gasolina (BAIRD, 2002).....	22
Tabela 4. Composições molares de BTX da gasolina pura (sem etanol) e da gasolina comercial brasileira (com etanol) (CORSEUIL e FERNANDES, 1999).	24
Tabela 5. Propriedades físicas e químicas dos BTEX (CHRISTENSEN e ELTON, 1996).....	25
Tabela 6. Valores orientadores para solos (CETESB, 2001) e águas subterrâneas (CETESB, 2004) no Estado de São Paulo, para os BTEX.	36
Tabela 7. Valores máximos definidos pela Resolução CONAMA 357/05, para os BTEX em águas superficiais, em µg L ⁻¹	37
Tabela 8. Lista dos reagentes utilizados nesse trabalho.....	43
Tabela 9. Equipamentos e acessórios utilizados nesse trabalho.....	45
Tabela 10. Valores da solubilidade em água (experimental e teórica) dos BTEX individual e em mistura (THOMAS <i>et alii</i> , 1996).....	60
Tabela 11. Composição dos sais utilizados no preparo de água subterrânea sintética (MONTGOMERY-WATSON, 1995). 69	
Tabela 12. Resultados otimizados do estudo das condições cromatográficas para a determinação de BTEX.....	81
Tabela 13. Resultados obtidos após a otimização das vazões dos gases utilizados no GC/FID, para a determinação de BTEX.....	82

Tabela 14. Melhores resultados experimentais obtidos na otimização das condições de extração.....	91
Tabela 15. Resultados obtidos dos ensaios de repetibilidade na determinação de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de BTEX total.....	92
Tabela 16. Cálculo da área média (\bar{a}), desvio padrão (s) e desvio padrão relativo experimentais na determinação de BTEX por SPME.....	94
Tabela 17. Constante de velocidade (k) e tempo meia-vida ($\tau_{1/2}$) da reação de Fenton convencional e das RFM na degradação de tolueno.....	129
Tabela 18. Descrição de cada amostra estudada, em diferentes relações mássicas Fentox [®] :H ₂ O ₂ , e remoção percentual da cor e do TOC do efluente da uma indústria têxtil.	151
Tabela 19. Concentrações iniciais de BTEX na água subterrânea.	159
Tabela 20. Área do pico para cada concentração padrão de BTEX.....	193
Tabela 21. Coeficiente de correlação (r) das curvas analíticas dos BTEX.	195
Tabela 22. Equação da regressão linear para cada analito.	196
Tabela 23. Desvios padrão estatísticos de y -residuais ($s_{y/x}$) e desvios padrão das regressões lineares, de 0-50 $\mu\text{g L}^{-1}$, para os BTEX.	198
Tabela 24. Desvios padrão estatísticos de y -residuais ($s_{y/x}$) e desvios padrão das regressões lineares, de 0-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, para os BTEX.	199
Tabela 25. Limites de confiança das regressões lineares para os BTEX (95 % de confiança), de 0-50 $\mu\text{g L}^{-1}$	199

- Tabela 26. Limites de confiança das regressões lineares para os BTEX (95 % de confiança), de 0-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$200**
- Tabela 27. Exemplo de um cálculo de concentração (x_0), do desvio padrão (S_{x_0}) e do limite de confiança (95 %) de resultados experimentais de três soluções de benzeno.201**
- Tabela 28. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), em $\mu\text{g L}^{-1}$, para os BTEX.....207**

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC-5000A, Shimadzu). 51**
- Figura 2. Cromatógrafo a Gás com Detector por Ionização em Chama (GC-14B, da Shimadzu). 55**
- Figura 3. Arranjo experimental para a SPME utilizado nesse trabalho. 65**
- Figura 4. Estrutura química de cada composto usado nesse trabalho como complexante do ferro. 73**
- Figura 5. Aspecto visual do Fentox[®] na forma líquida e na forma sólida. 77**
- Figura 6. Esquema experimental para avaliar o comportamento do Fentox[®] na presença de gasolina em fase livre. 79**
- Figura 7. Programa de temperatura otimizado para a determinação de BTEX. 83**
- Figura 8. Cromatograma típico (experimental) para os BTEX, via GC/FID e HS/SPME, mostrando o tempo de retenção característico de cada composto. 84**
- Figura 9. Fibra de PDMS inserida na fase gasosa do frasco de amostragem para extração dos BTEX, via SPME. 85**
- Figura 10. Estudo cinético para avaliar o tempo necessário para ocorrer o equilíbrio entre a fibra e os BTEX presentes na fase gasosa da amostra. 86**
- Figura 11. Estudo cinético do tempo de agitação da amostra necessário para alcançar o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa. 88**
- Figura 12. Ensaio para avaliar a repetibilidade das medidas feitas com a fibra SMPE na determinação de BTEX. 93**

- Figura 13.** Estudo da degradação de 100 mgC L⁻¹ em tolueno, em diferentes relações molares Fe²⁺:H₂O₂, usando a proporção molar fixa de 1C:20H₂O₂. 98
- Figura 14.** Estudo da degradação de 100 mgC L⁻¹ em tolueno, em diferentes relações molares Fe²⁺:H₂O₂, usando a proporção molar fixa de 1C:200H₂O₂. 99
- Figura 15.** Estudo da degradação de carbono orgânico em tolueno, sob diferentes concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂, via reação de Fenton convencional. 103
- Figura 16.** Seleção de alguns ensaios experimentais considerados na Figura 15, na degradação de carbono orgânico em tolueno, sob diferentes concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂, via reação de Fenton convencional. 104
- Figura 17.** Estudo da remoção de carbono orgânico total via RFM com EDTA, na proporção molar fixa C:Fe²⁺:EDTA de 1:1:1, usando de 2 a 500 mol de H₂O₂, sem o ajuste do pH. 108
- Figura 18.** Seleção de alguns ensaios experimentais considerados na Figura 17, no estudo da remoção de carbono orgânico total via RFM com EDTA, na proporção molar fixa C:Fe²⁺:EDTA de 1:1:1, usando de 5, 25 e 500 mol de H₂O₂, sem o ajuste do pH. 108
- Figura 19.** Estudo da remoção de carbono orgânico total via RFM com EDTA, na proporção molar fixa C:EDTA:H₂O₂ de 1:1:25, usando diferentes concentrações de Fe²⁺. 109
- Figura 20.** Estudo da remoção de carbono orgânico total via RFM com ácido cítrico, na proporção molar fixa C:Fe²⁺:AC de 1:1:1, usando diferentes concentrações de H₂O₂. 113
- Figura 21.** Estudo da remoção de carbono orgânico total via RFM com ácido cítrico, na proporção molar fixa C:H₂O₂ de 1:100, usando diferentes concentrações de AC e Fe²⁺. 115

- Figura 22.** Estudo da remoção de carbono orgânico total via RFM com ácido tartárico, na proporção molar fixa C:Fe²⁺:AT de 1:1:1, usando diferentes concentrações de H₂O₂.118
- Figura 23.** Estudo da remoção de carbono orgânico total via RFM com ácido glucônico, na proporção molar fixa C:Fe²⁺:AG de 1:1:1, usando diferentes concentrações de H₂O₂.120
- Figura 24.** Comparação entre a reação de Fenton convencional* (pH 3,0) e as RFM** (sem o ajuste de pH) na remoção de TOC. [*Proporção C:Fe²⁺:H₂O₂ de 1:1:25. **Proporção C:Fe²⁺:complexante:H₂O₂ de 1:1:1:25].124
- Figura 25.** Degradação do tolueno, monitorada por GC/FID, promovida pela reação de Fenton convencional e pelas reações de Fenton modificadas.....126
- Figura 26.** Gráfico representativo do estudo cinético referente a degradação oxidativa catalisada do tolueno.129
- Figura 27.** Comparação entre a reação de Fenton convencional e o Fentox[®] na degradação de 439 mg L⁻¹ de BTEX total.135
- Figura 28.** Aspecto visual das reações (A) Fenton convencional, sob pH 3; e (B) Fentox[®], sem o ajuste de pH; após 3 horas de reação, na presença de gasolina em fase livre (5 % v/v).138
- Figura 29.** Sobreposição de cromatogramas na degradação de gasolina em fase livre (5 % v/v) com Fentox[®]: (A) tempo 0, diluição 1/60; (B) 45 minutos de reação, diluição 1/10; (C) 1,5 hora, sem diluição; (D) 3 horas, sem diluição.139
- Figura 30.** Degradação de BTEX usando Fentox[®], sob pH: (A) natural; (B) 5,0; (C) 7,0; (D) 9,0. Medidas feitas antes da adição de H₂O₂. Tempo de reação = 0 minutos.....141
- Figura 31.** Degradação de BTEX usando Fentox[®], sob pH: (A) natural; (B) 5,0; (C) 7,0; (D) 9,0. Medidas feitas após a adição de H₂O₂. Tempo de reação = 20 minutos.....142

- Figura 32. Remoção de TOC usando Fentox[®], sob pH: natural; 5,0; 7,0; e 9,0. Tempo de reação = 60 minutos.....143**
- Figura 33. Degradação do Fentox[®] pela ação da luz solar.145**
- Figura 34. Aspecto visual das amostras de efluente de uma indústria têxtil diluídas 50 vezes, após 60 minutos de reação, usando 900 mg L⁻¹ de H₂O₂ e diferentes relações Fentox[®]:H₂O₂.....152**
- Figura 35. Aspecto visual das amostras de efluente de uma indústria têxtil diluídas 50 vezes, após 60 minutos de reação, preparadas sob diferentes condições experimentais.....153**
- Figura 36. Aspecto visual do efluente bruto de uma indústria têxtil e da amostra tratada C4, ambas sem diluição, após 60 minutos de reação, preparadas sob as mesmas condições experimentais.154**
- Figura 37. Resultados de ensaios da degradação de BTEX em água subterrânea de um posto de serviço de combustível.160**
- Figura 38. Aspecto das reações Fenton convencional e Fentox[®], após o tratamento de água subterrânea contaminada por BTEX, feitas sob exatamente as mesmas condições experimentais...162**
- Figura 39. Degradação de cada um dos BTEX na presença do Fentox[®]. ND refere-se à concentrações abaixo de LD.163**
- Figura 40. Curvas analíticas, na faixa de 0 a 1000 µg L⁻¹, para os BTEX.194**

1- INTRODUÇÃO

O aumento da atividade industrial acompanhado do grande desenvolvimento tecnológico ocorrido nas últimas décadas vem trazendo muitas preocupações ambientais. Esse avanço, observado em praticamente todas as áreas ligadas à ciência, tem originado inúmeras conseqüências, como, principalmente, a geração de grandes quantidades de resíduos e subprodutos indesejados. Tais conseqüências são provenientes, sobretudo, de uma ampla variedade de processos industriais.

Um relatório do Ministério da Saúde, de janeiro de 2005, aponta que o Brasil tem, pelo menos, 689 áreas potenciais e efetivas de contaminação, com 1,94 milhões de moradores sob risco de exposição. A causa da contaminação varia desde resíduos industriais e lixões, até exploração de ouro e minério. Enquanto o documento do governo federal aponta 158 áreas de risco, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) mapeou em seu último relatório 1.336, incluindo, principalmente, regiões de postos de combustíveis. Atualmente, essas áreas têm sido apontadas como grandes responsáveis por contaminações de solos e águas subterrâneas. Nesses casos, os contaminantes de maior ocorrência são os seguintes: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX).

A “remediação” (ver Apêndice 2) de solos e águas subterrâneas tem sido uma problemática mundial nas últimas décadas, pois são matrizes

relativamente complexas e possuem uma alta afinidade por muitos contaminantes. Por isso, é necessário o uso de processos eficientes, principalmente, com relação à destruição dos contaminantes e ao tempo gasto para tal remediação, uma vez que acidentes ambientais com compostos muito tóxicos e “recalcitrantes” (ver Apêndice 2), como por exemplo os hidrocarbonetos de petróleo, geralmente provocam um impacto ambiental grande. A dimensão desse impacto é proporcional à contaminação ocorrida em uma determinada área, que pode afetar, de imediato, todos os seres vivos localizados no local e, também, nas suas proximidades.

Existe hoje a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam, principalmente, uma remoção eficiente dos contaminantes. Entre esses processos de tratamento destacam-se os chamados “Processos Oxidativos Avançados (POA)”, que podem ser muito eficientes no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos e recalcitrantes, uma vez que promovem a oxidação e/ou redução de poluentes químicos no ar, na água e no solo.

Nos POA, o oxidante mais utilizado é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), responsável pela geração de radicais hidroxila ($\cdot OH$), composto este que será discutido em detalhes, a seguir.

1.1- Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)

O peróxido de hidrogênio é um líquido incolor, límpido e de baixa viscosidade. É comercializado em soluções aquosas com concentrações que variam entre 27,5 % e 70,0 % em peso. É miscível em água em todas as proporções, corrosivo e não é inflamável. Por ser altamente oxidante, o H₂O₂ exige cuidados especiais durante o seu manuseio. Ele é considerado uma substância de toxicidade média, cuja menor dose letal reportada (LDLo) para os seres humanos é de 1429 mg kg⁻¹, via oral. A Tabela 1 mostra algumas propriedades das soluções comerciais de H₂O₂ (DEGUSSA, 2005).

A concentração residual de peróxido de hidrogênio é um parâmetro crucial no processo de degradação de contaminantes por reações de Fenton, visto que, uma vez consumido, a reação não prossegue, sendo necessária a reposição do oxidante. Tipicamente, o peróxido de hidrogênio é instável em condições naturais (temperatura ambiente, 25 ± 2 °C) e se degrada rapidamente, em oxigênio e água, devido à existência de catalisadores orgânicos e inorgânicos, de acordo com a Equação 1.



Os principais fatores que contribuem para a decomposição do H₂O₂ incluem: aumento da temperatura; aumento do pH (especialmente em pH > 6-8); presença de contaminantes (principalmente metais de transição, tais

como cobre, manganês e ferro); e em menor grau, exposição à radiação ultravioleta. Na maioria dos casos, o pH e os contaminantes se apresentam como fatores predominantes nesse processo de decomposição do H_2O_2 (HYDROGEN PEROXIDE, 2005).

Tabela 1. Propriedades das soluções comerciais de H_2O_2 (DEGUSSA, 2005).

Concentração	% em peso de H_2O_2	27,5	35,0	50,0	60,0	70,0
	g H_2O_2 100 % kg^{-1}	275	350	500	600	700
	g H_2O_2 100 % L^{-1} (a)	303	396	598	745	902
	em volumes (b)	100	132	199	249	301
Oxigênio ativo	% em peso	12,9	16,5	23,5	28,2	32,9
Densidade (20 °C)	g cm^{-3}	1,101	1,132	1,196	1,241	1,288
Ponto de ebulição (c)	°C	105	108	114	119	125

(a) A 20 °C.

(b) Litros de oxigênio gasoso liberados durante a decomposição isotérmica a 0 °C, 101 MPa (760 Torr) de 1,0 litro de solução de H_2O_2 (também a 0 °C).

(c) Valores extrapolados pela variação da concentração e o do ponto de ebulição durante o aquecimento.

1.2- Processos Oxidativos Avançados

Os POA são processos baseados na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Devido à sua alta reatividade ($E^\circ = 2,06 \text{ V}$), menor apenas do que o elemento flúor, como mostrada na Tabela 2 (BIGDA, 1995), o radical hidroxila pode reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo a sua total mineralização, gerando compostos inócuos comumente encontrados na natureza, tais como oxigênio (O_2), dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e ácidos minerais, como HCl, no caso do contaminante ser um organoclorado, ou outras moléculas simples não-tóxicas (LEGRINI *et alii*, 1993).

Tabela 2. Poder de oxidação de reagentes mais usuais (BIGDA, 1995).

Espécies Reativas	Poder de Oxidação (V), com relação ao cloro
Flúor	+2,23
Radical Hidroxila	+2,06
Oxigênio Atômico (singlete)	+1,78
Peróxido de Hidrogênio	+1,31
Radical Hidroperoxila	+1,25
Permanganato	+1,24
Ácido Hipobromoso	+1,17
Dióxido de Cloro	+1,15
Ácido Hipocloroso	+1,10
Ácido Hipoiodoso	+1,07
Cloro	+1,00
Bromo	+0,80
Iodo	+0,54

Segundo MANSILLA *et alii* (1997), os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes (como O_3 e H_2O_2), semicondutores (como TiO_2 , ZnO) e com ou sem irradiação ultravioleta (UV). Os princípios e aplicações desses processos foram detalhadamente descritos por LEGRINI *et alii* (1993) e HUANG *et alii* (1993).

Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos, como por exemplo aqueles que ocorrem na presença de semicondutores como o dióxido de titânio (fotocatálise heterogênea) (TEIXEIRA, 1997; NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Os demais processos são chamados de homogêneos. Entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio e decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reações de Fenton ou foto-Fenton) (CANELA, 1999; GHISELLI, 2001).

Os POA são processos não seletivos, podendo degradar simultaneamente inúmeros compostos e, também, são caracterizados por gerar, na maioria das vezes, compostos não-tóxicos como subprodutos das reações. Dessa maneira, esses sistemas podem não contribuir como poluentes nas matrizes remediadas.

Em geral, a geração de $\bullet OH$ em solução é um processo relativamente caro quando comparado com processos de tratamentos mais simples, como processos físicos e biológicos. Os “processos físicos” são caracterizados por

processos que envolvem a separação de fases (sedimentação), transição de fases (destilação), transferência de fases (adsorção) e separação molecular (ultrafiltração). Nesses processos, geralmente as substâncias contaminantes não são destruídas, apenas transferidas de fases. Os “processos biológicos” utilizam compostos de interesse como substrato para o crescimento e manutenção de microorganismos. Embora muito utilizados devido aos seus baixos custos e possibilidade de tratar grandes volumes, esses processos são limitados para efluentes que sejam tóxicos aos microorganismos. Assim, é recomendável usar os POA para tratar apenas resíduos que sejam resistentes aos tratamentos convencionais, como por exemplo, ao processo de tratamento biológico, que é a opção mais atrativa economicamente.

Segundo HUANG *et alii* (1993) e STEFAN *et alii* (1996), reações de oxidação química envolvendo radicais hidroxila têm sido extremamente efetivas na destruição de poluentes orgânicos. No nível molecular, a destruição ocorre pela quebra/cisão de ligações carbono-carbono, gerando fragmentos do composto original. Reações oxidativas subsequentes podem transformar completamente os compostos fragmentados em dióxido de carbono e água. A mineralização completa ocorre pela adição/transferência de elétron seguida pela destruição da maioria das cadeias aromáticas; abstração de hidrogênio em alcanos; e adição de ligações C=C ou C≡C, na maioria dos compostos alifáticos insaturados. De acordo com VON SONNTAG *et alii* (1997), a adição nas duplas ligações geralmente é mais rápida do que as reações de abstração de hidrogênio.

De acordo com GONZALEZ e BRAUN (1996), a velocidade do processo de mineralização é fortemente influenciada pelo número de átomos de carbono, pela estrutura dos compostos individuais e pela velocidade de formação de espécies moleculares menores. Por isso, antes da remediação, é muito importante um estudo detalhado da matriz e do(s) contaminante(s) a ser(em) tratado(s).

Para contaminantes clorados, como o percloroetileno (PCE) e o tricloroetileno (TCE), a descloração precede a descarboxilação. No entanto, na maioria dos contaminantes, a reação inicial leva à formação de radicais intermediários que sofrem oxidação, redução ou dimerização baseada nas condições de tratamento e existência dos contaminantes.

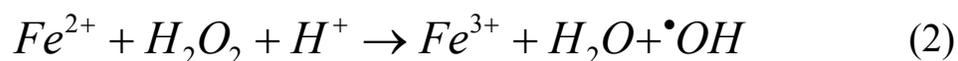
1.2.1- Reação de Fenton

O nome “Reação de Fenton” refere-se basicamente à mistura de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sais de ferro. FENTON (1894) relatou que na presença de baixas concentrações de sais de ferro e peróxido, o ácido tartárico era oxidado a ácido dihidroxi malêico. Mais tarde, ele mostrou (FENTON, 1899) que outros hidroxí-ácidos eram também oxidados na presença desse reagente.

Similarmente, RUFF (1898) observou que o ácido glucônico, com a reação de Fenton, é degradado via descarboxilação oxidativa à arabinose. HABER e WEISS (1934) sugeriram que na decomposição do H_2O_2 , catalisada por sais de ferro, o $\bullet OH$ era formado como um intermediário ativo via oxidação do íon ferro pelo peróxido de hidrogênio.

A formação do $\bullet OH$ somente foi confirmada por BAXENDALE *et alii* (1946), mostrando que a reação de Fenton inicia e catalisa a polimerização de olefinas via adição do $\bullet OH$ na dupla ligação (MERZ e WATERS, 1947).

A reação de Fenton tradicional ($Fe^{2+}/H_2O_2/H^+$) envolve a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio a formas intermediárias de radicais livres, que possuem um potencial de oxidação maior do que o próprio peróxido (SAFARZADEH-AMIRI *et alii*, 1997). A reação de Fenton clássica é descrita segundo a Equação 2.



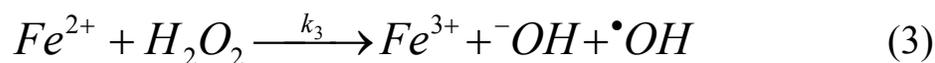
Embora a reação de Fenton seja conhecida há mais de 100 anos, aplicações em campo para processos de remediação “*in-situ*” (ver Apêndice 2) apenas foram utilizadas nos últimos anos.

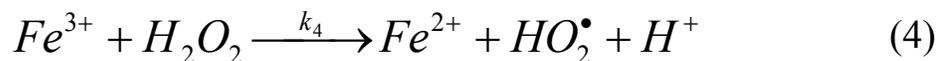
A reação de Fenton em sua forma convencional, apesar de ser eficiente no tratamento de contaminantes, traz como grande inconveniente a

necessidade de baixo valor de pH. Manter o pH próximo de 3 é descrito como sendo ideal para a geração de radicais livres (WATTS *et alii*, 1990; BOLTON, 1999; KWON *et alii*, 1999).

De acordo com BISHOP *et alii* (1968), a oxidação catalítica de compostos orgânicos refratários envolve a oxidação por radicais hidroxila sendo eficiente somente na faixa de pH de 3 a 5. O peróxido de hidrogênio e sais de ferro separadamente não são eficientes oxidantes de substâncias orgânicas complexas. Quando o peróxido de hidrogênio e sais de ferro são combinados, o peróxido de hidrogênio se decompõe para produzir radicais hidroxila. Nesse caso, ambos sais ferroso e férrico são eficientes catalisadores, mas para isso, o sistema férrico requer temperaturas elevadas.

Quando sais ferrosos são usados, o radical hidroxila é produzido imediatamente por uma rápida reação que ocorre entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio (Equação 3, constante de velocidade $k_3 = 76 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$). Com sais férricos, o radical hidroxila é produzido por um processo de dois estágios, inicialmente, com uma reação lenta entre o íon férrico e o peróxido de hidrogênio (Equação 4, $k_4 = 0,02 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$), seguida de uma reação rápida entre o íon ferroso produzido e o H_2O_2 adicional (RAJA *et alii*, 2005).





Devido, principalmente, às velocidades das reações de produção do H_2O_2 (Equações 3 e 4) catalisadas pelos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e, também, à baixa solubilidade de hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$) ($k_{ps} = 1,5 \times 10^{-36}$), na maioria das reações oxidativas o Fe^{2+} é utilizado como catalisador. Assim, para que o íon ferroso possa exercer a sua devida função (aumentar a velocidade da reação), é necessário que ele esteja na forma solúvel. Acima de pH 3, é favorecida a formação do precipitado $Fe(OH)_3$, que é praticamente inativo na reação de Fenton.

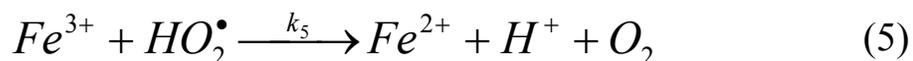
Por causa da capacidade tampão associada à maioria das águas e, principalmente, dos solos, esse valor de pH ácido ideal (3) é muito difícil de ser alcançado para aplicações em campo, o que exige a adição de grandes quantidades de ácidos fortes no local contaminado.

Trabalhos recentes têm demonstrado que a geração de radicais livres e a oxidação do contaminante podem ser promovidos na faixa de pH de 5 a 7, sem a adição de ácido forte, usando catalisadores modificados de Fenton que são eficientes quelantes. Sendo assim, essas modificações tornam-se mais viáveis do ponto de vista de uma aplicação *in-situ*. Nesse método, patenteado pela empresa norte-americana *In-situ Oxidative Technologies, Incorporation* (ISOTEC, 2005), é usado um reagente para tratar contaminantes de solo e/ou

água subterrânea que se baseia na mistura de um catalisador metálico e um agente modificante de pH (como hidróxido de sódio). O agente oxidante é estabilizado com ácido fosfórico (H_3PO_4) e/ou fosfato monopotássio (KH_2PO_4).

Vários íons metálicos e seus complexos, em seus baixos estados de oxidação (por exemplo, Cu^+ , Ti^{3+} , Cr^{2+} , Co^{2+} e V^{4+}), em conjunto com um oxidante, possuem características oxidativas parecidas com a reação de Fenton e, assim, as misturas desses compostos metálicos com o H_2O_2 foram nomeadas como reações “tipo-Fenton” ou, do inglês, “*Fenton-like*” (SAMUNI *et alii*, 1972; KAKARLA e WATTS, 1997; WATTS *et alii*, 1999; WATTS *et alii*, 2000; AMBROZ *et alii*, 2001; PÉREZ *et alii*, 2002; GHISELLI *et alii*, 2004; PARRA *et alii*, 2004).

Para que a reação de Fenton possa ter ação prolongada, durante a reação o Fe^{2+} deve ser rapidamente regenerado a Fe^{3+} . Duas possíveis seqüências de reações que produzem Fe^{2+} a partir de Fe^{3+} são dadas nas Equações 4 e 5 ($k_5 = 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) (WALLING e JOHNSON, 1975).



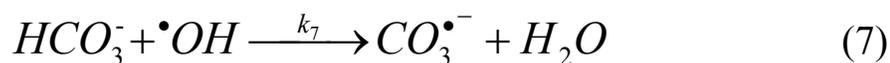
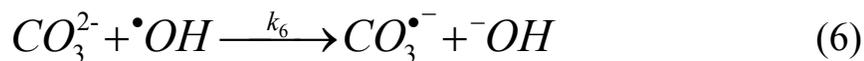
Como mostrado nas Equações 2 a 5, o H_2O_2 ora atua como agente oxidante e ora como agente redutor. Essa é uma das importantes

características do peróxido de hidrogênio que permite que esse reagente seja alvo de estudos nos POA, mais especificamente, na reação de Fenton.

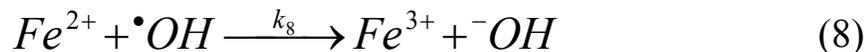
Inúmeros artigos (BASU e WEI, 1998; BASU e WEI, 1998a; WANG e BRUSSEAU, 1998; NAM *et alii*, 2001; BERGENDAHL e THIES, 2004) demonstram a forte reatividade da reação de Fenton com compostos tóxicos e recalcitrantes presentes em solos e águas subterrâneas, resultando em uma eficiente destruição do contaminante. Isso pode ser feito em poucas horas de reação (dependendo do tipo e da concentração de cada composto) usando uma relação estequiométrica apropriada, consistindo, basicamente, do oxidante e do catalisador.

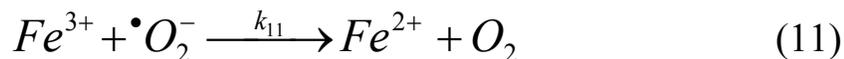
A relação estequiométrica para a oxidação de Fenton *in-situ* é influenciada por diversas variáveis, tais como (1) pH, que determina a disponibilidade de íons ferro (na forma solúvel) em solução; (2) concentração do contaminante, que influencia a proporção molar e a concentração do catalisador e do peróxido requeridos para a oxidação completa; e (3) o carbono orgânico total (TOC) da matriz a ser tratada (conforme cada caso), que afeta o processo pelo consumo do peróxido na reação. Essas variáveis, que interferem na eficiência da reação de Fenton, fazem com que as condições de oxidação não sejam perfeitas, haja vista que numerosas reações de competição podem ocorrer durante uma aplicação *in-situ* da reação de Fenton (KAKARLA *et alii*, 2002).

De acordo com LEGRINI *et alii* (1993), a principal desvantagem de todos os processos de degradação oxidativa baseados na reatividade dos radicais hidroxila, como a reação de Fenton, é que sequestradores desses radicais, tais como íons carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonatos (HCO_3^-), quando presentes em solução, diminuem a eficiência do processo. Como mostrado nas Equações 6 e 7, íons carbonatos e bicarbonatos transferem um elétron para o $\bullet\text{OH}$, tornando-se no processo ânions radicais carbonatos, que são inativos na reação com os poluentes. As constantes de velocidades dessas reações são, respectivamente, $k_6 = 3,9 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ e $k_7 = 8,5 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (VON SONNTAG *et alii*, 1997).



Outras reações que competem com o substrato orgânico, formando subprodutos menos reativos que o radical hidroxila, são mostradas nas Equações 8 ($k_8 = 4,3 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$), 9 ($k_9 = 8 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$), 10 ($k_{10} = 5 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) e 11 ($k_{11} = 1,5 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$).





O radical hidroxila tem uma elevada afinidade eletrônica (136 kcal) e não somente oxida praticamente todos compostos orgânicos contendo hidrogênio, mas também reage com muitos haletos (X^-), tais como Cl^- e Br^- , para produzir radicais X^\bullet .

Em um mecanismo de oxidação geral para os radicais hidroxila e a oxidação do oxigênio molecular, o radical hidroxila abstrai/retira um átomo de hidrogênio do substrato orgânico, produzindo um radical orgânico (R^\bullet) ($k_{12} = 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$).



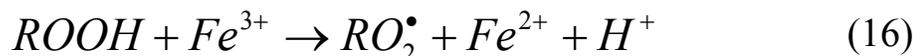
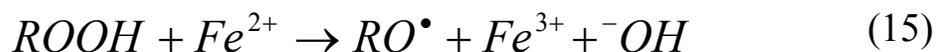
O radical orgânico reage rapidamente com o oxigênio molecular para formar um radical orgânico peroxila (ROO^\bullet).



O radical orgânico peroxila abstrai um átomo de hidrogênio do substrato orgânico, produzindo um hidroperóxido orgânico ($ROOH$) e outro radical orgânico.



Na presença de sais de ferro, a decomposição do peróxido produz uma cadeia contínua de radicais e acelera, sobretudo, a velocidade da autooxidação.



1.3- A Problemática da Contaminação por Petróleo e do uso de seus Derivados

O petróleo, ou óleo cru, é uma mistura complexa de inúmeros compostos, a maioria deles hidrocarbonetos. A proporção desses compostos varia de um campo petrolífero para outro. O tipo mais abundante de hidrocarboneto geralmente é a série alcanos, que podem ser genericamente designados pela fórmula C_nH_{2n+2} . As moléculas de alcanos variam desde o simples metano, CH_4 , até moléculas constituídas por quase uma centena de carbonos.

O petróleo também contém quantidades substanciais de cicloalcanos, principalmente aqueles contendo cinco ou seis átomos de carbono por anel,

como os sistemas C_6H_{12} , que incluem o metilciclopentano e o ciclohexano. Também fazem parte da composição do petróleo alguns hidrocarbonetos aromáticos, principalmente benzeno e seus derivados simples, nos quais um ou dois átomos de hidrogênio foram substituídos por grupos metila ou etila, que são, tolueno, etilbenzeno e xilenos (três isômeros contendo dois grupos metila).

Além dos hidrocarbonetos, o petróleo também contém certa quantidade de compostos de enxofre: sulfeto de hidrogênio (H_2S) e compostos orgânicos de enxofre que são análogos a álcoois e éteres (tióis e tioéteres), nos quais um átomo de S substitui o oxigênio. Essas substâncias são, em sua grande maioria, removidas antes que o petróleo seja comercializado. Pequenas quantidades de compostos orgânicos contendo oxigênio ou nitrogênio também estão presentes no óleo cru.

Os BTEX, ou Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, são definidos como hidrocarbonetos monoaromáticos, cujas estruturas moleculares possuem como característica principal o anel benzênico. São usados principalmente como solventes e combustíveis. Eles são considerados LNAPL (*Light non-aqueous phase liquids*), ou seja, produtos não-aquosos menos densos que a água, sendo utilizados principalmente em: detergentes, solventes, gasolina, intermediários de reações, solventes adesivos em plásticos, combustíveis de aviação com alta “octanagem” (ver Apêndice 2), *thiner*, entre outros (FETTER, 1993).

Os compostos BTEX do petróleo constituem a parcela mais tóxica para os moluscos marinhos e outros peixes quando ocorre um derramamento de petróleo no oceano, seja de um navio petroleiro ou de uma plataforma marítima de exploração de petróleo. Os hidrocarbonetos de maior massa molar formam gotas pegajosas (viscosas) semelhantes ao “alcatrão” (ver Apêndice 2), que aderem nos pássaros, nos mamíferos marinhos e nas rochas e em outros objetos/corpos que entram em contato com o petróleo (BAIRD, 2002).

A gasolina comum contém predominantemente hidrocarbonetos C_7 e C_8 ; o óleo diesel contém, sobretudo, hidrocarbonetos com 9 a 11 átomos de carbono. Em linhas gerais, quanto maior for o número de átomos de carbono de um alcano, maior será seu ponto de ebulição e menor sua “pressão de vapor” (ver Apêndice 2) e, portanto, menor sua tendência a vaporizar-se a uma dada temperatura. Assim, as gasolinas destinadas às condições quentes de verão são formuladas com menores quantidades dos alcanos contendo poucos átomos de carbono, como butanos e pentanos, e mais fáceis de vaporizar do que aquelas que são preparadas para climas frios. A presença de hidrocarbonetos voláteis na gasolina é vital a baixas temperaturas, para permitir a partida de motores.

Os maiores problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), que são os constituintes mais solúveis e mais móveis da fração da gasolina. Quando ocorre um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a

contaminação de “aquíferos” (ver Apêndice 2) que são usados como fonte de abastecimento de água para o consumo humano.

Por ser muito pouco solúvel em água, a gasolina derramada, contendo mais de uma centena de componentes, inicialmente estará presente no subsolo como líquido de fase não aquosa. Em contato com a água, os compostos BTEX se dissolverão parcialmente, sendo os primeiros contaminantes a atingir o lençol freático.

A contaminação de águas subterrâneas por vazamentos em postos de combustíveis vem merecendo cada vez mais atenção, tanto da população em geral como dos órgãos estaduais e federais de controle ambiental. Diante disso, várias entidades ambientais, preocupadas na remediação de solos e águas subterrâneas, têm se concentrado em contaminações por vazamentos de combustível em postos de serviços e bases de abastecimento, que atualmente têm sido um dos grandes responsáveis pela contaminação ambiental.

Especificamente no caso da gasolina, a contaminação pode ocorrer de forma descentralizada, proveniente de vazamentos dos tanques de armazenamento em postos de serviços. No Brasil, segundo os dados da Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2005), existem 33620 postos revendedores de combustíveis automotivos, sendo que ainda, não existem estimativas do número de tanques com vazamentos ou prestes a vazar.

Um outro problema é que a gasolina, que consiste principalmente de alcanos de cadeia linear e cicloalcanos, apresenta características de combustão incompleta quando queimada em motores de combustão interna. Numa mistura de ar, a gasolina com essas características, quando vaporizada, tende a sofrer ignição espontânea (auto-ignição) no cilindro do motor antes que seja comprimida e receba uma descarga elétrica para provocar sua ignição. Como consequência, o motor sofre “detonações” (ver Apêndice 2) e perde potência. Para superar esse problema, toda gasolina é formulada para conter substâncias antidetonantes.

Em contraste aos alcanos não-ramificados e cicloalcanos, os alcanos altamente ramificados, tais como o isômero de octano 2,2,4-trimetilpentano, “isooctano”, apresentam excelentes características de combustão, sendo que eles não ocorrem naturalmente em quantidades significativas no petróleo. Para definir a escala do “índice de octana” (ver Apêndice 2), ao isooctano é atribuído o índice de octanas 100, e ao n-heptano é atribuído arbitrariamente o valor zero.

A gasolina produzida apenas por destilação do petróleo tem um índice de octana de 50, que é muito baixo para ser usado em veículos. Contudo, a adição à gasolina de pequenas quantidades de compostos, como o chumbo tetrametila, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, e/ou seu equivalente etila, previne a “detonação” (ver Apêndice 2) no motor e, desse modo, aumenta o índice de octana da gasolina. Durante décadas no mundo todo, esses compostos foram adicionados à gasolina consistindo predominantemente de alcanos lineares e

cicloalcanos. Com o crescimento da preocupação com o meio ambiente esses compostos foram suprimidos da composição da gasolina principalmente por serem tóxicos para o ser humano, mas também, por inviabilizar a adoção de catalisadores de veículos. O Brasil, em 1989, foi um dos primeiros países a retirar o chumbo de suas gasolinas automotivas. Esses compostos orgânicos são lipossolúveis e podem ser absorvidos pela pele e por via respiratória. O chumbo é um elemento tóxico, o qual acumula-se no organismo. Após absorvido, o chumbo não é distribuído de forma homogênea no organismo. No sangue, o chumbo está quase sempre associado aos eritrócitos, sendo em seguida distribuído aos tecidos moles (maiores concentrações no fígado e nos rins) e aos minerais (ossos e dentes). O osso é o principal compartimento onde armazena-se o metal, cerca de 90 % do chumbo encontrado no organismo humano está depositado nos ossos sob a forma de trifosfato. Esse composto absorvido e armazenado tem uma meia-vida de, aproximadamente, 25 anos no osso cortical denso.

Uma alternativa ao uso de aditivos para aumentar a octnagem é misturar à gasolina quantidades significativas de alcanos altamente ramificados ou BTEX ou outras substâncias orgânicas que apresentam altos índices de octana. Uma lista dos aditivos comuns e de seus índices de octana é mostrada na Tabela 3 (BAIRD, 2002).

Tabela 3. Índices de octana para aditivos comuns da gasolina (BAIRD, 2002).

Composto	Índice de Octana
Benzeno	106
Etanol	112
<i>p</i>-Xileno	116
Metanol	116
Tolueno	118

Como mostrado na Tabela 3, o tolueno é um dos aditivos comuns encontrados na gasolina que apresenta maior índice de octana (118). Provavelmente, essa é uma das principais características que faz com que esse composto esteja presente em grandes quantidades na gasolina. Além disso, um outro aditivo muito utilizado no Brasil, empregado na gasolina como agente antidetonante, é o etanol.

A adição de álcool (etanol) na gasolina é obrigatória devido à uma lei federal, do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA, 2003), que determina que esse composto deve estar presente na concentração que varia de 20 a 25 % em volume, dependendo da disponibilidade de álcool no mercado. Atualmente está em vigor a Resolução nº 30 da Agência Nacional de Petróleo (ANP), de 15 de maio de 2003, determinando que o percentual de mistura de álcool etílico anidro nas gasolinas seja, a partir do dia 1º de

junho de 2003, de 25 %. Essa Resolução se aplica a todas as gasolinas brasileiras: comum e aditivada (CIMA, 2003).

A presença do etanol na gasolina brasileira torna-a diferente das consumidas em outros países e acarreta dificuldades no processo de atenuação dos hidrocarbonetos de petróleo, aumentando a sua mobilidade e inibindo a biodegradação (CORSEUIL *et alii*, 2003). Estudos reportam que o etanol pode aumentar a solubilização dos compostos BTEX na água subterrânea por co-solvência (CORSEUIL e FERNANDES, 1999). CORSEUIL *et alii* (1998) também observaram que o etanol é um substrato preferencial, inibindo a biodegradação dos compostos BTEX dissolvidos.

A Tabela 4 mostra as percentagens e as frações molares médias de BTX presente em amostras de gasolina pura (sem etanol – “gasolina A”) e gasolina comercial brasileira (com etanol – “gasolina C”), fornecidas pelo CENPES, Petrobras (CORSEUIL e FERNANDES, 1999).

Infelizmente, os hidrocarbonetos BTEX são mais reativos que os alcanos que eles substituem causando maior poluição fotoquímica no ar. Assim, a redução da poluição por chumbo teve como preço a produção de mais “*smog*” (ver Apêndice 2). Além disso, o uso de BTEX na gasolina sem chumbo, em países como o Brasil, onde poucos automóveis são equipados com conversores catalíticos e a fiscalização nessa área é pouco rigorosa, tem como resultados o aumento nas concentrações de BTEX no ar exterior e,

conseqüentemente, o aumento da incidência de doenças provocadas por esses compostos.

Tabela 4. Composições molares de BTX da gasolina pura (sem etanol) e da gasolina comercial brasileira (com etanol) (CORSEUIL e FERNANDES, 1999).

	Gasolina Pura			Gasolina Comercial Brasileira		
	% volume	% massa	Fração molar	% volume	% massa	Fração molar
Benzeno	0,52	0,608	0,0078	0,42	0,494	0,0063
Tolueno	3,38	3,869	0,0420	2,72	3,144	0,0341
<i>m,p</i>-Xileno	3,96	4,697	0,0442	3,32	3,816	0,0359
<i>o</i>-xileno	1,56	1,847	0,0170	1,28	1,501	0,0141

Os BTEX se caracterizam em um grande problema a ser enfrentado não somente no Brasil, mas em todo o mundo. São compostos tóxicos tanto para o meio ambiente, como para o ser humano. Esses compostos são depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações, da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ (IARC, 1999).

A Tabela 5 (CHRISTENSEN e ELTON, 1996) mostra as principais propriedades físicas e químicas dos BTEX.

Tabela 5. Propriedades físicas e químicas dos BTEX (CHRISTENSEN e ELTON, 1996).

	Benzeno	Tolueno	<i>m</i>-Xileno	<i>o</i>-Xileno	<i>p</i>-Xileno	Etilbenzeno
Fórmula química	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀			
Massa molar (g mol⁻¹)	78	92	106	106	106	106
Solubilidade em água (mg L⁻¹)	1700	515	160	180	198	152
Pressão de vapor (em 20 °C) (mm Hg)	95,2	28,4	-	6,6	-	9,5
Densidade específica (em 20 °C) (g mL⁻¹)	0,8787	0,8669	0,8642	0,8802	0,8610	0,8670
Coefficiente de partição água-octanol (em 20 °C) (log K_{ow})	2,13	2,69	3,20	2,77	3,15	3,15
Constante da lei de Henry (em 25 °C) (kPa m³ mol⁻¹)	0,55	0,67	0,70	0,50	0,71	0,80
Polaridade	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar
Biodegradabilidade	Aeróbica	Anaeróbica/ Aeróbica	Aeróbica	Aeróbica	Aeróbica	Aeróbica
Ponto de Ebulição (°C)	80,1	109,6-111,6	139	143-145	138	136

Existem diversas substâncias químicas que podem produzir quadros de intoxicação crônica. O benzeno é uma delas. A exposição crônica ao benzeno, comum em refinarias de petróleo e nas siderúrgicas, prejudica bastante o organismo. Seus metabólitos (subprodutos) são altamente tóxicos e se depositam na medula óssea e nos tecidos gordurosos. Enquanto o padrão de potabilidade do benzeno estabelecido pelo Ministério da Saúde (MS) é de

5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (como será mostrado mais adiante), sua concentração dissolvida na água em contato com a gasolina pode chegar a $3 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$ (MENDES, 1993).

Uma estimativa de risco de exposição ao benzeno, no Brasil, de acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), para cada grupo de 1000 trabalhadores expostos a 1 ppm de benzeno durante sua vida de trabalho, 3 deles desenvolverão leucemia. Nessa mesma estimativa de risco, nos Estados Unidos, segundo a Administração da Saúde e Segurança Ocupacional (OSHA, 2005), um grupo de 1000 trabalhadores expostos a 1 ppm de benzeno durante 40 anos terão uma probabilidade de 13 (para cada 1000) desenvolverem câncer. Assim, não existe um limite seguro de exposição ao benzeno. A simples presença do produto no ambiente de trabalho põe em risco a saúde do trabalhador.

O Acordo Nacional do Benzeno (ANB), firmado em 1996 entre o governo, a indústria e os sindicatos dos ramos petroquímico, químico e siderúrgico, definiu medidas de proteção da saúde de trabalhadores e limites de exposição. O limite de exposição, no trabalho, é de 1 g m^{-3} no setor petroquímico e 3 g m^{-3} no setor siderúrgico. Entre as medidas de proteção estão previstos programas de vigilância da saúde e de monitoramento ambiental, e instalação de grupos de prevenção à exposição ocupacional ao benzeno. Quem trabalha em unidades que operam com benzeno deve passar por avaliações de saúde periódicas. O hemograma completo é obrigatório e permite avaliar alterações, ao longo do tempo, possibilitando diagnósticos

precoces de benzenismo. Além disso, toda empresa que armazena, usa ou manipula o benzeno e seus compostos líquidos, em um volume mínimo de 1 % do total, é obrigada a ter um grupo de trabalho de benzeno, cujas atividades deverão estar ligadas à Comissão Interna de Prevenção de Acidentes (CIPA).

Como o tolueno foi o contaminante modelo (alvo) da maioria dos estudos desse projeto, serão apresentadas a seguir, algumas características desse composto. O tolueno é um líquido incolor, com odor irritante (semelhante ao do benzeno), não corrosivo e volátil. Os seus vapores são mais pesados que o ar e são muito inflamáveis. É produzido durante o processo de destilação do petróleo e é utilizado para a fabricação de tintas, detergentes (atuando como desengraxantes) e produtos de limpeza, herbicidas e fungicidas fumegantes, solventes comerciais, ceras, laquês, produtos farmacêuticos, vernizes e perfumes, sacarina, adesivos e borrachas. Também é utilizado na fabricação de alguns produtos químicos, como ácido benzóico, benzeno, cresol, fenol e nitrotolueno. É formado quando um átomo de hidrogênio de uma molécula de benzeno é substituído com um grupo metil. Após a Segunda Guerra Mundial a quantidade de tolueno obtida a partir do petróleo aumentou drasticamente, com relação àquela produzida a partir do carvão e alcatrão (MARTIN, 2001).

A Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC, *International Agency for Research on Cancer*), sediada na França, é uma parte da Organização Mundial da Saúde, OMS (*World Health Organization – WHO*),

cuja missão é coordenar e conduzir pesquisas (laboratoriais e epidemiológicas) em causas de câncer humano e em estratégias para o desenvolvimento científico do controle do câncer.

De acordo com a IARC, o benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTEX. Esse composto está classificado no Grupo 1, ou seja, é uma substância comprovadamente cancerígena (podendo causar leucemia) para humanos. O tolueno está classificado no Grupo 3, ou seja, não é uma substância capaz de tornar canceroso um tecido vivo. Nesse caso, considerando as múltiplas circunstâncias de exposição em vários estudos realizados, os resultados obtidos mostraram não serem suficientes para provar a carcinogenicidade do tolueno em humanos e em animais experimentais (ratos e camundongos). O etilbenzeno está classificado no Grupo 2B, um possível carcinogênico para humanos. Os xilenos, segundo a IARC, assim como o tolueno, estão classificados no Grupo 3 (IARC, 1999).

Enfim, vazamentos de petróleo e seus derivados, de fato, provocam grandes impactos ambientais. Além do prejuízo econômico, riscos de incêndio e explosão, contaminação da água superficial, mortandade de espécies animais e vegetais, causam a contaminação do solo e da água subterrânea, que, segundo a CETESB (2004), as águas subterrâneas têm um importante papel no abastecimento público e privado de muitas cidades, como no Estado de São Paulo, onde 72 % dos municípios são total ou parcialmente abastecidos por esse recurso hídrico. Portanto, vazamentos de petróleo ou derivados podem tornar um risco à saúde pública.

1.4- Normas e Legislação Ambiental

1.4.1- Aspectos Legais Brasileiros

O Brasil demonstra, desde o período colonial, uma preocupação no que tange à valorização dos seus recursos hídricos, haja visto contar com dispositivos legais referentes à água. Naquela época, entretanto, essas formas de valorização eram praticamente relativas à saúde pública ou ao direito de propriedade.

Somente em 1934, com o Código de Águas, que tramitou no Congresso desde 1907, passou a contar com uma legislação específica para os recursos hídricos, o Decreto de nº 24.643, de 10/07/1934. Um instrumento dos mais sérios e importantes para o nosso país foi criado com a finalidade de estabelecer o regime jurídico das águas no Brasil, dispondo sobre sua classificação e utilização, bem como sobre o aproveitamento do potencial hídrico, fixando as respectivas limitações administrativas de interesse público. Ainda, segundo esse Código, as águas brasileiras são definidas como públicas, podendo ser de uso comum ou dominical.

Na década de 40 foram criadas instituições, no âmbito Federal e em alguns Estados, como São Paulo e Minas Gerais, que emitiam outorga para o uso da água em empreendimentos industriais.

Até a década de 70, a preocupação com os recursos hídricos era incipiente, a escassez ocorria, principalmente, por motivos climáticos e não

pelo aumento da densidade demográfica. Naquele período tiveram início as discussões sobre gestão descentralizada da água e, em 1978, a Portaria nº 90, conjunta dos Ministérios do Interior e de Minas e Energia, criou os Comitês de Estudos Integrados de Bacias Hidrográficas (CEIBH) para diversos rios brasileiros, principalmente os da Região Sudeste.

No início da década de 80, o Departamento Nacional de Águas e Energia Elétrica (DNAEE), na época órgão outorgante para os empreendimentos industriais, editou a portaria nº 1.119/83, determinando a elaboração do Primeiro Plano Nacional dos Recursos Hídricos. As discussões técnicas sobre a gestão da água culminaram, em 1983, na realização de um Seminário Internacional em Brasília, que contou com a presença de vários especialistas estrangeiros. O movimento gerado com as discussões técnicas possibilitou a articulação que garantiu a inclusão de dispositivo no texto da Constituição Federal de 1988, dando competência à União para instituir o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e definir critérios de outorga de direito de seu uso (artigo 21, inciso XIX). A maioria das Constituições Estaduais também trouxe dispositivos sobre recursos hídricos.

Um avanço importante ocorrido na década de 80, em 18 de junho de 1986, foi a edição da Resolução nº 20 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelecendo os padrões de qualidade da água nos corpos hídricos brasileiros.

Em 1991, cumprindo a determinação constitucional, o Poder Executivo elaborou um Projeto de Lei instituindo a Política Nacional de Recursos Hídricos e criando o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Enviado ao Congresso, o Projeto de Lei 2.249/91 tramitou durante mais de cinco anos, tendo recebido dois projetos substitutivos e inúmeras propostas de emendas, sendo sancionado pelo Presidente da República do Brasil em 08 de janeiro de 1997, na forma da Lei 9.433/97.

A Política Nacional de Recursos Hídricos, instituída pela Lei 9.433/97, objetiva assegurar, à atual e às futuras gerações, a necessária disponibilidade de água em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos; a utilização racional e integrada dos recursos hídricos, incluindo os transportes aquaviários, com vistas ao desenvolvimento sustentável; e a prevenção e a defesa contra eventos hidrológicos críticos de origem natural ou decorrente do uso inadequado dos recursos naturais.

Em 2000, foi criada pela Lei 9.984/00, a Agência Nacional das Águas (ANA) tendo como principal competência a implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos.

Recentemente, discussões e debates levaram, em 17 de março de 2005, à promulgação da Resolução CONAMA nº 357 (CONAMA, 2005), por meio do Ministério do Meio Ambiente (MMA), que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu

enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, revogando, então, a Resolução 020/86.

Entre outras novidades, a nova resolução passou a exigir que o Responsável Técnico e o principal administrador forneçam anualmente ao órgão ambiental competente declaração da carga poluidora da empresa. Aqueles que não respeitarem os novos parâmetros poderão ser enquadrados na lei de crimes ambientais, estando sujeitos a penas de até cinco anos de reclusão.

A preocupação com a preservação do meio ambiente a partir da década de 70 criou uma série de exigências às atividades potencialmente poluidoras, ou seja, que podem causar danos ao meio ambiente ou à saúde humana. Quando se fala em atividades potencialmente poluidoras pensa-se logo nas indústrias, porque representam o ramo de atividade com maior potencial poluente. Isso explica as exigências de controle ambiental terem atingido as indústrias em primeiro lugar, e ainda serem as indústrias o alvo principal das novas normas que vêm sendo criadas. E essas normas, a princípio, devem ser seguidas por todas as atividades que possam causar algum impacto ambiental ou afetar a saúde da população, independente do tamanho ou do porte da indústria.

Atualmente, além dos grandes geradores de resíduos, observa-se uma preocupação no gerenciamento de resíduos químicos nas unidades geradoras de pequenas quantidades de resíduos, tais como instituições de ensino e

pesquisa, e laboratórios de análises físico-químicas e bioquímicas, apesar de ainda, praticamente, não ocorrer fiscalização das agências estaduais de proteção ambiental nesses estabelecimentos. Esses pequenos geradores normalmente são considerados pelos órgãos fiscalizadores como atividades não-impactantes e, assim, raramente fiscalizados quanto ao descarte de seus rejeitos químicos.

1.4.2- O controle da Poluição das Águas no Estado de São Paulo

O controle da poluição teve início legal no Estado de São Paulo em 1976, após o estabelecimento da Lei nº 997 de 31 de maio, regulamentada pelo Decreto Estadual nº 8.468 de 08 de setembro. A Lei dispõe sobre a prevenção e o controle do meio ambiente de um modo geral e destina um título especificamente ao controle da poluição das águas. Determina que compete à CETESB, denominada atualmente Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, a função fiscalizadora e mantenedora do quanto estabelecido.

A CETESB (2004) desenvolve desde 1990 o monitoramento das águas subterrâneas no Estado de São Paulo, caracterizando sua qualidade de forma a subsidiar às ações de prevenção e controle da poluição no atendimento à Lei Estadual nº 6.134 de 02/06/1988, regulamentada pelo Decreto 32.955 de 07/02/1991.

Logo, no Estado de São Paulo os efluentes líquidos industriais e domésticos devem atender aos Padrões de Emissão (efluentes líquidos) e, simultaneamente, não desenquadrar os corpos hídricos receptores, ou seja, atender aos Padrões de Qualidade (corpos hídricos receptores).

Os parâmetros e limites a serem obedecidos, tanto para Padrão de Emissão como para Padrão de Qualidade, constam do Decreto supracitado e também da Resolução Federal CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. O que deve ser levado em consideração sempre é o parâmetro que for mais restritivo (FREIRE, 2005).

1.4.3- Normas e Legislação Ambiental para os BTEX

Dos BTEX, o etilbenzeno é o único produto que não é controlado pelo Ministério da Justiça (Departamento da Polícia Federal, Divisão de Repressão e Entorpecentes). Os BTX são controlados, pois podem ser utilizados na fabricação de substâncias entorpecentes e/ou de armas químicas. O xileno também é controlado pela Polícia Civil (MINISTÉRIO DA JUSTIÇA, 1995).

Preocupados com os problemas ambientais e de saúde causados pelos BTX, no Estado de São Paulo, em especial, a SMA (através da CETESB e da CPRN e os Promotores do Ministério Público do Estado de São Paulo)

definiu padrões, limites e valores mínimos, para que esses compostos possam estar na natureza sem causar maiores problemas. A Tabela 6 apresenta os valores orientadores para solos (CETESB, 2001) e águas subterrâneas (CETESB, 2004) no Estado de São Paulo para os BTX. A CETESB não define valores para o etilbenzeno. Nessa Tabela são mostrados valores de “referência de qualidade” e “intervenção”.

O “valor de referência de qualidade” indica o nível de qualidade para um solo considerado ausente de poluição (contaminação) ou a qualidade natural das águas subterrâneas. É utilizado em ações de prevenção da poluição e no controle de áreas contaminadas. Foi estabelecido para substâncias inorgânicas com base em análises químicas dos diversos tipos de solos do Estado de São Paulo, com as mais variadas características físicas e químicas. Para substâncias orgânicas antrópicas adotou-se o limite de detecção praticado nos laboratórios da CETESB. A mesma metodologia utilizada para o estabelecimento de valores de referência em solos pode ser adotada para estabelecer as concentrações normalmente encontradas nas águas subterrâneas, para fins de controle de poluição.

O “valor de intervenção” é usado para induzir medidas de remediação imediatas. Esse valor indica o limite de contaminação do solo e das águas subterrâneas, acima do qual existe risco potencial à saúde humana. É utilizado em caráter corretivo no gerenciamento de áreas contaminadas e quando excedido requer alguma forma de intervenção na área avaliada, de forma a interceptar as vias de exposição, devendo ser efetuada uma avaliação

de risco, caso a caso, como resolvido no Relatório de Diretoria RD nº 023/00/C/E (CETESB, 2000). Para águas subterrâneas, considerou-se como valor de intervenção, os padrões de potabilidade definidos pela Portaria nº 518/04, do Ministério da Saúde, por intermédio da Fundação Nacional da Saúde (FUNASA). Essa Portaria estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e o seu padrão de potabilidade (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004).

Tabela 6. Valores orientadores para solos (CETESB, 2001) e águas subterrâneas (CETESB, 2004) no Estado de São Paulo, para os BTEX.

Substância	Valores orientadores					
	Solos (mg kg ⁻¹)				Águas subterrâneas (µg L ⁻¹)	
	Referência de qualidade	Intervenção			Referência de qualidade	Intervenção (a)
		Residencial	Agrícola	Industrial		
Benzeno	0,25	0,6	1,5	3,0	2,5	5
Tolueno	0,25	30	40	140	2,5	170
Etilbenzeno	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)	200
Xilenos	0,25	3,0	6,0	15	2,5	300

(a) Padrão de potabilidade da Portaria 518/04.

(b) Não estabelecido.

No que se diz respeito às águas superficiais, no Brasil, atualmente, os valores máximos permitidos para os BTEX (Classes 1 e 3) são estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/05, antiga CONAMA nº 20/86 (CONAMA, 1986). Esses valores são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores máximos definidos pela Resolução CONAMA 357/05, para os BTEX em águas superficiais, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

	Águas doces	Águas salinas		Águas salobras	
Benzeno	5,0 (a, b)	700 (a)	51 (a, c)	700 (a)	51 (a, c)
Tolueno	2,0 (a)	215 (a)		215 (a)	
Etilbenzeno	90,0 (a)	25,0 (a)		25,0 (a)	
Xilenos	300 (a)	(d)		(d)	

- (a) Classe 1.
- (b) Classe 3.
- (c) Padrões para corpos de água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo.
- (d) Não estabelecido.

Como mostrado nas duas Tabelas descritas acima, em especial a Tabela 6, os padrões de potabilidade para águas subterrâneas definidos pelo Ministério da Saúde, para os BTEX, são de grande importância. Pois, conforme discutido anteriormente, a contaminação de águas subterrâneas por

combustível derivado de petróleo tem sido objeto de grande pesquisa no Brasil. Os compostos BTEX presentes nesses combustíveis são muito tóxicos à saúde humana e, dependendo da concentração, podem até inviabilizar a exploração de aquíferos por eles contaminados.

A água subterrânea tem se tornado uma fonte alternativa de abastecimento de água para o consumo humano. Isso é devido tanto à escassez quanto a poluição das águas superficiais, tornando os custos de tratamento, em níveis de potabilidade, cada vez mais elevados. Em geral, as águas subterrâneas são potáveis e dispensam tratamento prévio, pois os processos de filtração e depuração do subsolo promovem a purificação da água durante a sua percolação no meio, tornando-se uma fonte potencial de água de boa qualidade e baixo custo, podendo sua exploração ser realizada em áreas rurais e urbanas.

Enfim, a qualidade das águas subterrâneas deve ser preservada, daí a crescente preocupação com a sua contaminação. Entre as principais fontes de contaminação do solo e das águas subterrâneas pode-se citar os vazamentos em dutos e tanques de armazenamento subterrâneos de combustível, atividades de mineração e uso de defensivos agrícolas. Outras importantes fontes de contaminação são os esgotos que, nas cidades e nas regiões agrícolas, são lançados no solo diariamente em grande quantidade, poluindo rios, lagos e lençol freático.

2- OBJETIVO

O projeto desenvolvido nessa Dissertação de Mestrado teve como objetivo principal otimizar o uso de um dos tipos de POA, que é a reação de Fenton, trabalhando em um pH próximo das condições naturais, utilizando agentes estabilizantes do catalisador que dispensam o uso de ácidos fortes. O estudo foi focado na remediação *in-situ* de águas subterrâneas contaminadas com BTEX.

3- PARTE EXPERIMENTAL

Para facilitar o entendimento do leitor, a apresentação dessa Dissertação, mais especificamente da “parte experimental - procedimento” e “resultados e discussão”, foi dividida em duas partes, Parte I: “otimização das reações de Fenton”, e Parte II: “reações com Fentox[®]”.

A primeira parte está relacionada com o início desse trabalho, onde foram feitos experimentos com um único contaminante modelo (tolueno) usando diferentes agentes complexantes do íon ferro. Nessa parte, os objetivos principais foram otimizar a reação de Fenton e estudar o desenvolvimento de novos catalisadores que pudessem ser utilizados nessa reação. Assim, potencializar a ação do oxidante, sem a necessidade da adição de ácidos fortes no meio reacional.

A segunda parte trata de um reagente que foi desenvolvido a partir dos testes e resultados obtidos na Parte I. Esse reagente foi patenteado (PI 0501652-5) e teve sua marca registrada como Fentox[®]. Nessa parte serão descritos testes experimentais, usando gasolina em fase livre (fase orgânica) e, também, a mistura de BTEX como contaminantes, fazendo, então, uma comparação entre as performances (desempenho) das reações feitas na presença do Fentox[®] e das reações de Fenton convencional.

A escolha do tolueno na otimização das reações de Fenton (Parte I) foi feita devido ao fato do mesmo fazer parte dos BTEX e, principalmente, por possuir toxicidade mais baixa do que os outros compostos, como mencionado anteriormente, além do fato de ser encontrado em maior quantidade em casos reais de águas subterrâneas contaminadas com BTEX. Simula-se, então, uma situação próxima das condições naturais encontradas no meio ambiente.

3.1- Materiais

3.1.1- Reagentes

Todos os reagentes utilizados nesse trabalho estão listados na Tabela 8.

Tabela 8. Lista dos reagentes utilizados nesse trabalho.

Reagente	Fórmula Química	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Marca
Ácido Cítrico P.A.	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇	192,13	<i>Reagen</i>
Ácido Etilenodiaminotetraacético (EDTA), Sal Disódio Dihidratado – U.S.P.	C ₁₀ H ₁₄ O ₈ N ₂ Na ₂ .2H ₂ O	372,24	<i>Mallinckrodt</i>
Ácido Glucônico	C ₆ H ₁₂ O ₇	196,16	<i>Vetec</i>
Ácido L(+) Ascórbico P.A.	C ₆ H ₈ O ₆	176,12	<i>Merck</i>
Ácido Sulfúrico P.A. – A.C.S.	H ₂ SO ₄	98,08	<i>Mallinckrodt</i>
Ácido Tartárico	(CHOHCOOH) ₂	150,10	<i>M & B - May & Baker</i>
Benzeno P.A. – A.C.S.	C ₆ H ₆	78,11	<i>Merck</i>

Reagente	Fórmula Química	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Marca
Carbonato de Sódio (anidro) P.A.	Na ₂ CO ₃	105,99	<i>Merck</i>
Cloreto de Cálcio Dihidratado	CaCl ₂ .2H ₂ O	147,02	<i>Nuclear</i>
Cloreto de Magnésio Hexahidratado P.A. – A.C.S	MgCl ₂ .6H ₂ O	203,30	<i>Synth</i>
Cloreto de Sódio	NaCl	58,44	<i>Merck</i>
Etilbenzeno P.S.	C ₈ H ₁₀	106,17	<i>Merck</i>
Hidrogenocarbonato de Potássio P.A. – A.C.S	KHCO ₃	100,12	<i>Nuclear</i>
Hidrogenocarbonato de Sódio P.A.	NaHCO ₃	84,01	<i>Merck</i>
Hidrogenoftalato de Potássio P.A. – A.C.S.	KHC ₈ H ₄ O ₄	204,22	<i>Merck</i>
Hidróxido de Sódio P.A.	NaOH	40,00	<i>Merck</i>
Monovanadato de Amônio	NH ₄ VO ₃	116,98	<i>Merck</i>
Oxalato de Sódio, P.A.	(COONa) ₂	134,00	<i>Reagen</i>
Peróxido de Hidrogênio (50 %)	H ₂ O ₂	34,02	<i>Degussa</i>
Solução tampão pH (20 °C) = 4,01 (± 0,01)	Citrato / ácido clorídrico	---	<i>Merck</i>

Reagente	Fórmula Química	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Marca
Solução tampão pH (20 °C) = 7,00 (± 0,02)	Hidrogeno fosfato disódio / dihidrogeno fosfato de potássio	---	<i>Merck</i>
Sulfato de Ferro(oso) P.A. Heptahidratado – A.C.S.	FeSO ₄ .7H ₂ O	278,01	<i>Synth</i>
Sulfato de Magnésio Heptahidratado P.A.	MgSO ₄ .7H ₂ O	246,47	<i>Cinética Química</i>
Tolueno P.A.	C ₆ H ₅ CH ₃	92,14	<i>Merck</i>
Xileno PURISS (isômeros)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106,17	<i>Merck</i>

3.1.2- Equipamentos e Acessórios

Os equipamentos e respectivos acessórios utilizados nesse projeto são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Equipamentos e acessórios utilizados nesse trabalho.

Equipamento/Acessório	Modelo	Marca
Agitador magnético	PC – 310	<i>Corning</i>
Analizador de Carbono Orgânico Total	TOC – 5000A	<i>Shimadzu</i>

Equipamento/Acessório	Modelo	Marca
Analisador de Carbono Orgânico Total	TOC – V CPN	<i>Shimadzu</i>
Balança analítica	AE 200	<i>Mettler</i>
Barras magnéticas (“peixinhos”)	Vidro (18 mm x 4 mm DE)	---
Coluna capilar (<i>narrowbore</i>)	DB-5 (30 m x 0,25 mm DI x 0,25 µm EF)	<i>J & W Scientific</i>
Cromatógrafo a Gás com Detector por Ionização em Chama	GC-14B	<i>Shimadzu</i>
Desionizador Milli-Q (18,2 MΩcm)	Plus	<i>Millipore</i>
Espectrofotômetro UV/Vis.	6405	<i>Jenway</i>
Espectrofotômetro UV/Vis. (arranjo de diodo)	HP 8452A	<i>HP</i>
Estufa de Secagem e Esterilização	317 B 232	<i>Quimis</i>
Fibra extratora para SPME	PDMS (100 µm EF)	<i>Supelco</i>
Forno Elétrico Industrial (Mufla)	F2-DMP/R	<i>FB Química</i>
<i>Liner para SPME / GC14-B – Shimadzu</i>	<i>Splitless</i> (99 mm x 5 mm DE x 0,75 mm DI)	<i>Supelco</i>

Equipamento/Acessório	Modelo	Marca
Micropipeta	100 – 1000 μ L	<i>Eppendorf Research Series 2100</i>
Micropipeta	5 – 40 μ L	<i>Finnpipette Digital</i>
Micropipeta	10 – 100 μ L	<i>Eppendorf Research Series 2100</i>
Micropipeta	20 – 200 μ L	<i>Eppendorf Research Series 2100</i>
Micropipeta	1000 – 5000 μ L	<i>Eppendorf Research Series 2100</i>
pHmetro	Multi 340i/SET	<i>WTW</i>
Potenciômetro e pHmetro	370	<i>ATI Orion</i>
Radiômetro VLX (365 nm)	Series 9811	<i>Cole-Parmer Instrument Co.</i>
Tampa com septo de silicone revestido com teflon	---	<i>Fisher Scientific</i>
Frasco de amostragem (<i>vial</i>)	40 mL (EPA)	<i>Fisher Scientific</i>

3.2- Procedimento Experimental

3.2.1- Aspectos Gerais

Todas as soluções utilizadas para a otimização da reação de Fenton foram testadas frente a uma solução aquosa contendo aproximadamente 100 mg L⁻¹ de carbono de cada contaminante (BTEX), ou seja, 400 mg L⁻¹ de carbono de BTEX total. Após a adição de todos os reagentes, o volume foi completado com água desionizada (Milli-Q Plus, Millipore, 18,2 MΩ.cm) ou “água subterrânea sintética” (ver Apêndice 2), conforme cada caso, em balão volumétrico de 250 mL, e colocados em béquer de 400 mL. Nas reações de Fenton convencionais, o pH das soluções foi ajustado para 3,0 com ácido sulfúrico e monitorado com um pHmetro, calibrado, antes do uso, com solução tampão (citrato / ácido clorídrico) pH = 4,01 (+ 0,01) e solução tampão (hidrogeno fosfato disódio / dihidrogeno fosfato de potássio) pH = 7,00 (- 0,02), em 25 °C.

A concentração de H₂O₂ remanescente (residual) foi determinada com uma solução 0,1 mol L⁻¹ de NH₄VO₃ em meio ácido (OLIVEIRA *et alii*, 2001). O carbono orgânico total (TOC) das soluções foi medido com um Analisador de Carbono Orgânico Total, TOC-5000A, da *Shimadzu*. Para as medidas espectrofotométricas utilizou-se um Espectrofotômetro UV/Vis, modelo 6405, da *Jenway*. Na determinação dos BTEX, inicialmente esses compostos foram extraídos da fase gasosa (*headspace*) das amostras (HS/SPME) com uma fibra adquirida da *Supelco*, recoberta com 100 μm de

polidimetilsiloxano (PDMS) (SUPELCO, 2005) e, em seguida, quantificados usando um cromatógrafo a gás, GC-14B, da *Shimadzu*.

Os sais de ferro e agentes complexantes foram pesados com o auxílio de uma balança analítica Mettler AE200. O oxidante utilizado foi H₂O₂ 50 % m/v (Degussa). As reações foram feitas sem agitação, no claro e no escuro (ausência e presença de luz), em sistema aberto e sem aquecimento, ou seja, sob temperatura ambiente, 25 (± 2) °C.

Em todas as reações, os parâmetros monitorados foram: (1) tempo de reação; (2) concentração de H₂O₂ residual; (3) formação ou não de precipitado, Fe(OH)₃; (4) pH; (5) temperatura; (6) TOC; e (7) degradação de BTEX via GC/FID. Todas essas variáveis foram monitoradas no início, durante e no fim de cada reação. As medidas foram feitas em duplicata.

Durante todos os experimentos sempre se preocupou em ter um menor gasto de reagentes possível. Dessa maneira, foram reduzidas as quantidades de reagentes e resíduos gerados. Todo o resíduo gerado foi tratado antes de ser descartado na rede de esgotos, via oxidação (com H₂O₂) e, posteriormente, neutralização (com NaOH comercial). Informações mais detalhadas do modo como foram preparados os experimentos desse trabalho serão mostradas nos itens à seguir.

3.2.2- Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC)

3.2.2.1- Princípio de Funcionamento e Condições Experimentais Utilizadas

O Analisador de Carbono Orgânico Total, TOC-5000A (Figura 1), opera por um princípio de combustão catalítica. Isso é obtido com um tubo de combustão onde está contido o catalisador (alumina em esferas, revestidas com platina) aquecido a uma temperatura de 680 °C com uma vazão de gás de 150 mL min⁻¹. O gás de arraste utilizado foi o Ar Sintético, com um mínimo de 99,995 % de pureza.



Figura 1. Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC-5000A, Shimadzu).

Para a medida de carbono total (TC), inicialmente a amostra é injetada para o interior do tubo contendo o catalisador, após a combustão, os gases formados no tubo são arrastados pelo gás de arraste até um desumidificador eletrônico, que tem sua temperatura entre 1 e 2 °C, garantindo que após o tubo, não haverá vapores, mas apenas gás. Após o desumidificador, os gases passam por um filtro para a remoção de halogênios, sendo então, levados até uma célula de medida de infravermelho não-dispersivo, onde o CO₂ é, então, detectado. Na quantificação de carbono inorgânico (IC), ao contrário da medida de TC, a amostra não mais passa pelo catalisador. Nesse caso, a amostra é acidificada com H₃PO₄ 25 % v/v e, assim, todo o carbono inorgânico proveniente de, principalmente, carbonatos e/ou bicarbonatos é convertido em CO₂. Em seguida, os gases formados seguem o mesmo caminho, após o tubo de combustão, usado na medida de TC (como descrito acima). Após a conversão do sinal de saída da célula, de analógico para digital, por meio de uma interface eletrônica, a CPU integra a área do pico formada. A área do pico é proporcional à concentração de carbono da amostra. Em resumo, o carbono total e o carbono inorgânico foram quantificados, e a diferença entre os dois valores foi considerada como TOC.

O Analisador de Carbono Orgânico Total foi operado com um catalisador de sensibilidade normal, erro máximo de 2 % em cada uma das determinações, e limite de quantificação de 1,0 mgC L⁻¹ (SHIMADZU, 199-).

3.2.2.2- Método Analítico para a Determinação do TOC

Antes de cada medida, as amostras de estudo foram diluídas com água desionizada, sempre respeitando o limite de 20 mgC L⁻¹ de TOC final (proveniente dos BTEX). Para isso, uma alíquota era coletada do béquer (frasco reacional) em tempos pré-determinados, sem qualquer tratamento prévio (preservação) e/ou filtração, diluídas em um balão volumétrico e, assim, levadas para posterior análise no equipamento.

3.2.2.2.1- Preparo das Soluções Padrões Estoques de Carbonos Inorgânico e Orgânico

Para a quantificação de TOC nas amostras, primeiramente, foi necessária a construção de curvas analíticas, de IC e de TC, para a calibração do equipamento. Para isso, preparou-se solução padrão estoque para IC, constituída de uma mistura de sais de carbonato e bicarbonato de sódio; e solução padrão estoque para TC, constituída por uma solução aquosa de biftalato de potássio. A concentração final de cada solução estoque (TC e IC) foi de 1000 mgC L⁻¹. Ambas soluções foram preparadas em água desionizada, seguindo os procedimentos conforme instruções do fabricante do equipamento.

Devido ao prazo de validade, a cada 2 meses novas soluções estoques e curvas analíticas foram feitas, além de uma manutenção semanal preventiva do equipamento, tais como regeneração de TC e IC; e preenchimento do reservatório de ácido fosfórico (H_3PO_4 25 % v/v), usado nas medidas de IC. Para a regeneração de TC utilizou-se uma solução de ácido clorídrico (HCl 2 mol L^{-1}).

3.2.3- Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chama (GC/FID)

3.2.3.1- Princípio de Funcionamento e Condições Experimentais Utilizadas

Cromatografia gasosa é uma técnica analítica que permite separações, identificações e medidas quantitativas de componentes de uma mistura. Essa técnica tem sido bastante utilizada nos últimos anos devido às vantagens que possui, tais como, o elevado poder de resolução, tornando possível, muitas vezes, a análise de diversas substâncias em uma mesma amostra (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000; SKOOG *et alii*, 2002).

Para a determinação de BTEX utilizou-se um Cromatógrafo a Gás com Detector por Ionização em Chama (GC-14B, da *Shimadzu*), mostrado na Figura 2 (SHIMADZU, 1993). Esse equipamento foi empregado para esse fim em todo o trabalho.

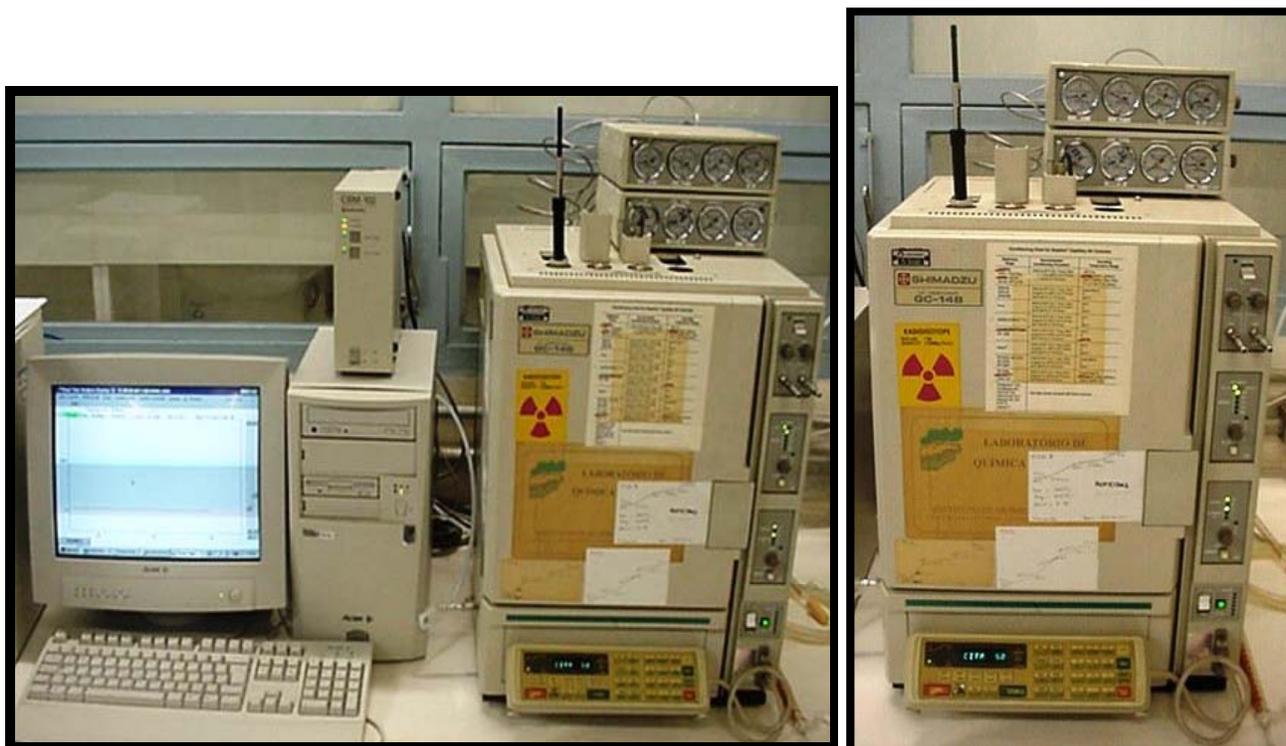


Figura 2. Cromatógrafo a Gás com Detector por Ionização em Chama (GC-14B, da *Shimadzu*).

3.2.3.2- Otimização das Condições Cromatográficas

Para a determinação dos BTEX, inicialmente, foi necessária a otimização das condições experimentais cromatográficas para a separação, identificação e quantificação dos analitos. Os parâmetros ajustados usando a coluna capilar DB-5 (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme) foram:

- Vazão dos gases:
 - de arraste (He);
 - “*make up*” (N₂) (ver Apêndice 2);
 - combustível (H₂);
 - e comburente (ar sintético).
- Temperaturas do:
 - injetor;
 - e detector.
- Programação da rampa de aquecimento do forno (coluna).

Nessa parte foram feitos experimentos afim de aumentar a eficiência de separação dos compostos na coluna cromatográfica e, principalmente, melhorar a resolução dos picos. Cada variável, descrita acima, foi ajustada individualmente.

3.2.3.3- Construção de Curvas Analíticas para a Quantificação dos BTEX

Para a quantificação de BTEX nas amostras sob estudo, após todas as etapas experimentais de otimização estarem cumpridas, tais como condições comatográficas e de extração, prepararam-se duas curvas analíticas para cada um dos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m,p*-xileno e *o*-xileno), totalizando 10 curvas.

Destas, cinco curvas (para cada um dos BTEX) foram feitas num intervalo de 0 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ e, as outras, com pontos mais distantes e para amostras mais concentradas, no intervalo de 0 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Cada padrão foi preparado em uma solução aquosa, conforme cada concentração requerida, contendo a mistura de BTEX em água desionizada, sob as mesmas condições experimentais utilizadas em todos os ensaios desse projeto. A faixa de trabalho utilizada para a construção das curvas analíticas foi: 0; 5; 7,5; 10; 50; 100; 250; 500; 750; e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Os padrões de BTEX foram preparados da seguinte maneira:

- 1º - Inicialmente preparou-se uma solução estoque contendo a mistura dos compostos BTEX na concentração de 80 mg L^{-1} de BTEX total, ou seja, 20 mg L^{-1} de cada uma dos compostos. Essa solução foi preparada em um balão volumétrico de 2 litros, no qual foram adicionados 45,5 μL de benzeno, 46,1 μL de tolueno, 46,1 μL de etilbenzeno e 46,1 μL de xilenos (mistura dos três isômeros) e, em seguida, o volume foi completado com água desionizada. Essa solução estoque foi denominada de “solução A”;
- 2º - A partir da “solução A” preparou-se outra solução estoque, “solução B”, na concentração de 8 mg L^{-1} de BTEX total (2 mg L^{-1} de cada composto). Assim, para o preparo da “solução B”, retirou-se uma alíquota de 10 mL da “solução A” e adicionou-se

em um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água desionizada;

3º - Calculou-se o volume necessário para preparar os padrões a partir da “solução B”, conforme as concentrações desejadas, para um volume final de solução de 20 mL. Considerando que o frasco de amostragem utilizado para a extração dos BTEX tinha um volume total de 40 mL, 20 mL eram de solução e os outros 20 mL, de fase gasosa. Esse volume foi fixado e escolhido a partir das otimizações das condições de extração, via SMPE;

4º - Foram adicionados 20 mL de água desionizada em cada frasco de amostragem. Em seguida, retirou-se de cada frasco a mesma quantidade de água (em volume) que foi adicionada da “solução B”, de acordo com as concentrações requeridas para construir as curvas analíticas;

5º - Foram adicionados em cada frasco 6,000 gramas de cloreto de sódio e uma barra magnética;

6º - Após todo esse procedimento, em cada frasco foram adicionadas alíquotas da “solução B”, conforme a concentração desejada e, então, cada frasco foi fechado imediatamente. O volume final em cada frasco foi de 20 mL;

7º - Como os BTEX são compostos voláteis, tomou-se o cuidado de que os frascos estivessem bem fechados. Os procedimentos descritos acima foram feitos de forma rápida e bastante cuidadosa. Após o preparo das amostras evitou-se manusear os frascos, pois a técnica SPME é sensível às variações de temperatura. Esses procedimentos foram feitos em quadruplicata.

No preparo de soluções padrão de BTEX é muito importante considerar a solubidade aquosa desses compostos na mistura. Um estudo feito por THOMAS *et alii* (1996) mostra que a solubilidade desses compostos, quando presentes em uma mesma solução aquosa, ou seja, em mistura, é bem menor que a solubilidade de cada composto individual. Os valores experimentais da solubilidade em água dos BTEX na mistura são mostrados na Tabela 10. Além desses valores, também são mostrados os valores previstos (teóricos) da solubidade desses compostos na mistura. Esses valores foram estimados usando a *lei de Raoult*.

O APÊNDICE 1 traz mais informações a respeito da construção das curvas analíticas dos BTEX, preparadas e utilizadas nesse trabalho, detalhando o tratamento estatístico feito para cada uma dessas curvas.

Tabela 10. Valores da solubilidade em água (experimental e teórica) dos BTEX individual e em mistura (THOMAS *et alii*, 1996).

Composto BTEX	Solubilidade de cada composto individual (mg L ⁻¹)	Solubilidade experimental na mistura (mg L ⁻¹)	Solubilidade teórica na mistura (mg L ⁻¹)
Benzeno	1700	349,0	379,8
Tolueno	515	78,7	90,6
Etilbenzeno	152	25,3	23,0
<i>p</i> -Xileno	198	21,0	30,4
<i>m</i> -Xileno	160	21,0	24,5
<i>o</i> -Xileno	180	22,3	27,9

3.2.4- Microextração em Fase Sólida (SPME)

3.2.4.1- Visão Geral da Técnica

A Microextração em Fase Sólida é uma técnica relativamente simples do ponto de vista instrumental. É uma técnica de extração bastante vantajosa, quando comparada aos métodos clássicos, como extração líquido-líquido (LLE) e extração Soxhlet, principalmente pela economia de tempo e de solvente (LANÇAS, 2004).

Desenvolvida por Pawliszyn (ARTHUR e PAWLISZYN, 1990), sua forma original baseia-se na sorção dos analitos por uma fibra de sílica

modificada quimicamente, com posterior dessorção térmica dos analitos em um cromatógrafo a gás. Esse autor propôs que em SMPE não ocorre extração exaustiva, mas sim equilíbrio entre a fase aquosa e a fase orgânica estacionária (fibra). Estudou as diferentes variáveis que influenciam o processo de extração, incluindo o tempo de exposição da fibra na solução a ser analisada, a linearidade da técnica, a reprodutibilidade, a seletividade e os interferentes.

O procedimento de extração por SPME consiste basicamente de duas etapas: sorção e dessorção dos analitos (LOPES *et alii*, 2002). Os dois principais modos de extração são: (1) extração direta e (2) extração via fase gasosa.

No modo (1), extração direta, o recobrimento da fibra (portanto, a fase sólida) é inserido diretamente na amostra e os analitos são transportados da amostra para a fase sólida.

No modo (2), extração via fase gasosa, utilizado nesse trabalho, os analitos têm de ser transportados através da barreira de ar antes de atingirem o recobrimento da fibra. Essa modificação serve, principalmente, para proteger a fibra de possíveis danos provocados por interferentes de elevada massa molar ou baixa volatilidade presentes nas amostras, como materiais húmicos (amostras ambientais) e proteínas (amostras biológicas). Esse modo de extração permite mudanças das características da matriz, como por exemplo, no valor do pH, sem causar danos à fibra. A quantidade de analito

extraído na fibra (utilizando o mesmo frasco de amostra) no equilíbrio, será a mesma empregando o modo direto ou via fase gasosa, desde que os volumes da fase gasosa e da amostra sejam iguais. Isso ocorre pelo fato de a concentração no equilíbrio ser independente da localização da fibra no sistema amostra/fase gasosa. Se essas condições não forem observadas, uma diferença significativa, entre o modo direto e o modo via fase gasosa, será encontrada para analitos bastante voláteis. Por outro lado, a cinética de extração será bastante dependente do modo de extração selecionado.

O número de parâmetros experimentais a serem otimizados e encontrados em SPME é superior aos do SPE (Extração em Fase Sólida) e do LLE. Entre os principais fatores experimentais que afetam a eficiência de extração encontram-se: (1) escolha do revestimento da fibra; (2) força iônica do meio; (3) pH; (4) temperatura de extração; (5) tempo de agitação; (6) tempo de dessorção; (7) tempo de exposição da fibra na amostra; (8) velocidade de agitação; (9) volume da amostra; e (10) volume da fase gasosa.

Apesar de ter sido originalmente desenvolvida para a análise de micropoluentes orgânicos em água, a SPME tem sido aplicada em vários campos, como na análise de aromas e flavorizantes em frutas, voláteis no ar, medicamentos em urina e muitas outras aplicações (PAWLISZYN, 1999). A técnica prossegue em fase de desenvolvimento, apesar de já estar disponível comercialmente.

3.2.4.2- Otimização das Condições de Extração para SPME

Na otimização das condições de extração, inicialmente foram pesados 6,00 g de NaCl em um frasco de amostragem de 40 mL. Posteriormente, adicionou-se ao frasco uma barra magnética (“peixinho”) e 20,0 mL de uma solução aquosa de BTEX, sendo, em seguida, o frasco de amostragem fechado imediatamente. Como os BTEX são compostos voláteis, tomou-se o cuidado para garantir que o frasco permanecesse, após a adição dos contaminantes, hermeticamente fechado, a fim de minimizar possíveis perdas por volatilização. As amostras foram agitadas com o auxílio de um agitador magnético e, então, os compostos de interesse (analitos) foram extraídos da fase gasosa, após um tempo pré-estabelecido, por uma fibra recoberta com 100 μm de polidimetilsiloxano (PDMS). Em seguida, as amostras foram extraídas da fibra e analisadas usando a técnica de Cromatografia Gasosa. Após o preparo das amostras, evitou-se manusear o frasco pois a técnica SPME é sensível à variações de temperatura.

O arranjo experimental típico para a SPME, empregado nesse trabalho, é ilustrado na Figura 3. Essa Figura resume todo o procedimento experimental utilizado no preparo das amostras para a determinação de BTEX. As etapas de 1 a 5 correspondem ao processo de transferência dos analitos da amostra original para a fibra, enquanto que a etapa 6 ilustra a transferência dos analitos da fibra para a coluna cromatográfica, por meio de um processo de dessorção térmica. A etapa 1 corresponde à introdução do

dispositivo, contendo a fibra, na fase gasosa da amostra a ser analisada. Na etapa 2 a fibra é exposta à fase gasosa pelo tempo escolhido para a extração. A etapa 3 refere-se a uma ampliação da imagem da fibra mostrada na etapa 2, ilustrando a sorção dos analitos. Na etapa 4 a fibra é retraída para dentro do dispositivo e, na etapa 5, o sistema é removido do frasco de amostragem. Na etapa 6 o sistema é colocado no injetor do cromatógrafo a gás e a fibra é exposta para ocorrer a dessorção térmica, transferindo os analitos da fibra para a coluna cromatográfica. Concluída a etapa de transferência, a coluna é então aquecida de acordo com o programa de temperatura definido para a separação.

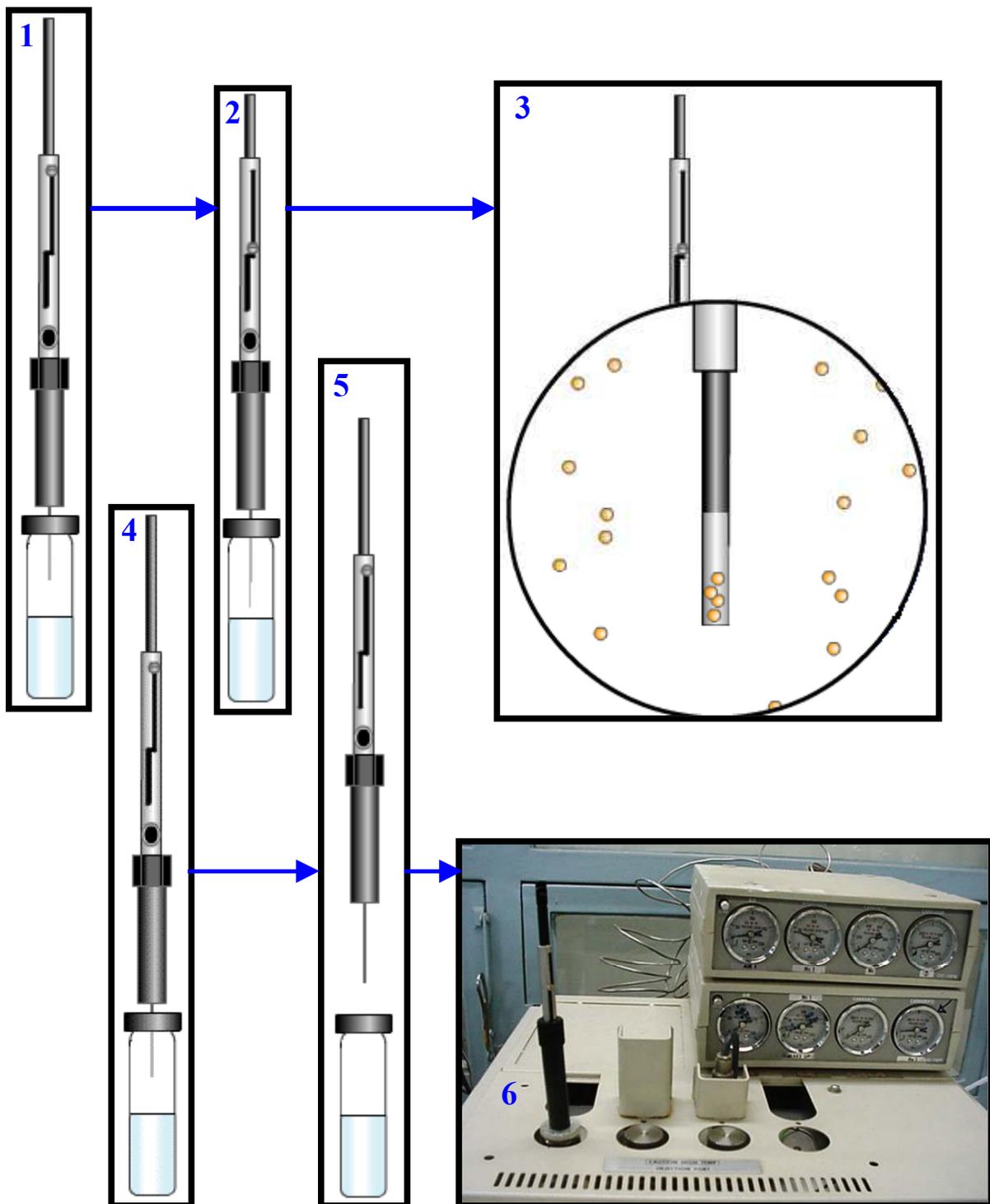


Figura 3. Arranjo experimental para a SPME utilizado nesse trabalho.

Os fatores experimentais otimizados para aumentar a eficiência, a confiança e a repetibilidade do método de extração, foram: (1) tempo de exposição da fibra na amostra; (2) tempo de agitação; (3) tempo de dessorção; e (4) força iônica do meio (efeito *salting out*).

3.2.4.2.1- Tempo de Exposição da Fibra na Amostra

Para a otimização do tempo de exposição da fibra na fase gasosa da amostra, inicialmente, um frasco de 40 mL contendo 20 mL de uma solução aquosa de BTEX, na concentração de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ total (ou seja, $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada composto), foi deixado em repouso durante 15 horas. Escolheu-se esse tempo para garantir que o sistema líquido-gás estaria em equilíbrio. Com isso, após esse período, variou-se o tempo em que a fibra ficava exposta na fase gasosa. Experimentos foram feitos no intervalo de tempo de 0 a 3600 segundos.

3.2.4.2.2- Tempo de Agitação da Amostra

Após a definição do tempo ideal para a exposição da fibra na amostra, buscou-se otimizar o tempo de agitação, ou seja, o tempo necessário para que as fases aquosa e gasosa atingissem o equilíbrio. Usando as condições experimentais otimizadas na etapa anterior, variou-se o tempo de agitação.

Os ensaios foram feitos entre 0 e 360 segundos. O dispositivo contendo a fibra somente foi inserido no frasco de amostragem após o término da agitação da amostra. Também é importante salientar que a velocidade de rotação foi praticamente a mesma em todos os experimentos.

3.2.4.2.3- Tempo de Dessorção

Essa etapa foi realizada com a fibra colocada no centro da zona aquecida do injetor, ou seja, no interior do *liner* (modo *splitless*) do cromatógrafo. Utilizou-se um valor de temperatura fixo (250 °C) permitido pela fibra, conforme instruções do fabricante. Durante o processo de dessorção a válvula *split* permaneceu fechada. Foram testados os seguintes tempos de dessorção: 30, 60, 90, 120 e 150 segundos. Após os procedimentos de sorção e dessorção dos analitos, ou seja, quando a fibra não mais estava em uso, a agulha (que recobre a fibra) foi vedada por um septo, para evitar possíveis contaminações, o que também facilita a amostragem em locais distantes e transportar o conjunto para o laboratório.

3.2.4.2.4- Força Iônica do Meio (Efeito *Salting Out*)

Na otimização da força iônica do meio, com a finalidade de avaliar a ação do efeito *salting out*, experimentos foram feitos com diferentes

concentrações de NaCl (10, 15, 20, 25 e 30 % m/v). Nesses casos, utilizaram-se os parâmetros otimizados nos itens anteriores.

3.2.4.2.5- Ensaios de Repetibilidade

Após a otimização das condições de extração da SPME, também foram feitos testes de extração com uma única amostra. Nesse caso, a fibra foi inserida repetidas vezes na fase gasosa de um mesmo frasco de amostragem. Utilizou-se um frasco contendo uma solução de BTEX preparada na concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ($50 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada contaminante).

3.2.5- Determinação de H_2O_2

A determinação do H_2O_2 residual nas soluções estudadas foi feita por meio de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4VO_3 em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Essa solução de monovanadato de amônio foi preparada dissolvendo-se 1,17 g de NH_4VO_3 em 5,56 mL de H_2SO_4 9 mol L^{-1} , completando-se o volume até 100 mL com água desionizada.

Esse método baseia-se em uma reação de oxi-redução (OLIVEIRA *et alii*, 2001) que ocorre entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio, em meio ácido, levando a uma coloração vermelha devido à formação do cátion peroxovanádio(V), como mostra a Equação 17. Esse composto foi

monitorado via Espectrofotômetro UV/Vis, cuja banda de absorção máxima ocorreu em 453 nm.



3.2.6- Preparo de Água Subterrânea Sintética

Para simular reações na presença de águas subterrâneas, com possíveis interferentes da reação de Fenton (tais como íons carbonatos e bicarbonatos), preparou-se no LQA, água subterrânea sintética com força iônica ($0,15 \text{ mol L}^{-1}$), cátions e ânions em concentrações similares às estabelecidas por MONTGOMERY-WATSON (1995), conforme composição mostrada na Tabela 11.

Tabela 11. Composição dos sais utilizados no preparo de água subterrânea sintética (MONTGOMERY-WATSON, 1995).

Sal	Concentração (mol L^{-1})
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2,18 \times 10^{-3}$
NaHCO_3	$1,90 \times 10^{-3}$
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$5,41 \times 10^{-4}$
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$6,09 \times 10^{-4}$
KHCO_3	$9,99 \times 10^{-4}$

3.2.7- Otimização das Reações de Fenton

3.2.7.1- Teste de Volatilização

Para verificar o quanto de tolueno era perdido por volatilização, durante os experimentos foram preparadas soluções aquosas contendo a mesma quantidade de contaminante, sob exatamente as mesmas condições experimentais utilizadas nas reações sob estudo. Tais reações foram monitoradas por TOC durante, aproximadamente, 30 horas. Nesses ensaios não foi adicionado o oxidante.

3.2.7.2- Reação de Fenton Convencional

Inicialmente, vários experimentos foram feitos em busca de uma melhor proporção dos reagentes, variando-se as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 , com o pH do meio reacional fixado em 3,0. O ajuste do pH sempre foi feito antes da adição de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e de H_2O_2 . Cada reação foi feita em sistema aberto, contendo 100 mg L^{-1} de carbono em tolueno, e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 em diferentes concentrações, conforme cada tipo de experimento. Após a adição dos reagentes (contaminante, catalisador e oxidante) o volume foi completado para 250 mL com água desionizada. Afim de comparação, experimentos também foram feitos em água subterrânea sintética.

Resumindo, o preparo das soluções e a adição dos reagentes seguiram a seguinte ordem:

- 1º - solução aquosa a pH 3,0 (acidificada com H_2SO_4 1 mol L^{-1});
- 2º - adição do sal de ferro – catalisador ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- 3º - adição do tolueno (31,5 μL);
- 4º - adição do oxidante (H_2O_2);
- 5º - e volume completado com água (desionizada ou subterrânea), para 250 mL.

3.2.7.3- Reação de Fenton Modificada (RFM)

Após ter sido definida a melhor proporção de reagentes (otimização) para a degradação do tolueno, via reação de Fenton convencional, estudou-se formas alternativas dessa reação, com a finalidade principal de estabilizar o catalisador (Fe^{2+}), permitindo, assim, a aplicação em um pH natural e procurando minimizar a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Esses tipos de reação de Fenton, na presença de um ou mais ligantes (agentes complexantes/estabilizantes), serão denominadas, de agora em diante, de Reações de Fenton Modificadas, ou RFM.

3.2.7.3.1- Tipos de RFM Estudadas

Estudaram-se seis tipos diferentes de RFM, que foram:

- (1) RFM com ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), sal disódico dihidratado;
- (2) RFM com ácido cítrico (AC);
- (3) RFM com ácido tartárico (AT);
- (4) RFM com ácido glucônico (AG);
- (5) RFM com ácido ascórbico (AA);
- (6) e RFM com ácido oxálico (AO).

Em todos os casos estudados seguiram-se praticamente as mesmas condições experimentais utilizadas nas reações de Fenton convencional, porém, na presença de ligantes do catalisador. O preparo das soluções e a adição dos reagentes seguiram a seguinte ordem:

- 1º - solução aquosa sem o ajuste do pH;
- 2º - adição do ligante (complexante);
- 3º - adição de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- 4º - adição do tolueno;
- 5º - adição do oxidante, H_2O_2 ;
- 6º - e volume completado com água (desionizada ou subterrânea), para 250 mL.

Nesse trabalho, todos os complexantes e sais de ferro utilizados foram sólidos (em sua forma original). Porém, o procedimento adotado em todos os ensaios foi o seguinte: em primeiro lugar, praticamente metade do volume de um balão volumétrico ($\cong 125$ mL) foi preenchido com água. Em seguida, o

complexante foi adicionado e solubilizado completamente. Daí, o sulfato ferroso foi adicionado e, conseqüentemente, solubilizado. Por último, após esses procedimentos, é que eram feitas as adições do contaminante e do oxidante. A estrutura química de cada composto usado como agente complexante do ferro é mostrada na Figura 4.

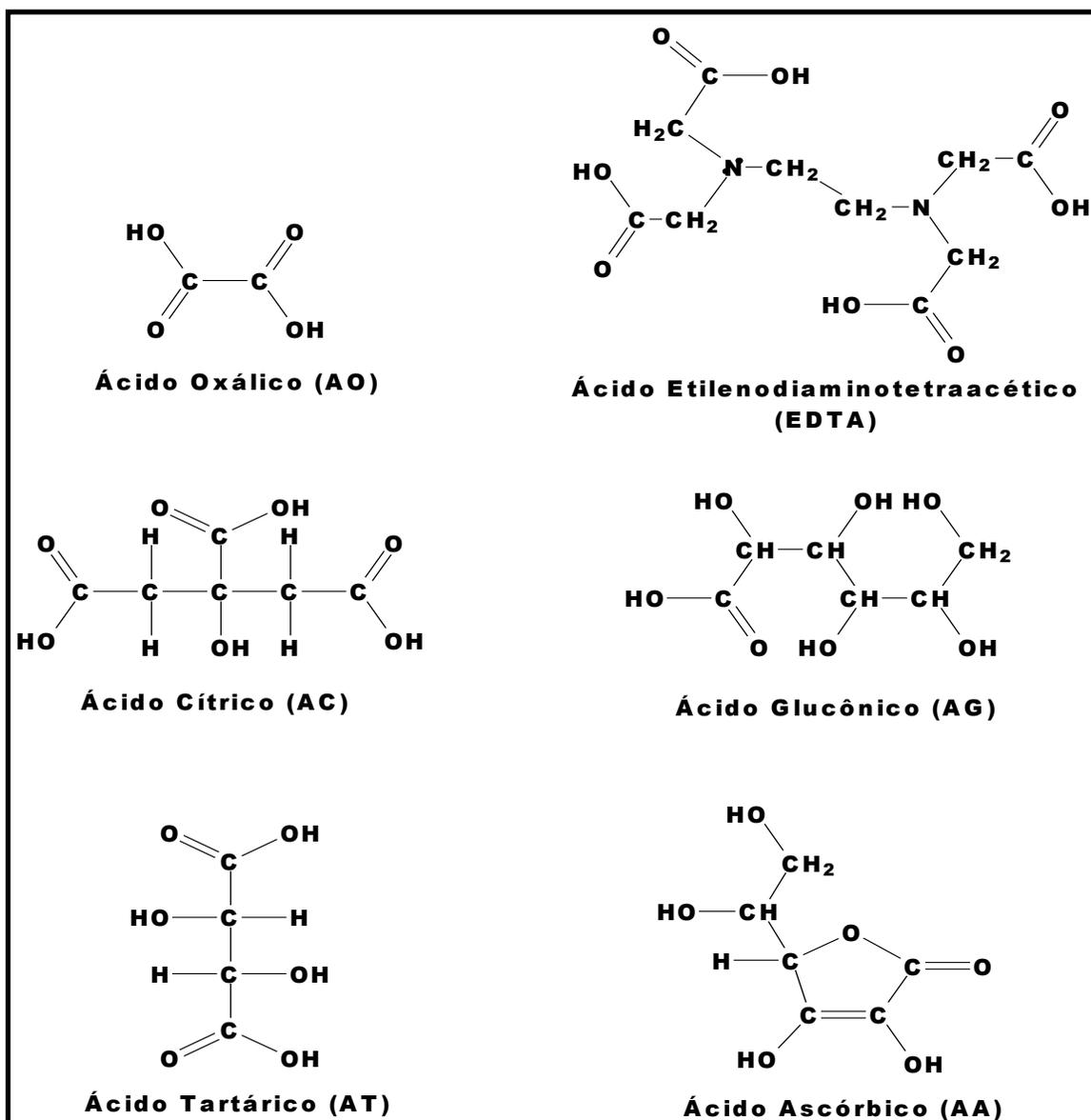


Figura 4. Estrutura química de cada composto usado nesse trabalho como complexante do ferro.

3.2.8- Reações com Fentox[®]

A Parte II, como já foi dito, refere-se a um reagente que foi desenvolvido durante esse trabalho, cuja formulação foi patenteada. Esse reagente, denominado de Fentox[®], é um catalisador da reação de Fenton e foi feito com a finalidade de ser utilizado possivelmente em aplicações *in-situ* e *ex-situ* (ver Apêndice 2) na remediação de diversas matrizes ambientais. A formulação do Fentox[®] consiste basicamente da mistura de sais de ferro II (Fe^{2+}) e ferro III (Fe^{3+}), agentes complexantes e agentes tensoativos.

Como o reagente envolvido na referida patente tem possibilidade de aplicação em larga escala, como será mostrado mais adiante, serão apresentados apenas resultados obtidos com o Fentox[®] expondo a sua performance frente à reação de Fenton convencional.

3.2.8.1- Teste de Volatilização

Nesse teste, verificou-se a perda de BTEX por volatilização. Para isso, seguiu-se o mesmo procedimento experimental utilizado no teste de volatilização feito com o tolueno (item 3.2.7.1). Tais reações foram monitoradas pelo TOC e GC/FID durante, aproximadamente, 10 horas.

3.2.8.2- Fentox[®] e Reação de Fenton Convencional

Em todos os experimentos comparativos, sempre foram feitas a reação de Fenton convencional em conjunto com a reação na presença do Fentox[®]. Ambas reações continham a mesma quantidade de catalisador (expressa em termos de ferro total) e oxidante. As reações de Fenton convencional foram preparadas com uma solução aquosa contendo 100 mg L⁻¹ de C de cada contaminante, ou seja, 400 mg L⁻¹ de carbono de BTEX total. Seguiu-se o mesmo procedimento experimental do item 3.2.7.2.

3.2.8.3- Preparo das Reações com Fentox[®]

As reações com Fentox[®] também foram preparadas sob exatamente as mesmas condições experimentais utilizadas nos testes anteriores. Em todos os ensaios com o Fentox[®], ao contrário daqueles feitos na otimização das reações de Fenton (Parte I), utilizou-se a mistura de BTEX.

O preparo das soluções com Fentox[®] e a adição dos reagentes seguiram, basicamente, a seguinte ordem:

- 1º - solução aquosa preparada com Fentox[®], sem o ajuste do pH;
- 2º - adição dos contaminantes;
- 3º - adição do H₂O₂;

4º - e volume completado com água (desionizada ou subterrânea) para 250 mL.

O Fentox[®] pode ser preparado tanto na forma líquida quanto na sólida (Figura 5), sendo que ele é caracterizado pela quantidade de ferro total. Geralmente, na forma líquida, esse reagente é preparado na concentração de 250 mg L⁻¹ de ferro, sendo que essa quantidade pode ser facilmente alterada. Assim, nas reações feitas com esse reagente, o cálculo de quanto de Fentox[®] deveria ser usado foi feito com base na quantidade de carbono orgânico total presente na amostra a ser tratada (amostra bruta). Nesse caso, sempre era estabelecida uma relação entre as concentrações (1) de TOC da amostra e (2) de ferro total presente no reagente Fentox[®].



Figura 5. Aspecto visual do Fentox[®] na forma líquida e na forma sólida.

3.2.8.4- Comportamento do Fentox[®] na Presença de Gasolina em Fase Livre

Em casos reais de contaminação ambiental de gasolina em águas subterrâneas, é muito comum encontrar a presença de fase livre (fase orgânica) no local contaminado. Assim, com o objetivo de avaliar o comportamento do Fentox[®] nesse tipo de cenário, experimentos foram preparados e realizados da seguinte maneira:

1º - Extraíu-se (extração líquido-líquido) o álcool da gasolina C.

- 2º - Em seguida, com a fase orgânica obtida na extração, ou seja, com a gasolina A, contaminou-se 1 L (500 mL em cada béquer) de água destilada na concentração 5 % v/v (25 mL de gasolina A em 500 mL de solução);
- 3º - Para que o sistema (fase aquosa e fase orgânica) atingisse o equilíbrio, agitou-se durante 4 horas e, em seguida, deixou-se o sistema em repouso por 24 horas;
- 4º - Fez-se esses ensaios em dois béquers contendo 500 mL de solução cada. O objetivo foi fazer, simultaneamente, dois ensaios experimentais, um com a reação de Fenton convencional e o outro com o Fentox[®], sem remover a fase orgânica dos frascos;
- 5º - No frasco usado com o sistema Fenton convencional, colocou-se uma quantidade de H₂O₂ para se atingir a concentração de 10.000 mg L⁻¹. Mediu-se o pH e ajustou-se para 3,0. Adicionou-se FeSO₄ até 500 mg L⁻¹ em ferro;
- 6º - No frasco com o Fentox[®], sem ajustar-se o pH, adicionou-se H₂O₂ para se atingir a concentração de 10.000 mg L⁻¹ e uma quantidade de Fentox[®] suficiente para que a concentração final de ferro fosse 500 mg L⁻¹;

7º - As concentrações de TOC e BTEX foram medidas no início de cada reação e em tempos pré-determinados, até que não fosse mais possível a detecção dos voláteis extraídos pela fibra (SPME);

8º - Anotou-se o que aconteceu com a fase livre. Um esquema ilustrativo de cada etapa experimental descrita acima é mostrado na Figura 6.

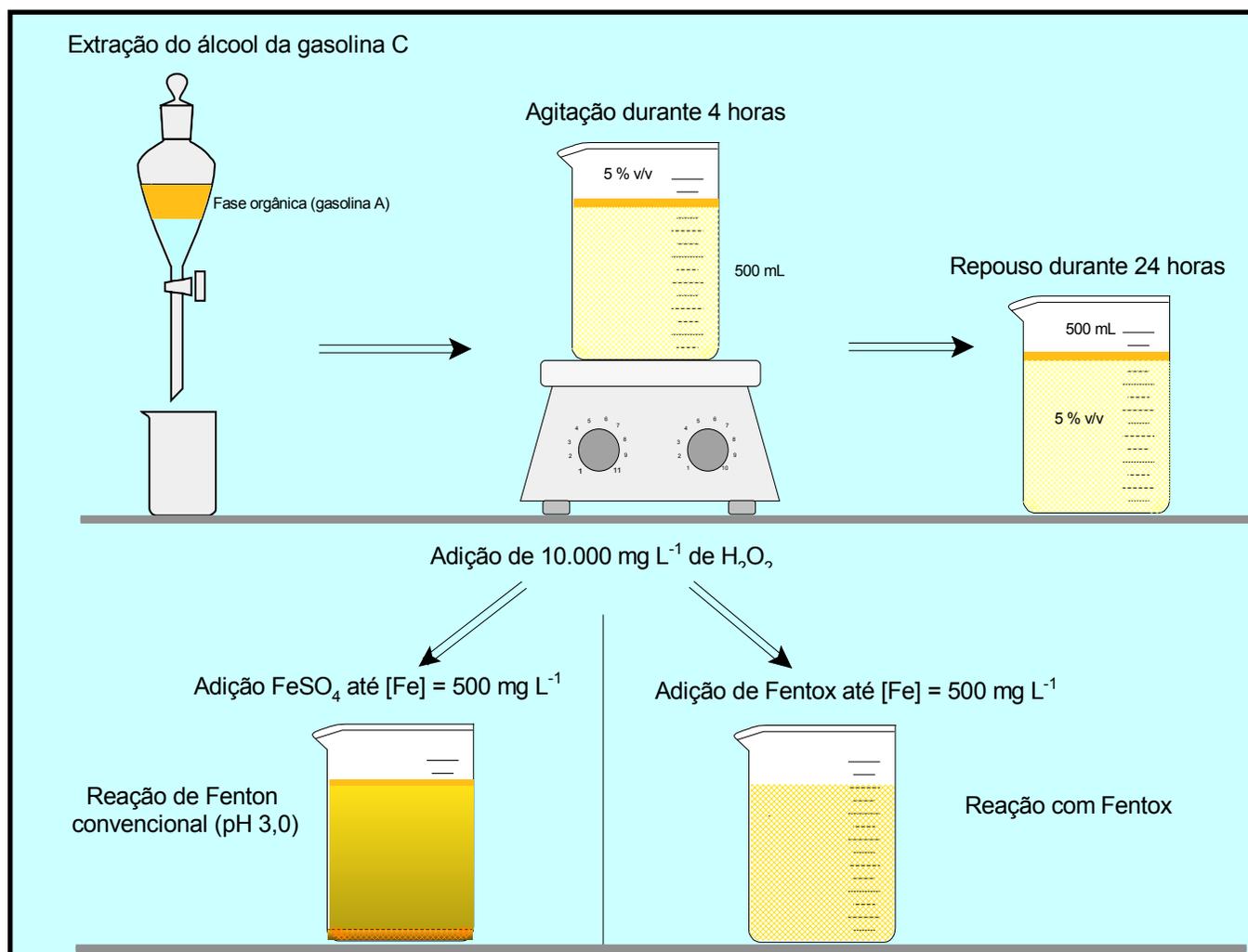


Figura 6. Esquema experimental para avaliar o comportamento do Fentox[®] na presença de gasolina em fase livre.

3.2.8.5- Estudo do Comportamento do Fentox[®] em Diferentes Valores de pH

Repetindo-se as condições experimentais anteriores, os ensaios foram feitos em quatro frascos distintos, porém, contendo a mesma solução de Fentox[®] em diferentes valores de pH: “natural”; “5,0”; “7,0”; e “9,0”. O valor de pH “natural” refere-se àquele cuja solução natural não foi submetida aos ajustes de pH. Com exceção desse ensaio, o ajuste de pH das outras reações foi feito com a adição de uma solução concentrada de NaOH.

3.2.8.6- Degradação do Fentox[®] pela Ação da Luz Solar

O estudo da degradação do Fentox[®] pela luz solar foi feito com 400 mL de uma solução desse reagente, em um béquer aberto, preparada conforme procedimentos descritos anteriormente. Essa solução foi exposta ao sol durante 400 minutos (\cong 6,7 horas). Mediu-se o pH da solução e a intensidade solar, com o auxílio de um radiômetro VLX, em 365 nm. O espectro UV/Vis, na região de 200 a 800 nm, foi obtido com um Espectrofotômetro UV/Vis HP 8452A (arranjo de diodo). As medidas foram feitas, em média, a cada 12,5 minutos.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Otimização das Condições Cromatográficas

Todas as etapas de otimização das condições cromatográficas, que incluem o ajuste das vazões dos gases (*make up*, arraste, etc.), a definição ideal das temperaturas (do injetor e do detector), e a programação da rampa de aquecimento da coluna, foram de suma importância para o alcance da resolução necessária para a separação e a quantificação dos analitos. As Tabelas 12 e 13 mostram os resultados obtidos após a otimização das condições cromatográficas, para a determinação de BTEX.

Tabela 12. Resultados otimizados do estudo das condições cromatográficas para a determinação de BTEX.

Temperatura do detector	275 °C
Temperatura do forno (rampa)	40 °C (2 min) – 4 °C min ⁻¹ até 84 °C (1 min)
Temperatura do injetor	250 °C
Tempo de corrida	14 min
Válvula <i>split</i>	Aberta após 1,5 min

Tabela 13. Resultados obtidos após a otimização das vazões dos gases utilizados no GC/FID, para a determinação de BTEX.

Gás	Vazão (mL min ⁻¹)
Ar sintético (comburente)	60
H ₂ (combustível)	30
He (arraste)	39 cm s ⁻¹
N ₂ (<i>make up</i>)	30
<i>purga</i>	6
<i>split</i>	60

Com relação à determinação de BTEX usando SPME e GC, a maioria dos trabalhos disponíveis na literatura (ARTHUR *et alii*, 1992; ARTHUR *et alii*, 1992a; THOMAS *et alii*, 1996; EZQUERRO *et alii*, 2004) utilizou a vazão do ar sintético de 300 mL min⁻¹. No entanto, principalmente pelo motivo de economia, estudou-se vazões para o ar sintético menores que a utilizada em outros trabalhos. Assim, como mostrado na Tabela 13, verificou-se que a utilização desse gás a uma vazão de 60 mL min⁻¹ é suficiente para que os resultados obtidos foram, praticamente, os mesmos, quando comparados com aqueles que usaram a vazão de 300 mL min⁻¹. Esses resultados permitiram adotar a vazão para o ar sintético, na determinação de BTEX, de 60 mL min⁻¹, o que correspondeu a uma economia de 80 %. Também é importante salientar que ao se adotar essa vazão, não se percebeu perda da sensibilidade do detector.

A Figura 7 mostra o programa de temperatura (rampa de aquecimento) do forno do cromatógrafo, definido, após testes experimentais, como o melhor para a separação e a quantificação de BTEX. Experimentos feitos com o uso de isoterma, ou seja, sob a mesma temperatura do início ao fim da corrida, não obtiveram resultados satisfatórios, pois não foi possível a separação, principalmente, entre os compostos etilbenzeno e xilenos.

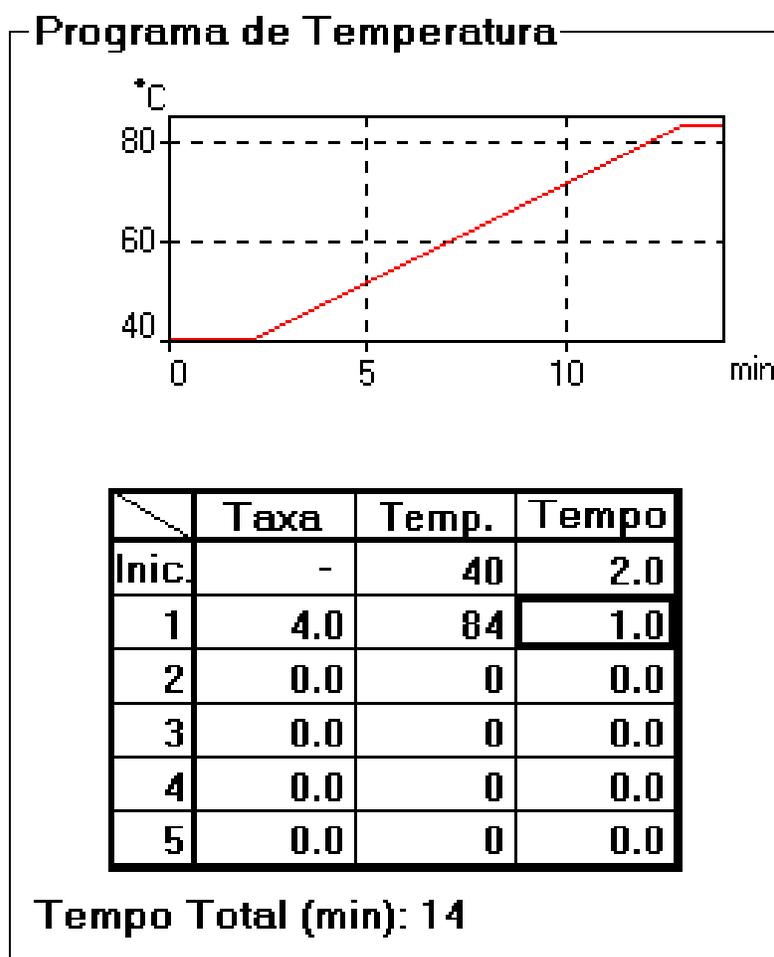


Figura 7. Programa de temperatura otimizado para a determinação de BTEX.

Após a otimização de todas as condições cromatográficas (definidas nas Tabelas 12 e 13, e na Figura 7) necessárias para a determinação de BTEX nas amostras sob estudo, a Figura 8 mostra um cromatograma típico (experimental) para esses analitos, além do tempo de retenção característico de cada composto frente à resposta do detector FID. O traço na cor vermelha ilustra a linha de base do equipamento.

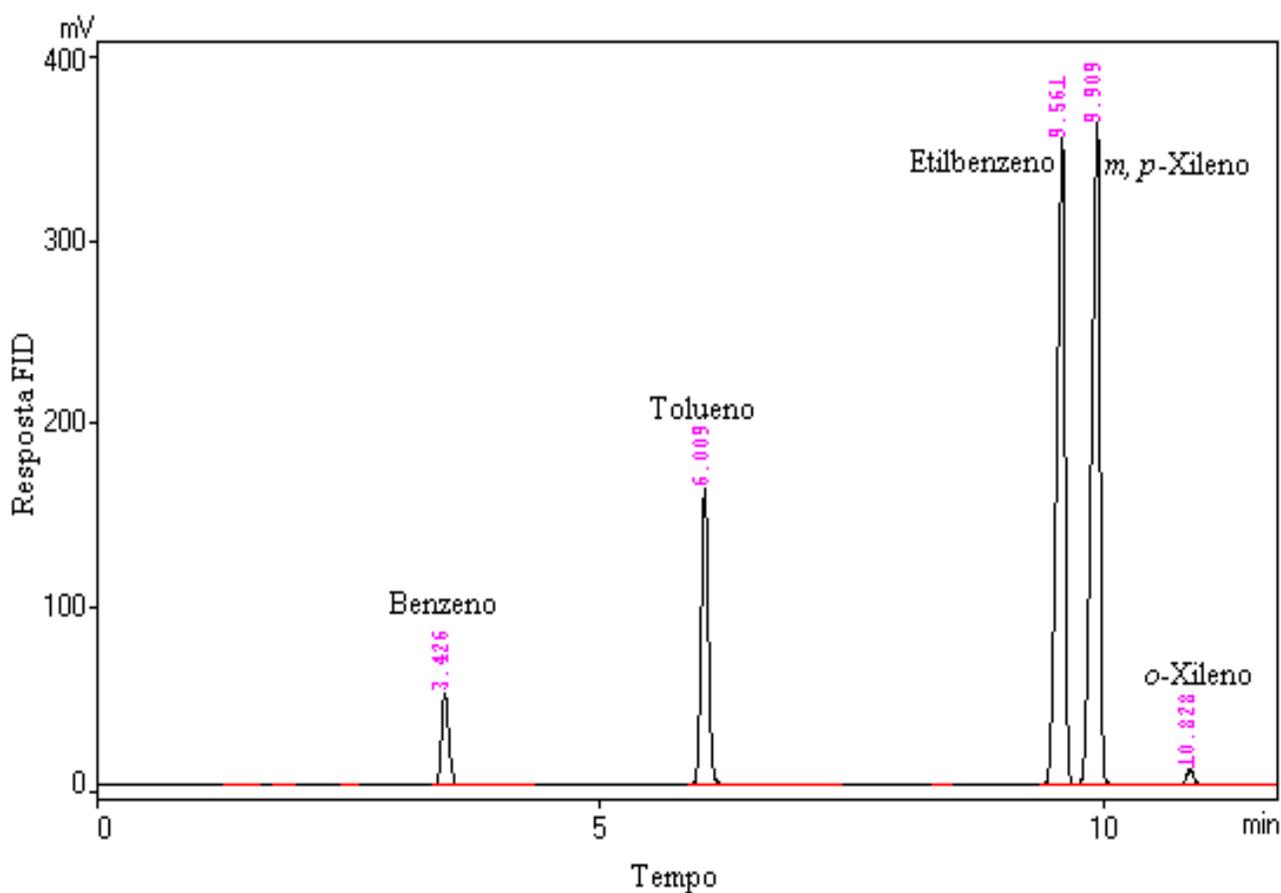


Figura 8. Cromatograma típico (experimental) para os BTEX, via GC/FID e HS/SPME, mostrando o tempo de retenção característico de cada composto.

4.2- Otimização das Condições de Extração para SPME

4.2.1- Tempo de Exposição da Fibra na Amostra

Foi feito um estudo cinético da extração dos analitos presentes na fase gasosa da amostra. A Figura 10 mostra a relação entre o tempo de exposição da fibra na amostra (0 a 3600 segundos) e a quantidade de BTEX extraída pela fibra, dada pela integração da área dos picos de cada composto. Esse experimento é ilustrado pelo Figura 9.



Figura 9. Fibra de PDMS inserida na fase gasosa do frasco de amostragem para extração dos BTEX, via SPME.

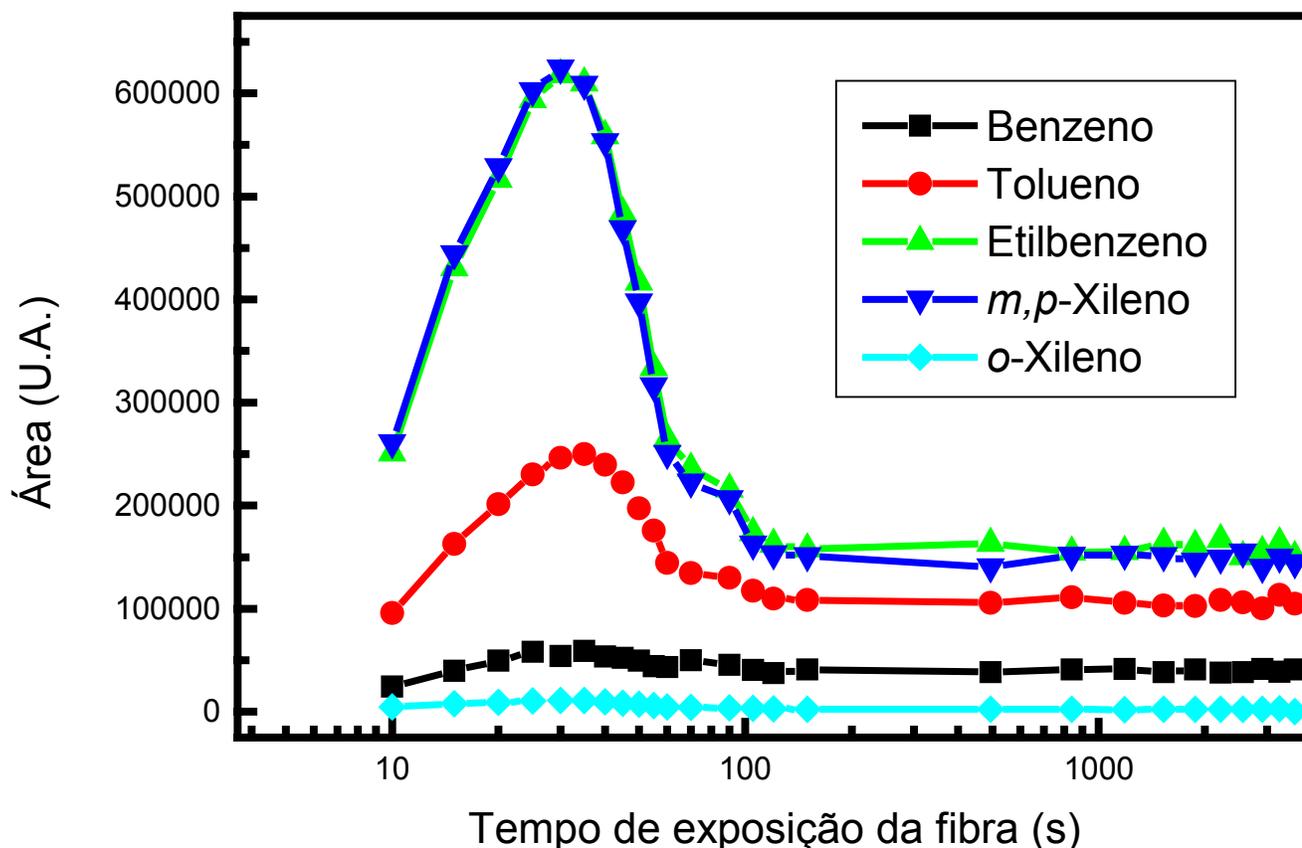


Figura 10. Estudo cinético para avaliar o tempo necessário para ocorrer o equilíbrio entre a fibra e os BTEX presentes na fase gasosa da amostra.

A Figura 10 mostra que durante aproximadamente os 30 segundos iniciais de exposição da fibra à amostra, a quantidade extraída de cada composto tende a aumentar, sendo esse fato mais pronunciado para os compostos etilbenzeno e *m,p*-xileno, provavelmente, devido a uma maior interação desses com a fibra. A partir desse tempo, os compostos adsorvidos pela fibra são desorvidos e, então, por volta de 120 segundos de exposição,

atinge-se o equilíbrio entre a fibra os BTEX na fase gasosa. Observa-se que após esse intervalo de tempo, a quantidade extraída pela fibra é constante (dentro dos limites de erro experimental) e é independente do posterior aumento do tempo de exposição. Assim, 2 minutos foi o tempo escolhido como sendo o melhor (suficiente) para a fibra estar em contato com a amostra, apresentando repetibilidade entre as medidas.

Esses estudos da relação entre a quantidade sorvida na fase estacionária e a concentração na amostra, discutido acima, também foi verificado experimentalmente por Pawliszyn, avaliando a linearidade da resposta para três analitos diferentes: tricloroetano, tricloroetileno e percloroetileno (PAWLISZYN, 1997).

4.2.2- Tempo de Agitação da Amostra

Nesses experimentos observou-se que a agitação da amostra reduz o tempo requerido para alcançar o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa, pois aumenta (acelera) a difusão dos analitos para a fase gasosa (Figura 11).

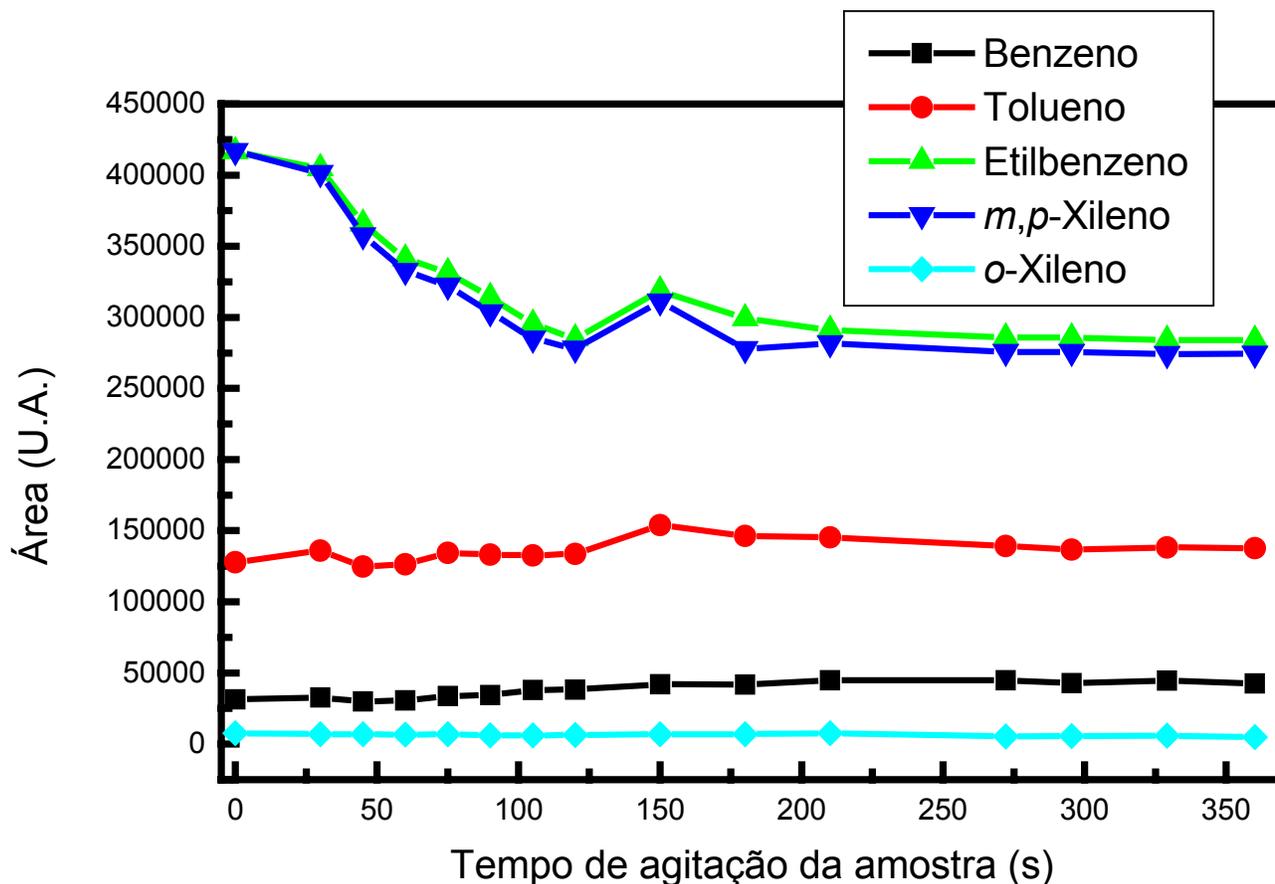


Figura 11. Estudo cinético do tempo de agitação da amostra necessário para alcançar o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa.

Nessa Figura, observa-se que as concentrações dos compostos benzeno, tolueno e *o*-xileno, praticamente não sofrem alterações quando a amostra é submetida à agitação. Os outros compostos estudados exigem um tempo maior para atingir o equilíbrio líquido-gás. Como mostra a Figura 11, após aproximadamente 240 segundos, o equilíbrio entre as fases foi alcançado para todos os compostos de interesse. Assim, 4 minutos foi definido como o tempo ideal de agitação da amostra.

Observa-se nas Figuras 10 e 11 que os perfis das curvas obtidas para os compostos etilbenzeno e *m,p*-xileno são muito parecidos. Provavelmente essa semelhança é devido à similaridade existente entre as propriedades físicas e químicas desses compostos (como mostrado na Tabela 5) e, conseqüentemente, faz com que a interação fibra-composto seja praticamente a mesma, como mostram os resultados das duas Figuras citadas anteriormente.

4.2.3- Tempo de Dessorção

Inicialmente, a escolha da temperatura ideal de trabalho do injetor (250 °C) foi muito importante, pois, assim, evitou-se causar danos à fibra, além de possibilitar a volatilização dos analitos.

Nesses experimentos, observou-se que até 60 segundos ocorria efeito acumulativo na fibra, ou seja, esse tempo não era suficiente para que os compostos sob estudo fossem completamente dessorvidos da fibra. Assim, após serem testados os tempos 30, 60, 90, 120 e 150 segundos, observou-se que o tempo de dessorção de 90 segundos, a 250 °C, foi suficiente para que todos os analitos extraídos da amostra fossem termicamente dessorvidos da fibra de forma quantitativa, sem perdas significativas ou dessorção parcial. Assim, escolheu-se esse tempo como sendo o ideal para a dessorção dos

BTEX. Esse mesmo resultado foi observado em tempos superiores estudados, ou seja, 120 e 150 segundos.

4.2.4- Força Iônica do Meio (Efeito *Salting Out*)

O efeito *salting out*, muito utilizado em SPME, serve para diminuir a solubilidade dos compostos orgânicos voláteis na fase aquosa, enriquecendo, então, a fase gasosa.

No estudo da força iônica do meio, observou-se que a adição do eletrólito na amostra aquosa, de fato, altera o equilíbrio entre as fases, possibilitando que uma maior quantidade de analito fosse extraída. Observou-se, em todos os casos, que o aumento da força iônica do meio é diretamente proporcional à eficiência da extração. Das diferentes concentrações de NaCl estudadas (10, 15, 20, 25 e 30 % m/v), o melhor resultado na extração dos analitos foi obtido com a adição de 30 % m/v de NaCl. Essa concentração equivale a 5,13 mol L⁻¹ de NaCl, mostrando assim, estar muito próxima da solubilidade desse composto em água, que é de 6,12 mol L⁻¹ (à temperatura ambiente).

A Tabela 14 mostra um resumo dos melhores resultados experimentais obtidos nos estudos das condições de extração utilizadas no preparo e na análise de cada amostra.

Observa-se que uma das grandes vantagens dessa técnica analítica (SPME), otimizada e utilizada nesse trabalho para a determinação de BTEX, é que a amostra não passa por nenhum tratamento antes e, principalmente, durante a amostragem. Dessa maneira, em amostragem *in-situ*, praticamente não há perdas do contaminante desde o momento em que é feita a coleta até a análise da amostra.

Tabela 14. Melhores resultados experimentais obtidos na otimização das condições de extração.

Concentração de NaCl	30 % m/v
Espessura do filme da fibra (PDMS)	100 μm
Temperatura	25 (\pm 2) $^{\circ}\text{C}$
Tempo de agitação	4 min
Tempo de dessorção	1,5 min
Tempo de exposição da fibra	2 min
Volume do frasco de amostragem	40 mL (20 mL de fase gasosa)

4.2.5- Ensaios de Repetibilidade

Os resultados dos experimentos de repetibilidade são mostrados na Tabela 15 e na Figura 12.

Tabela 15. Resultados obtidos dos ensaios de repetibilidade na determinação de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de BTEX total.

Amostragem	Área (U.A.)				
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	<i>o</i> -Xileno	<i>m,p</i> -Xileno
1	62339	207839	470500	525318	13320
2	60581	205684	444378	528453	15737
3	61998	206577	449759	530091	12857
4	62394	203450	439301	524436	12804
5	59570	205400	455824	546524	13720
6	60987	203974	448673	528499	11703

Como mostrado nas Tabela 15 e 16 e na Figura 12, observa-se que os resultados obtidos foram bastante similares, mesmo quando são feitas várias extrações de uma única amostra, como é o caso desse estudo. Assim, como diz a literatura (ARTHUR e PAWLISZYN, 1990), realmente, a técnica SPME possui uma boa repetibilidade entre as medidas e, de fato, é caracterizada pela extração não-exaustiva, ocorrendo apenas o equilíbrio entre as fases, e não, a extração total dos analitos da amostra, como observado nesses experimentos. O maior desvio padrão relativo, calculado

pela relação $(\bar{a}/s) \times 100$, foi obtido na determinação do composto *o*-xileno (10 %).

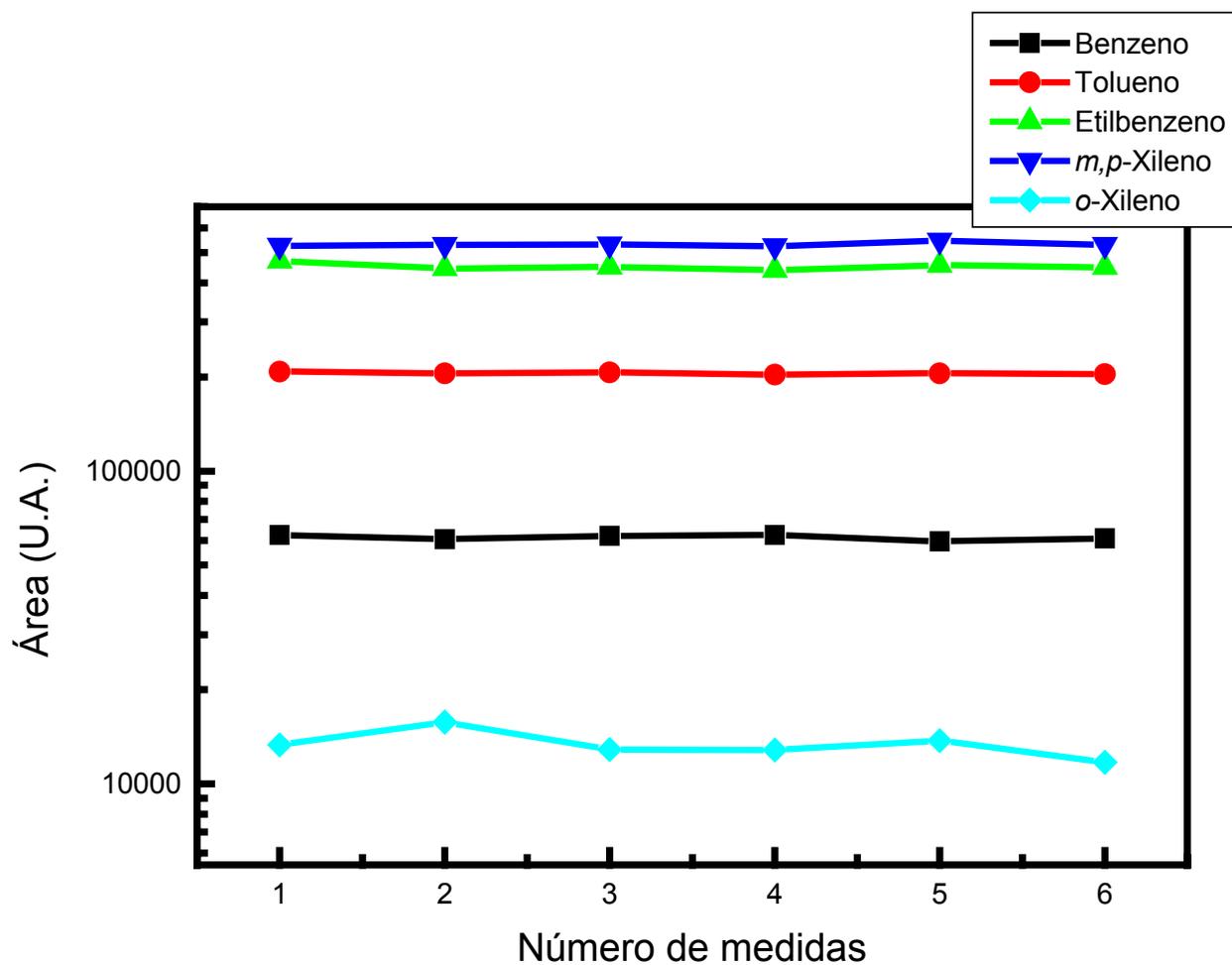


Figura 12. Ensaios para avaliar a repetibilidade da medidas feitas com a fibra SMPE na determinação de BTEX.

Tabela 16. Cálculo da área média (\bar{a}), desvio padrão (s) e desvio padrão relativo experimentais na determinação de BTEX por SPME.

Analito	Área média (\bar{a})	Desvio padrão (s)	Desvio padrão relativo (%)
Benzeno	61312	1129	1,8
Tolueno	205487	1625	0,8
Etilbenzeno	451406	10865	2,4
<i>m,p</i>-Xileno	530554	8108	1,5
<i>o</i>-Xileno	13357	1348	10

OLIVEIRA *et alii* (2000) estudaram o desenvolvimento e a validação de um método para a determinação de BTX em águas usando HS/SPME seguida da análise por GC/FID. Segundo os autores, as melhores condições de extração foram: 10 min de absorção, 5 min de dessorção térmica e NaCl na concentração de 36 % (m/m). Comparando esse método com o utilizado nesse trabalho, cujas condições experimentais são parecidas, observa-se que, a priori, o método utilizado no presente trabalho é mais satisfatório do que o citado na literatura, principalmente, quando a comparação é feita sob o ponto de vista do tempo requerido para a análise, que refere-se a sorção e a dessorção dos analitos. De acordo com esses pesquisadores, a validação do método através da Análise de Variância mostrou que o modelo linear não apresentava falta de ajuste e que a regressão é estatisticamente significativa. Além disso, o método apresentou uma boa linearidade, precisão e limite de

detecção melhores ou iguais ao do método EPA-602. Assim, observa-se que todas essas conclusões estão condizentes com as obtidas nesse trabalho, provando mais uma vez, a confiabilidade do método empregado na extração e determinação dos BTEX (Maiores detalhes sobre o tratamento estatístico são encontrados no Apêndice 1).

4.3– Otimização das Reações de Fenton

4.3.1– Teste de Volatilização

Em todos os casos estudados observou-se uma perda por volatilização do tolueno. A velocidade de evaporação desse composto foi maior nas 6 primeiras horas e, após esse período de tempo, tal processo tornou-se mais lento, sendo que, em 10 horas de reação, 14 % de carbono em tolueno foram perdidos por evaporação e, em 20 horas, observou-se uma perda por volatilização de 16 %. Esse mesmo experimento foi repetido por 6 vezes, afim de avaliar a precisão das medidas. A curva média referente à perda por evaporação do tolueno é mostrada, a seguir, em todos gráficos experimentais das reações de Fenton estudadas na Parte I. Devido ao elevado número de curvas em uma mesma figura, desconsiderou-se as barras de erros.

Na otimização das reações de Fenton, a apresentação de todos os gráficos será feita da seguinte maneira: o eixo x , é considerado como sendo a medida do tempo da reação; e o eixo y , é representado como $\{(C/C_0) \times 100\}$.

A relação (C/C_0) corresponde a uma normalização dos dados experimentais obtidos pela mineralização do TOC do tolueno, onde:

- C é a concentração de carbono (em mgC L^{-1}) em um dado tempo da reação;
- e C_0 é a concentração inicial de TOC da amostra (valor próximo de 100 mgC L^{-1}).

4.3.2– Reação de Fenton Convencional

Nesse trabalho, sempre que se fizer referência às relações $\text{C:Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ entende-se que são “relações molares”. Caso contrário, quando se tratar de “relação mássica”, a mesma será explicitada.

O estudo inicial foi focado em encontrar quais eram as melhores condições para alcançar a máxima remoção de carbono orgânico em tolueno, usando a reação de Fenton convencional. As quantidades de oxidante e catalisador necessárias para a máxima degradação (oxidação) do tolueno em função do tempo de reação foram estudadas em diferentes concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} , em pH 3,0.

Inicialmente, fixou-se a razão $\text{C:H}_2\text{O}_2$ de 1:20 e, em seguida, variou-se o número de mol de Fe^{2+} . As relações estudadas entre $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ foram:

1:200; 1:100; 1:85; 1:50; 1:15; e 1:10. Estas, correspondem respectivamente às relações $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$, 1:0,005; 1:0,010; 1:0,012; 1:0,020; 1:0,067; e 1:0,100. Assim, com respeito às proporções entre o Fe^{2+} e o H_2O_2 utilizadas exclusivamente nas condições experimentais desses ensaios, é importante salientar que, como a proporção molar de H_2O_2 foi inicialmente fixada com relação ao número de mol de carbono (100 mgC L^{-1}), quanto maior a proporção molar de H_2O_2 com relação ao Fe^{2+} , menor foi a quantidade de íons ferrosos em solução. Dessa maneira, a relação $1\text{Fe}^{2+}:10\text{H}_2\text{O}_2$ é aquela que possui a maior quantidade de íons Fe^{2+} .

Na Figura 13 são mostrados os dados referentes à mineralização de carbono orgânico de tolueno, em diferentes proporções de Fe^{2+} .

No experimento feito usando a proporção $1\text{Fe}^{2+}:200\text{H}_2\text{O}_2$ ($1\text{H}_2\text{O}_2:0,005\text{Fe}^{2+}$) não houve remoção de carbono de tolueno, provavelmente, devido à baixa concentração de íons ferrosos em solução. Por esse motivo o resultado não foi incluído na Figura 13.

Observa-se, na Figura 13, que as máximas remoções de carbono em tolueno foram alcançadas quando se usaram as proporções $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:15 e 1:10 (curvas D e E, respectivamente). Na curva E, cujo cenário é caracterizado por elevadas concentrações de íons ferrosos (possivelmente, excesso de Fe^{2+}), apesar de alcançar uma remoção de carbono superior à maioria dos casos estudados, uma grande quantidade de precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$ foi formada. Considerando a curva C ($1\text{Fe}^{2+}:50\text{H}_2\text{O}_2$), em aproximadamente

16 horas de reação alcançaram-se 55 % de remoção de carbono, sem a produção de qualquer resíduo sólido.

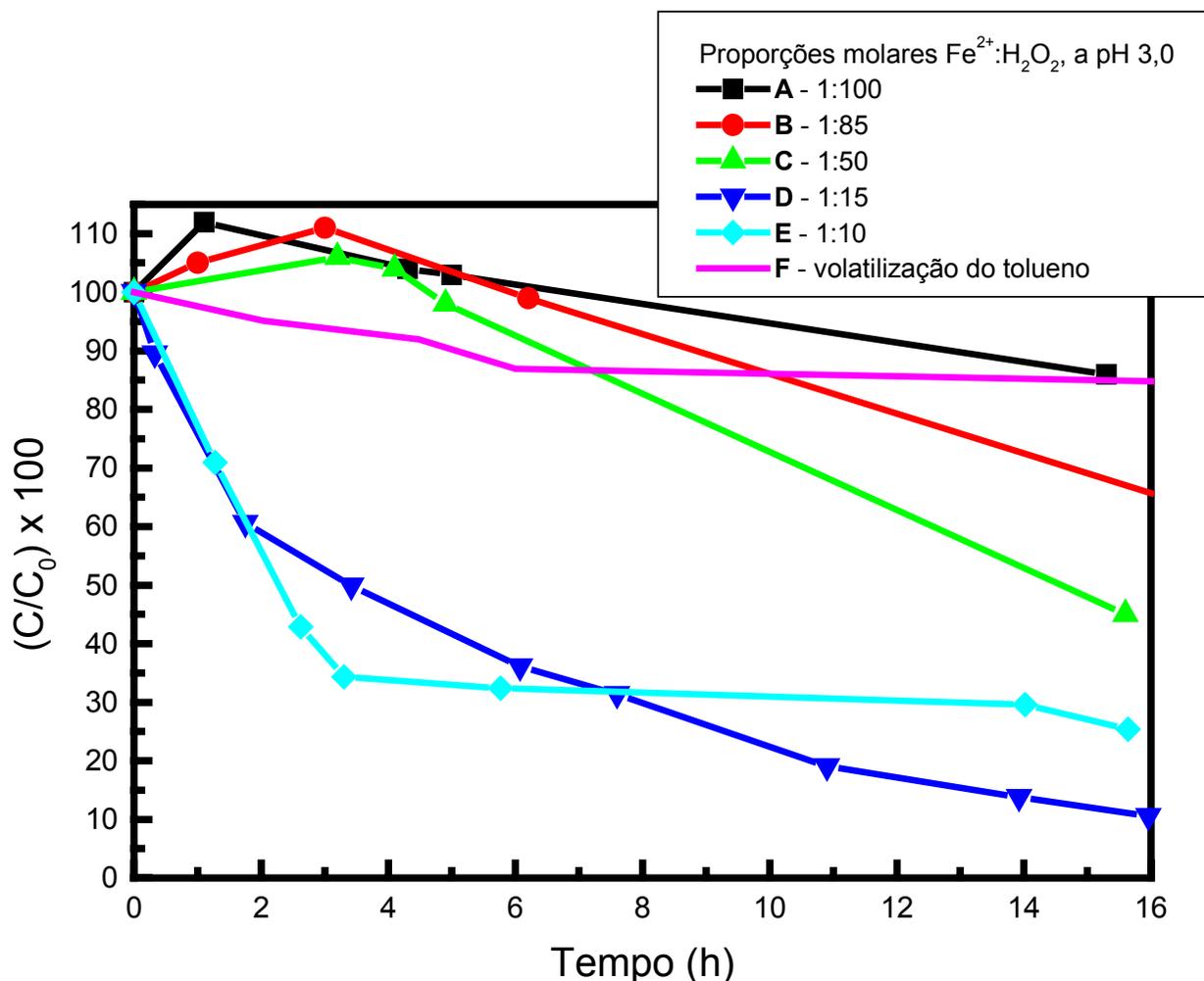


Figura 13. Estudo da degradação de 100 mgC L^{-1} em tolueno, em diferentes relações molares $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$, usando a proporção molar fixa de $1\text{C}:20\text{H}_2\text{O}_2$.

A Figura 14 mostra as mesmas relações de Fe^{2+} e H_2O_2 usadas no experimento anterior, porém, aumentando 10 vezes a concentração de H_2O_2 , isto é, $1\text{C}:200\text{H}_2\text{O}_2$. Observa-se que em 16 horas de reação alcançaram-se, aproximadamente, 63 % de remoção do carbono orgânico total em tolueno,

usando a relação $1\text{Fe}^{2+}:50\text{H}_2\text{O}_2$ (curva C). Esse resultado mostra ter uma eficiência levemente superior (14,5 %) do que as reações feitas apenas com 20 mol de peróxido de hidrogênio para cada mol de carbono (Figura 13).

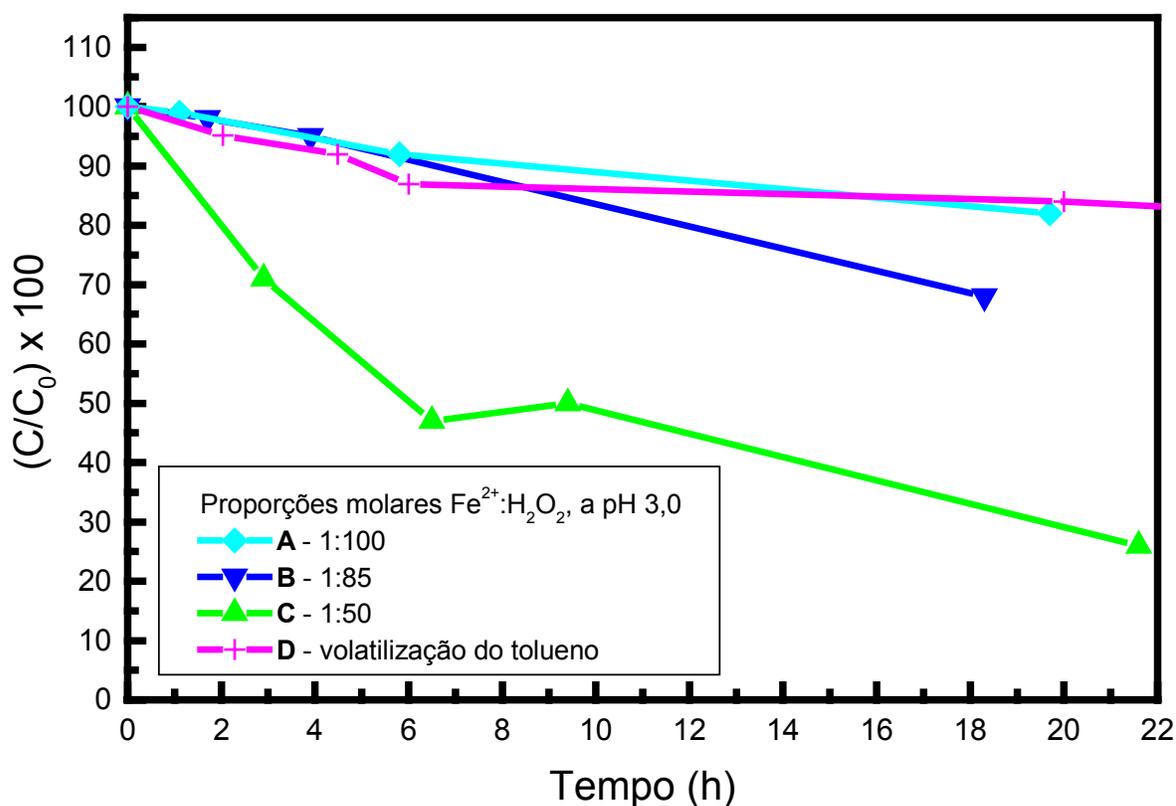


Figura 14. Estudo da degradação de 100 mgC L^{-1} em tolueno, em diferentes relações molares $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$, usando a proporção molar fixa de $1\text{C}:200\text{H}_2\text{O}_2$.

Em geral, nos experimentos feitos usando a reação de Fenton convencional, como mostrado nas Figuras 13 e 14, observa-se um perda da eficiência de tais reações na presença de excesso de oxidante. Nesse caso, a degradação de carbono não teve uma melhora significativa e, ainda, a quantidade de H_2O_2 residual na solução era elevada, mesmo após 25 horas de reação.

Observa-se, então, que o excesso de H_2O_2 (característico dos experimentos referentes às curvas A e B, das Figuras 13 e 14) com relação à quantidade de catalisador, retarda a velocidade das reações. Segundo DE *et alii* (1999), isso ocorre devido à produção de radicais hidroperoxila. O mecanismo das reações envolvendo esses radicais será discutido e mostrado em detalhes no item 4.3.3.6, a seguir.

Como se pode ver, na Figura 13, usando 1 mol de Fe^{2+} para 10 mol de H_2O_2 (curva E), conseguiu-se uma maior degradação de carbono ($\cong 70\%$) em pouco mais de 3 horas de reação. A partir daí, ocorreu uma estabilização da reação. Porém, nessas condições, caracterizadas, possivelmente, pelo excesso de catalisador, houve a precipitação de grande quantidade de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em solução, como já dito anteriormente.

Nas reações feitas na presença de altas concentrações de catalisador com relação ao oxidante, a atividade catalítica no início da reação é muito elevada. Isso faz, conseqüentemente, com que a cinética de degradação também seja elevada, principalmente, nos primeiros minutos de reação. Dessa maneira, com o avanço da reação, devido à carência de peróxido de hidrogênio (principalmente, por ser consumido rapidamente pelo carbono orgânico), provavelmente, o catalisador deixa de cumprir o seu papel e, assim, o Fe^{3+} não é mais convertido em Fe^{2+} , gerando então, grande quantidade de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e posterior estabilização da reação de oxidação, como observado na maioria dos experimentos feitos nesse trabalho. No

entanto, observa-se que o oxidante pode ser considerado como o reagente limitante da reação de Fenton.

RIVAS *et alii* (2001) mostraram que a reação de Fenton pode ser considerada um processo apropriado para remover eficientemente compostos do tipo fenólico, presentes em uma variedade de efluentes de indústrias alimentícias. Um composto modelo, ácido *p*-hidroxibenzóico (pHB) ($C_6H_4OH-COOH$), na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, foi oxidado via peróxido de hidrogênio e íon ferroso. Segundo esses autores, em um estudo em diferentes valores de temperatura, a energia da ativação do processo deve ser baixa, pois foi observado que um aumento na temperatura da reação, variando de 11 a 41 °C, não resultou em mudanças consideráveis na taxa de conversão (remoção) do composto estudado. Além disso, eles observaram que o Fe^{2+} é regenerado durante o curso da reação. Como consequência, o peróxido de hidrogênio, de fato (como discutido anteriormente), é o reagente limitante da reação. Assim, foi estabelecido uma relação molar ótima [$Fe^{2+} : H_2O_2 : pHB$] de [$5 \times 10^{-3} : 2,65 : 1 \times 10^{-2}$]. O íon ferroso em solução foi determinado por um método desenvolvido por COLLINS *et alii* (1959). Esse método é baseado em uma reação entre o íon ferroso e o 2,4,6-tripiridil-*s*-triasina. A formação de fenol, catecol, hidroquinona, e trihidroxibenzeno sugerem um mecanismo de degradação via descarboxilação.

Observa-se que apesar do ácido *p*-hidroxibenzóico ter o número de átomos de carbono igual ao do tolueno, nesse trabalho a quantidade de oxidante utilizada foi bem inferior do que a utilizada por RIVAS *et alii*

(2001), o que mostra que a relação oxidante:catalisador usada na reação de Fenton é muito relativa, ou seja, é dependente de muito fatores (discutidos nesse trabalho) como, principalmente, o tipo (natureza química) do composto a ser degradado.

Segundo DOMÈNECH *et alii* (2004), teoricamente, a relação estequiométrica molar H_2O_2 :substrato deve oscilar entre 2 e 10, quando se usa uma reação visando a destruição de compostos solúveis. Porém, na prática, essa relação pode chegar a 1000, pois em amostras ambientais o composto a ser destruído, geralmente, sempre vem acompanhado de outros que também podem ser atacados pelo radical hidroxila. A relação peróxido: Fe^{2+} :composto pode ser mantida por adição intermitente do oxidante ou fixada no início da reação.

Na degradação de carbono em tolueno, de todas as proporções estudadas nas Figuras 13 e 14, considera-se a proporção ótima (ideal) para a máxima remoção de carbono em tolueno, via reação de Fenton convencional, $1C:1,33Fe^{2+}:20H_2O_2$ (curva D – Figura 13), a pH 3,0.

Outras proporções para a reação de Fenton convencional foram estudadas. Essas proporções ($C:Fe^{2+}:H_2O_2$) são: 1:1:10; 1:1:20; 1:1:25; 1:1:50; 1:1:85; 1:1:100; 1:1:250; 1:1:500; 1:1,5:25; e 1:2:25. Os resultados são mostrados nas Figuras 15 e 16.

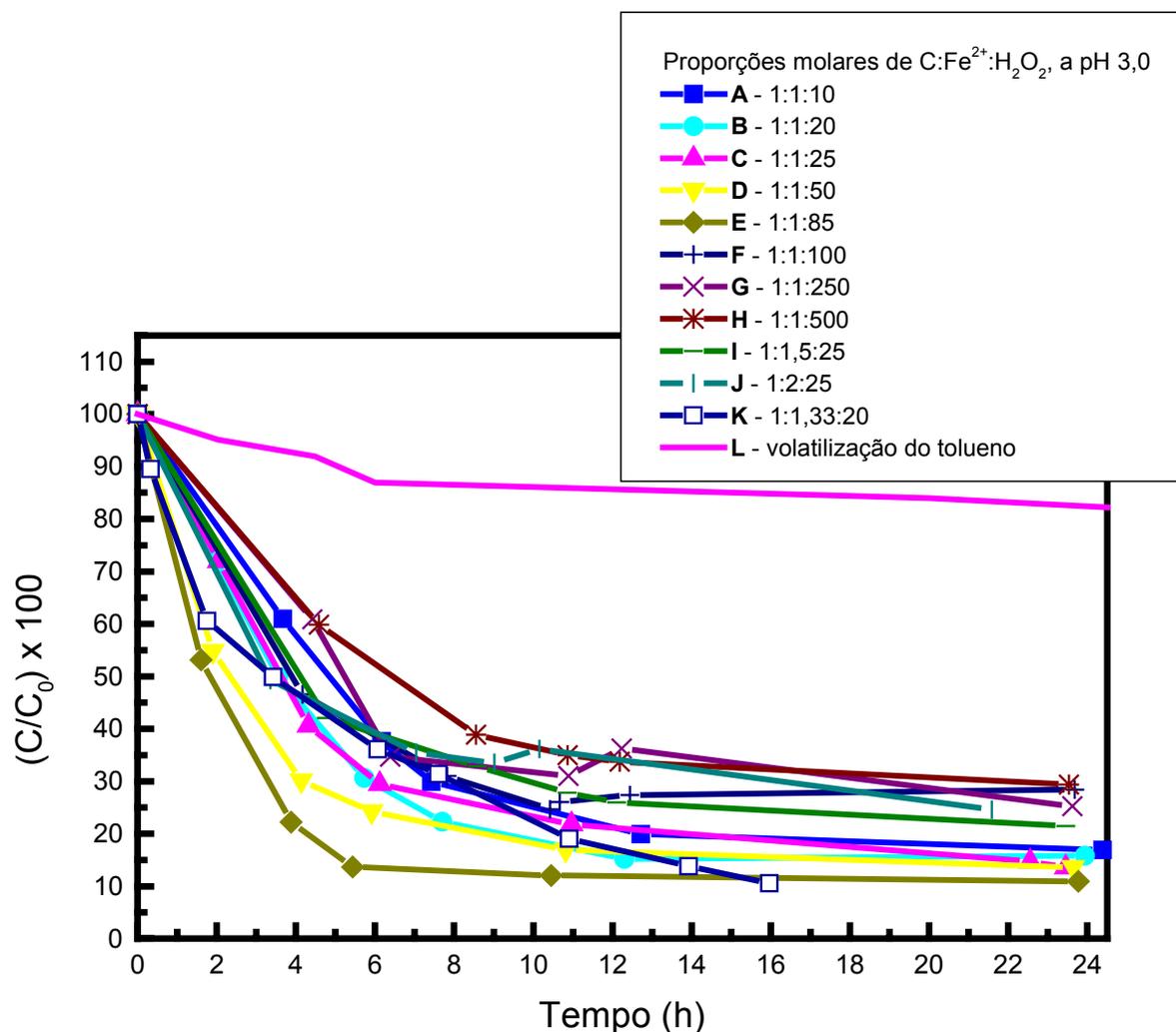


Figura 15. Estudo da degradação de carbono orgânico em tolueno, sob diferentes concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂, via reação de Fenton convencional.

Devido ao grande número de dados experimentais lançados na Figura 15, para uma melhor compreensão e discussão dos resultados, excluiu-se algumas curvas e considerou-se outras (mais importantes), sem alterar qualquer parâmetro, como mostra a Figura 16.

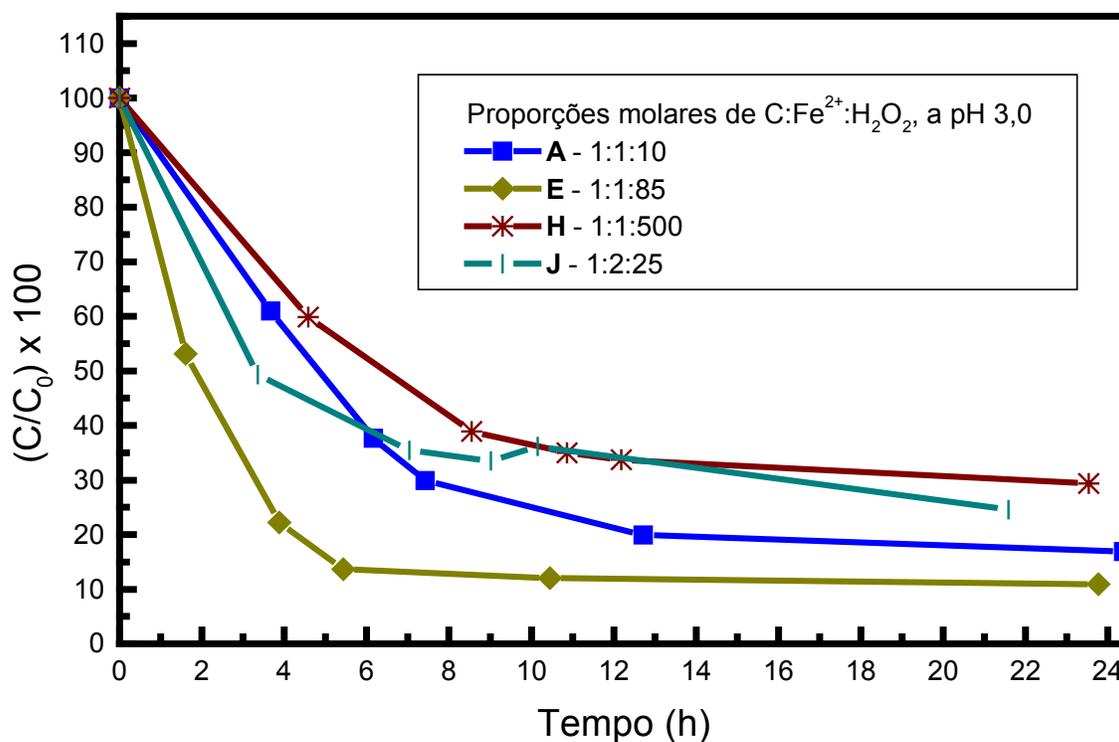


Figura 16. Seleção de alguns ensaios experimentais considerados na Figura 15, na degradação de carbono orgânico em tolueno, sob diferentes concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 , via reação de Fenton convencional.

Analisando os gráficos mostrados nas Figuras 15 e 16, observa-se que, realmente, altas concentrações de peróxido de hidrogênio retardam a reação de Fenton, como discutido anteriormente. Esse fato pode ser observado claramente nas curvas F, G e H, que possuem mais de 100 mol de oxidante para cada mol de carbono e Fe^{2+} .

Observa-se também que as reações feitas com quantidades iguais ou superiores a 1,5 mol de Fe^{2+} (curvas I e J), com relação ao número de mol de

carbono, são menos eficientes na oxidação do tolueno do que aquelas que usavam a relação C:Fe²⁺ de 1:1.

MOHANTY e WEI (1993) alcançaram a remoção completa de um derivado do tolueno, o 2,4-dinitrotolueno (DNT), em solução aquosa usando a oxidação de foto-Fenton com a proporção molar C:Fe²⁺:H₂O₂ de 1:2,5:20, em 5 horas de reação. Porém, usando essas mesmas condições para a degradação do tolueno na reação de Fenton convencional, ocorreu a precipitação de grande quantidade de Fe(OH)₃, como discutido acima.

As condições experimentais das reações de Fenton convencional que apresentaram maior eficiência para a remoção de carbono em tolueno são mostradas nas curvas A até E, e K (Figura 15). Considerando a quantidade de oxidante usado nas reações, como sendo um dos fatores mais importantes (devido ao elevado custo desse reagente), independente do tempo de reação, a condição da curva A (1C:1Fe²⁺:10H₂O₂) foi escolhida como sendo a melhor, já que, nesse caso, foi gasto uma menor quantidade de oxidante, porém, atingindo resultados muito próximos daqueles obtidos usando maiores quantidades de H₂O₂.

4.3.3- Otimização das Reações de Fenton Modificadas

Na otimização das RFM, cabe ressaltar que todos os complexantes utilizados nesse trabalho contribuíram com a concentração de carbono orgânico total das amostras. Assim, em cada reação, parte do carbono era proveniente do contaminante alvo, e outra parte, do complexante, o que impossibilita distinguir (separar) a degradação do tolueno e do ligante usado. Com isso, a discussão dos resultados das RFM, a seguir, será feita em função da remoção de carbono orgânico total, e não mais, da remoção de carbono em tolueno, como havia sido feito anteriormente na discussão da reação de Fenton convencional.

4.3.3.1- Reação de Fenton Modificada com EDTA

Após a reação de Fenton convencional ter sido otimizada, para a degradação do tolueno, utilizou-se EDTA como possível agente estabilizante do catalisador. Essas reações foram feitas em pH 3,0, bem como sem o ajuste do pH das soluções.

Observou-se que nas reações sem o ajuste de pH a remoção de carbono orgânico total foi levemente superior, quando comparada com as reações em pH 3,0. No entanto, com base nesse resultado e no objetivo principal desse trabalho, todas as reações seguintes foram feitas sem o ajuste de pH.

As variáveis estudadas nas RFM com EDTA foram: (1) a concentração do catalisador (Fe^{2+}); e (2) a concentração do agente oxidante (H_2O_2). Inicialmente, fixaram-se as quantidades de Fe^{2+} e, então, variaram-se as concentrações de H_2O_2 (Figura 17). Posteriormente, variaram-se as concentrações de íons ferrosos usando 25 mol de H_2O_2 (quantidade fixa), como será mostrado, à seguir, na Figura 19. A Figura 18 é a mesma da Figura 17, porém, omitindo alguns resultados, permitindo assim, uma melhor visualização.

As diversas proporções (C: Fe^{2+} :EDTA: H_2O_2) dos reagentes estudados nas RFM com EDTA foram: 1:1:1:2; 1:1:1:5; 1:1:1:10; 1:1:1:15; 1:1:1:20; 1:1:1:25; 1:1:1:30; 1:1:1:50; 1:1:1:85; 1:1:1:100; 1:1:1:250; 1:1:1:500; 1:1/8:1:25; 1:1/4:1:25; 1:1/2:1:25; e 1:2:1:25. Os resultados são mostrados nas Figuras 17, 18 e 19.

As Figuras 17 e 18 permitem avaliar a melhor proporção de reagentes para a remoção de carbono orgânico total, em diferentes quantidades de H_2O_2 . Observa-se que as curvas F a L possuem um perfil de degradação de carbono muito parecido (similar), removendo, aproximadamente, 65 % do TOC do tolueno e/ou do complexante.

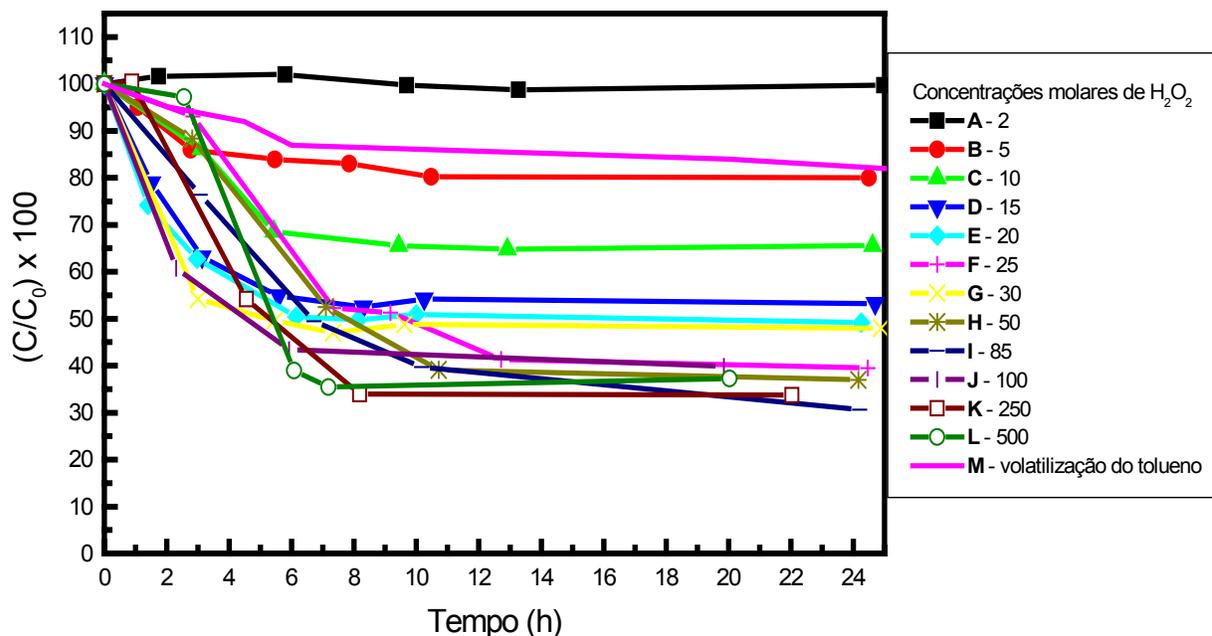


Figura 17. Estudo da remoção de carbono orgânico total via RFM com EDTA, na proporção molar fixa C:Fe²⁺:EDTA de 1:1:1, usando de 2 a 500 mol de H₂O₂, sem o ajuste do pH.

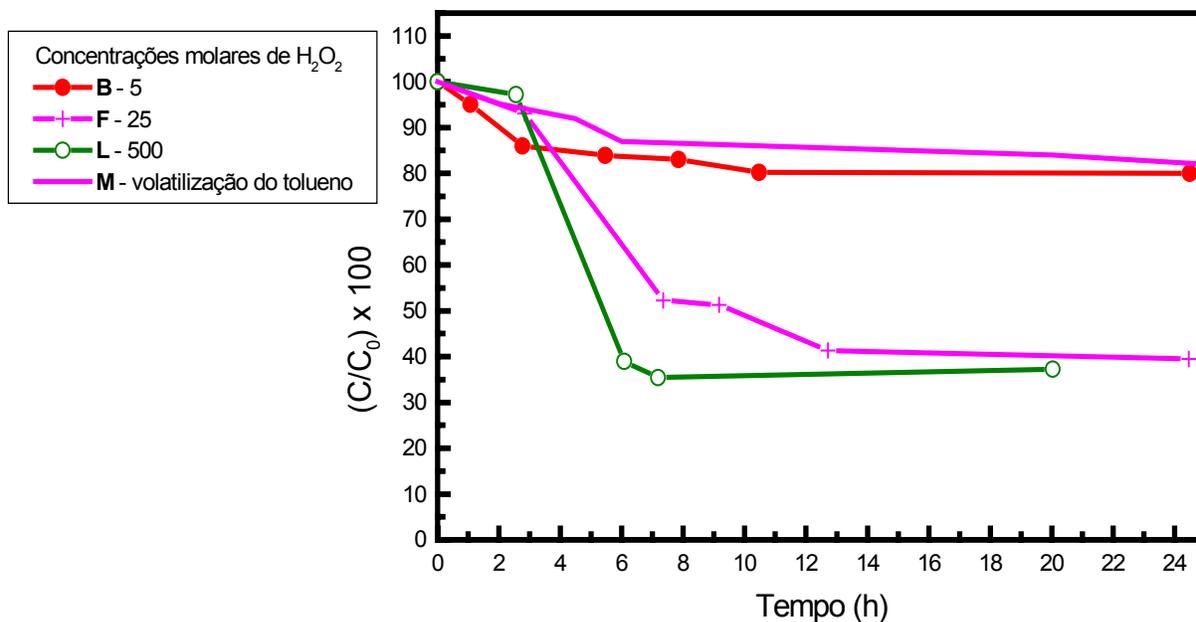


Figura 18. Seleção de alguns ensaios experimentais considerados na Figura 17, no estudo da remoção de carbono orgânico total via RFM com EDTA, na proporção molar fixa C:Fe²⁺:EDTA de 1:1:1, usando de 5, 25 e 500 mol de H₂O₂, sem o ajuste do pH.

Comparando a quantidade de oxidante gasta com a eficiência da reação, a curva F foi considerada como sendo a mais satisfatória, uma vez que alcançou-se praticamente o mesmo resultado das outras reações usando apenas 25 mol de H_2O_2 para cada mol dos outros reagentes, ou seja, proporção $\text{C}:\text{Fe}^{2+}:\text{EDTA}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:1:1:25. É importante salientar que, praticamente em todas as reações observou-se a formação de espécies insolúveis de ferro, independente da relação metal:ligante.

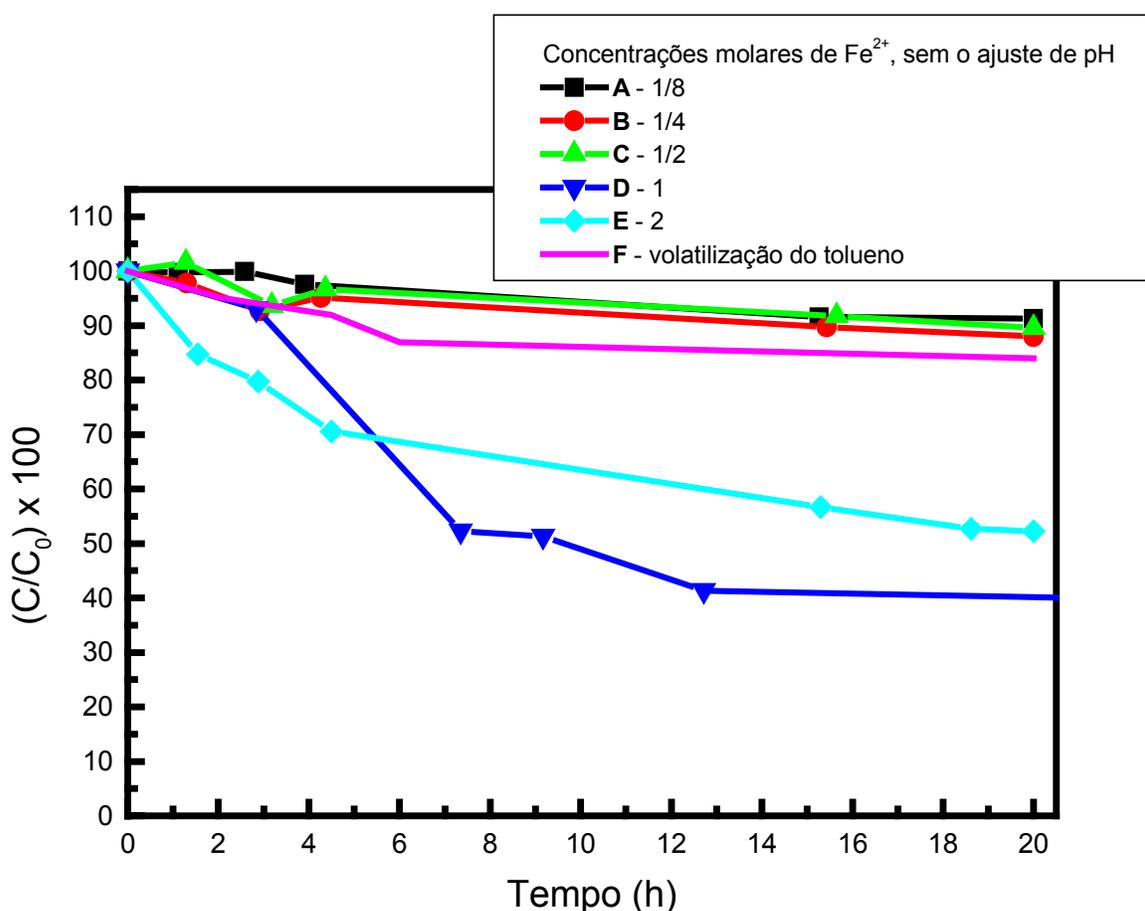


Figura 19. Estudo da remoção de carbono orgânico total via RFM com EDTA, na proporção molar fixa $\text{C}:\text{EDTA}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:1:25, usando diferentes concentrações de Fe^{2+} .

Os dados apresentados na Figura 19 estão condizentes com a estequiometria da reação de complexação que ocorre entre o EDTA e os íons ferrosos. Esse ligante forma complexos estáveis, de estequiometria 1:1, com um grande número de íons metálicos em solução aquosa. Nos experimentos feitos com a RFM com EDTA, observa-se que nas reações onde o número de mol de ferro foi maior ou menor do que o número de mol de EDTA, a eficiência foi menor.

O pH inicial das soluções, nas reações de Fenton modificadas com EDTA, foi 3,1. Esse valor de pH, ao contrário de todas as outras RFM estudadas, não permaneceu o mesmo até o final das reações, ou seja, à medida que o tempo das reações foi passando, o valor de pH foi aumentando. Observou-se que esse aumento de pH ocorreu diretamente proporcional à quantidade de H_2O_2 adicionado. Quanto maior a concentração de oxidante no meio reacional, mais alcalina ficava a solução e, conseqüentemente, maior era a quantidade de espécies de ferro insolúveis em solução.

Os principais fatores que influenciam a formação do complexo formado são: o efeito do pH, o efeito do complexo, e a formação de derivados do complexo (metal-ligante). O EDTA é um ácido fraco para o qual $pK_1 = 2,00$; $pK_2 = 2,66$; $pK_3 = 6,16$; e $pK_4 = 10,26$. Esses valores mostram claramente que os dois primeiros prótons são mais facilmente ionizáveis do que os outros dois restantes. Em solução aquosa, o EDTA dissocia-se produzindo quatro espécies aniônicas. A fração de cada espécie varia em função do pH do meio reacional (BACCAN, 2004).

No pH inicial dessas reações, estão presentes várias espécies protonadas de EDTA (HY^{3-} , H_2Y^{2-} e H_4Y). Segundo REILLEY e SCHMID (1958), nesse caso, os íons H^+ presentes em solução competem com o íon metálico pelo EDTA. Por essa razão, os íons metálicos formam somente quelantes fracos (pouco estáveis). Assim, existe um valor de pH mínimo para que ocorra a formação do complexo, em uma dada estabilidade. Por isso, é interessante considerar a estabilidade dos complexos com o valor do pH do meio. Nesse caso, o pH tem um efeito marcante na formação desses complexos. Além disso, o EDTA decompõe-se na presença de agentes oxidantes fortes (BACCAN *et alii*, 2004).

Sugere-se, então, que esses resultados obtidos nos experimentos da RFM com EDTA, nas condições sob estudo, além de (1) estar ocorrendo uma competição dos íons H^+ com o metal pelo complexante; (2) parte do EDTA pode estar sendo decomposto pelo H_2O_2 e, com isso, estão sendo formados alguns derivados do complexo (metal-ligante), como MYOH^{3-} e, principalmente, derivados de amônia, como MYNH_3^{2-} , provenientes da oxidação do EDTA pelos $\cdot\text{OH}$, e responsáveis, provavelmente, pelo aumento do pH das reações.

Essa característica da baixa estabilidade dos complexos formados, em meio ácido, entre o EDTA e os íons ferro, observada nas reações de Fenton, segundo ZHANG *et alii* (1995), pode ser alterada pela adição de um tampão na amostra, como por exemplo, tampão fosfato de sódio. Esses pesquisadores estudaram mecanismos da abertura do anel benzênico em um

sistema Fenton, na presença desse tampão e de EDTA, solucionando o problema da baixa estabilidade do referido complexo.

4.3.3.2- Reação de Fenton Modificada com Ácido Cítrico

Na otimização da reação de Fenton modificada com ácido cítrico (ácido tricarboxílico), várias proporções de oxidante e catalisador foram testadas para a remoção de carbono oriundo do complexante e do contaminante. Tais reações foram monitoradas durante, aproximadamente, 26 horas. Inicialmente foram fixadas as proporções C:Fe²⁺:AC (1:1:1) e variaram-se as concentrações de H₂O₂, conforme mostra a Figura 20.

Analisando a Figura 20, observa-se que praticamente 90 % do TOC foram removidos em, aproximadamente, 26 horas de reação, quando se usaram 50 e 100 mol de H₂O₂ (curvas D e F, respectivamente). Comparando as porcentagens de degradação de carbono e as concentrações utilizadas de oxidante entre os resultados obtidos, conclui-se que usando 25 mol de H₂O₂ (curva C) para cada mol dos outros reagentes, nas mesmas condições experimentais, foi possível remover 85 % do TOC. Assim, considerou-se esse resultado (1C:1Fe²⁺:1AC:25H₂O₂), como sendo o mais adequado para a reação de Fenton modificada com ácido cítrico. Na reação em que foram usados apenas 2 mol de H₂O₂ para cada mol dos outros reagentes (curva A),

observou-se a formação de precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Em todos os outros casos estudados a formação desse precipitado não foi observada.

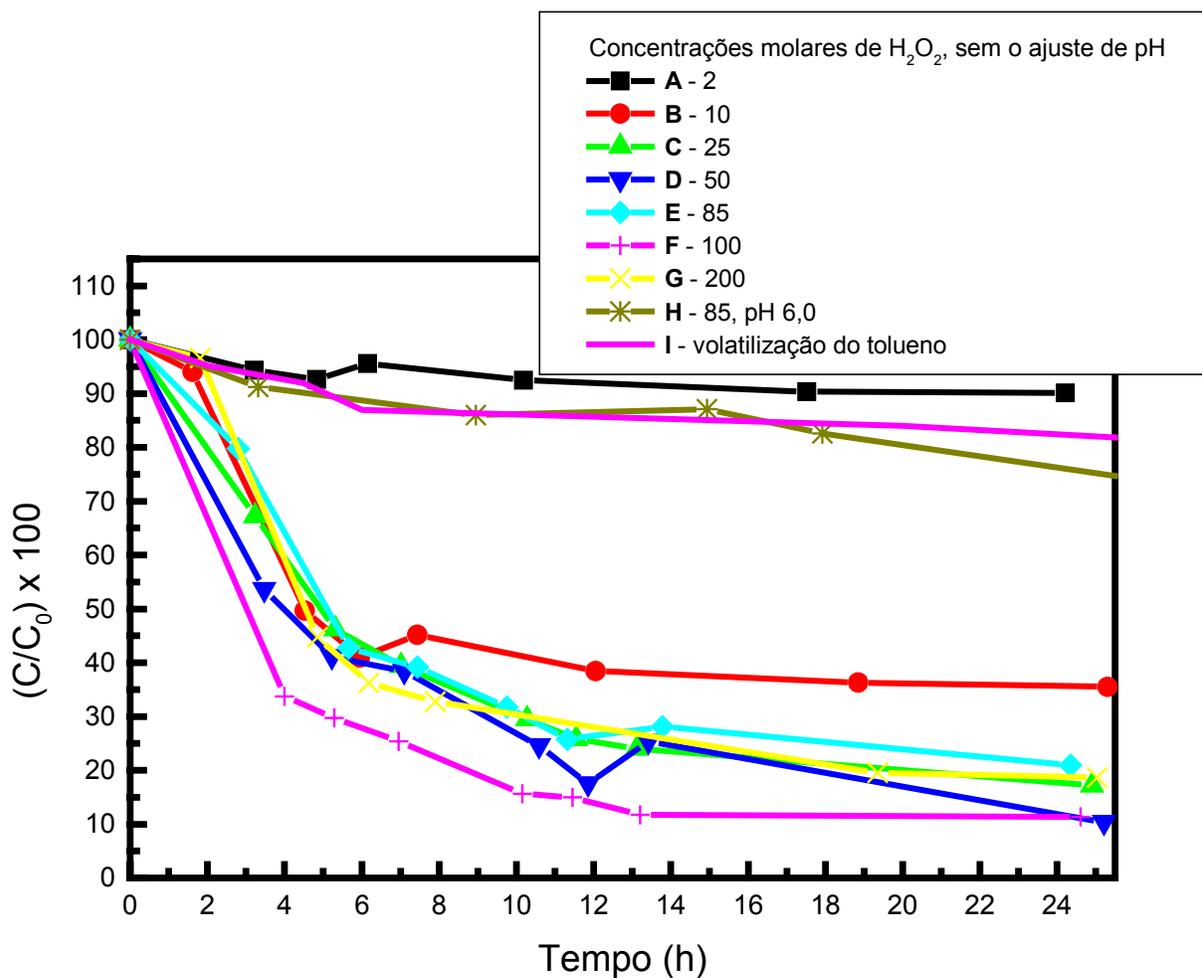


Figura 20. Estudo da remoção de carbono orgânico total via RFM com ácido cítrico, na proporção molar fixa $\text{C}:\text{Fe}^{2+}:\text{AC}$ de 1:1:1, usando diferentes concentrações de H_2O_2 .

O teste de peróxido de hidrogênio indicou a presença do oxidante na maioria das reações durante, aproximadamente, 12 horas. Após esse período de tempo, praticamente todo o H_2O_2 adicionado no início das reações havia sido consumido, com exceção de uma reação (curva G), que tinha excesso de H_2O_2 . Em função desse resultado, como mostrado nas Figuras 20 e 21, após esse período de tempo, a velocidade de degradação do carbono ficou praticamente constante e muito lenta. Mais uma vez, observou-se que altas concentrações de H_2O_2 não contribuem proporcionalmente com a remoção de TOC, como já discutido anteriormente.

A curva H, da Figura 20, ilustra um experimento feito em pH 6,0. Nesse caso, como em todos os outros, o valor do pH permaneceu constante durante o andamento das reações. Não houve formação de precipitado e após, aproximadamente, 26 horas de reação, ainda foi confirmada a presença de H_2O_2 em solução. Porém, nesse experimento, observou-se uma baixa remoção de TOC.

A Figura 21 mostra outros testes para a remoção de carbono orgânico total, via RFM com ácido cítrico, feitos usando diferentes concentrações de AC e Fe^{2+} , sem o ajuste do pH. Para efeito comparativo, fixou-se a proporção de 1C:100 H_2O_2 (melhor resultado da Figura 20 – curva F) e variaram-se, então, as quantidades dos outros reagentes.

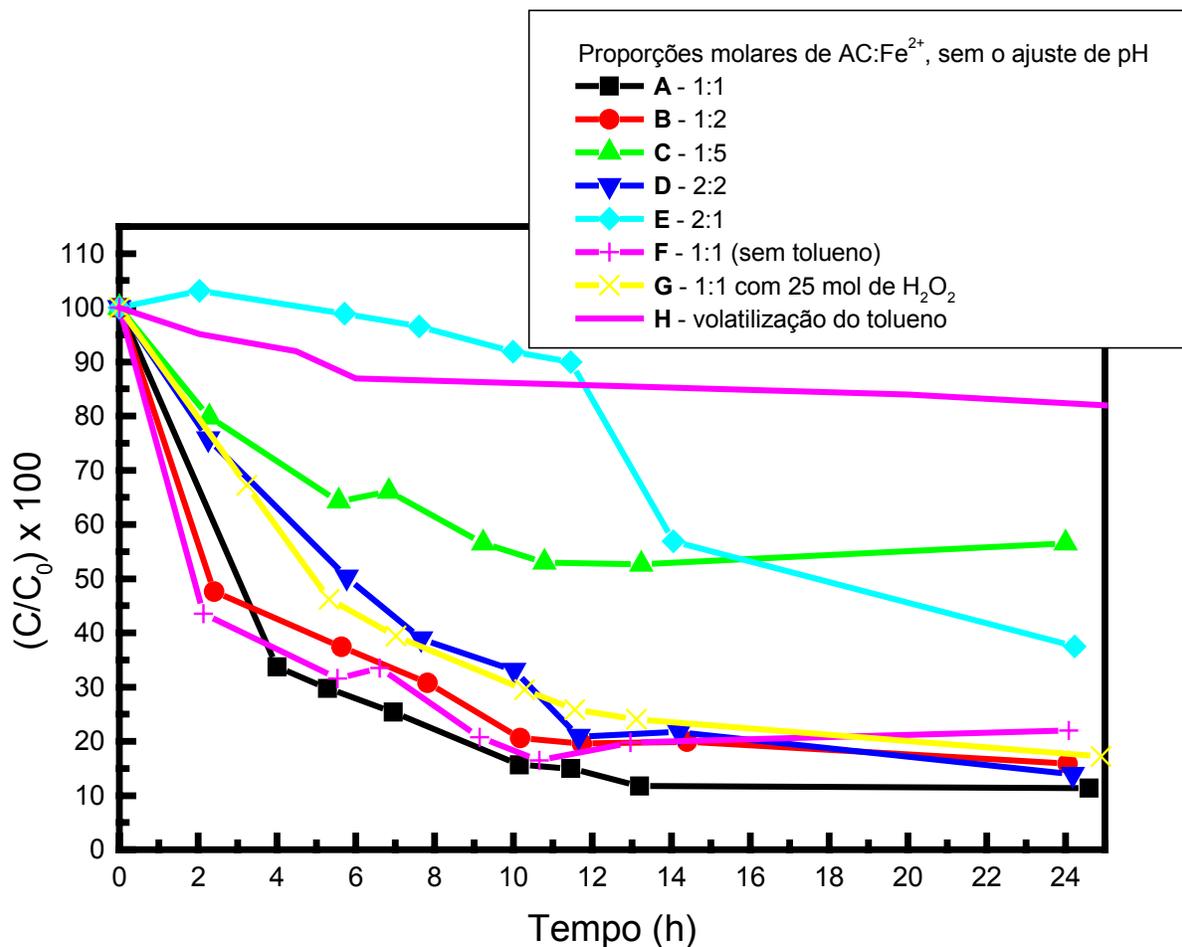


Figura 21. Estudo da remoção de carbono orgânico total via RFM com ácido cítrico, na proporção molar fixa C:H₂O₂ de 1:100, usando diferentes concentrações de AC e Fe²⁺.

Comparando as curvas A, B e C, da Figura 21, em que se diferem apenas no número de mol de Fe²⁺ (1, 2 e 5 mol, respectivamente), observa-se que à medida que se aumenta o número de mol de Fe²⁺ com relação ao de AC, a eficiência da reação de Fenton é diminuída. O mesmo resultado ocorre quando o número de mol de AC é superior ao número de mol de Fe²⁺ (curva E). Assim, uma vez que o número de mol de íons ferro seja maior que o de

AC, existirá no meio reacional excesso de íons Fe^{3+} livre em solução que, conseqüentemente, não serão complexados (ligados) e, assim, estarão contribuindo para a formação de espécies insolúveis, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A formação desse precipitado foi observada na reação da curva C, onde foram utilizados 5 mol de Fe^{2+} para cada mol de AC. Nas outras reações nenhum precipitado foi formado.

Os resultados obtidos e discutidos acima condizem com a estequiometria da reação de complexação que ocorre entre os íons Fe^{3+} e o ácido cítrico, que é de 1:1. Os complexos de íons férrico com AC foram investigados por WARNER e WEBER (1953) através de métodos espectrofotométricos e titrimétricos, mostrando a formação do quelato 1:1. A formação do complexo, CiFe^- (citrato de ferro) 1:1, foi evidentemente completa e estável em pH aproximadamente igual a 3. O primeiro quelato estável formado foi o HCiFe , onde três prótons foram substituídos pelo metal (Fe^{3+}). Os autores também concluíram que os complexos 1:1 são espécies predominantes não somente abaixo do pH 3, mas também próximo da neutralidade, desde que o citrato esteja presente suficiente para impedir a formação do hidróxido férrico (aproximadamente 5 vezes a mais de ferro do que o citrato).

Em todas as RFM com AC estudadas, tanto da Figura 20 quanto da Figura 21, o pH inicial era igual ao pH final, isto é, aproximadamente 2,7. Não se observaram variações nesse valor de pH até o período final das reações (26 horas).

Analisando os resultados mostrados nas Figuras 20 e 21, conclui-se que a relação mais adequada para a remoção de carbono orgânico total, utilizando a reação de Fenton modificada com ácido cítrico, foi 1C:1Fe²⁺:1AC:25H₂O₂, sem o ajuste de pH. A escolha dessa proporção foi feita, pois, ao final das 25 horas de reação alcançou-se uma remoção de TOC muito próxima à dos outros experimentos (em média 85 %). Seguindo a mesma linha de raciocínio das outras RFM estudadas, tomando o custo das reações como um parâmetro primordial, conclui-se que, praticamente, o mesmo resultado foi alcançado utilizando 25 mol de H₂O₂ por mol dos outros reagentes. Por esse motivo, o resultado da curva C da Figura 20 (que é igual ao da curva G da Figura 21) foi escolhido como sendo mais adequado para as RFM com AC.

4.3.3.3- Reação de Fenton Modificada com Ácido Tartárico

O ácido tartárico (AT), assim como o ácido cítrico, é um agente seqüestrante de metais capaz de formar quelato com o íon ferro e, além disso, possui uma ótima capacidade tampão (PERRIN e DEMPSEY, 1974), com o pH igual a 2,7 (biácido/dicarboxílico). Segundo SMITH (1959), a estequiometria da reação para a formação do complexo é de 1:1. Os resultados do estudo feito com a reação de Fenton modificada com ácido tartárico são mostrados na Figura 22.

Seguindo o mesmo critério adotado na discussão nas outras RFM estudadas, nas RFM com ácido tartárico, escolheu-se a proporção ideal ($C:Fe^{2+}:AT:H_2O_2$) para a remoção de carbono orgânico total (tolueno + ácido tartárico) como sendo 1:1:1:50, como mostrado na curva D da Figura 22.

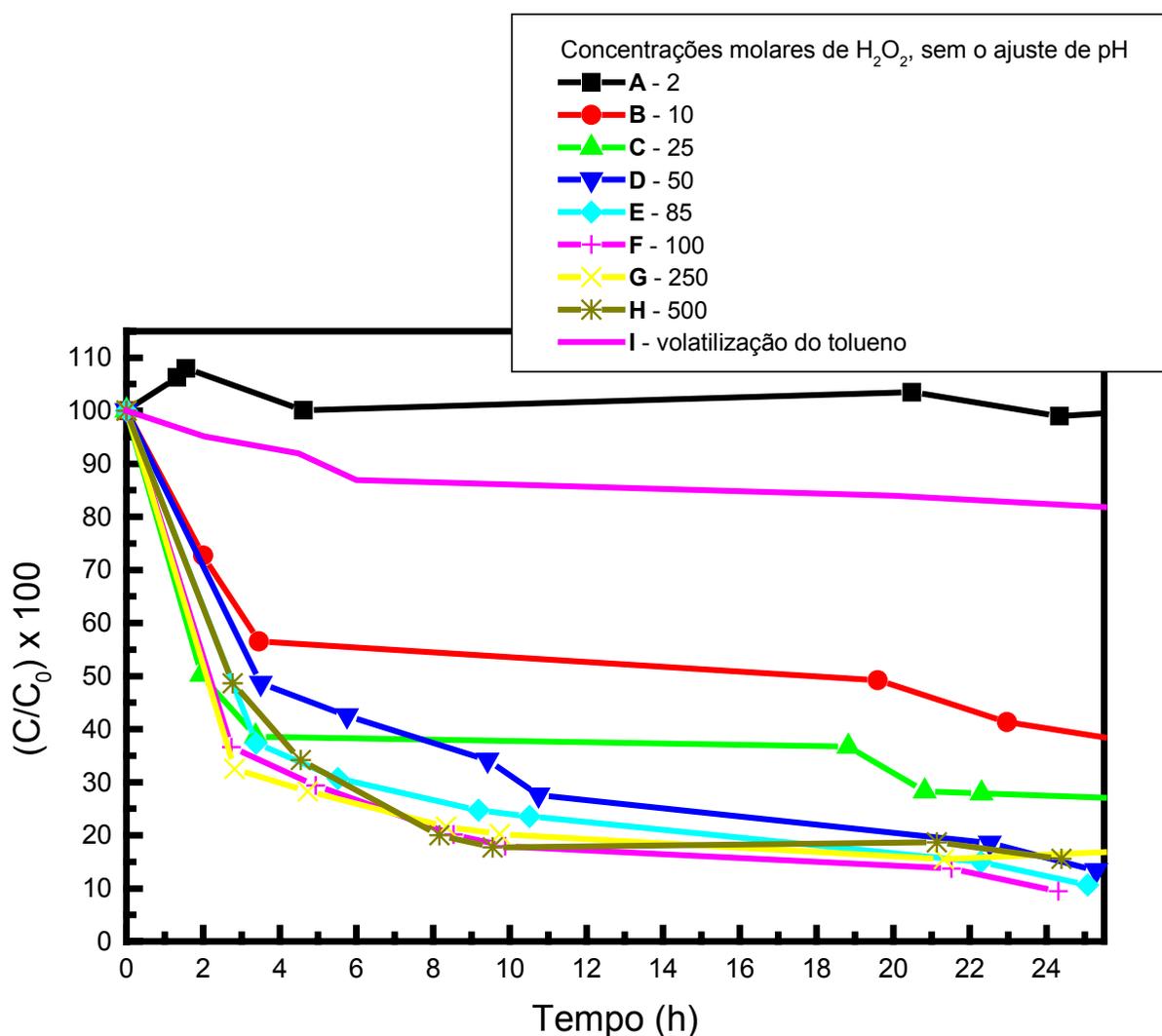


Figura 22. Estudo da remoção de carbono orgânico total via RFM com ácido tartárico, na proporção molar fixa $C:Fe^{2+}:AT$ de 1:1:1, usando diferentes concentrações de H_2O_2 .

4.3.3.4- Reação de Fenton Modificada com Ácido Glucônico

Nas RFM com ácido glucônico (AG) utilizaram-se as mesmas condições experimentais das outras RFM. A estequiometria da reação de complexação do ácido glucônico com íons ferro é de 1:1. Assim, como feito nas RFM com AT, estudaram-se somente variações do número de mol de peróxido de hidrogênio, com a proporção fixa C:Fe²⁺:AG de 1:1:1. Os resultados são mostrados na Figura 23.

Na Figura 23, observa-se que a proporção utilizada na curva C (25 mol de H₂O₂ para cada mol dos outros reagentes) pode ser considerada a mais adequada para a remoção de TOC via RFM com ácido glucônico. Nessas reações observa-se, também, uma ótima capacidade tampão do AG, com o valor do pH igual a, aproximadamente, 3,1.

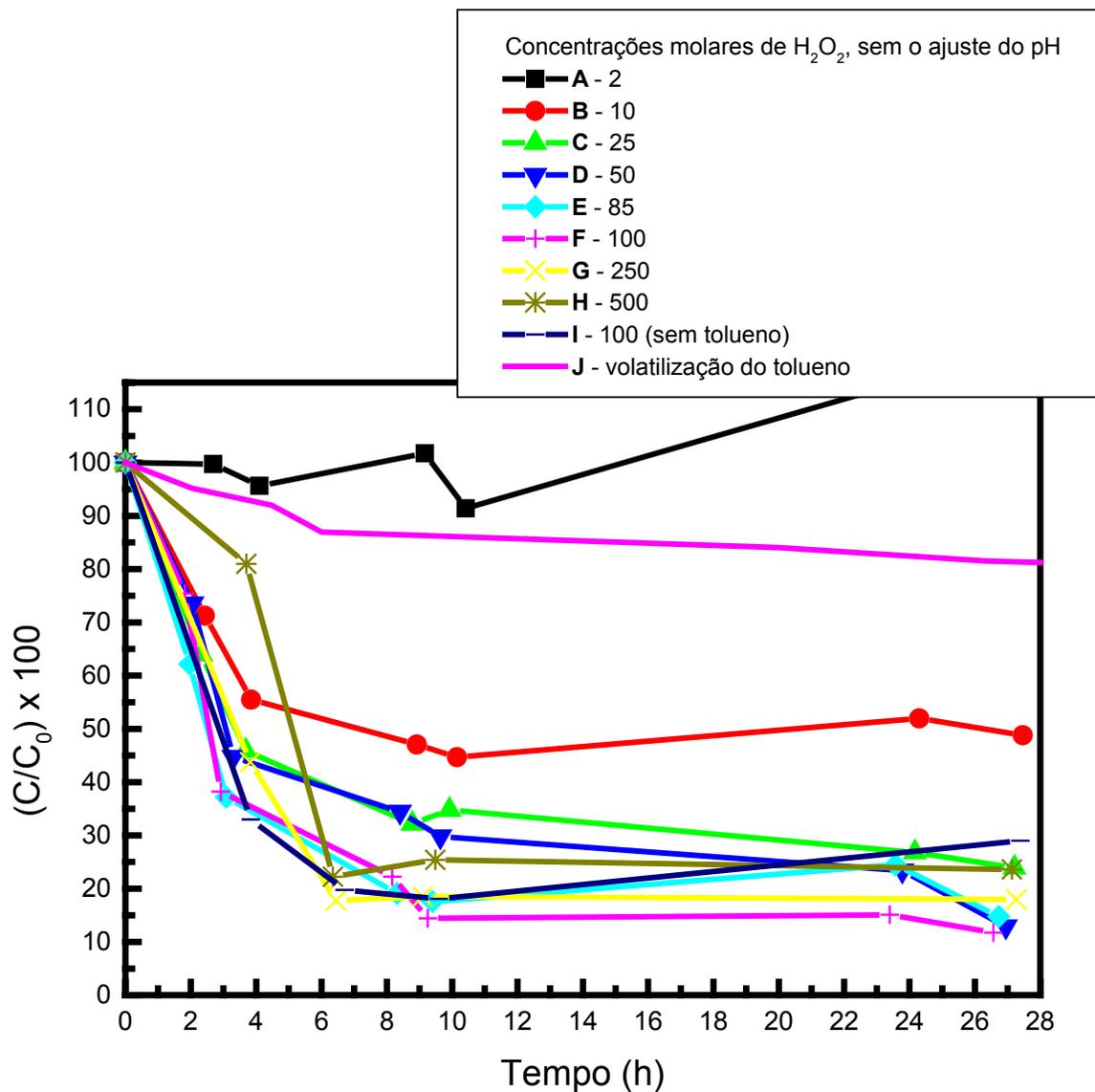


Figura 23. Estudo da remoção de carbono orgânico total via RFM com ácido glucônico, na proporção molar fixa C:Fe²⁺:AG de 1:1:1, usando diferentes concentrações de H₂O₂.

4.3.3.5- Reações de Fenton Modificadas com Ácido (L+) Ascórbico e Ácido Oxálico

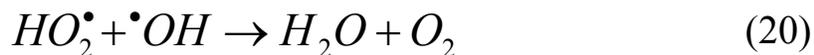
Nas RFM com ácido ascórbico (AA) e ácido oxálico (AO), feitas separadamente e sem o ajuste do pH, inicialmente, fez-se apenas uma reação para cada complexante, com a proporção C:Fe²⁺:complexante:H₂O₂ de 1:1:1:25. Como é mostrado na Figura 24, onde foi feita uma comparação entre a reação de Fenton convencional e os melhores resultados de todas as RFM estudadas nesse trabalho, observa-se que a eficiência das RFM com AO e AA (curvas F e G, respectivamente) foi inferior (menor) do que a eficiência das outras RFM. Nesses experimentos os valores de pH iniciais foram mantidos constante até o final do monitoramento de cada reação, 26 horas. Não houve a formação de espécies insolúveis no meio reacional, porém, como já discutido, resultou-se em baixas reduções de TOC. No entanto, baseado nesses resultados, utilizando as RFM tanto com o AA como com o AO, não foram feitos testes adicionais com esses reagentes.

4.3.3.6- Resultados e Discussão Geral da Otimização das Reações de Fenton

Em todas as reações de estudadas, observou-se uma mudança de coloração das soluções iniciais, passando da cor levemente amarela para a incolor, com exceção da reação de Fenton convencional, em que a solução inicial já era incolor. Nas RFM, essa mudança de cor indica, provavelmente,

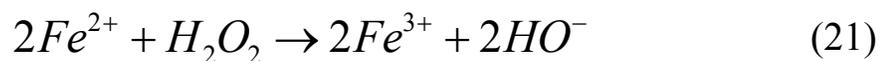
a destruição das espécies complexas formadas entre os íons ferrosos e os sais de ácidos carboxílicos (ligantes) utilizados nas reações.

Em todos os experimentos, observou-se que quando a concentração de oxidante adicionado na solução era bem maior do que a quantidade de catalisador, a eficiência das reações era imediatamente afetada. Isso pode ser explicado pela formação dos radicais hidroperoxila, cujo fato é comum de ocorrer na condição experimental citada acima. Esses radicais, produzidos nas reações com excesso de oxidante, são menos reativos que os radicais hidroxila e não aparecem para contribuir na degradação oxidativa do substrato orgânico (LEGRINI *et alii*, 1993), além, também, de reagirem com os radicais hidroxila competindo com a oxidação do composto orgânico, reduzindo a eficiência da reação. O mecanismo sugerido para tal processo oxidativo é descrito pelas Equações 18, 19 ($k_{19} = 2,7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) e 20 (METELITSA, 1971; STEAHELIN e HOIGNÉ, 1982; SPANGGORD *et alii*, 2000).



CELIN *et alii* (2003) também observaram o mesmo comportamento descrito acima, na foto-degradação de 100 ppm de 2,4-DNT em fase aquosa, usando uma lâmpada de média pressão (125 W). Nesse caso, a degradação do DNT seguiu uma cinética característica de reações de primeira ordem e, além disso, a oxidação por foto-Fenton foi encontrada como sendo a técnica mais conveniente para a degradação desse composto, quando a relação molar utilizada $H_2O_2:Fe^{2+}$ foi 3:1. Os valores da constante de velocidade e do tempo de meia vida foram, respectivamente, $0,113 \text{ min}^{-1}$ e 6 min. Foi removido 96 % de TOC e 57 % de nitrogênio total em 2 horas de irradiação UV.

Outro importante resultado ocorrido em todos os casos estudados, foi observado quando se utilizou elevadas concentrações de sal de ferro com relação à quantidade de oxidante adicionado na solução. Assim, ao adicionar pequena quantidade de oxidante, imediatamente, ocorria a formação de precipitado $Fe(OH)_3$, mesmo com o pH da solução próximo de 3,0. Isso pode ser explicado de acordo com estudos cinéticos feitos por KREMER (1999). Segundo esse autor, um excesso de Fe^{2+} sobre o H_2O_2 apenas provoca a oxidação do ferro, como mostra a Equação 21.



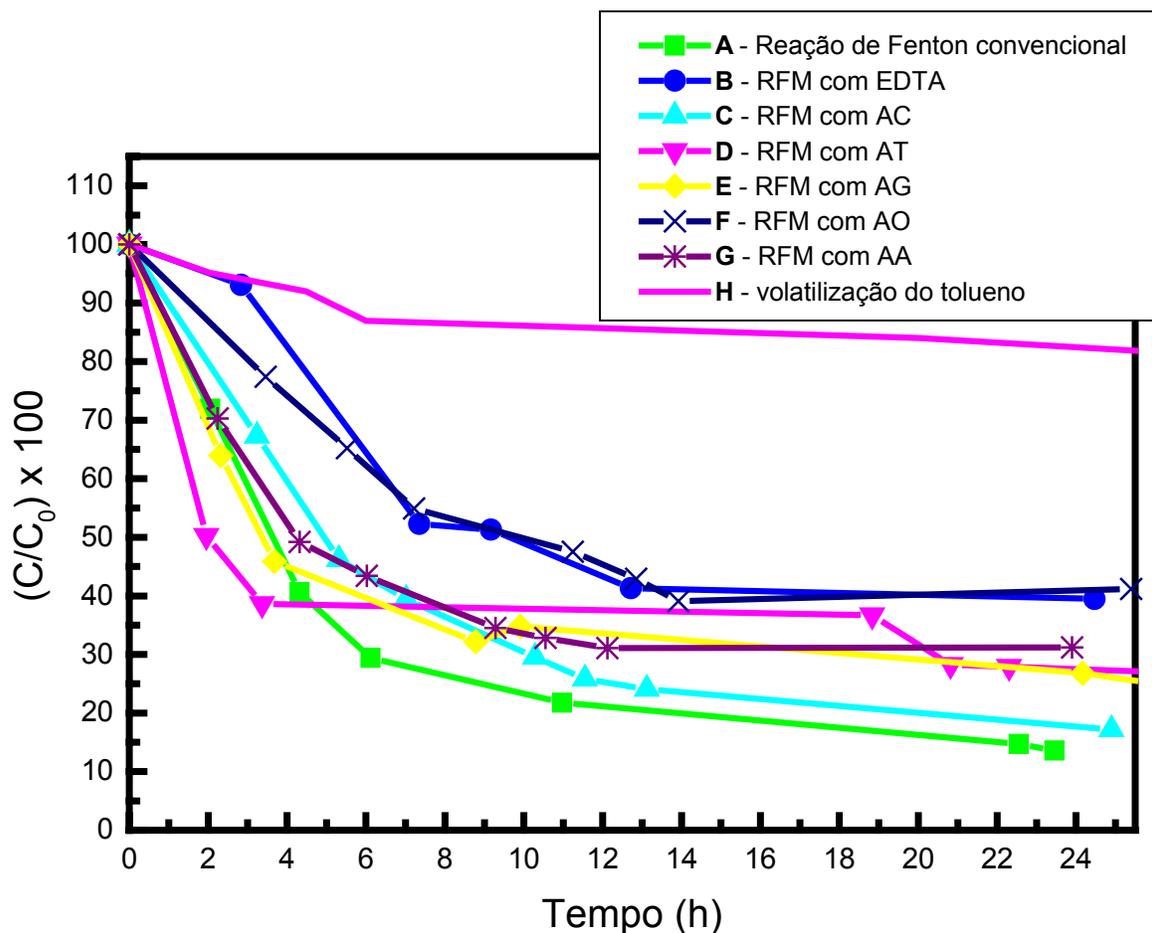


Figura 24. Comparação entre a reação de Fenton convencional* (pH 3,0) e as RFM** (sem o ajuste de pH) na remoção de TOC.

[*Proporção C:Fe²⁺:H₂O₂ de 1:1:25. **Proporção C:Fe²⁺:complexante:H₂O₂ de 1:1:1:25].

Na reação de Fenton convencional, em condições de pH entre 5 e 7 ocorre a precipitação de íons férrico, que são os componentes chaves que promovem a reação de Fenton. No entanto, a falta de um catalisador que mantenha esse íon livre em solução traduz em um ineficiente processo de remediação para aplicações tanto *in-situ*, como *ex-situ*. Por isso, há a necessidade de se utilizar catalisadores de Fenton modificados que mantêm o

ferro na forma solúvel sob condições naturais, enquanto, simultaneamente, promove a geração de radicais livres.

Nesses experimentos feitos com o objetivo de otimizar as reações de Fenton (convencional e modificada) há uma incerteza na conclusão dos resultados com relação à mineralização do tolueno. Porém, em reações onde o TOC foi, praticamente, totalmente removido (observado em muitos experimentos), é possível afirmar, sem dúvida, que tal reação foi eficiente na destruição do contaminante. Assim, nos outros casos, onde o TOC foi parcialmente removido, não se pode afirmar o quanto do contaminante teria sido destruído, como mostram os dados da Figura 24.

Em busca de solucionar especificamente esse problema, cada experimento da Figura 24 foi repetido, sob exatamente as mesmas condições experimentais utilizadas anteriormente, porém, monitorando a mineralização do carbono orgânico total do tolueno em conjunto com a cromatografia gasosa. Os resultados são mostrados na Figura 25.

Comparando os resultados das Figuras 24 e 25, observa-se a ocorrência de uma premissa errônea na destruição do tolueno quando levado em consideração apenas os resultados de TOC. Assim, com esses experimentos comprobatórios foi possível expressar, de forma real, o perfil de degradação desse contaminante para cada reação estudada.

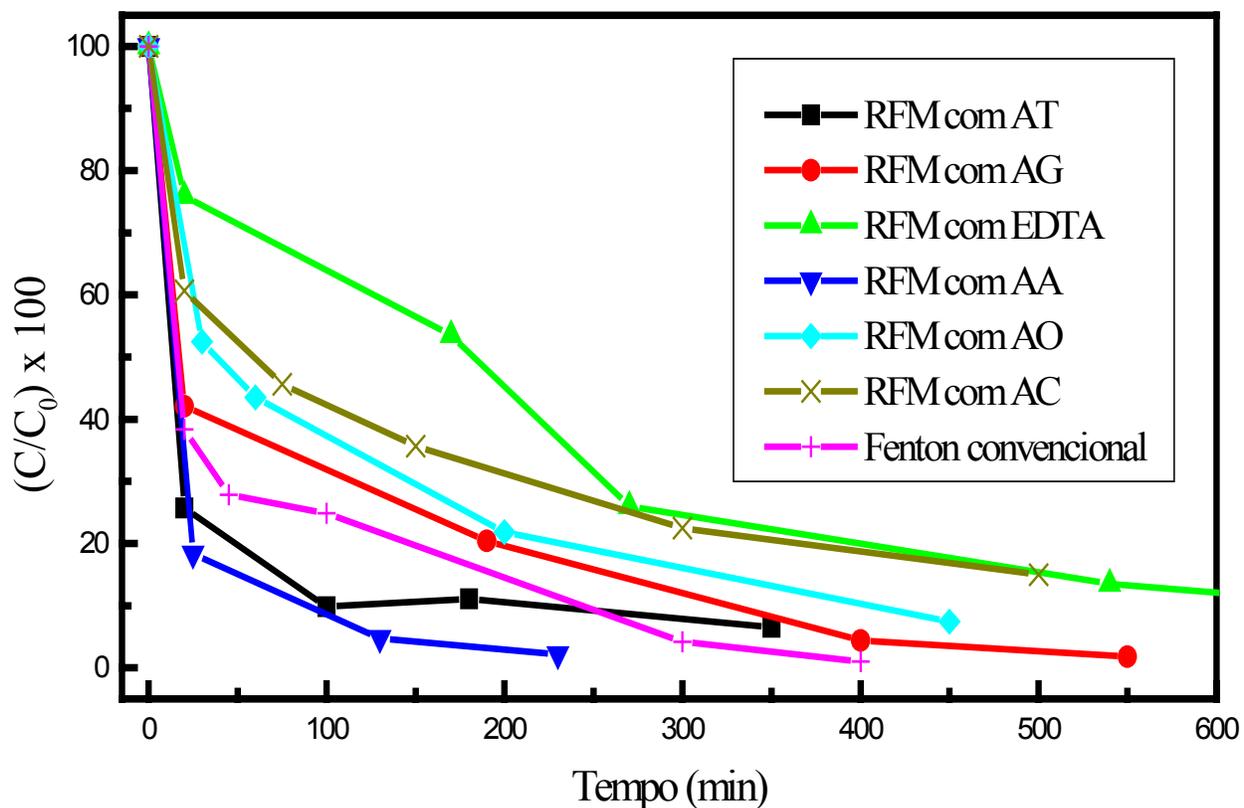


Figura 25. Degradação do tolueno, monitorada por GC/FID, promovida pela reação de Fenton convencional e pelas reações de Fenton modificadas.

A Figura 25 mostra que quando se monitora a degradação do tolueno por cromatografia (GC/FID) as conclusões são diferentes daquelas obtidas na Figura 24, cuja monitoração foi feita apenas pelo TOC. Com relação ao tempo requerido para que o tolueno fosse praticamente todo destruído, a RFM com ácido ascórbico apresentou resultados superiores frente aos outros complexantes estudados e foi, aproximadamente, 78 % mais rápida que a reação de Fenton convencional, tomando como consideração o tempo final de cada reação, onde a RFM com AA gastou, em média, 225 minutos e a

reação de Fenton convencional 400 minutos para remover 99,9 % de tolueno. A menor remoção do contaminante foi obtida com a reação de Fenton modificada com EDTA.

Uma comparação entre os resultados obtidos na cromatografia gasosa e no TOC (Figuras 24 e 25) mostrou que, nas reações de Fenton modificadas, os radicais hidroxila atuam, preferencialmente, na degradação do contaminante (tolueno) e, por último, do complexo.

4.3.3.6.1- Estudo Cinético

O tratamento dos dados cinéticos apresentados na Figura 25, seguindo um modelo de pseudo-primeira ordem com respeito ao oxidante, é apresentado na Figura 26, onde são mostrados o comportamento representativo de três processos catalíticos bastante diferenciados. No caso particular das RFM usando AA, AO e AT não se observou um ajuste bem comportado dos pontos ao modelo cinético, indicando a possibilidade de existir mais de uma cinética de degradação, ou seja, mais de um mecanismo de oxidação do composto alvo.

Em um estudo feito por LIOU *et alii* (2003), as reações de Fenton e foto-Fenton foram usadas na degradação de sete diferentes explosivos. Os resultados mostraram que a melhor eficiência da oxidação na reação de

Fenton foi obtida com o 2,4-dinitrotolueno ($0,44 \text{ mmol L}^{-1}$), em pH 2,8. Como ocorrido nesse trabalho, a degradação de todos os explosivos também obedeceu um comportamento de pseudo-primeira ordem. Para o composto citado acima, usando $0,29 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 e $0,180 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} , a constante de velocidade (k) foi igual a $11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Assim, observa-se que esse comportamento cinético é característico da maioria das reações oxidativas pela reação de Fenton.

O comportamento linear das curvas experimentais mostradas na Figura 26 confirma que a degradação oxidativa catalisada segue, de fato, uma cinética de pseudo-primeira ordem. Esse comportamento foi observado para os diferentes complexos (metal + ligante) empregados para o oxidante (peróxido de hidrogênio), onde constatou-se que a natureza química dos complexantes influencia de forma significativa na velocidade da degradação oxidativa, ou seja, na constante de velocidade aparente, k .

Os parâmetros cinéticos pertinentes à degradação oxidativa catalisada do tolueno (constante de velocidade (k) e o tempo de meia-vida ($\tau_{1/2}$)) estão reunidos na Tabela 17.

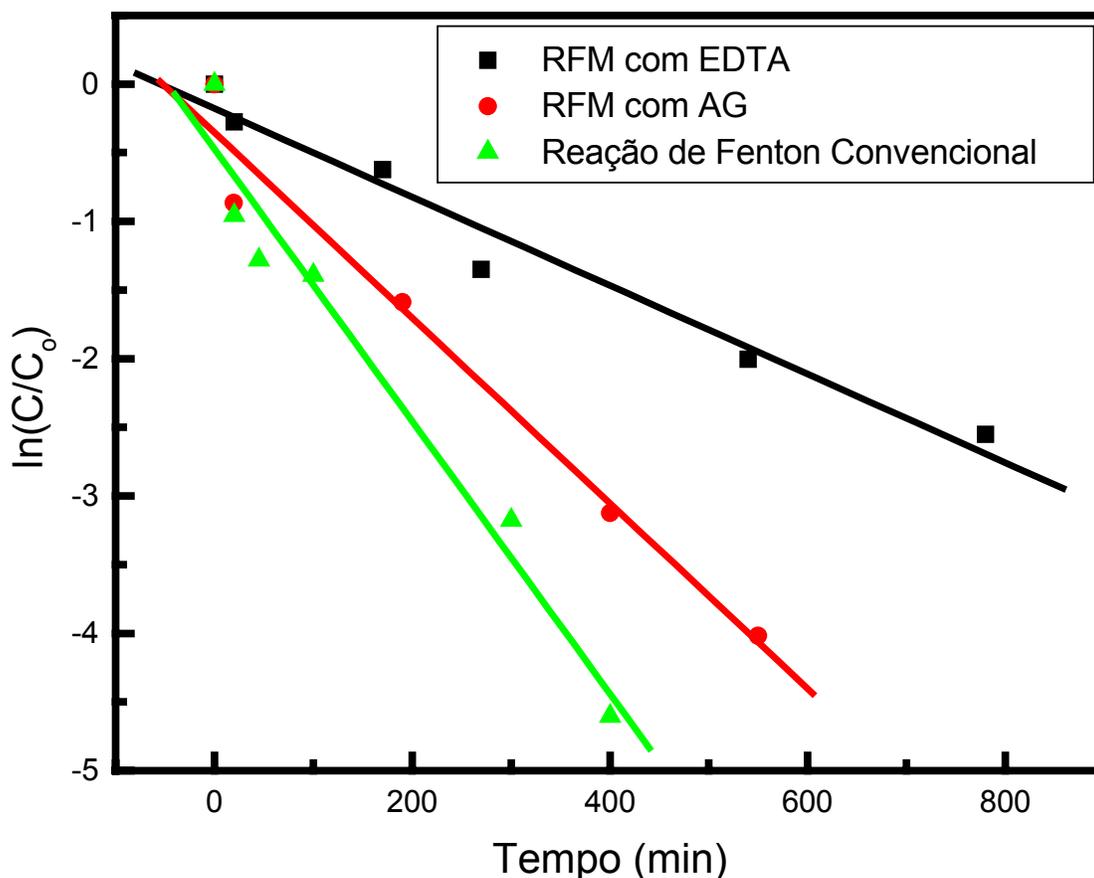


Figura 26. Gráfico representativo do estudo cinético referente a degradação oxidativa catalisada do tolueno.

Tabela 17. Constante de velocidade (k) e tempo meia-vida ($\tau_{1/2}$) da reação de Fenton convencional e das RFM na degradação de tolueno.

Reação	k ($\times 10^{-3}$) (min^{-1})	$\tau_{1/2}$ (min)
RFM com AA	15	46
Fenton convencional	10	70
RFM com AG	6,8	103
RFM com AT	6,1	114
RFM com AO	5,2	133
RFM com AC	3,4	206
RFM com EDTA	3,2	215

A análise dos dados da Tabela 17 revela que o tempo de meia-vida do tolueno é dependente do complexo utilizado como catalisador, sendo que a RFM com AA é 52 % mais rápida do que a reação de Fenton convencional. No entanto, constata-se que as demais RFM apresentam um desempenho catalítico inferior quando comparado a esses dois casos mencionados.

Esses estudos revelam que a otimização do uso racional da reação de Fenton modificada constitui um assunto de grande importância do ponto de vista prático, visto que o tempo de reação pode ser drasticamente reduzido. Observou-se que a velocidade de degradação do contaminante estudado é fortemente influenciada pelo tipo de ligante, responsável pela complexação dos íons Fe^{2+} . Sugere-se então, que provavelmente as diferenças entre as estruturas moleculares dos ligantes, como mostradas na Figura 4, podem ser fatores responsáveis pelas constantes de velocidade de degradação do tolueno.

BIANCHI *et alii* (2003) investigaram a hidroxilação do benzeno e do tolueno com peróxido de hidrogênio, catalisado por complexos de ferro com ligantes de nitrogênio em um meio reacional bifásico. Após terem testados uma série de derivados de ácido piridino-carboxílico e ácido pirazino-carboxílico, além de vários outros complexantes do íon ferro (BIANCHI *et alii*, 2000), os autores observaram que o tipo de ligante, realmente, afeta fortemente a eficiência e a seletividade do catalisador, o que está de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho. No caso do tolueno, o ligante influencia a atividade do catalisador, sendo que a oxidação ocorre,

preferencialmente, no anel ou no grupo metila. De acordo com os autores, o complexo com o N-óxido ácido de pirazina-3-carboxílico foi selecionado como o catalisador mais eficiente. O mecanismo da hidroxilação aromática também foi discutido, em comparação com a reação de Fenton convencional.

Os resultados apresentados nesse trabalho são de suma importância para aplicações *in-situ* e *ex-situ*, visto que, um dos maiores problemas enfrentados atualmente é manter o valor de pH próximo de 3,0, requerido na reação de Fenton convencional. Geralmente, solos e águas subterrâneas possuem uma elevada capacidade tampão, sendo, então, necessária a adição de grandes quantidades de ácido forte no local contaminado. Esse trabalho também mostra a oportunidade do possível uso das RFM em efluentes com valores de pH elevados (superiores a 9,0), como, por exemplo, efluentes de indústrias têxteis, cujo uso da reação de Fenton convencional é, praticamente, inviável.

A reação de Fenton tem sido utilizada eficientemente na degradação de diversos tipos de efluentes, como clorofenóis (KWON *et alii*, 1999), surfactantes (LIN *et alii*, 1999), na oxidação de resíduo de lixiviação de aterro (KANG e HWANG, 2000) e, também, na degradação de corantes, onde se mostrou ser possivelmente mais vantajoso que o hipoclorito, ozônio e processo eletroquímico (SZPYRKOWICZ *et alii*, 2001). Essa reação mostra ser uma boa oxidante de herbicidas e outros contaminantes, como hexadecano ou Dieldrin. Pode também remover a cor (descoloração) de águas residuárias com diferentes tipos de corantes e outros resíduos

industriais, reduzindo sua DQO (LIN e LO, 1997). São muito poucos os compostos que não podem ser degradados pela reação de Fenton, entre eles estão a acetona, o ácido acético, o ácido oxálico, as parafinas e alguns compostos organoclorados (BIGDA, 1995). Uma revisão da reação de Fenton, até a década de 70, foi feita por WALLING (1975).

Também podem destruir com a reação de Fenton ácido fórmico, fenol, 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol e nitrobenzeno (CHAMARRO *et alii*, 2001). O tratamento oxidativo diminui apreciavelmente a carga orgânica original, aumentando a biodegradabilidade. Usando diferentes relações molares H_2O_2 :contaminante e $H_2O_2:Fe^{2+}$, pode-se concluir que a primeira regula o grau de destruição do composto, enquanto que a segunda controla a cinética de destruição.

4.4- Reações com Fentox[®]

O reagente denominado Fentox[®] é um promotor da oxidação via peróxido de hidrogênio. Como já foi dito, a composição desse reagente é basicamente a mistura de sais de ferro, ligantes e agentes tensoativos.

O agente tensoativo atua como extrator do contaminante de interesse na fase orgânica para a fase aquosa, fazendo assim com que ele fique disperso/livre nessa fase, aumentando a eficiência do sistema. No entanto, a

ação principal do agente tensoativo é diminuir a tensão superficial de líquidos (principalmente a da água) e, desse modo, facilita a penetração (passagem de uma fase para outra) dos contaminantes, ajudando a melhorar a eficiência dos outros componentes da reação, haja visto que a geração de radicais hidroxila, nesse caso, ocorre na fase aquosa.

A priori, espera-se que o Fentox[®] possa ter uma boa eficiência em aplicações *in-situ* e *ex-situ*, uma vez que a maneira com que o reagente é usado torna-o extremamente mais simples que os métodos usuais, devido principalmente ao fato de que não são necessárias adições de ácidos fortes no local de tratamento. Um grande problema com o método convencional, discutido detalhadamente nesse trabalho, consiste no fato da possibilidade do catalisador precipitar no momento em que é aplicado, devido à forte capacidade tampão natural existente, principalmente em solos, o que acarreta uma menor mobilidade do reagente no local contaminado e, conseqüentemente, retardamento da geração do radical hidroxila.

Com relação às tecnologias similares ao Fentox[®] disponíveis atualmente no mercado, no Brasil existem aquelas que utilizam a reação de Fenton em sua forma convencional. Porém, nos EUA, é conhecida apenas uma empresa (ISOTEC, patente nº US-5.741.427) que utiliza uma tecnologia similar à utilizada nesse trabalho.

4.4.1- Ensaios da Remoção de BTEX usando Fentox[®]

Devido ao número alarmante de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneos (TAS), a contaminação de aquíferos a partir de derramamentos de combustível desses tanques tem sido assunto de grande interesse, principalmente, nas últimas décadas (BORDEN e BEDIENT, 1986; BORDEN *et alii*, 1986; BORDEN e KAO, 1992; BORDEN *et alii*, 1997; BORDEN *et alii*, 2002; CAPUANO e JOHNSON, 1996; CORSEUIL e ALVAREZ, 1996; HUNT *et alii*, 1988; HUNT *et alii*, 1998; KAO *et alii*, 2001; LITTLE *et alii*, 1992; MACKAY e CHERRY, 1989; MACKAY *et alii*, 1985; SOO CHO *et alii*, 1997). Para se ter uma idéia da grandeza do problema, a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (US-EPA) estima que 30 % dos TAS nos Estados Unidos estão com problemas de vazamento. No Brasil a situação atual é, praticamente, a mesma. Esse aumento repentino no número de vazamento nos tanques de gasolina está relacionado ao final da vida útil desses tanques, que é de aproximadamente 25 anos (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996).

Como discutido acima, observa-se que a contaminação de águas subterrâneas por combustível derivado de petróleo tem sido objeto de crescente pesquisa no Brasil. Assim, o objetivo principal desse estudo foi buscar a remoção de BTEX, presentes em águas subterrâneas e, então, fazer uma comparação entre a reação de Fenton convencional e a reação na presença do Fentox[®], além da reação feita apenas com H₂O₂.

Os seguintes experimentos foram feitos com água subterrânea sintética contaminada com 400 mg L^{-1} (ppm) de carbono de BTEX, contendo 100 ppm de C de cada composto, sempre utilizando as mesmas condições experimentais dos ensaios anteriores. A concentração de 400 ppm de carbono corresponde à 439 ppm de BTEX total. Aqui, os BTEX foram monitorados pelo GC/FID e os resultados são mostrados na Figura 27.

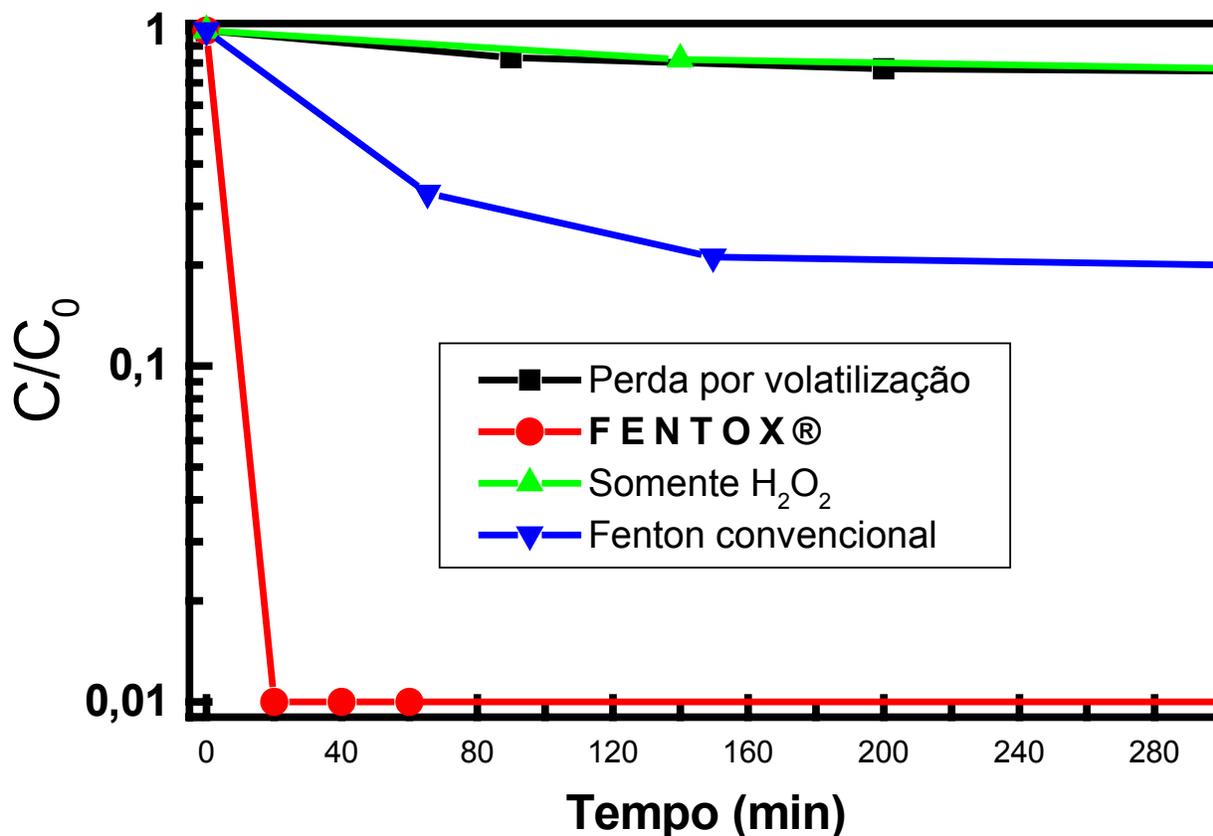


Figura 27. Comparação entre a reação de Fenton convencional e o Fentox[®] na degradação de 439 mg L^{-1} de BTEX total.

Estudos comparativos entre os resultados obtidos da degradação de BTEX revelam que reações com Fentox[®] apresentam uma eficiência superior, quando comparadas à reação de Fenton convencional. Observa-se na Figura 27, que nas reações feitas com o Fentox[®], mais de 99,9 % dos BTEX, na concentração de 439 mg L⁻¹, foram degradados em menos de 20 minutos de reação, enquanto que na reação de Fenton convencional, nesse mesmo intervalo de tempo, apenas 20 % foram degradados. Em 10 horas de reação, com o Fenton convencional foi possível a remoção de aproximadamente 80 % dos BTEX. Com o Fentox[®] essa mesma porcentagem de degradação foi alcançada em aproximadamente 16 minutos de reação, o que demonstra a grande eficiência do reagente Fentox[®] frente ao método convencional na destruição de BTEX.

4.4.2- Comportamento do Fentox[®] na Presença de Gasolina em Fase Livre

Nesse trabalho foram feitos experimentos com gasolina em fase livre (5 % v/v) e o Fentox[®]. Os resultados alcançados tiveram praticamente os mesmos comportamentos das reações feitas com padrões de BTEX, como mostrado anteriormente na Figura 27.

Nesse experimento, preparado conforme o esquema ilustrativo da Figura 6, na reação de Fenton convencional, praticamente não houve transferência (migração) da fase orgânica para a fase aquosa. Ainda nessa

reação, apesar do pH da solução ser 3, observou-se a formação de grande quantidade de precipitado hidróxido férrico, responsável, conseqüentemente, pela coloração fortemente amarela da solução, após 20 minutos de reação (Figura 28-A). Por outro lado, usando o Fentox[®], ao contrário do que foi observado com a reação de Fenton convencional, durante a reação a fase orgânica foi rapidamente transferida para a aquosa, fazendo com que o meio reacional ficasse totalmente homogêneo, ou seja, com apenas uma fase. A reação feita na presença do Fentox[®], mesmo sem o ajuste do pH do meio, não produziu hidróxido férrico e, então, a solução permaneceu (desde o início da reação) translúcida e com a coloração amarelo claro, como mostra o aspecto visual (real) da solução na Figura 28-B, após 3 horas de reação. Aqui é importante salientar que todos esses experimentos (reação de Fenton convencional e reação com Fentox[®]) foram apenas qualitativos. A Figura 29 mostra alguns cromatogramas obtidos nesses experimentos.

Dos diversos compostos detectados pelo GC/FID, mostrados no cromatograma (A) da Figura 29, observa-se que os BTEX são os de natureza mais recalcitrantes, pois são os últimos (dos vários) compostos voláteis presentes na gasolina a serem degradados. Como mostra o cromatograma (B), em 45 minutos de reação, praticamente, a maioria dos compostos voláteis presentes na gasolina foi degradado, com exceção dos BTEX. A toxicidade e a natureza recalcitrante dos BTEX fazem com que esses compostos sejam o principal alvo de inúmeras pesquisas científicas relacionadas com os freqüentes casos de contaminação ambiental com esses contaminantes. Observa-se, também, que o benzeno foi o primeiro composto,

entre os BTEX, a ser removido da fase aquosa, quando degradado na presença do Fentox[®].

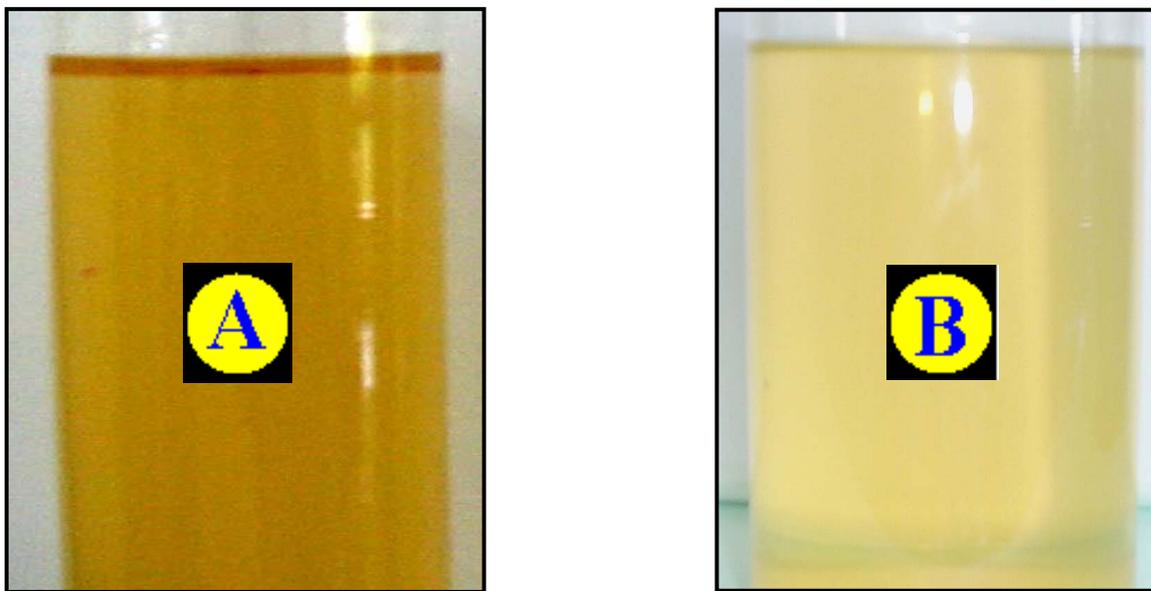


Figura 28. Aspecto visual das reações (A) Fenton convencional, sob pH 3; e (B) Fentox[®], sem o ajuste de pH; após 3 horas de reação, na presença de gasolina em fase livre (5 % v/v).

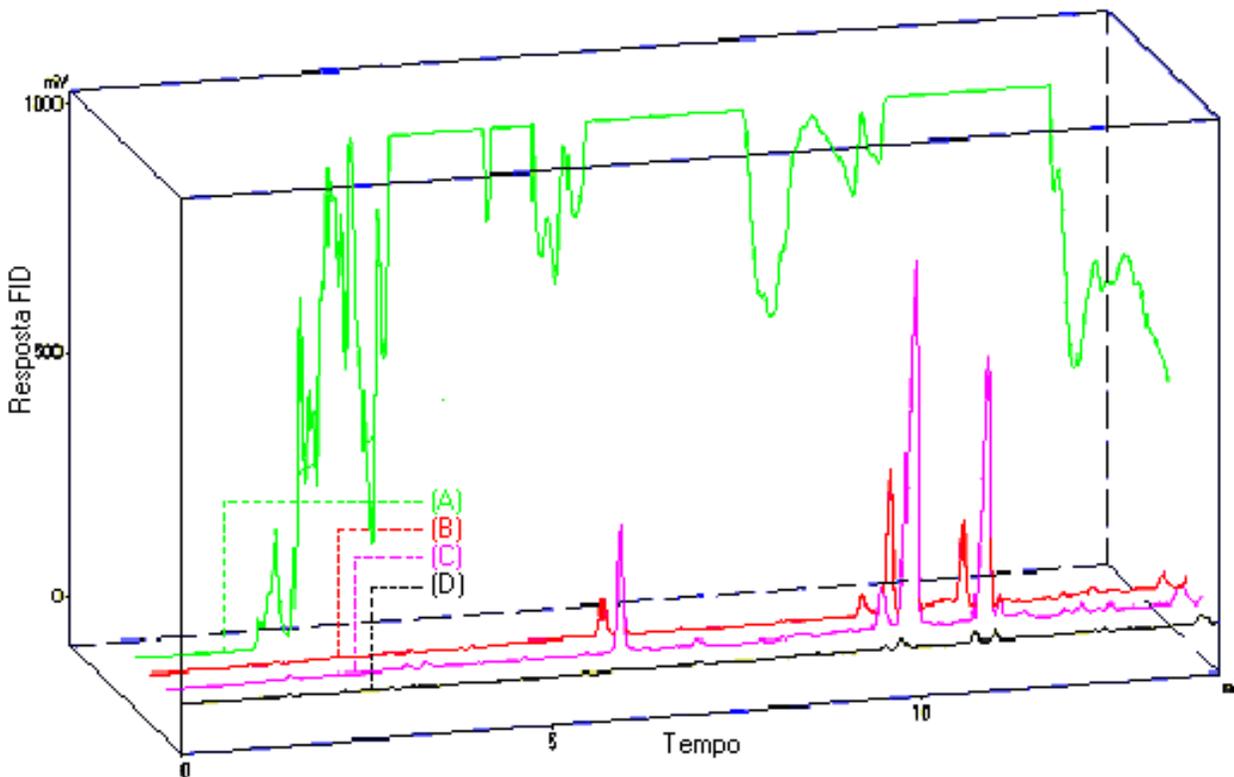


Figura 29. Sobreposição de cromatogramas na degradação de gasolina em fase livre (5 % v/v) com Fentox[®]: (A) tempo 0, diluição 1/60; (B) 45 minutos de reação, diluição 1/10; (C) 1,5 hora, sem diluição; (D) 3 horas, sem diluição.

SILVA *et alii* (2002) fizeram uma avaliação da qualidade da água de poço de algumas residências do Bairro Brisa Mar, Itaguaí, Rio de Janeiro, quanto à presença dos BTEX após dois anos da ocorrência de um vazamento de gasolina de um tanque de armazenamento de combustível, localizado próximo dessas residências. Segundo esses autores, de dez poços avaliados, apenas dois foram encontrados com valores de BTEX em concentrações

acima da legislação pertinente (em média, 800 $\mu\text{g L}^{-1}$ de benzeno, 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ de tolueno e 900 $\mu\text{g L}^{-1}$ de xilenos). Uma comparação feita entre os estudos realizados na época do acidente e dois anos depois, levou a conclusão de que, em média, 97 % desses compostos (com exceção do benzeno) sofreram biodegradação. O decaimento na concentração do benzeno foi de apenas 35 % da concentração inicial, mesmo constatando que as condições ambientais eram consideradas favoráveis para tal biodegradação (condições aeróbicas e presença de nitrato). De acordo com esses autores, o benzeno é o composto mais recalcitrante dos BTEX, nas condições estudadas de biodegradação.

Os estudos feitos por SILVA *et alii* (2002) reforçam a discussão feita no presente trabalho, quando observamos que, dos compostos voláteis presentes na gasolina, realmente, os BTEX são mais recalcitrantes. Porém, como foi mostrado nos resultados acima, quando a degradação desses contaminantes é feita em conjunto com o Fentox[®], além da cinética de degradação ser elevada (rápida), felizmente, a degradação do benzeno é mais favorável que a dos outros compostos.

4.4.3- Estudo do Comportamento do Fentox[®] em Diferentes Valores de pH

Com o objetivo de verificar a eficiência do Fentox[®] em diferentes valores de pH, experimentos foram feitos em pH: natural; 5,0; 7,0 e 9,0. O

valor do pH (considerado como natural) de uma solução aquosa de Fentox[®] é em torno de 3. Os resultados são mostrados nas Figuras 30, 31 e 32.

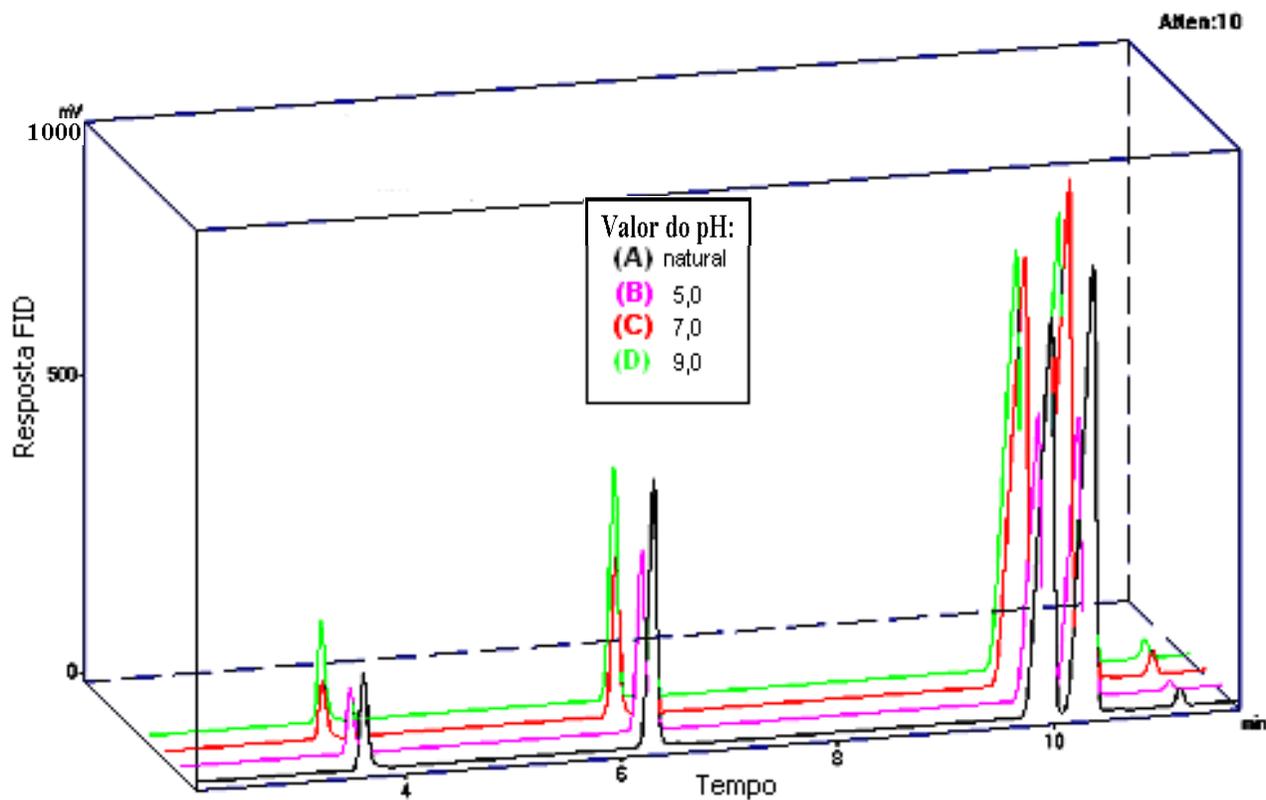


Figura 30. Degradação de BTEX usando Fentox[®], sob pH: (A) natural; (B) 5,0; (C) 7,0; (D) 9,0. Medidas feitas antes da adição de H₂O₂. Tempo de reação = 0 minutos.

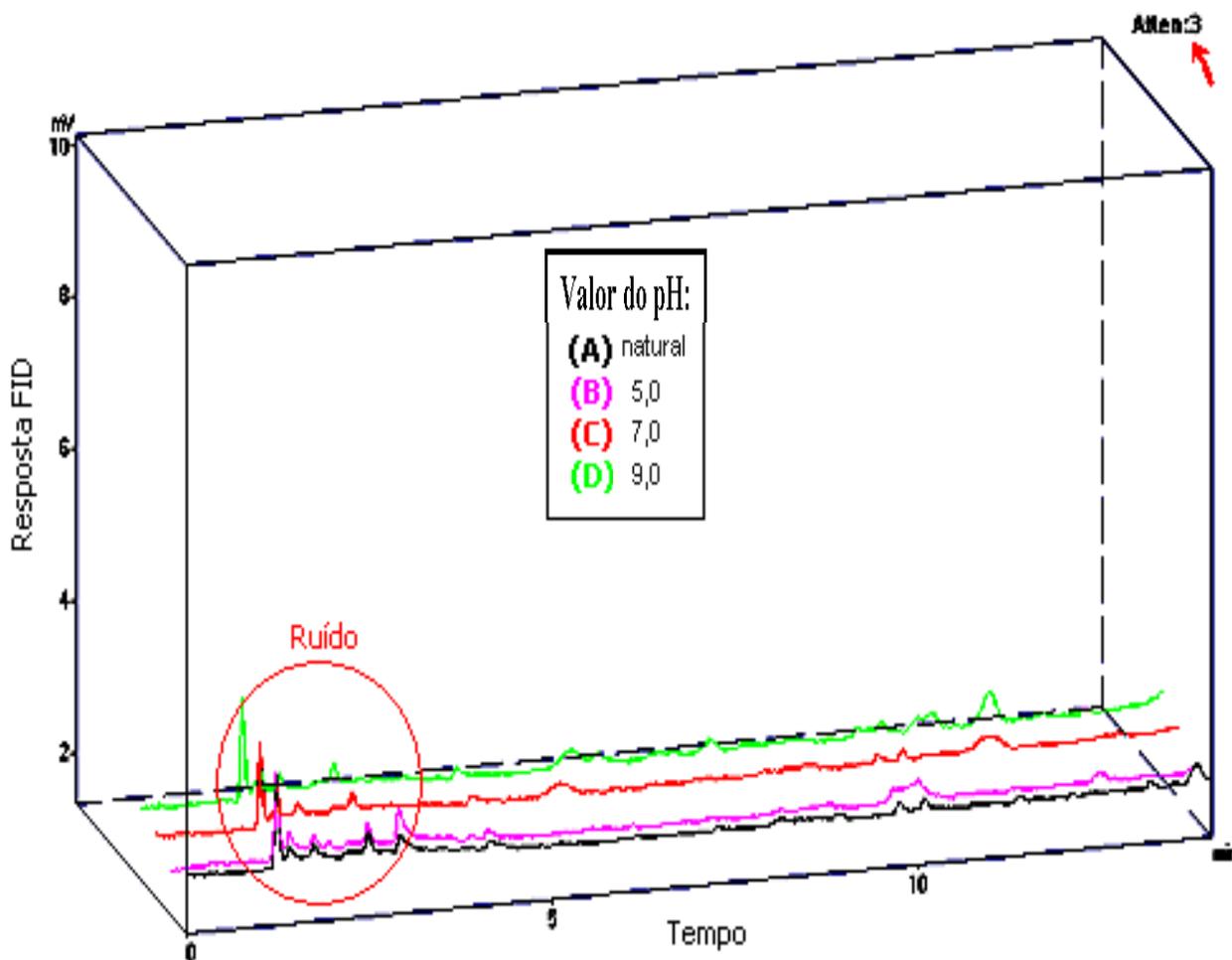


Figura 31. Degradação de BTEX usando Fentox[®], sob pH: (A) natural; (B) 5,0; (C) 7,0; (D) 9,0. Medidas feitas após a adição de H₂O₂. Tempo de reação = 20 minutos.

Observa-se nas Figuras 30 e 31 que a eficiência do Fentox[®] em diferentes condições de pH não é afetada. Em 20 minutos de reação, que é praticamente o menor tempo possível para a realização de uma medida cromatográfica (conforme mostram os estudos de otimização das condições

cromatográficas desse trabalho), todos os compostos BTEX foram removidos.

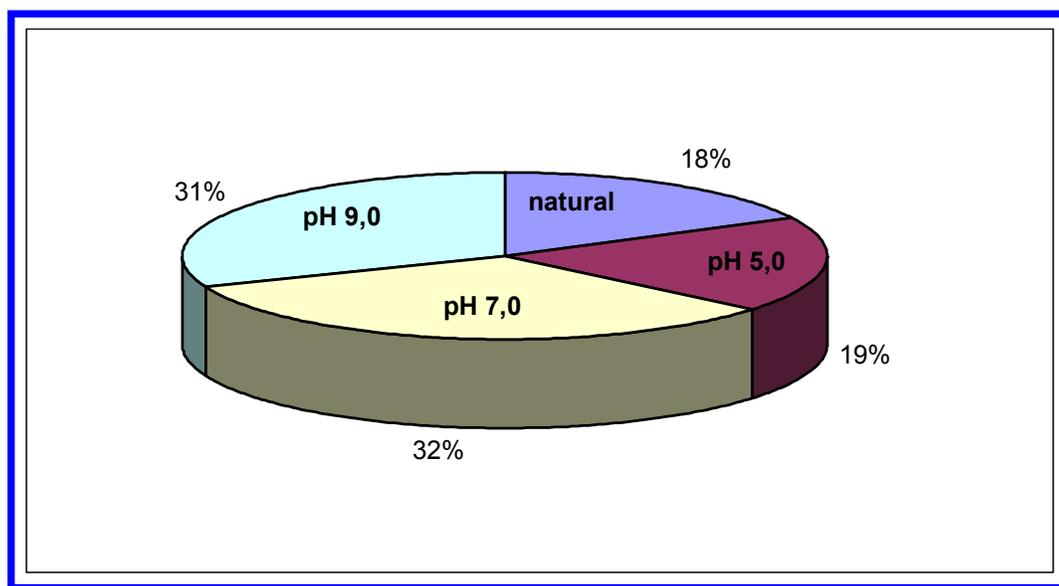


Figura 32. Remoção de TOC usando Fentox[®], sob pH: natural; 5,0; 7,0; e 9,0. Tempo de reação = 60 minutos.

Na Figura 32 é ilustrada a remoção de TOC após 60 minutos de reação. Observa-se que à medida que o pH aumenta, a eficiência do Fentox[®] também tende a aumentar. Os BTEX foram degradados por completo, em todos os casos estudados, nos primeiros 20 minutos de reação. A remoção de TOC atingiu o equilíbrio após, aproximadamente, 5 horas de reação. Os resultados mostrados na Figura 32 são de grande interesse, pois, normalmente, em aplicações *in-situ* e *ex-situ*, as condições naturais de pH são próximas de 7,0 e, nesse caso, a reação na presença do Fentox[®] se processa com um rendimento muito elevado.

Outros experimentos com o Fentox[®] foram feitos, tais como (1) efeito da iluminação ambiente e (2) tempo de prateleira do produto formulado. Os resultados observados em (1) foram praticamente os mesmos, independente se existia ou não iluminação ambiente. Em (2), foram feitos experimentos para avaliar a eficiência da solução de Fentox[®] envelhecida 1 mês, sob temperatura ambiente e sem nenhum processo de preservação da amostra, nenhuma diferença com relação à solução preparada no dia do experimento foi observada.

4.4.4- Degradação do Fentox[®] pela Ação da Luz Solar

A Figura 33 mostra espectros, na região do ultravioleta e visível (200 a 800 nm), obtidos para uma solução aquosa de Fentox[®] durante 400 minutos, sob exposição à luz solar.

Observa-se que os compostos presentes no Fentox[®] (que absorvem fortemente radiação abaixo de 400 nm) são fotoativos, e se degradam na presença da luz solar. Durante esses experimentos a intensidade da radiação solar média, medida em 365 nm, foi de 2,21 mW cm⁻².

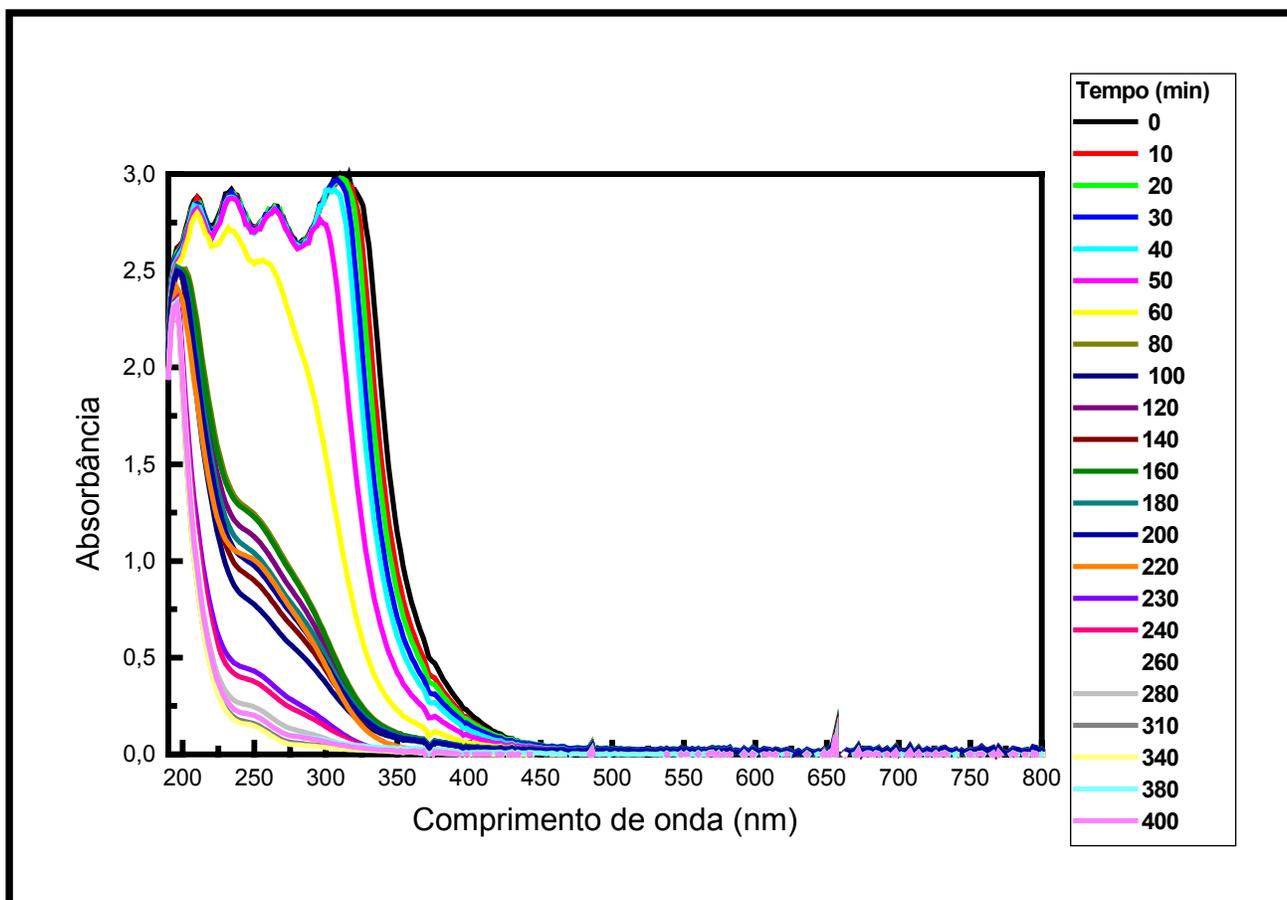


Figura 33. Degradação do Fentox[®] pela ação da luz solar.

Os resultados obtidos nesse experimento, sem dúvida, foram muito importantes considerando o ponto de vista ambiental. Pois, após o Fentox[®] exercer o seu papel na reação oxidativa, atuando como catalisador da reação, ele é degradado pelo meio ambiente. Como já foi falado, além da característica descrita acima, os compostos presentes no Fentox[®] são biodegradáveis.

Um outro aspecto que deve ser levado em consideração é que, como mostrado na Figura 33, a tempo de vida útil (período de atuação) do Fentox[®] na presença da luz solar é de aproximadamente 6,7 horas. Assim, esse tempo também permite o seu uso em efluentes industriais, no caso onde tanques de tratamento estejam em sistema abertos sob a luz solar.

5- ESTUDOS DE CASOS

5.1- Estudo de Caso 1: “Ensaio de Remoção de Cor e Toc do Efluente de Uma Indústria Têxtil, Usando Fentox[®]”

5.1.1- Objetivo

O objetivo principal desses experimentos foi avaliar as remoções de cor e de TOC do efluente bruto (Lixívia) de uma indústria têxtil localizada na cidade de Americana, SP, fazendo uma comparação da performance das reações na presença de (1) Hyprox[®] 500 (peróxido de hidrogênio 50 % - Degussa) e (2) Hyprox[®] 500 e Fentox[®] (catalisador para a ativação do peróxido de hidrogênio).

5.1.2- Parte Experimental

Os experimentos foram feitos em batelada, no Laboratório de Química Ambiental (Instituto de Química da UNICAMP), seguindo as mesmas condições experimentais utilizadas em uma aplicação na planta piloto da indústria. Cada reação foi monitorada durante 1 hora, sob temperatura ambiente (25 ± 2 °C), sem agitação. Durante as reações os parâmetros monitorados foram: TOC e ABS (absorbância, com λ em 455 nm). Os valores de pH das soluções foram ajustados para 10,0, com ácido sulfúrico, e medidos com um pHmetro Multi (Modelo 340i/SET, da WTW, Alemanha).

5.1.3- Resultados e Discussão

O valor do pH inicial do efluente sob estudo foi 12. Como o peróxido de hidrogênio degrada-se facilmente em soluções fortemente alcalinas, antes de cada reação, ajustou-se o pH das soluções para 10. Justamente também por esse motivo, isto é, pelo elevado valor de pH característico desse efluente industrial, não foram feitos ensaios com a reação de Fenton convencional, uma vez que, em escala industrial o uso dessa reação torna-se inviável sob o aspecto econômico.

Na Tabela 18 são mostrados os resultados da remoção de cor e TOC do efluente e as condições experimentais utilizadas em cada reação, com e sem a adição de Fentox[®].

É possível observar a eficiência do reagente Fentox[®] com relação àquelas condições onde somente H₂O₂ foi utilizado. Na presença do Fentox[®], a porcentagem da remoção de cor do efluente bruto, em todos os casos estudados, chegou a ser superior a 100 % da remoção de cor proveniente das reações feitas somente com H₂O₂.

Tabela 18. Descrição de cada amostra estudada, em diferentes relações mássicas Fentox[®]:H₂O₂, e remoção percentual da cor e do TOC do efluente da uma indústria têxtil.

Amostra	Descrição	Remoção (%)	
		Cor	TOC
BRUTO	4521 mgC L ⁻¹ de TOC	---	---
A	900 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	15,4	< 1
	Sem Fentox [®]		
B1	900 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	51,5	2,5
	1Fentox [®] :10H ₂ O ₂		
B2	900 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	47,6	5,0
	1Fentox [®] :15H ₂ O ₂		
B3	900 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	40,7	3,3
	1Fentox [®] :20H ₂ O ₂		
B4	900 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	39,2	5,3
	1Fentox [®] :25H ₂ O ₂		
B5	900 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	34,3	4,5
	1Fentox [®] :50H ₂ O ₂		
C1	2000 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	54,2	3,5
	1Fentox [®] :15H ₂ O ₂		
C2	2000 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	43,7	< 1
	1Fentox [®] :25H ₂ O ₂		
D1	2000 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	16,5	< 1
	Sem Fentox [®]		
C3	4500 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	60,8	6,1
	1Fentox [®] :15H ₂ O ₂		
D2	4500 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	30,6	< 1
	Sem Fentox [®]		
C4	45000 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	75,6	36,0
	1Fentox [®] :15H ₂ O ₂		
D3	45000 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	48,1	< 1
	Sem Fentox [®]		

Por outro lado, nas reações usando somente H_2O_2 nenhuma remoção de TOC foi observada, enquanto que as reações na presença do Fentox[®] usando baixas concentrações de peróxido de hidrogênio (relação mássica C: H_2O_2 de 1:1) atingiu-se, em média, 3,6 % de degradação. A porcentagem de degradação de TOC chegou a 36 % quando se usou Fentox[®] + H_2O_2 numa relação mássica frente ao TOC de aproximadamente 1C:10 H_2O_2 (experimento C4). Nesses resultados não foi descontada a contribuição de TOC proveniente do Fentox[®].

Nas Figuras 34 e 35 são mostradas as fotos obtidas após 60 minutos de reação, para cada teste efetuado, conforme mostra a Tabela 18. As soluções foram diluídas 50 vezes.



Figura 34. Aspecto visual das amostras de efluente de uma indústria têxtil diluídas 50 vezes, após 60 minutos de reação, usando 900 mg L^{-1} de H_2O_2 e diferentes relações Fentox[®]: H_2O_2 .

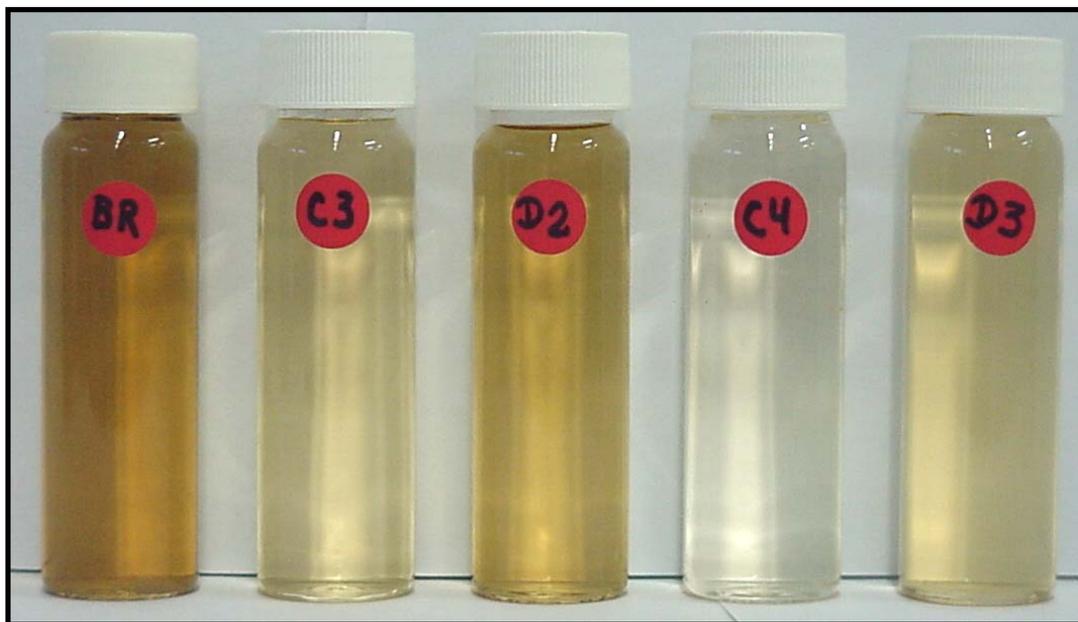


Figura 35. Aspecto visual das amostras de efluente de uma indústria têxtil diluídas 50 vezes, após 60 minutos de reação, preparadas sob diferentes condições experimentais.

Na Figura 36 é mostrado o aspecto visual do efluente bruto e da amostra tratada C4, sem diluição, após 60 minutos de reação. Nessa amostra tratada, usando a relação mássica de aproximadamente $1C:10H_2O_2$ e $1Fentox^{\text{®}}:15H_2O_2$, foi possível a remoção de 75,6 % da cor e 36 % do TOC do efluente bruto.

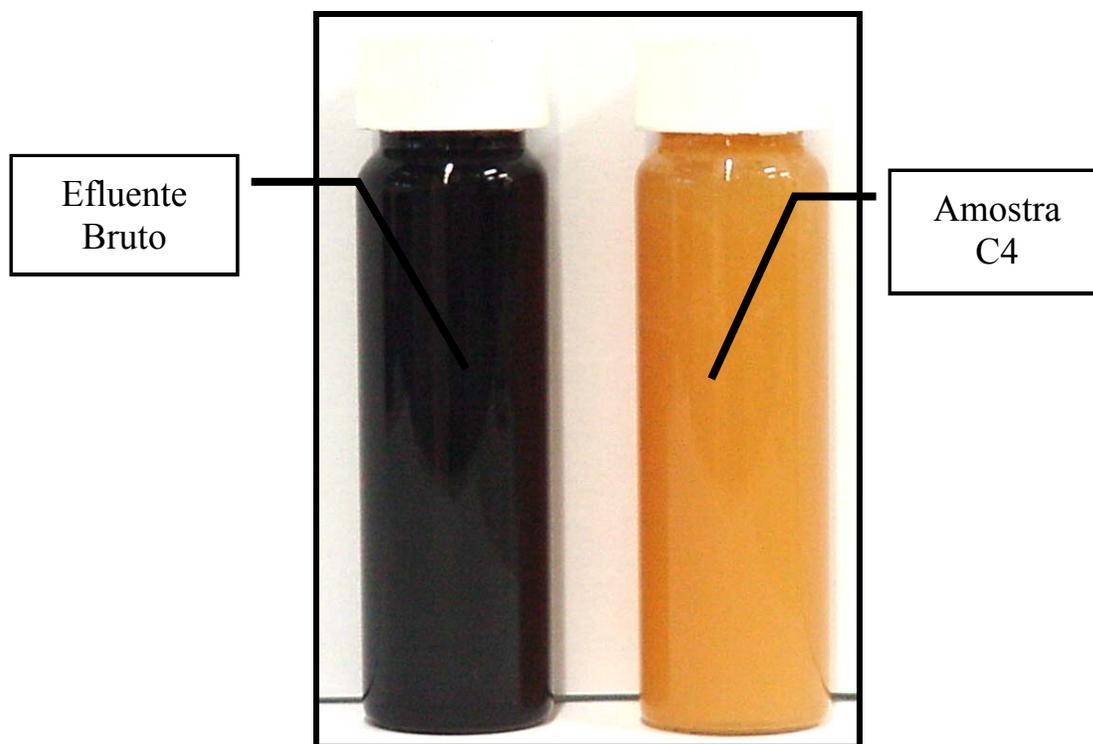


Figura 36. Aspecto visual do efluente bruto de uma indústria têxtil e da amostra tratada C4, ambas sem diluição, após 60 minutos de reação, preparadas sob as mesmas condições experimentais.

5.1.4- Conclusões

Em todas as condições estudadas a remoção de cor do efluente, quando se usou Fentox[®] + H₂O₂, foi superior a 100 % da remoção de cor obtida usando apenas H₂O₂. Muito embora usando apenas H₂O₂ tenha ocorrido alguma remoção de cor, a remoção de TOC não foi mensurável. Assim, provavelmente a concentração do grupo cromóforo que faz parte da composição do efluente sob estudo seja muito pequena quando comparada à quantidade de carbono orgânico total presente no mesmo.

No caso específico desse experimento, usando H₂O₂ em conjunto com o Fentox[®] foi possível uma redução de pelo menos 50 vezes da quantidade de H₂O₂ requerido na reação, para remover uma determinada porcentagem de cor.

Fica, então, demonstrado que o uso do H₂O₂ catalisado por Fentox[®] nesse tipo de efluente, aumenta o poder de destruição desse oxidante, tanto na remoção da cor quanto na mineralização do TOC, permitindo, assim, que se use distintas relações Fentox[®]:H₂O₂ para se atingir a porcentagem de remoção de qualquer um desses parâmetros (cor ou TOC) conforme a análise de custo desse processo.

5.2- Estudo de Caso 2: “Ensaio de Remoção de BTEX em Água Subterrânea Usando Fentox[®]”

5.2.1- Objetivo

O objetivo principal desses experimentos foi avaliar as remoções de BTEX e de TOC de água subterrânea contaminada por um posto de serviço de combustível, localizado em Recife, fazendo uma comparação da performance entre (1) reação de Fenton convencional e (2) reação na presença de Fentox[®].

5.2.2- Parte Experimental

Os experimentos foram feitos em batelada (volume total de cada ensaio: 100 mL) utilizando para tal a água coletada no PM-08 o qual apresentava, por ocasião da amostragem, a presença de fase livre. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Química Ambiental.

Cada reação foi monitorada até a completa remoção de BTEX, em sistema aberto, sob temperatura ambiente (25 ± 2 °C) e sem agitação. Durante as reações os parâmetros monitorados foram: TOC e degradação de BTEX usando micro-extração em fase sólida, seguida da quantificação por cromatografia gasosa.

As características naturais da água subterrânea sob estudo foram: pH 6,5, TOC 27 mgC L⁻¹, com aproximadamente 6,7 mg L⁻¹ de BTEX total, coloração levemente amarela e odor característico de gasolina.

Partindo da concentração inicial de carbono orgânico total da água subterrânea, fixou-se a relação mássica carbono:Fe²⁺ de 1:0,67. Essa relação foi otimizada em estudos anteriores. Em seguida, experimentos foram feitos com diferentes relações mássicas carbono:H₂O₂. Nas reações com o Fentox[®], sem o ajuste de pH, as relações mássicas estudadas foram: (A) 1:10; (B) 1:6,6; (C) 1:3,3; (D) 1:1; e (E) 1:0 – reação controle. Na reação de Fenton convencional, com ajuste prévio do pH a 3,0, estudou-se a relação mássica C:H₂O₂ de (F) 1:6,6.

5.2.3- Resultados e Discussão

Na Tabela 19 são mostradas as concentrações iniciais de BTEX encontrados na água subterrânea sob estudo.

Como mostrado na Tabela 19, dos BTEX, o tolueno foi o composto encontrado em maior quantidade na matriz estudada, ao contrário do etilbenzeno, que é o contaminante de concentração mais baixa.

Tabela 19. Concentrações iniciais de BTEX na água subterrânea.

Analito	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Benzeno	1021
Tolueno	3527
Etilbenzeno	293
<i>m,p</i>-Xileno	1874
BTEX total	6715

L.Q. = limites de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$): B = 2,5; T = 0,59; E = 0,25; *m,p*-X = 0,21.

A Figura 37 mostra os resultados dos ensaios feitos para a degradação de BTEX em água subterrânea, fazendo uma comparação entre a reação de Fenton convencional e a reação na presença de Fentox[®]. Nas reações com o Fentox[®], não foi feito ajuste do pH das soluções. Nessas reações o valor de pH natural, após a adição de todos os reagentes, foi aproximadamente 5.

Os resultados obtidos na degradação dos BTEX usando Fentox[®], como mostra a Figura 37, são melhores em praticamente todos os ensaios estudados quando comparados com a reação de Fenton convencional, com exceção da reação feita com déficit de oxidante (relação mássica C:H₂O₂ de 1:1).

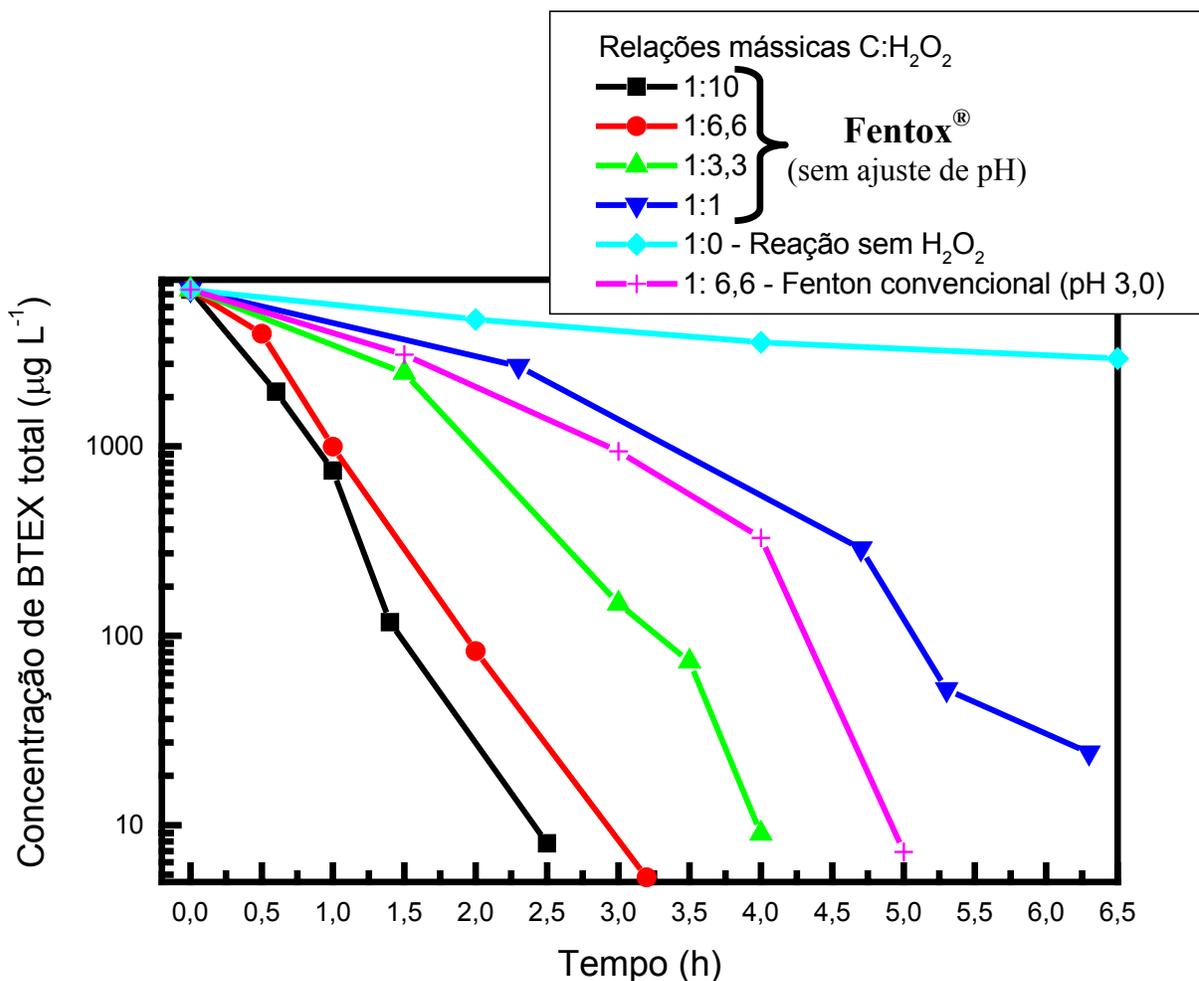


Figura 37. Resultados de ensaios da degradação de BTEX em água subterrânea de um posto de serviço de combustível.

Mesmo no caso onde a reação com Fentox[®] foi feita numa concentração muito baixa de H₂O₂, ocorreu a degradação de 99 % dos BTEX, apesar do tempo requerido para tal, ser um pouco maior do que para as outras reações.

Comparando-se os ensaios feitos com Fenton e Fentox[®], nas mesmas condições experimentais (relação mássica C:Fe²⁺:H₂O₂ de 1:0,67:6,6), observa-se que em aproximadamente três horas de reação foi possível a degradação de 99,9 % dos BTEX, usando Fentox[®]. Por outro lado, a reação de Fenton em sua forma convencional, nesse mesmo tempo, removeu 85,7 % dos BTEX. Dessa maneira, nas condições experimentais citadas acima, em três horas de reação, o Fentox[®] mostra-se ser, aproximadamente, 17 % superior na remoção de BTEX que a reação de Fenton convencional.

No sistema convencional, embora o pH da solução tenha sido ajustado para 3,0, cujo valor de pH é considerado ideal para esse tipo de reação, houve a formação de grande quantidade de Fe(OH)₃, como mostrado na Figura 38.

Com relação à remoção de carbono orgânico total, em duas horas de reação, usando o Fentox[®] (relação mássica C:Fe²⁺:H₂O₂ de 1:0,67:6,6), removeu-se em torno de 60 % de TOC, descontando a contribuição do TOC dos ligantes (que fazem parte da composição do Fentox[®]). Nessas mesmas condições experimentais, na reação de Fenton convencional, a remoção de TOC máxima alcançada foi de 20 %. No entanto, considerando esses resultados, na remoção de TOC o Fentox[®] mostra-se ser 200 % superior quando comparado à reação convencional.

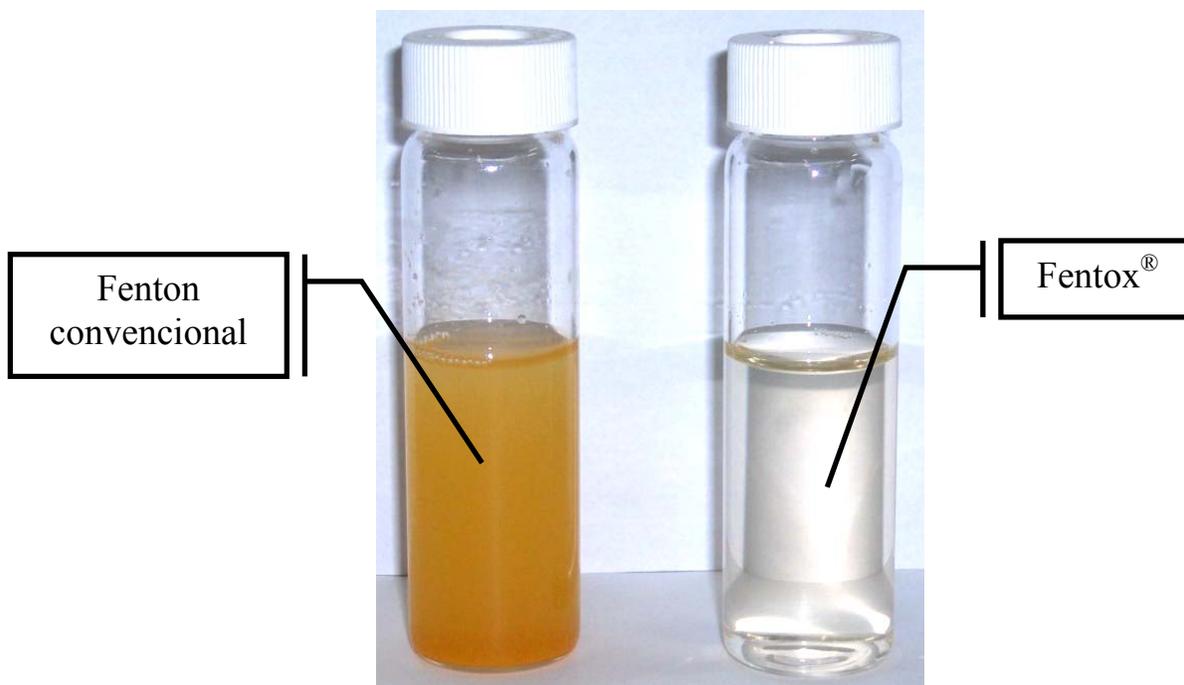


Figura 38. Aspecto das reações Fenton convencional e Fentox[®], após o tratamento de água subterrânea contaminada por BTEX, feitas sob exatamente as mesmas condições experimentais.

A Figuras 39 mostra o comportamento individual da degradação de cada contaminante presente na amostra, via Fentox[®].

Como mostrado na Figura 39, na presença do Fentox[®], a preferência de degradação dos BTEX segue a seguinte ordem: B>T>X>E. Esse resultado é muito importante, pois dos BTEX, o benzeno foi o primeiro composto a ser degradado (< LD após 2 horas), sendo este um composto comprovadamente cancerígeno.

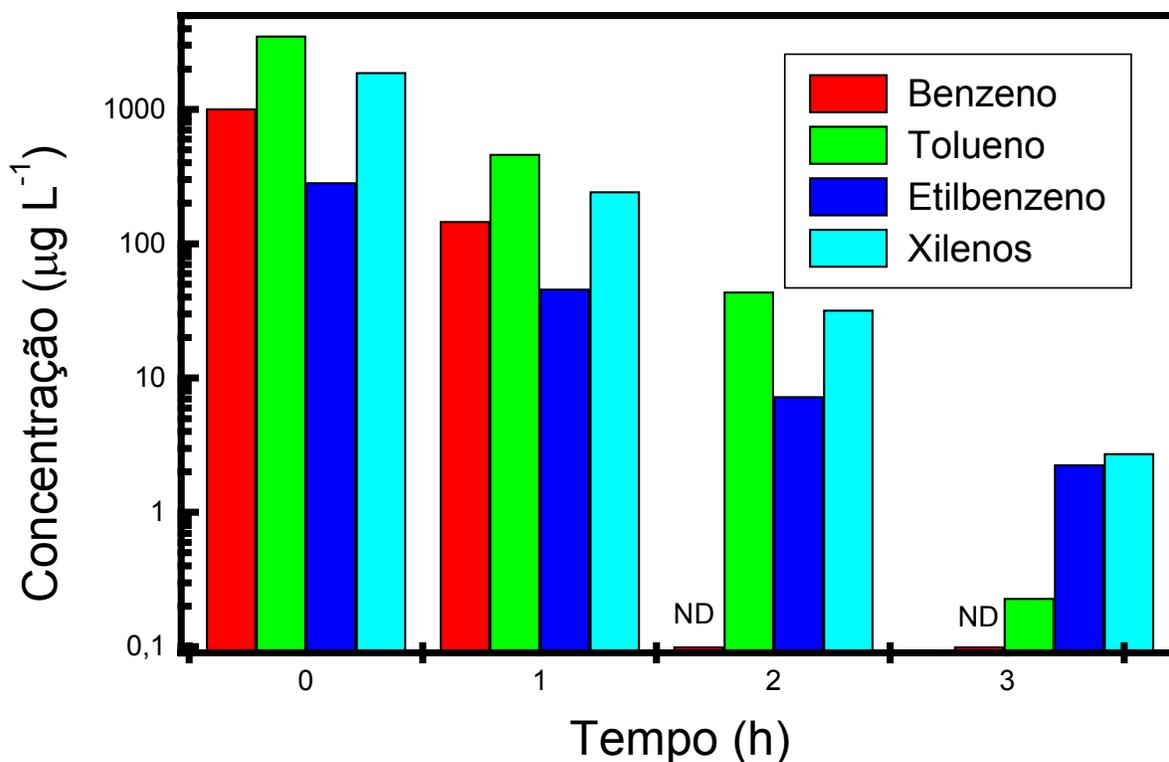


Figura 39. Degradação de cada um dos BTEX na presença do Fentox[®]. ND refere-se à concentrações abaixo de LD.

Todos os ensaios estudados permitem mostrar a otimização da oxidação feita na presença de Fentox[®] na remoção de BTEX, quando comparadas à reação de Fenton em sua forma convencional. Além, também, da grande vantagem da reação ser altamente eficaz sem que seja necessário o ajuste de pH.

5.2.4- Conclusões

Algumas conclusões desse estudo de caso usando o Fentox[®] podem ser destacadas:

- O tolueno foi o composto encontrado em maior quantidade nas águas sob estudo;
- Todos os compostos estudados encontraram-se em uma quantidade superior à estabelecida pela legislação específica (Portaria 518/04);
- A eficiência das reações feitas na presença do Fentox[®], tanto na remoção de BTEX (17 %) quanto de TOC (200 %), foi comprovadamente superior quando comparada à reação de Fenton convencional;
- Na presença do Fentox[®], independente do valor de pH do meio reacional, não houve a formação do precipitado Fe(OH)₃, o que não ocorreu na reação de Fenton convencional;
- A preferência de degradação dos BTEX, via Fentox[®], seguiu a seguinte ordem: B>T>X>E;
- Após tratamento, a água enquadrou-se na Legislação pertinente quanto aos BTEX.

6- CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os melhores resultados alcançados para a máxima remoção de carbono orgânico total de uma solução contendo tolueno, utilizando RFM, foram aqueles feitos com a proporção C:Fe²⁺:complexante:H₂O₂ de 1:1:1:25, sem o ajuste de pH. A reação de Fenton modificada com ácido ascórbico apresentou resultados superiores frente à maioria dos outros complexantes estudados. A menor remoção de tolueno foi obtida com a RFM com EDTA. Testes de volatilidade mostraram a perda por evaporação dos BTEX nas reações sob estudo. O excesso de H₂O₂, com relação à quantidade de catalisador, retarda a velocidade das reações devido à produção de radicais hidroperoxila, que competem na reação com os radicais hidroxila. Excesso de íons Fe²⁺ sobre o H₂O₂, favorece a oxidação do ferro, ocasionando a formação de espécies insolúveis em solução, Fe(OH)₃.

Nas reações com Fentox[®], 99,9 % dos BTEX, na concentração de 439 ppm em água subterrânea, foram removidos em menos de 20 minutos de reação, enquanto que na reação convencional, nesse mesmo intervalo de tempo, apenas 20 % foram degradados. O benzeno foi o primeiro composto dos BTEX a ser eliminado usando o Fentox[®]. Na faixa de pH estudada (2,5 a 9,0), esse reagente mostrou-se bastante eficiente, sendo que a maior porcentagem de remoção de TOC dos BTEX ocorreu em pH 7,0, que é considerado um valor ótimo, uma vez que esse valor de pH é encontrado na maioria dos ambientes naturais, tais como, solos e águas subterrâneas.

Em experimentos feitos com uma mistura bifásica contendo gasolina (5 % v/v) e água subterrânea, a fase livre (orgânica) foi transferida rápida e eficientemente para a fase aquosa, o que não foi observado com a reação de Fenton convencional. Em 3 horas de reação praticamente todos os compostos detectados pelo cromatógrafo foram removidos.

Resumindo, a seguir são destacadas algumas vantagens do Fentox[®] frente ao reagente convencional:

- 1- É capaz de tratar eficientemente, na presença de peróxido de hidrogênio, contaminantes de difícil degradação, tais como, hidrocarbonetos de petróleo;
- 2- Durante as reações não há a geração de vapores orgânicos ou altas temperaturas;
- 3- Não há a necessidade de adição de ácidos fortes no local contaminado, para a correção de pH (condição indispensável na reação convencional, tal qual a reação de Fenton);
- 4- Esse reagente é eficiente na faixa pH entre 2,5 a 9,0;
- 5- Possui a cinética de degradação dos BTEX mais rápida, quando comparada à reação de Fenton convencional, mesmo para águas com altos índices de contaminação (considerando o valor

estudado, 439 ppm, muito difícil de se encontrar em casos reais de contaminação);

- 6- Os componentes quelantes previnem a precipitação do ferro, ocasionando uma maior estabilidade do reagente quando comprado com a reação de Fenton convencional, sendo que grande parte desses complexos é fotoativo e se destroe sob exposição à luz solar.

Esses resultados comprovam que o reagente desenvolvido nesse trabalho é mais eficiente na degradação de BTEX quando comparado à reação de Fenton convencional, e abre uma perspectiva do seu uso na destruição de inúmeros outros contaminantes ambientais. Além disso, foi comprovado o aumento do poder de oxidação do peróxido de hidrogênio, quando usado em conjunto com o Fentox[®]. Isso possibilita que o H₂O₂ seja utilizado em diferentes nichos de mercado, preferencialmente onde ainda é pouco explorado (como, por exemplo, no tratamento de efluentes de indústrias têxteis), podendo provocar então, uma destruição rápida e eficiente do contaminante alvo.

A tecnologia desenvolvida nesse trabalho é versátil quanto à sua comercialização e mostra ser bastante promissora, principalmente no que se diz respeito à sua aplicação na remediação de águas subterrâneas contendo BTEX. Por isso, o Fentox[®] necessita ser testado para outros tipos de compostos, bem como para distintas matrizes ambientais.

Como continuidade a esse trabalho, as principais atividades que poderão ser realizadas deverão envolver, principalmente, estudos dos usos e aplicações desse reagente, para diferentes contaminantes, tais como fenol e seus derivados, organoclorados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), pesticidas, corantes, entre outros. Como possíveis matrizes ambientais, os estudos devem focar, principalmente, solos, águas subterrâneas e efluentes industriais.

7- REFERÊNCIAS

- AMBROZ, H.B.; BRADSHAW, T.K.; KEMP, T.J.; KORNACKA, E.M.; PRZYBYTNIAK, G.K. (2001). Role of iron ions in damage to DNA: influence of ionizing radiation, UV light and H₂O₂. *J. Photochem. Photobiol., A*, v. 142, p. 9-18.
- ANP: AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (2005). *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2005*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/doc/anuario2005/T3.17.xls>>. Acesso em: 8 set. 2005.
- ARTHUR, C.L.; KILLAM, L.M.; BUCHHOLZ, K.D.; PAWLISZYN, J. (1992). Automation and optimization of solid-phase microextraction. *Anal. Chem.*, v. 64, n. 17, p. 1960-1966.
- ARTHUR, C.L.; KILLAM, L.M.; MOTLAGH, S.; LIM, M.; POTTER, D.W.; PAWLISZYN, J. (1992a). Analysis of substituted benzene compounds in groundwater using solid-phase microextraction. *Environ. Sci. Technol.*, v. 26, n. 5, p. 979-983.
- ARTHUR, C.L.; PAWLISZYN, J. (1990). Solid-phase microextraction with thermal-desorption using fused-silica optical fibers. *Anal. Chem.*, v. 62, n.19, p. 2145-2148.

- BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. Química Analítica Quantitativa Elementar, 3ª edição. São Paulo: Edgard Blücher – Instituto Mauá de Tecnologia, 308 p., **2004**.
- BAIRD, C. Química Ambiental. 2ª edição. RECIO, M.A.L.; e CARRERA, L.C.M. (Trad.). Porto Alegre: Bookman, 622 p., **2002**.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. 2ª edição. Editora da UNICAMP: Campinas, SP, 405 p., **2002**.
- BASU, S.; WEI, I.W. (1998). Advanced chemical oxidation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous phase by Fenton's reagent – part I: effects of the amounts of oxidant and catalyst on the treatment reaction. Chem. Eng. Comm., v. 164, p. 111-137.
- BASU, S.; WEI, I.W. (1998a). Advanced chemical oxidation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous phase by Fenton's reagent – part II: effects of the various reaction parameters on the treatment reaction. Chem. Eng. Comm., v. 164, p. 139-151.
- BAXENDALE, J.H.; EVANS, M.G.; PARK, G.S. (1946). The mechanism and kinetics of the initiation of polymerization by systems containing hydrogen peroxide. Trans. Faraday Soc., v. 42, p. 155-169.

- BERGENDAHL, J.A.; THIES, T.P. (2004). Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron. *Water Res.*, v. 38, p. 327-334.
- BIANCHI, D.; BERTOLI, M.; TASSINARI, R.; RICCI, M.; VIGNOLA, R. (2003). Ligand effect on the iron-catalyzed biphasic oxidation of aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, v. 204-205, p. 419-424.
- BIANCHI, D.; BORTOLO, R.; TASSINARI, R.; RICCI, M.; VIGNOLA, R. (2000). A novel iron-based catalyst for the biphasic oxidation of benzene to phenol with hydrogen peroxide. *Angew. Chem. Int. Edit.*, v. 39, n. 23, p. 4321-4323.
- BIGDA, R.J. (1995). Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.*, v. 91, n. 12, p. 62-66.
- BISHOP, D.F.; STERN, G.; FLEISCHMAN, M.; MARSHALL, L.S. (1968). Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters. *I&EC Process Des. Dev.*, v. 7, n. 1, p. 110-117.
- BOLTON, J.R. (1999). Ultraviolet principles and applications. *EPA Newsletter*, n. 66, p. 9-36.

- BORDEN, R.C.; BEDIENT, P.B. (1986). Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation: 1. Theoretical development. *Water Resour. Res.*, v. 22, n. 13, p. 1973-1982.
- BORDEN, R.C.; BEDIENT, P.B.; LEE, M.D.; WARD, C.H.; WILSON, J.T. (1986). Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation: 2. Field application. *Water Resour. Res.*, v. 22, n. 13, p. 1983-1990.
- BORDEN, R.C.; BLACK, D.C.; MCBLIEF, K.V. (2002). MTBE and aromatic hydrocarbons in North Carolina stormwater runoff. *Environ. Pollut.*, v. 118, n. 1, p. 141-152.
- BORDEN, R.C.; DANIEL, R.A.; LEBRUN L.E.; DAVIS, C.W. (1997) Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contaminated aquifer. *Water Resour. Res.*, v. 33, n. 5, p. 1105-1115.
- BORDEN, R.C.; KAO, C.M. (1992). Evaluation of groundwater extraction for remediation of petroleum-contaminated aquifers. *Water Environ. Res.*, v. 64, n. 1, p. 28-36.

- CANELA, M.C. *Identificação e destruição fotocatalítica em fase gasosa de compostos causadores de odor em efluentes*. (1999). 138 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- CAPUANO, R.M.; JOHNSON, M.A. (1996). Geochemical reactions during biodegradation/vapor-extraction remediation of petroleum contamination in the vadose zone. *Ground Water*, v. 34, n. 1, p. 31-40.
- CELIN, S.M.; PANDIT, M.; KAPOOR, J.C.; SHARMA, R.K. (2003). Studies on photo-degradation of 2,4-dinitrotoluene in aqueous phase. *Chemosphere*, v. 53, p.63-69.
- CETESB: COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. CASARINI, D.C.P.; DIAS, C.L.; LEMOS, M.M.G. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*, São Paulo, 232 p., 2001.
- CETESB: COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Implantação de procedimentos para o gerenciamento de áreas contaminadas. *Relatório de Diretoria RD n° 023/00/C/E*, de 15 jun. 2000. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 10 jun. 2005.

- CETESB: COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2001-2003*, São Paulo, 211 p., **2004**.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Res.*, v. 35, n. 4, p. 1047-1051.
- CHRISTENSEN, J.S.; ELTON, J. (1996). Groundwater Pollution Primer. *Soil and Groundwater Pollution from BTEX*. Civil and Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University. Disponível em: <<http://ewr.cee.vt.edu/environmental/teach/gwprimer/btex/btex.html>>. Acesso em: 12 jul. 2005.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*. Rio de Janeiro: Interciência, 606 p., **2000**.
- CIMA: CONSELHO INTERMINISTERIAL DO AÇÚCAR E DO ÁLCOOL. *Resolução CIMA n° 30*, de 15 mai. **2003**. Disponível em: <<http://200.179.25.133/NXT/gateway.dll?f=template&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>> e <<http://www.planalto.gov.br>>. Acesso em: 6 jul. 2005.

- COLLINS, P.F.; DIHEL, H.; SMITH, G.F. (1959). 2,4,6-Tripyridyl-s-triazine as a reagent for iron. Determination of iron in limestone, silicates and refractories. *Anal. Chem.*, v. 31, p. 1862-1867.
- CONAMA: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Ministério do Meio Ambiente. SILVA, M. Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005, publicada no DOA em 18 de mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/pot/conama/index.cfm>>. Acesso em: 16 mai. 2005.
- CONAMA: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA n° 20, 18 jun. 1986. SCHWARTZ, D.L., publicada no Diário Oficial da União em 30 jul. 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em: 11 jun. 2005.
- CORSEUIL, H.X.; ALVAREZ, P.J.J. (1996). Natural biorremediation perspective for BTX contaminated groundwater in Brasil. *Water Sci. Technol.*, v. 35, p. 9-16.
- CORSEUIL, H.X.; FERNANDES, M. (1999). Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 4, n. 1 e 2, p. 71-75.

- CORSEUIL, H.X.; HUNT, C.S.; SANTOS, R.C.F; ALVAREZ, P.J.J. (1998). The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX. *Biodegradation. Water Res.*, v. 32, n. 7, p. 2065-2072.
- CORSEUIL, H.X.; MALAMUD, E.S.T.; SCHNEIDER, M.R. (2003). O intemperismo de fontes de contaminação e análise de risco em locais contaminados por derramamento de gasolina e álcool. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Joinville Anais... Joinville: ABES, p. 234-235.
- DE, A.K.; CHAUDHURI, B.; BHATTACHARJEE, S.; DUTRA, K.B. (1999). Estimation of hydroxyl radical reaction rate constant for phenol and chlorinated phenols using UV/H₂O₂ photo-oxidation. *J. Hazard. Mater.*, v. 64, n. 1, p. 91-104.
- DEGUSSA. *Propriedades do peróxido de hidrogênio*. Disponível em: <<http://www.degussa.com.br>>. Acesso em: 03 jun. 2005.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes – capítulo 1. Em: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Editorial Ciemat: Madrid, 388 p., 2004.

- EZQUERRO, Ó.; ORTIZ, G.; PONS, B.; TENA, M.T. (2004). Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A*, v. 1035, p. 17-22.
- FENTON, H.J.H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.*, v. 65, p. 899-910.
- FENTON, H.J.H. (1899). Oxidation of certain organic acids in the presence of ferrous salts. *Proc. Chem. Soc.*, v. 15, p. 224-228.
- FETTER, C.W. *Contaminant Hydrogeology*, Macmillan Pub. Co., 1993.
- FREIRE, R. (2005). *A Legislação das Águas*. Disponível em: <<http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/rsfreire/Renato/QFLs/Leg.pdf>>. Acesso em: 01 jul. 2005.
- GHISELLI, G. *Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando reagente de Fenton*. (2001). 101 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

- GHISELLI, G.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I.; MANSILLA, H.D. (2004). Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. *J. Photochem. Photobiol., A*, v. 167, p. 59-67.
- GONZALEZ, M.C.; BRAUN, A.M. (1996). Vacuum-UV photolysis of aqueous solutions of nitrate: effect of organic matter I. Phenol. *J. Photochem. Photobiol., A*, v. 93, n. 1, p. 7-19.
- HABER, F.; WEISS, J.J. (1934). The catalytic decomposition of H₂O₂ by iron salts. *Proc. Roy. Soc. London [Biol.]*, v. A147, p. 332-351.
- HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage.*, v. 13, n. 5-7, p. 361-377.
- HUNT, J.R.; SITTAR, R.; UDELL, K.S. (1988). Non-aqueous phase liquid transport and cleanup: 1 – Analysis of mechanisms. *Water Resour. Res.*, v. 24, p. 1247-1258.
- HUNT, M.J.; BORDEN, R.C.; BARLAZ, M.A. (1998). Determining anaerobic BTEX decay rates in a contaminated aquifer. *J. Hydrol. Eng.*, v. 3, n. 4, p. 285-293.

- HYDROGEN PEROXIDE. *Environmental application overview*. Disponível em: <<http://www.h2o2.com>>. Acesso em: 10 jun. 2005.
- IARC: INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. (1999). *Carcinogenicity evaluation of BTEX*, v. 71, p. 829. Disponível em: <<http://www.iarc.fr>>. Acesso em: 13 mai. 2005.
- INMETRO: INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. *Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos*, DOQ-CGCRE-008, 35 p., mar. 2003.
- ISOTEC: IN-SITU OXIDATIVE TECHNOLOGIES, INC. Disponível em: <<http://www.insituoxidation.com/pages/833736/index.htm>>. Acesso em: 15 jul. 2005.
- IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*. Disponível em: <http://www.iupac.org/dhtml_home.html>. Acesso em: ago. 2005.
- KAKARLA, P.K.; ANDREWS, T.; GREENBERG, R.S.; ZERVAS, D.S. (2002). Modified Fenton's processes for effective in-situ chemical oxidation – laboratory and field evaluation. *Remediation*, Autumn.

- KAKARLA, P.K.C.; WATTS, R.J. (1997). Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soil. *J. Environ. Eng.*, January, p. 11-1.
- KANG, Y.W.; HWANG, K.-Y. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.*, v. 34, n. 10, p. 2786-2790.
- KAO, C.M.; KOTA, S.; RESS, B.; BARLAZ, M.A.; BORDEN, R.C. (2001). Effects of subsurface heterogeneity on natural bioremediation at a gasoline spill site. *Water Sci. Tech.*, v. 43, n. 5, p. 341-348.
- KREMER, M.L. (1999). Mechanism of the Fenton Reaction. Evidence for a New Intermediate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 1, p. 3595-3605.
- KWON, B.G.; LEE, D.S.; KANG, N; YOON, J. (1999). Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Res.*, v. 33, n. 9, p. 2110-2118.
- LANÇAS, F.M. *Extração em Fase Sólida (SPE)*. São Carlos: RiMa, 96p., 2004.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. (1993). Photochemical processes for water-treatment. *Chem. Rev.*, v. 93, n. 2, p. 671-698.

- LIN, S.H.; LIN, C.M.; LEU, H.G. (1999). Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Res.*, v. 33, n. 7, p. 1735-1741.
- LIN, S.H.; LO, C.C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.*, v. 31, n. 8, p. 2050-2056.
- LIOU, M.-J.; LU, M.-C.; CHEN, J.-N. (2003). Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes. *Water Res.*, v. 37, n. 13, p.3172-3179.
- LITTLE, J.C.; DAISEY, J.M.; NAZAROFF, W.W. (1992). Transport of subsurface contaminants into buildings. *Environ. Sci. Technol.*, v. 26, p. 2058-2065.
- LOPES, A.L.; VALENTE, A.L.P.; AUGUSTO, F. (2002). Microextração em Fase Sólida. *Analytica*, v. 1, p. 25-31.
- MACKAY, D.; CHERRY, J.A. (1989). Groundwater contamination: Pump and treat remediation. *Environ. Sci. Technol.*, v. 23, p. 7-13.
- MACKAY, D.; DOUGLAS, M.; ROBERTS, P.V.; CHERRY, J.A. (1985). Transport of organic contaminants in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, v. 19, p. 384-392.

- MANSILLA, H.D.; YEBER, M.C.; FREER, J.; RODRIGUEZ, J; BAEZA, J. (1997). Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Water Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 273-278.
- MARTIN, K.A. Toxicity, Toluene. (2001). *eMedicine Clinical Knowledge Base – Online Medical Journals, Textbooks, and Physician Reference*. Disponível em: <<http://www.emedicine.com/emerg/topic594.htm>>. Acesso em: 27 abr. 2004.
- MENDES, R. (1993). Exposição ocupacional ao benzeno e seus efeitos sobre a saúde dos trabalhadores. *Rev. Assoc. Med. Bras.*, v. 39, p. 249-256.
- MERZ, J.H.; WATERS, W.A. (1947). The mechanism of oxidation of alcohols by Fenton's reagen. *Discuss. Faraday Soc.*, v. 2, p. 179-188.
- METELITSA, D.J. (1971). Mechanism of the hydroxylation of aromatic compounds. *Russ. Chem. Rev.*, v. 40, n. 7, p. 563-580.
- MILLER, J.C.; MILLER, J.N. *Statistics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood Limited: Chichester, England, 1984.

- MINISTÉRIO DA JUSTIÇA. *Resolução n° 1*, 7 nov. **1995**. Disponível em: <<http://www.mj.gov.br/>>. Acesso em: 18 nov. 2004.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE – FUNASA (Fundação Nacional da Saúde). *Portaria Ministerial n° 518*, 25 mar. 2004, publicada no Diário Oficial da União em 26 mar. **2004**, seção I, p. 266. Disponível em:
<http://www.funasa.gov.br/sitefunasa/legis/pdfs/portarias_m/pm_518_2004.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2005.
- MOHANTY, N.R.; WEI, I.W. (1993). Oxidation of 2,4-dinitrotoluene using Fenton reagent - reaction - mechanisms and their practical applications. *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, v. 10, n. 2, p. 171-183.
- MONTGOMERY-WATSON. *Phase I Work Plan for Eight Treatability Studies at Operable Unit 1 prepared for Hill Air Force Base*. Salt Lake City, UT, **1995**. Disponível em:
<http://www.eng.clemson.edu/ees/lee/napl/groundwater_recipe.htm>. Acesso em: 26 jan. 2005.
- NAM, S.; RENGANATHAN, V.; TRATNYEK, P.G. (2001). Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe^{III}-EDTA-H₂O₂ system. *Chemosphere*, v. 45, p. 59-65.

- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. (1998). A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quím. Nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72.
- OLIVEIRA, L.C.A.; SILVA, F.C.; CARVALHO, C.R.; PARREIRA, F.V. (2000). Análise de BTX em água usando *headspace* microextração em fase sólida (HS-MEFS) e CG-DIC. Disponível em: <<http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/index.html>>. Acesso em: 25 nov. 2004.
- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; GOMES NETO, J.A.; JARDIM, W.F.; ROHWEDDER, J.J.R. (2001). Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Quím. Nova*, v. 24, n. 2, p. 188-190.
- OSHA: *Occupational Safety and Health Administration*. Disponível em: <<http://www.osha.gov/index.html>>. Acesso em: ago. 2005.
- PARRA, S.; NADTOTECHENKO, V.; ALBERS, P.; KIWI, J. (2004). Discoloration of azo-dyes at biocompatible pH-values through an Fe-histidine complex immobilized on nafion via Fenton-like processes. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, n. 14, p. 4439-4448.

- PAWLISZYN, J. *Applications of solid phase microextraction*. RSC Chromatography Monographs: Cambridge, USA, 655 p., **1999**.
- PAWLISZYN, J. *Solid phase microextraction: theory and practice*. Wiley-VCH: New York, USA, 247 p., **1997**.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMENECH, X; PERAL, J. (2002). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Res.*, v. 36, p. 2703-2710.
- PERRIN, D.D.; DEMPSEY, B. *Buffers for pH and Metal Ion Control*. London, New York: Chapman and Hall, 176 p., **1974**.
- RAJA, P.; BOZZY, A.; JARDIM, W.F.; MASCOLO, G.; RENGANATHAN, R.; KIWI, J. (2005). Reductive/oxidative treatment with superior performance relative to oxidative treatment during the degradation of 4-chlorophenol. *Appl. Catal., B*, v. 59, n. (3-4), p. 249-257.
- REILLEY, C.N.; SCHMID, R.W. (1958). Chelometric with potentiometric end point detection. *Anal. Chem.*, v. 30, n. 5, p. 947-953.

- RIVAS, F.J.; BELTRÁN, F.J.; FRADES, J. BUXEDA, P. (2001). Oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Res.*, v. 35, n. 2, p. 387-396.
- RUFF, O. (1898). Über die verwandlung der d-gluconsaure in darabinose. *Berl. Chem. Gesellschaft*, v. 31, p. 1573-1577.
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.R.; CATER, S.R. (1997). Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Res.*, v. 31, n. 4, p. 787-798.
- SAMUNI, A.; MEISEL, D.; CZAPSKI, G. (1972). The kinetics of the oxidation of chromium(II), titanium(III) and vanadium(IV) by hydrogen peroxide and hydroxyl radicals. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, v. I, p. 1273-1277.
- SHIMADZU. *Manual básico de manutenção do Analisador de Carbono Orgânico Total*, TOC-5000A, [199-].
- SHIMADZU. *Manual do equipamento*, GC-14B, 1993.

- SILVA, R.L.B.; BARRA, C.M.; MONTEIRO, T.C.N.; BRILHANTE, O.M. (2002). Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. *Cad. Saúde Pública*, v. 18, n. 6, p. 1599-1607.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª edição. Porto Alegre: Bookman, 843 p., 2002.
- SMITH, R.L. *The Sequestration of Metals* – Theoretical Considerations and Practical Applications. London: Chapman & Hall, 256 p., 1959.
- SOO CHO, J.; DIGIULIO, D.C.; WILSON, J.T. (1997). In situ air injection, soil vacuum extraction and enhanced biodegradation: A case study in a jp-4 jet fuel contaminated site. *Environ. Prog.*, v. 16, p. 35-42.
- SPANGGORD, R.J.; YAO, D.; MILL, T. (2000). Kinetics of aminodinitrotoluene oxidations with ozone and hydroxyl radical. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, n. 3, p. 450-454.
- STAEHELIN, J.; HOIGNÉ, J. (1982). Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, v. 16, n. 10, p. 676-681.

- STEFAN, M.I.; HOY, A.R.; BOLTON, J.R. (1996). Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of H₂O₂. *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, n. 7, p. 2382-2390.
- SUPELCO. Bellefonte, Pennsylvania, USA. Disponível em: <<http://www.supelco.com/>>. Acesso em: 25 mai. 2005.
- SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S.N. (2001). A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Water Res.*, v. 35, n. 9, p. 2129-2136.
- TEIXEIRA, C.P.A.B. *Destruição de compostos orgânicos potencialmente tóxicos utilizando fotocatalise heterogênea*. (1997). 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- THOMAS, S.P.; RANJAN, R.S.; WEBSTER, G.R.B.; SARNA, L.P. (1996). Protocol for the analysis of high concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene isomers in water using automated solid-phase microextraction-GC-FID. *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, n. 5, p. 1521-1526.

- VON SONNTAG, C.; DOWIDEIT, P.; FANG, X.; MERTENS, R.; PAN, X.; SCHUCHMANN, M.N.; SCHUCHMANN, H.-P. (1997). The fate of peroxy radicals in aqueous solution. *Water Sci. Technol.*, v. 35, n. 4, p. 9-15.
- WALLING, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts Chem. Res.*, v. 8, n. 4, p. 125-131.
- WALLING, C.; JOHNSON, R.A. (1975). Fenton's reagent. V. Hydroxylation and side chain cleavage of aromatics. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 97, n. 2, p. 363-367.
- WANG, X.; BRUSSEAU, M.L. (1998). Effect of pyrophosphate on the dechlorination of tetrachloroethene by the Fenton reaction. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 17, n. 9, p. 1689-1694.
- WARNER, R.C.; WEBER, I. (1953). The Cupric and Ferric Citrate Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 75, p. 5086-5094.
- WATTS, R.J.; BOTTENBERG, B.C.; HESS, T.F.; JENSEN, M.D.; TEEL, A.L. (1999). Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reactions. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, n. 19, p. 3432-3437.

- WATTS, R.J.; HALLER, D.R.; JONES, A.P.; TELL, A.L. (2000). A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *J. Hazard. Mater.*, v. B76, p. 73-89.
- WATTS, R.J.; UDELL, M.D.; RAUCH, P.A.; LEUNG, S.W. (1990). Treatment of pentachlorophenol-contaminated soil using Fenton's reagent. *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, v. 7, n. 4, p. 335-345.
- ZHANG, Z.; XIANG, Q.; GLATT, H.; PLATT, K.L.; GOLDSTEIN, B.D.; WITZ, G. (1995). Studies on Pathways of Ring Opening of Benzene in a Fenton system. *Free Radical Biol. Med.*, v. 18, n. 3, p. 411-419.

8- APÊNDICES

8.1- Apêndice 1 – “Tratamento Estatístico para as Curvas Analíticas dos BTEX”

Para cada composto construíram-se duas curvas analíticas diferentes, uma na faixa de 0 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a outra de 0 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. As amostras nas concentrações de 0 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram os “brancos” das curvas analíticas. Os brancos não contiveram os analitos, mas os mesmos solventes e reagentes, como outra amostra teste, e foram sujeitos a exatamente a mesma seqüência de procedimentos analíticos. A faixa de concentração das calibrações padrão foi escolhida com base na Portaria nº 518/04. Os resultados experimentais obtidos a partir das integrações das áreas dos picos para cada concentração medida estão descritos na Tabela 20.

Tabela 20. Área do pico para cada concentração padrão de BTEX.

Concentração padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	<i>m, p</i> -Xileno	<i>o</i> -Xileno
5	28951	20801	26256	26334	1076
7,5	30356	29031	58468	60223	1538
10	32797	41486	86005	89769	2085
50	65596	193902	450876	526524	10737
100	111449	331605	795903	835810	16773
250	255108	798391	1960403	2071731	41479
500	527843	1555293	3780958	4056484	82557
750	715030	2197672	5301160	5597293	111737
1000	938338	2848467	7069406	7399256	149939

Os dados da Tabela 20 foram plotados, como é mostrado na Figura 40, considerando a área do pico no eixo vertical (y) e as concentrações padrão no eixo horizontal (x), gerando uma curva analítica para cada composto de interesse. Considera-se que equações das regressões lineares terão a seguinte forma algébrica (Equação 22) (MILLER e MILLER, 1984).

$$y = bx + a \quad (22)$$

onde b é a inclinação da reta (*slope*) e a é a intersecção no eixo- y .

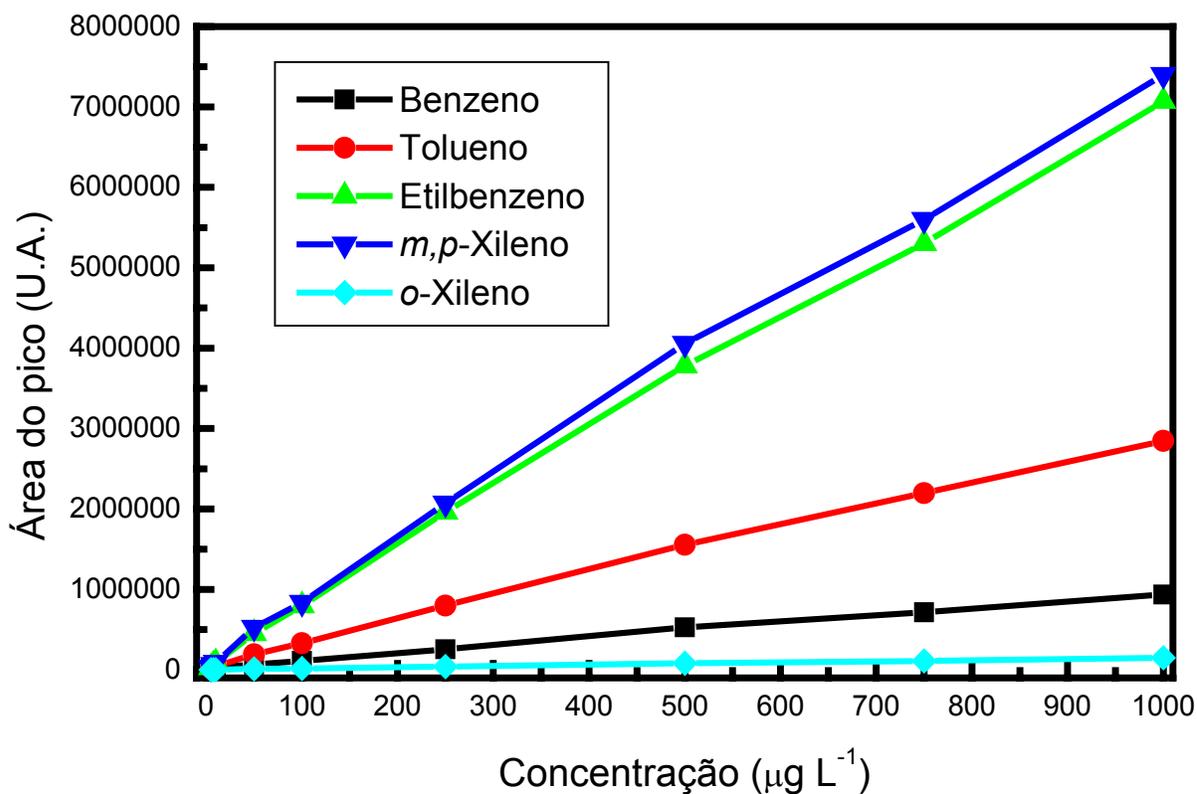


Figura 40. Curvas analíticas, na faixa de 0 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, para os BTEX.

Para estimar o quão bem os pontos experimentais se ajustaram à reta, calculou-se o coeficiente de correlação, r . O valor de r é dado por:

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (23)$$

De acordo com a Equação 23, r pode ter valores na faixa de $-1 \leq r \leq +1$. Considerando os dados da Tabela 20, usando a Equação 23, calculou-se o valor de r para cada uma das curvas analíticas. Os valores são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21. Coeficiente de correlação (r) das curvas analíticas dos BTEX.

Analito	r	
	0-50 $\mu\text{g L}^{-1}$	0-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$
Benzeno	0,9999	0,9990
Tolueno	0,9999	0,9992
Etilbenzeno	0,9996	0,9994
<i>m, p</i>-Xileno	0,9999	0,9990
<i>o</i>-Xileno	0,9999	0,9989

Assim, assumindo que há uma relação linear entre o sinal analítico (y) e a concentração (x), da Equação 24, temos que:

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (24)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (25)$$

A reta, então calculada, é conhecida como a “reta da regressão de y em x ”, isto é, a reta indica como o y varia quando é escolhido um valor para x . No entanto, a partir das Equações 24 e 25, calculou-se a inclinação e a intersecção da regressão linear para todos os dados da Tabela 20. Assim, as equações das regressões lineares para cada curva analítica dos BTEX foram calculadas e são mostradas na Tabela 22.

Tabela 22. Equação da regressão linear para cada analito.

Analito	Regressão linear	
	0-50 $\mu\text{g L}^{-1}$	0-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$
Benzeno	$y = 821x + 24552$	$y = 927x + 25386$
Tolueno	$y = 3849x + 1545$	$y = 2867x + 39323$
Etilbenzeno	$y = 9294x - 13058$	$y = 7065x + 71898$
<i>m, p</i>-Xileno	$y = 11021x - 24047$	$y = 7421x + 92419$
<i>o</i>-Xileno	$y = 216x - 50$	$y = 149x + 2049$

Como as retas de regressão calculadas anteriormente foram usadas para estimar a concentração de amostras teste (por interpolação) e estimar o limite de detecção do procedimento analítico, os cálculos dos erros dos valores das inclinações e intersecções foram, então, de grande importância. Por isso, as equações desses cálculos foram consideradas. Entretanto, primeiramente, calculou-se os desvios padrão estatísticos de y -residuais ($s_{y/x}$), que são dados por:

$$s_{y/x} = \left\{ \frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n - 2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

É visto que essa equação utiliza y -residuais, $y_i - \hat{y}$, onde os valores de \hat{y} são os pontos calculados pela regressão linear correspondentes ao valor de x -individual. A partir do valor de ($s_{y/x}$), calcula-se s_b e s_a , que são os desvios padrão para a inclinação (b) e a intersecção (a). Esses são dados por:

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\left\{ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (27)$$

$$s_a = s_{y/x} \left\{ \frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

Os valores de s_b e s_a são usados para estimar o limite de confiança para a inclinação e a intersecção das curvas analíticas. Então, o limite de confiança para a inclinação é dado por $b \pm ts_b$, onde o valor de t é dado como o nível de confiança desejado (valor tabelado) e $(n-2)$, da Equação 26, graus de liberdade. Similarmente, o limite de confiança para a intersecção é dado por $a \pm ts_a$. Assim, os desvios padrão estatísticos de *y-residuais* e os desvios padrão das regressões lineares para os BTEX foram feitos e são mostrados nas Tabelas 23 e 24. Nas Tabelas 25 e 26 são mostrados os limites de confiança para cada regressão linear.

Tabela 23. Desvios padrão estatísticos de *y-residuais* ($s_{y/x}$) e desvios padrão das regressões lineares, de 0-50 $\mu\text{g L}^{-1}$, para os BTEX.

Analito	$s_{y/x}$	Desvio padrão	
		Inclinação s_b	Intersecção s_a
Benzeno	326	8,8	228
Tolueno	1418	38	993
Etilbenzeno	6804	184	4765
<i>m, p</i>-Xileno	4367	118	3058
<i>o</i>-Xileno	43	1,2	30

Tabela 24. Desvios padrão estatísticos de *y-residuais* ($s_{y/x}$) e desvios padrão das regressões lineares, de 0-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, para os BTEX.

Analito	$s_{y/x}$	Desvio padrão	
		Inclinação - s_b	Intersecção - s_a
Benzeno	16216	16	7100
Tolueno	46222	44	20238
Etilbenzeno	100453	96	43982
<i>m, p</i>-Xileno	133458	128	58433
<i>o</i>-Xileno	2808	2,7	1229

Tabela 25. Limites de confiança das regressões lineares para os BTEX (95 % de confiança), de 0-50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Analito	Limite de confiança	
	Inclinação	Intersecção
Benzeno	821 ± 38	24552 ± 981
Tolueno	3849 ± 165	1545 ± 4270
Etilbenzeno	9294 ± 791	-13058 ± 20487
<i>m, p</i>-Xileno	11021 ± 508	-24047 ± 13150
<i>o</i>-Xileno	216 ± 4,9	-50 ± 128

Tabela 26. Limites de confiança das regressões lineares para os BTEX (95 % de confiança), de 0-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Analito	Limite de confiança	
	Inclinação	Intersecção
Benzeno	927 ± 37	25386 ± 16898
Tolueno	2867 ± 105	39323 ± 48166
Etilbenzeno	7065 ± 229	71898 ± 104678
<i>m, p</i> -Xileno	7421 ± 304	92419 ± 139071
<i>o</i> -Xileno	$149 \pm 6,4$	2049 ± 2926

8.1.1- Cálculo das Concentrações

Após terem sido determinadas as inclinações e as intersecções das regressões lineares, como mostram as Tabelas anteriores, é muito simples calcular um valor de x correspondente a qualquer valor medido de y . Um problema mais complexo aparece quando é necessário estimar o erro em uma concentração calculada por uma regressão linear. O cálculo de um valor de x a partir de um valor de y envolve o uso de inclinação (b) e intersecção (a). Ambos valores estão sujeitos a erros. Como resultado, a determinação do erro no valor de x é extremamente complexo e muitos autores usam a seguinte fórmula aproximada:

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b} \left\{ 1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (29)$$

Na Equação 29, y_0 é o valor experimental de y que determinará o valor da concentração x_0 , s_{x_0} é o desvio padrão estimado de x_0 , e as outras variáveis têm os seus significados usuais. O limite de confiança pode ser calculado como $x_0 \pm ts_{x_0}$, com $(n-2)$ graus de liberdade.

Como exemplo, podemos considerar três diferentes soluções contendo benzeno, cujos valores das áreas dos picos (y) foram iguais a 30000, 40000 e 60000. Usando a equação da regressão linear de $0-50 \mu\text{g L}^{-1}$, para o benzeno (Tabela 22), e as equações descritas acima, é possível calcular os valores de x_0 e s_{x_0} e os limites de confiança (95 %). Os resultados são mostrados na Tabela 27.

Tabela 27. Exemplo de um cálculo de concentração (x_0), do desvio padrão (s_{x_0}) e do limite de confiança (95 %) de resultados experimentais de três soluções de benzeno.

y	x_0 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	S_{x_0}	$x_0 \pm ts_{x_0}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
30000	6,6	0,46	$6,6 \pm 2,0$
40000	19	0,44	$19 \pm 1,9$
60000	43	0,52	$43 \pm 2,2$

O exemplo mostrado na Tabela 27 ilustra claramente o perfil predominante do limite de confiança para uma determinada concentração, usando uma regressão linear. O limite de confiança, incluindo o desvio padrão, é menor para o resultado $y_0 = 40000$ do que para os outros dois valores de y_0 (extremos). Analisando a Equação 29, observa-se que a medida que o valor de y_0 se aproxima de \bar{y} , o terceiro termo dentro do colchete se aproxima de zero e, então, s_{x_0} se aproxima do valor mínimo. Assim, pontos da reta próximos da centróide (\bar{x}, \bar{y}) apresentam os menores desvios.

8.1.2- Limites de Detecção e Quantificação

Uma das principais vantagens do uso de métodos instrumentais de análises é que eles são capazes de detectar e determinar quantidades muito menores do analito do que os métodos de análises clássicos. A seguir, veremos dois importantes parâmetros analíticos que normalmente são usados para a validação de métodos de separação. São eles: Limite de Detecção e Limite de Quantificação.

8.1.2.1- Limite de Detecção

O Limite de Detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente

quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental (INMETRO, 2003).

O LD pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído, método baseado em parâmetros da curva analítica.

8.1.2.1.1- Método Visual

É utilizado para determinar o limite de detecção utilizando a matriz com adição de concentrações conhecidas da substância de interesse, de tal modo que se possa distinguir entre ruído e sinal analítico pela visualização da menor concentração visível (detectável). Esse procedimento também pode ser feito através do instrumento utilizando parâmetros de detecção no método de integração.

8.1.2.1.2- Método da Relação Sinal-Ruído

O método da relação sinal-ruído pode ser aplicado somente em procedimentos analíticos que mostram o ruído da linha de base. Para determinar a relação sinal-ruído, é feita a comparação entre a medida dos sinais de amostras em baixas concentrações conhecidas do composto de

interesse na matriz e um branco (matriz isenta do composto de interesse) dessas amostras. Assim, é estabelecida uma concentração mínima na qual a substância pode ser facilmente detectada. A relação sinal-ruído pode ser de 3:1 (melhor aceita pela IUPAC, 2005) ou 2:1, proporções geralmente aceitas como estimativas do limite de detecção.

8.1.2.1.3- Método Baseado em Parâmetros da Curva Analítica

O Limite de Detecção (LD) pode ser expresso como:

$$LD = 3,3 \frac{s}{b} \quad (30)$$

onde s é a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação e b é a inclinação (*slope*) ou coeficiente angular da curva analítica (BARROS NETO *et alii*, 2002).

8.1.2.2- Limite de Quantificação

O Limite de Quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental (INMETRO, 2003).

Como o LD, o LQ é expresso como uma concentração, sendo que a precisão e exatidão das determinações também devem ser registradas. Esse critério é uma boa regra a ser seguida, porém não se deve esquecer que a determinação do LQ representa um compromisso entre a concentração, a precisão e a exatidão exigidas. Isso significa que, quando decresce o nível de concentração do LQ, a medida torna-se menos precisa. Se houver necessidade de maior precisão, uma concentração maior deve ser registrada para o LQ. O método analítico e seu respectivo uso ditam esse compromisso.

Os mesmos critérios de LD podem ser adotados para o LQ, utilizando a relação 10:1, ou seja, o LQ pode ser calculado utilizando o método visual, a relação sinal-ruído ou a relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta (s) (que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação) e a inclinação da curva analítica (b), em níveis próximos ao LQ, a partir da equação:

$$LQ = 10 \frac{s}{b} \quad (31)$$

O método mais utilizado é o da relação sinal-ruído para técnicas analíticas em geral, porém em técnicas analíticas de separação, como as

cromatográficas e eletroforéticas, a medida do ruído não é trivial e às vezes subjetiva (já que a curva analítica é construída com a área e não somente o sinal do detector). Além disso, tanto o LD quanto o LQ podem ser afetados pelas condições cromatográficas. Picos maiores aumentam a relação sinal-ruído, resultando em LD e LQ mais baixos. Além disso, a determinação cromatográfica desses parâmetros deve considerar tanto o tipo quanto o tempo de uso da coluna.

O melhor caminho para resolver esse problema do cálculo do LD e LQ é utilizar o método baseado nos parâmetros da curva analítica, que é estatisticamente mais confiável. Assim, baseado nesse método, usando as Equações 30-32, calculou-se os LD e LQ para cada curva analítica dos BTEX (Tabela 22), nas faixas de 0-50 e 0-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, como observa-se na Tabela 28. Para os cálculos dessa Tabela, considerou-se o valor do desvio padrão do branco ($s_{br} = 228,0555488$). Este foi definido pela Equação 32:

$$s_{br} = \left\{ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (32)$$

Tabela 28. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), em $\mu\text{g L}^{-1}$, para os BTEX.

Analito	0-50 $\mu\text{g L}^{-1}$		0-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$	
	LD	LQ	LD	LQ
Benzeno	0,92	2,8	0,81	2,5
Tolueno	0,20	0,59	0,26	0,80
Etilbenzeno	0,08	0,25	0,11	0,32
<i>m, p</i>-Xileno	0,07	0,21	0,10	0,31
<i>o</i>-Xileno	3,5	11	5,0	15

8.2- Apêndice 2 – “Glossário”

- **Água subterrânea sintética:**
 - é uma água preparada em laboratório com características físico-químicas similares às daquelas de águas subterrâneas naturais.

- **Alcatrão:**
 - denominação utilizada para qualquer das várias misturas semi-sólidas de hidrocarbonetos e de carbono livre, produzidas por destilação destrutiva de carvão ou por refino do petróleo.

- **Aqüífero:**
 - unidade geológica que contém e libera água em quantidades suficientes de modo que pode ser utilizado como fonte de abastecimento.

- **Coefficiente de partição água-octanol:**
 - a proporção da concentração de uma substância dissolvida em um sistema bifásico sob equilíbrio. O Coeficiente é fornecido a partir da acumulação química na água. Compostos mais polares tendem a ter menor valor de K_{ow} . Esse valor também está relacionado com a hidrofobicidade do composto.

- **Compostos recalcitrantes:**
 - são aqueles considerados difíceis de se degradarem, ou seja, são resistentes à maioria dos tratamentos destrutivos.

- **Detonação:**
 - A detonação é comumente conhecida como “batida de pino”, que é igual a um barulho metálico. Um combustível com maior octanagem tem melhor poder de combustão e resiste a altas pressões no interior dos cilindros, sem sofrer detonação.

- ***Ex-situ:***
 - fora do local na contaminação.

- **Índice de octana:**
 - parâmetro para medir a capacidade de uma gasolina em gerar potência sem que ocorram detonações no motor.

- ***In-situ:***
 - no local na contaminação.

- ***Make up:***
 - é um gás utilizado em cromatografia gasosa com os objetivos principais de:

- obter uma vazão do gás de arraste necessária para manter a sensibilidade do detector, pois, geralmente, a vazão da coluna capilar está bem abaixo daquela em que os detectores apresentam melhor performance;
 - e aumentar a vazão do gás de arraste para prevenir a expansão de picos na junção de detecção da coluna.
-
- **Octanagem:**
 - é a resistência que a gasolina tem a auto-ignição (detonação), o que pode levar à detonação localizada, causando perda de potência e sérios danos ao motor, dependendo de sua intensidade e persistência.
-
- **Pressão de vapor:**
 - a pressão de vapor de um líquido é a relação ente a pressão do gás em equilíbrio com líquido ou sólido, numa dada temperatura. A pressão de vapor representa a tendência de um composto em evaporar e é, essencialmente, a solubilidade de um solvente orgânico em um gás.
-
- **Remediação:**
 - o termo remediação, geralmente, é usado apenas para solos e águas subterrâneas e, significa o mesmo que tratamento, ou seja, a destruição, inativação de contaminantes presentes em uma determinada matriz ambiental.

- **Smog:**
 - combinação de *smoke* (fumaça) e *fog* (neblina). Denominação aplicada ao fenômeno da mistura do nevoeiro com a poluição atmosférica.

F I M
