



Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas
Laboratório de Química Ambiental

Remediação de Solos Contaminados com Pesticidas Organoclorados Utilizando Reagente de Fenton

Aluna: Gislaine Ghiselli

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

Dissertação de Mestrado - Área de Química Analítica

Campinas, 13 de dezembro de 2001.

i

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

**“Sê todo em cada coisa.
Põe quanto és no mínimo que fazes...
Para ser grande, sê inteiro!”**

DEDICATÓRIA

“Assim como o oceano
Só é belo com luar
Assim como a canção
Só tem razão se se cantar
Assim como viver
Sem ter amor não é viver
Não há você sem mim
E eu não existo sem você”

**Ao Isma, amor da minha vida,
dedico esta dissertação.**

AGRADECIMENTOS

**A Deus por ter iluminado o meu
caminho com sua luz.**

**Aos meus pais Luiz Carlos e Fátima, e ao meu irmão
Daniel, pelo amor, carinho, dedicação e apoio.**

Ao Wilson pela orientação e amizade.

Aos colegas do LQA/GIA: Paula, Márcia, Patrícia, Cláudia, Carlos, Gilberto, Gilmar, Fidelis, Isadora, Daniela, Eraldo, Andrea, Edna, Cristina, Pedro, Tuca, Anne, Ivo, Jarbas, Célio, Ileana, Fernandinho, Emerson (e Simone), Bitão (e Sabrina), Shaolin, Renato, Fernandão, Pilar, Celeste e, em especial à Fernanda pelas dicas e ajuda na etapa inicial deste trabalho e ao Ismael pela ajuda durante o preparo das colunas de solo.

Ao pessoal da CPG, em especial à Solange, Bel e André, pela competência na organização deste curso.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química, em especial ao Fontana, sempre prestativo e bem humorado.

Ao Instituto de Química da UNICAMP pela infra-estrutura oferecida.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Aos professores Héctor Mansilla e Marta Litter pela acolhida e ensinamentos durante a minha estadia na Universidad de Concepción, Chile e no CNEA, Argentina. Também aos amigos Cláudio, Montse, Carina e Flávia.

A todos os meus familiares, em especial à minha avó Amélia e ao meu avó Ângelo (onde estiver), à minha retribuição de carinho e afeto.

Às minhas grandes amigas: Kelen, Maristela, Perla, Michelle, Talita, Fabiana, Fabiane, e aos amigos da ETECAP: Rachid, Zarias, Hugão, Fabião, Andrei, Gazotti, Bola e Luiz (Sujo).

Aos amigos “Temporões”: Naka, Cleber, Bonini, Rodrigo, Débora, Bira, Gilberto, Nivaldo, Denise e Milena, pelas nossas viagens, conversas, festas, churrascos e muito mais.

Aos amigos e colegas do Instituto de Química da UNESP, especialmente à Thanny, Débora, Mari, Tati, Carol, Renata, Gisele, Andreza, Emília, Fábria, Congo, Jean, Vinícius e Willy, pelos momentos de alegria intensa, stress e “farra”, e à Prof. Beth pelos conselhos e carinho.

Aos amigos Breda, Ivani, Maria José, Luiz, Maria Helena, Dona Mercedes, André, Heloísa, Gabriela, Claudinei, Diva, Renor, Gisele, Célia, Vanessa e à todos os nossos guias espirituais, por nos ensinar o verdadeiro sentido da palavra amor.

À minha nova família: Irene, Aécio, Maurício, Kátia, Eliana, Marina e Aline, pelo carinho enorme que sinto.

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a minha formação profissional.

RESUMO

Remediação de Solos Contaminados com Pesticidas Organoclorados utilizando Reagente de Fenton

Aluna: Gislaine Ghiselli

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

Neste trabalho foi avaliada a eficiência do reagente de Fenton na remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados da classe dos Drins. O método empregado se baseia na oxidação química do contaminante, utilizando-se Processos Oxidativos Avançados. As atividades desenvolvidas foram divididas em quatro etapas: (1) Mapeamento da Contaminação; (2) Testes de Degradação em Batelada; (3) Testes de Degradação em Coluna de Solo e (4) Testes de Percolação em Coluna de Solo. O mapeamento da contaminação na área estudada, localizada em Paulínia-SP, foi feito a partir da coleta de amostras de solo em 13 pontos, entre 0 e 1 metro de profundidade. O solo amostrado apresentou-se bastante contaminado sendo que, para Aldrin por exemplo, atingiu valores entre 0,008 até 1468 µg/g de solo seco e, para Dieldrin valores entre 0,001 até 660,9 µg/g de solo seco. As mais altas concentrações de Drins ocorreram nas amostras com altos teores de carbono orgânico, indicando que a matéria orgânica é a principal responsável pelo aumento da capacidade de sorção destes compostos pelo solo. O uso do reagente de Fenton na remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados mostrou ser bastante eficiente. Para o teste de degradação em batelada utilizando excesso de H₂O₂ obteve-se uma média de degradação de 75% para um tratamento de 168 horas (7 dias). Para as colunas de solo obteve-se uma média de degradação de 61% e 85%, respectivamente para Aldrin e Endrin numa coluna de 10 cm e, 45% e 59% para a coluna de 50 cm “adensada-Fenton”, que continha um solo bastante compactado e de baixa permeabilidade. O solo também continha o pesticida DDT e seus subprodutos DDE e DDD. A degradação destes compostos também foi estudada. De modo geral, Aldrin e Endrin foram os compostos que apresentaram a maior porcentagem de degradação gerando os compostos Dieldrin e Endrin Aldeído. O mesmo comportamento foi observado para o DDT, com um aumento na concentração do DDE que é preferencialmente gerado em condições altamente oxidantes.

ABSTRACT

Remediation of Organochlorine Pesticide Contaminated Soils using Fenton's Reagent

Author: Gislaine Ghiselli

Advisor: Wilson de Figueiredo Jardim

The efficiency of the Fenton's reagent was evaluated in the remediation of organochlorine pesticide contaminated soils with "Drins". The Fenton's reagent is one of the so-called Advanced Oxidation Processes. The remediation study followed the steps: (1) Mapping of the contaminated area; (2) Bath degradation tests; (3) Degradation tests in soil packed column and (4) Percolation tests in soil packed column. Mapping of the contaminated area, located in Paulínia-SP, was made by soil samples taken at 13 different places, between 0 and 1 m depth. These soil samples showed a high contamination level. Aldrin, for example, reached values between 0,008 up to 1468 $\mu\text{g/g}$ dry soil, and Dieldrin reached values between 0,001 up to 660,9 $\mu\text{g/g}$ dry soil. Highest levels of Drins occurred in samples with high level of organic carbon, indicating the organic matter is the major responsible by the sorption of these compounds by the soil. The employment of the Fenton's reagent in the remediation of organochlorine pesticide contaminated soils was very efficient. In relation to bath degradation tests using excess of H_2O_2 , it was obtained around 75% of degradation in 168 hours (7 days). In relation to the soil packed column (10 cm depth), there were 61% and 85% of degradation of Aldrin and Endrin, respectively. In an adensed column (50 cm depth), with a low permeability and compacted soil, there were 45% and 59% of degradation of Aldrin and Endrin, respectively. DDT, DDE and DDD were also found in these samples. Aldrin and Endrin presented the highest degradation rates and produced Dieldrin and Endrin Aldehyde. DDT was also degraded with an increase in the concentration of DDE, which is mainly generated in highly oxidized conditions.

CURRICULUM VITAE

Gislaine Ghiselli

Formação Acadêmica

- Pós-Graduação:** Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Instituto de Química – Laboratório de Química Ambiental
Mestrado em Química Analítica
Período: 1999/2001
- Superior:** Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”- UNESP
Instituto de Química - Campus de Araraquara
Bacharelado em Química com Atribuição Tecnológica
Período: 1994/1997
- Secundário:** Escola Técnica Estadual “Conselheiro Antônio Prado”- ETECAP
Campinas-SP
Técnico em Química
Período: 1990/1993

Estágios e Atividades de Pesquisa

Projeto de Mestrado, Instituto de Química – UNICAMP

“Remediação de Solos Contaminados com Pesticidas Organoclorados utilizando Reagente de Fenton”, desenvolvido no Departamento de Química Analítica, Laboratório de Química Ambiental. Período: agosto/1999 a agosto/2001. Bolsista CNPq.

Estágio para conclusão do curso Bacharelado em Química Tecnológica

Empresa: 3M do Brasil Ltda./Matriz - Sumaré-SP

Estagiária do Departamento de Serviços Técnicos/Desenvolvimento do Grupo de Fitas e Especialidades Industriais. Projeto voltado ao desenvolvimento de uma fita adesiva para Indústrias Metalúrgica e Automobilística. Período: 06 de janeiro a 21 de fevereiro de 1997.

Projeto de Iniciação Científica, Instituto de Química – UNESP

“Estudo Estrutural em Vidros Fluorofosfatos”, desenvolvido no Departamento de Química Geral e Inorgânica, Grupo de Materiais Fotônicos. Período: julho/1996 a dezembro/1997. Bolsista FAPESP.

Estágio Supervisionado para conclusão do curso Técnico em Química

Empresa: COPERSUCAR - Piracicaba-SP

Estagiária do Laboratório de Desenvolvimento Industrial – Processos. Projetos industriais voltados à qualidade, aperfeiçoamento e desenvolvimento de produtos fabricados pelas Usinas de Açúcar e Alcool. Projeto PHB (Plástico Biodegradável), juntamente com o IPT e a USP-SP. Projetos relacionados com a concentração de agrotóxicos utilizados na lavoura de cana de açúcar. Período: fevereiro a dezembro de 1993.

CURRICULUM VITAE

Comunicações em Congressos

Gislaine Ghiselli; Wilson F. Jardim (2001), “Degradação de Pesticidas utilizando Reagente de Fenton. Teste de Percolação em Colunas de Solo”, I EPOA, Águas de São Pedro-SP.

Gislaine Ghiselli; Claudio Bravo; Wilson F. Jardim; Marta I. Litter; Héctor D. Mansilla (2001), “Degradação de EDTA utilizando Foto-Fenton com Luz Solar”, I EPOA, Águas de São Pedro-SP.

Gislaine Ghiselli; Wilson F. Jardim; Marta I. Litter; Héctor D. Mansilla (2001), “Degradação de EDTA utilizando Processos Oxidativos Avançados. Foto-Fenton na Presença de Cu^{2+} ”, 24ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas-MG.

Gislaine Ghiselli; Carina A. Emilio; Wilson F. Jardim; Marta I. Litter; Héctor D. Mansilla (2000), “Degradação de EDTA utilizando Processos Oxidativos Avançados”, XL Congresso Brasileiro de Química, Recife-PE.

Gislaine Ghiselli; Fernanda V. Almeida; Wilson F. Jardim (2000), “Remediação de Solos Contaminados com Pesticidas Organoclorados da Classe dos Drins”, 23ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas-MG.

Publicações

Gislaine Ghiselli; Wilson F. Jardim; Marta I. Litter; Héctor D. Mansilla (2002), “Destruction of EDTA. Fenton and Photo-Fenton like Reactions under UV-A Irradiation”, submetido ao *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*.

Renato E. O. Diniz; Sidney J. L. Ribeiro; Younes Messaddeq; Gislaine Ghiselli; Luiz A. Nunes (1997), “Crystallization of Fluorindate and Fluorogallate Glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids* (219) 187-191.

Experiência no Exterior

Participação no projeto desenvolvido pelos países: Brasil, Argentina e Chile, sob a orientação do Prof. Dr. Wilson F. Jardim, Profa. Dra. Marta I. Litter e Prof. Dr. Héctor D. Mansilla. Neste projeto foi estudada a degradação de um efluente sintético contendo EDTA, utilizando como tratamento vários tipos de Processos Oxidativos Avançados.

Primeiro Estágio: CHILE - Laboratorio de Recursos Renovables, Universidad de Concepción. Período: 26 de abril a 22 de maio de 2000.

Segundo Estágio: ARGENTINA – Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires.

Período: 22 de agosto a 18 de setembro de 2000.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xxiii
LISTA DE TABELAS	xxv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxvii
I – INTRODUÇÃO	01
II – OBJETIVOS	03
III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
III.1 – Pesticidas	04
III.1.1 – Pesticidas e o Meio Ambiente	05
III.2 – Solos	08
III.2.1 – Sorção de Contaminantes no Solo	09
III.3 – Remediação de Solos	10
III.3.1 – Processos de Imobilização ou Isolamento	10
III.3.2 – Processos de Separação	11
III.3.3 – Processos de Destruição	11
III.3.4 – Processos Oxidativos Avançados	13
III.3.4.1 – Reagente de Fenton	14
III.3.4.2 – Oxidação Química <i>In Situ</i>	18
III.4 – Características dos Compostos em Estudo	20
III.5 – Valores de Referência e Intervenção para Solos	25
III.6 – Extração dos Pesticidas presentes no Solo	28
III.7 – Cromatografia Gasosa	28
III.7.1 – Detector de Captura de Elétrons (ECD)	29
III.7.2 – Detector de Massas (MS)	30
IV – HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO	31
V – MATERIAIS E MÉTODOS	32
V.1 – Mapeamento da Contaminação	32
V.1.1 – Amostragem	32
V.1.2 – Procedimentos Analíticos	33

V.1.2.1 – Análise do Solo	33
V.1.2.2 – Extração dos Compostos	34
V.1.2.3 – Padrões de Pesticidas Utilizados	35
V.1.2.4 – Quantificação dos Compostos	36
V.1.2.5 – Curvas Analíticas	37
V.2 – Testes de Degradação em Batelada	39
V.2.1 – Estudo 1: Variação das Relações Molares dos Reagentes	40
V.2.2 – Estudo 2: Uso de um Complexante Inorgânico	41
V.2.3 – Estudo 3: Variação no Número de Aplicações de Peróxido	42
V.3 – Testes de Degradação em Coluna de Solo	43
V.3.1 – Amostragem de uma Coluna de Solo	43
V.3.2 – Preparo das Colunas de Solo para o Teste de Degradação	44
V.3.3 – Condições de Trabalho	45
V.3.4 – Procedimentos Analíticos	46
V.3.4.1 – Determinação de Ferro e Peróxido Residuais	46
V.3.4.2 – Fatiamento das Colunas de Solo	47
V.3.4.3 – Análise dos Segmentos de Solo	48
V.3.4.4 – Padrão de Pesticida Utilizado	49
V.3.4.5 – Quantificação dos Compostos	50
V.3.4.6 – Curvas Analíticas	51
V.4 – Testes de Percolação em Coluna de Solo	53
V.4.1 – Preparo das Colunas de Solo para o Teste de Percolação	54
V.4.2 – Umidificação das Colunas	54
V.4.3 – Monitoramento do Peróxido de Hidrogênio	55
V.4.3.1 – Determinação de Peróxido por Espectrofotometria UV-VIS	55
V.4.3.1.1 – Determinação do Máximo de Absorção	56
V.4.3.1.2 – Curva Analítica	57
VI – RESULTADOS E DISCUSSÃO	58

VI.1 – Mapeamento da Contaminação	58
VI.2 – Testes de Degradação em Batelada	63
VI.2.1 – Estudo 1: Variação das Relações Molares dos Reagentes	63
VI.2.2 – Estudo 2: Uso de um Complexante Inorgânico	65
VI.2.3 – Estudo 3: Variação no Número de Aplicações de Peróxido	66
VI.3 – Testes de Degradação em Coluna de Solo	70
VI.4 – Testes de Percolação em Coluna de Solo	81
VI.5 – Avaliação da Eficiência na Remediação	83
VI.6 – Avaliação das Vias de Degradação dos Contaminantes	83
VI.7 – Estimativa de Custo e Viabilidade Econômica da Tecnologia	86
VII – CONCLUSÕES	89
VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais processos de interação entre os pesticidas e o solo.	07
Figura 2: Fórmula Estrutural do Aldrin e Dieldrin.	20
Figura 3: Fórmula Estrutural do Endrin e seus subprodutos.	21
Figura 4: Fórmula Estrutural do DDT e seus subprodutos.	23
Figura 5: Local da coleta do solo.	32
Figura 6: Mapa da área contaminada.	32
Figura 7: Quarteamento do solo.	33
Figura 8: Coleta do solo com trado manual.	33
Figura 9: Conjunto de Sistemas Soxhlet usados na extração.	34
Figura 10: Cromatograma obtido para um dos pontos injetados do padrão 48196.	37
Figura 11: Curvas Analíticas obtidas para os Drins.	38
Figura 12: Procedimento adotado para o empacotamento das colunas de solo.	45
Figura 13: Fatias obtidas para as colunas de solo de 10 e 20 cm.	47
Figura 14: Fatias obtidas para as colunas de solo de 50 cm.	48
Figura 15: Cromatograma obtido para o padrão de pesticidas (6,0 µg/mL).	52
Figura 16: Curvas Analíticas obtidas para os Drins.	52
Figura 17: Curvas Analíticas obtidas para DDT e seus subprodutos.	53
Figura 18: Colunas de solo de 15, 30 e 45 cm.	54
Figura 19: Curva Analítica para a determinação de H ₂ O ₂ .	57
Figura 20: Exemplo de um cromatograma típico do extrato obtido para ponto 8.	58
Figura 21: Intensidade da contaminação na área em estudo.	61
Figura 22: Concentrações relativas obtidas para Teste 1 (condição inicial).	68
Figura 23: Concentrações relativas obtidas para Teste 2 (excesso de Fe ²⁺).	69
Figura 24: Concentrações relativas obtidas para Teste 3 (excesso de H ₂ O ₂).	69
Figura 25: Concentração relativa dos Drins para coluna de 10 cm (Fenton).	73
Figura 26: Concentração relativa de DDT e subprodutos para coluna de 10 cm (Fenton).	73
Figura 27: Concentração relativa dos Drins para coluna de 20 cm (Fenton).	74

Figura 28: Concentração relativa de DDT e subprodutos para coluna de 20 cm (Fenton).	74
Figura 29: Concentração relativa dos Drins para coluna de 50 cm (Fenton) não adensada.	75
Figura 30: Concentração relativa de DDT e subprodutos para coluna de 50 cm (Fenton) não adensada.	75
Figura 31: Concentração relativa dos Drins para coluna de 50 cm (Fenton).	76
Figura 32: Concentração relativa de DDT e subprodutos para coluna de 50 cm (Fenton).	76
Figura 33: Concentração relativa dos Drins para coluna de 50 cm (H ₂ O ₂).	77
Figura 34: Concentração relativa de DDT e subprodutos para coluna de 50 cm (H ₂ O ₂).	77
Figura 35: Volume de peróxido consumido por centímetro linear de solo.	82
Figura 36: Possíveis vias de degradação para os Drins.	84
Figura 37: Possíveis vias de degradação para DDT.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potenciais de oxidação para alguns oxidantes.	13
Tabela 2: Velocidade de reação de alguns compostos orgânicos com O ₃ e •OH.	14
Tabela 3: Toxicidade aguda (LD ₅₀) para os pesticidas organoclorados estudados.	24
Tabela 4: Propriedades físico-químicas para Aldrin, Dieldrin, Endrin e DDT.	24
Tabela 5: Valores orientadores para solos no Estado de São Paulo.	26
Tabela 6: Comparação entre os valores de intervenção para alguns pesticidas em solo.	27
Tabela 7: Concentrações das soluções padrão utilizadas na calibração.	36
Tabela 8: Condições de análise do GC-ECD.	36
Tabela 9: Relação molar dos reagentes utilizada no primeiro estudo.	40
Tabela 10: Quantidade dos reagentes utilizada no primeiro estudo.	40
Tabela 11: Relação molar dos reagentes, na presença do complexante Na ₄ P ₂ O ₇ , utilizada no segundo estudo.	42
Tabela 12: Quantidade dos reagentes utilizada no segundo estudo.	42
Tabela 13: Relação molar dos reagentes, na ausência do complexante Na ₄ P ₂ O ₇ , utilizada no terceiro estudo.	43
Tabela 14: Quantidade dos reagentes utilizada no terceiro estudo.	43
Tabela 15: Dados obtidos durante o preparo das colunas de solo.	45
Tabela 16: Quantidade dos reagentes utilizada no teste de degradação em coluna.	46
Tabela 17: Concentrações das soluções padrão utilizadas na calibração.	50
Tabela 18: Condições de Análise do GC-MS.	50
Tabela 19: Parâmetros utilizados durante a calibração do GC-MS.	51
Tabela 20: Volumes utilizados para umidificação das colunas.	55
Tabela 21: Concentração obtida para amostras coletadas na superfície.	59
Tabela 22: Concentração obtida para amostras coletadas a 50 cm de profundidade.	59
Tabela 23: Concentração obtida para amostras coletadas a 1 m de profundidade.	60
Tabela 24: Limites de detecção do equipamento e quantificação do método obtido.	60
Tabela 25: Porcentagem de carbono orgânico (m/m) no solo coletado.	62
Tabela 26: Concentrações obtidas no primeiro estudo para os Drins.	64

Tabela 27: Concentrações obtidas no segundo estudo para os Drins.	65
Tabela 28: Concentrações obtidas no terceiro estudo para os Drins.	67
Tabela 29: Dados usados para cálculo da porcentagem de degradação dos compostos.	70
Tabela 30: Concentração obtida ($\mu\text{g/g}$ solo seco) para coluna de 10 cm tratada com Fenton.	71
Tabela 31: Concentração obtida ($\mu\text{g/g}$ solo seco) para coluna de 50 cm tratada com Fenton (não adensada).	71
Tabela 32: Concentração obtida ($\mu\text{g/g}$ solo seco) para coluna de 20 cm tratada com Fenton.	72
Tabela 33: Concentração obtida ($\mu\text{g/g}$ solo seco) para coluna de 50 cm tratada com Fenton.	72
Tabela 34: Concentração obtida ($\mu\text{g/g}$ solo seco) para coluna de 50 cm tratada com H_2O_2 .	72
Tabela 35: Degradação média obtida para as diferentes condições de trabalho.	78
Tabela 36: Resultados obtidos para o teste de percolação de H_2O_2 em coluna de solo.	81
Tabela 37: Quantidade dos reagentes e custo envolvido por m^2 para a remediação <i>in situ</i> .	87

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

APMax	Área de Proteção Máxima
BCF	Fator de Bioconcentração
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
ΔH	Varição da Entalpia de um Sistema
ΔS	Varição da Entropia de um Sistema
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCE	Dicloroetileno
DDD	1,1-Dicloro-2,2-di(p-clorofenil)etano
DDE	1,1-Dicloro-2,2-di(p-clorofenil)etileno
DDT	1,1,1-Tricloro-2,2-di(p-clorofenil)etano
DER-SP	Departamento de Estradas de Rodagem do Estado de São Paulo
DQO	Demanda Química de Oxigênio
Drins	Nome genérico para os pesticidas Aldrin, Dieldrin, Endrin e subprodutos
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GC-ECD	Cromatografia Gasosa acoplada ao Detector de Captura de Elétrons
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
Kd	Coefficiente de Partição do Contaminante entre Solo-Água
Kw	Coefficiente de Partição Octanol-Água
LD ₅₀	Dose Letal para matar 50% de uma espécie, num Estudo Toxicológico
MMA	Ministério do Meio Ambiente
m/z	Relação massa/carga de um determinado íon
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (EUA)
PAHs	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
PCB-10Cl	Bifenila Decaclorada
PCBs	Bifenilas Policloradas
PCE	Tetracloroetileno
PFTBA	Perfluorotributilamina

PiraCena	Projeto multidisciplinar e multistitucional relacionado com a bacia do rio Piracicaba
POA	Processos Oxidativos Avançados
PVC	Cloruro de Polivinila
SSL	Risco Máximo Aceitável (USEPA)
SVOC's	Compostos Orgânicos Semi-Voláteis
TCE	Tricloroetileno
TIC	Corrente Iônica Total
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV-VIS	Ultravioleta-Visível
VOC's	Compostos Orgânicos Voláteis

I - INTRODUÇÃO

O uso de pesticidas para proteger a lavoura é uma prática tão antiga quanto a própria agricultura. Entretanto, por volta de 1940, as indústrias passaram a produzir em grande escala, compostos cada vez mais tóxicos e efetivos para combater as pragas, devido a um racionamento generalizado de alimentos conseqüente de um grande *déficit* da produção agrícola após a Segunda Guerra Mundial^[1].

Embora os pesticidas forneçam inquestionáveis benefícios no aumento da produção agrícola, o seu uso constante e indiscriminado deixa resíduos que permanecem em frutos e vegetais, constituindo um risco potencial aos consumidores. Além dos resíduos presentes no solo e alimentos, outro tipo de contaminação bastante comum é a detectada em agricultores, resultante de aplicações destes defensivos sem o uso adequado de equipamentos de proteção.

A contaminação de solos, muitas vezes conseqüência de uma exploração acentuada pela agricultura e monocultura, pode ser classificada em duas categorias: a pontual e a difusa. A primeira se caracteriza pelas altas concentrações em pequenas áreas, enquanto que a segunda, é caracterizada pelas concentrações menores em vastas áreas, resultantes de atividades agrícolas. Os principais tipos de interação entre pesticidas e meio ambiente são as retenções por adsorção, absorção ou precipitação, biodegradação ou degradação físico-química e transporte por volatilização, lixiviação ou escoamento superficial^[2].

A remediação de solos contaminados com pesticidas geralmente utiliza três processos convencionais: imobilização, separação e destruição do contaminante. A **imobilização ou isolamento** consiste na criação de barreiras físicas para evitar a migração dos contaminantes. É bastante utilizada por ser prática e apresentar baixo custo. A **separação** consiste na extração do contaminante e na transferência deste para uma fase de gerenciamento mais fácil (líquida ou gasosa) ou para uma fase mais concentrada, reduzindo o volume do material a ser remediado. Um **processo destrutivo ideal** é aquele que consegue mineralizar as moléculas dos contaminantes convertendo-as em substâncias inócuas. Mas nem sempre isto ocorre e, algumas vezes, há degradação incompleta com a geração de intermediários indesejáveis^[3].

Estes processos apresentam algumas limitações tais como a necessidade de grande espaço físico, alto custo e, muitas vezes, a geração de subprodutos mais tóxicos. Por esses motivos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) são alternativas promissoras para matrizes contendo compostos com substâncias altamente tóxicas, recalcitrantes e resistentes à biodegradação. Estes processos baseiam-se na formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidantes e capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos^[4,5].

O reagente de Fenton, um dos tipos de POA, tem sido utilizado no tratamento de diversos efluentes industriais contendo compostos orgânicos tóxicos tais como fenóis, formaldeídos, pesticidas, etc. Este processo pode ser aplicado para efluentes, lodos ou solos contaminados podendo levar à destruição do poluente orgânico com redução da toxicidade, aumento da biodegradabilidade, mudanças nos parâmetros DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), bem como a remoção da cor e do odor. Este reagente é composto de uma solução de peróxido de hidrogênio e um sal de ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) em meio ácido. O radical hidroxila é gerado a partir da decomposição do peróxido catalisada pelo ferro. Este reagente apresenta baixo custo, cinética elevada, forte poder oxidante, além da possibilidade de realização da remediação *in situ*, sua principal vantagem sobre os demais processos^[5].

Os pesticidas organoclorados da classe dos Drins foram amplamente utilizados durante as décadas de 50 a 70 (principalmente o Aldrin e Dieldrin), em razão da elevada eficiência do seu uso no controle das pragas. Apesar de terem sido mundialmente proibidos há cerca de 30 anos, ainda existem locais fortemente contaminados devido à longa persistência destes compostos no meio ambiente.

Atualmente, várias técnicas têm sido propostas com o objetivo de monitorar a dissipação destas espécies em solos, alimentos e águas^[6-8]. Um dos métodos mais comuns e que foi utilizado neste trabalho, é a extração com solvente (Soxhlet)^[9] seguida da determinação por cromatografia gasosa com a utilização de um detector de captura de elétrons. Esta técnica oferece várias vantagens, dentre as quais destacam-se a alta eficiência, sensibilidade e seletividade.

II – OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência do uso de um Processo Oxidativo Avançado, neste caso o reagente de Fenton, na remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados da classe dos Drins.

As atividades desenvolvidas foram divididas em quatro etapas:

- (1) Mapeamento da Contaminação.
- (2) Testes de Degradação em Batelada.
- (3) Testes de Degradação em Coluna de Solo.
- (4) Testes de Percolação em Coluna de Solo.

Os objetivos secundários consistiram em avaliar as vias preferenciais de degradação e transformação dos contaminantes e estimar o custo envolvido neste processo, tomando-se como base apenas o uso dos principais insumos do processo.

III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 - Pesticidas

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, USEPA, **pesticida** é definido como qualquer substância ou mistura de substâncias destinadas a prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer peste. Pestes podem ser insetos, roedores e outros animais, ervas daninhas, fungos ou microorganismos como bactérias e vírus^[10].

A Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89, regulamentada através do Decreto 98.816, no seu Artigo 2º, Inciso I, define o termo **agrotóxicos**, como sinônimo para o termo pesticida, da seguinte forma: "Os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento." Esta definição exclui fertilizantes e químicos administrados à animais, para estimular o crescimento ou modificar o comportamento reprodutivo^[11].

Devido à grande diversidade de produtos existentes (somente no Brasil são cerca de 300 princípios ativos em 2 mil formulações comerciais diferentes), os pesticidas podem ser classificados de acordo com a sua função, como por exemplo, inseticidas, herbicidas, fungicidas, algicidas, dentre outros, e também de acordo com o seu poder tóxico. Esta segunda classificação é fundamental para o conhecimento da toxicidade aguda de um determinado pesticida. No Brasil, a classificação toxicológica está a cargo do Ministério da Saúde e compreende quatro classes distintas de compostos: classe I (extremamente tóxicos-faixa vermelha), classe II (altamente tóxicos-faixa amarela), classe III (medianamente tóxicos-faixa azul) e classe IV (pouco ou muito pouco tóxicos-faixa verde)^[11].

O processo de avaliação de risco do uso de um determinado pesticida, segundo a USEPA, é feito através de quatro etapas. A primeira delas consiste em identificar os efeitos potenciais que podem ocorrer à saúde humana, a partir de diferentes tipos de exposição. Geralmente os estudos de toxicidade são realizados em animais de laboratório onde efeitos adversos tais como irritação na pele e nos olhos, defeitos de nascença até o desenvolvimento de um possível câncer, são monitorados. A segunda etapa consiste na avaliação da quantidade de uma determinada substância (dose) necessária para que efeitos adversos sejam observados nos testes com animais. Estes valores são então utilizados para o cálculo da dose em humanos. A terceira etapa consiste na avaliação do tipo de exposição que determinado pesticida pode oferecer (geralmente através de inalação, absorção pela pele ou via oral). Na última etapa é feita a caracterização do risco. Os dados de periculosidade, dose e exposição (obtidos nas etapas anteriores) são combinados para descrever o risco total que um determinado pesticida pode oferecer^[12].

III.1.1 – Pesticidas e o Meio Ambiente

As primeiras investigações sobre os fatores que controlam o movimento dos pesticidas no solo surgiram entre as décadas de 50 e 70, durante o período em que o uso destes compostos foi muito elevado^[12].

Após serem introduzidos no meio ambiente, o destino dos pesticidas é determinado por vários fatores que envolvem o transporte, a mobilidade e a disposição destes contaminantes, tais como^[14-16]:

- 1) Solubilidade em água:** muitos pesticidas são hidrofóbicos com solubilidade na faixa de $\mu\text{g/L}$ até ng/L . A solubilidade pode ser afetada pelo pH, presença de sais, compostos orgânicos dissolvidos e temperatura.
- 2) Adsorção no solo:** os pesticidas são facilmente adsorvidos pela matéria orgânica e pelos minerais argilosos presentes no solo.

3) **Volatilização:** é um dos principais fatores da dissipação dos pesticidas no solo e do transporte destes compostos na atmosfera. A volatilidade dos pesticidas depende das suas propriedades físico-químicas intrínsecas (como pressão de vapor), das propriedades do solo, do clima e, em menor proporção, da forma como foi feita a aplicação destes compostos em um determinado local.

4) **Partição:** é a relação da distribuição de um pesticida nos reservatórios ambientais (ar, solo, água e biota) e pode ser expressa por uma série de coeficientes de partição tais como: coeficiente de partição do contaminante entre solo-água (K_d), coeficiente de partição octanol-água (K_w), fator de bioconcentração (BCF), dentre outros.

5) **Tipo do solo:** a proporção de areia/silte/argila na composição do solo representa um papel importante na degradação dos compostos orgânicos. Uma maior fração de argila (a fração mais fina contida no solo) proporciona uma maior taxa de degradação. Dependendo da capacidade de troca catiônica do solo e do tipo da argila, certos íons metálicos presentes nesta fração, tais como Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} , podem atuar como catalisadores da reação.

6) **Temperatura do solo:** a superfície do solo pode alcançar altos valores de temperatura durante o verão por estar diretamente exposta à luz solar, favorecendo os processos de volatilização e degradação fotoquímica (pouco comum em solos).

7) **Umidade do solo:** a água atua não somente como um solvente e um agente transportador dos pesticidas em solo, como também pode ser um meio reacional para os processos químicos e biológicos. Muitos estudos para diversos pesticidas mostraram que o aumento da quantidade de água aumenta a degradação dos compostos.

8) **Teor de carbono orgânico:** um importante sorvente para pesticidas em solos com efeito sobre os processos de degradação biológicos e não biológicos. A sorção de pesticidas hidrofóbicos aumenta com o aumento da concentração de carbono orgânico.

A Figura 1 ilustra os principais tipos de interação dos pesticidas no meio ambiente.

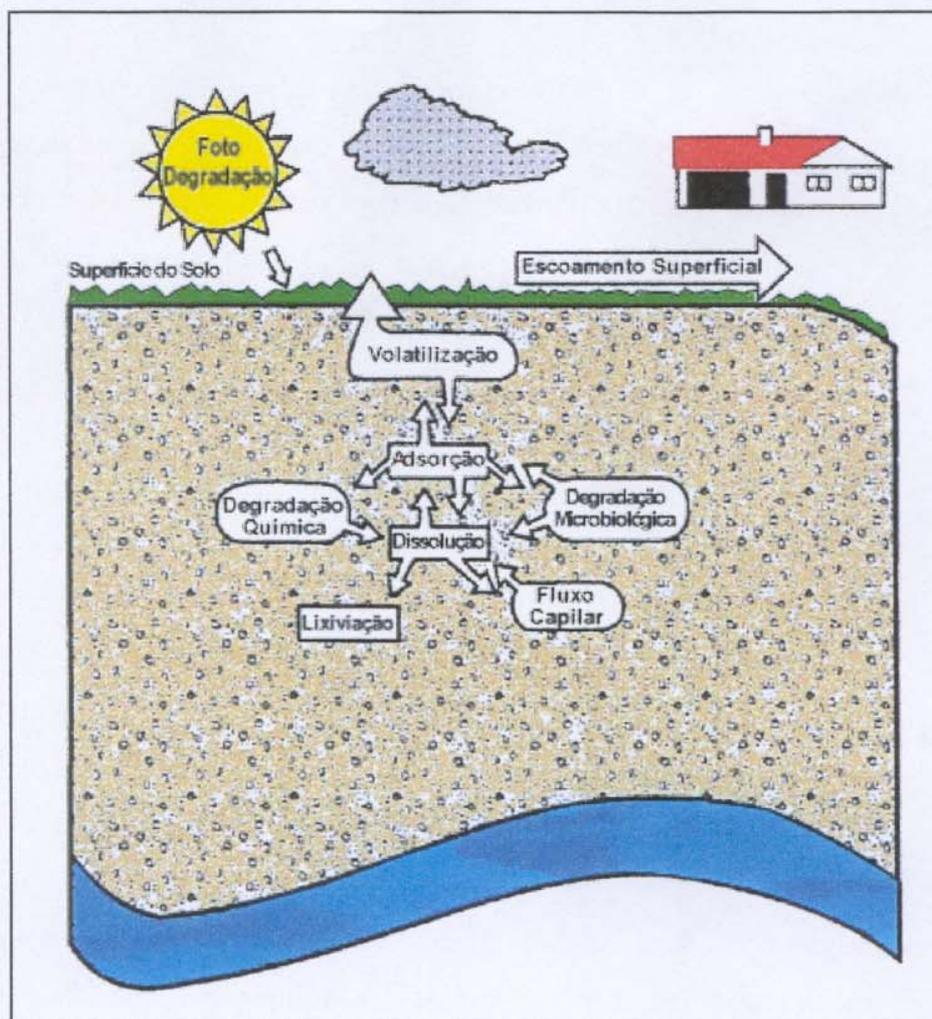


Figura 1: Principais processos de interação entre os pesticidas e o solo.

As propriedades físicas e químicas dos pesticidas e dos solos também influenciam o transporte destes poluentes para os aquíferos. As argilas e o teor de matéria orgânica do solo apresentam particular importância. Os pesticidas com caráter hidrofóbico podem ser sorvidos em sítios carregados presentes nas argilas e na matéria orgânica. Pesticidas mais facilmente dissociáveis (mais polares) também podem ser sorvidos na superfície de outras partículas presentes mas, geralmente são transportados para as camadas mais profundas do solo^[17].

III.2 – Solos

Os solos podem ser definidos como sendo o material mineral e orgânico não consolidado na superfície imediata da Terra que serve como meio natural para o crescimento das plantas terrestres e podem ser considerados com sendo sistemas cromatográficos multi-fases e multi-componentes, em contato com uma fase móvel altamente polar, a água^[3,18].

Devido a grande diversidade dos tipos de solos encontrados em climas tropicais como os existentes no Brasil, em uma mesma região pode ocorrer variação do pH, composição mineral, capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica, dentre outros fatores, fazendo com que os solos sejam considerados matrizes extremamente complexas^[3].

Existem diversos critérios para a classificação dos solos, sendo que a mais genérica é a que diferencia os solos segundo as proporções entre areia, silte e argila presentes na sua composição^[3,19]. Segundo informações técnicas obtidas pelo projeto PiraCena e pelo Departamento de Estradas de Rodagem do Estado de São Paulo (DER-SP), a região de Campinas (incluindo a cidade de Paulínia) está situada na segunda região da Bacia do Piracicaba, caracterizada por altitudes mais baixas correspondentes à depressão Periférica^[19,20].

Os principais tipos de solos da bacia do Piracicaba são os latossolos e os podzólicos, tipicamente encontrados em regiões tropicais e subtropicais, de alta pluviosidade e constantemente influenciados pelos processos de erosão e lixiviação. Portanto, são solos pobres em nutrientes^[19].

Os solos da bacia do Piracicaba são predominantemente argilosos (a maioria das partículas apresenta tamanho inferior a 0,02 mm), compreendendo principalmente as seguintes classificações: 1) latossolo vermelho escuro constituído por sedimentos argilo-arenosos, de textura muito argilosa a moderada; 2) podzólico vermelho escuro constituído por calcário, rocha ígnea ou metamórfica, rocha sedimentar pelítica, argilito, folheto, de textura argilosa ou muito argilosa com ou sem cascalho; e 3) podzólico vermelho amarelo constituído por rocha ígnea ou sedimentos^[21].

III.2.1 - Sorção de Contaminantes no Solo

Os processos de sorção são importantes porque podem auxiliar no entendimento das interações que ocorrem entre os compostos orgânicos e o solo. As cinéticas das reações que representam estas interações também são fundamentais pois determinam a mobilidade dos compostos no ambiente. Estes fenômenos afetam o transporte de um poluente em sistemas aquáticos e terrestres, bem como a sua biodisponibilidade e possível degradação^[22,23].

Os processos de sorção podem ser dirigidos por uma variedade de forças e/ou mecanismos que afetam a energia livre do sistema (alteram os valores de ΔH e ΔS). Dentre eles pode-se citar: 1) forças atrativas de van der Waals; 2) transferência de cargas que podem ser ligações π ou ligações de hidrogênio (interações íon-dipolo ou dipolo-dipolo); 3) forças eletrostáticas; 4) troca de ligantes (mais importante para espécies orgânicas polares, na presença de grupos funcionais capazes de complexar ligantes específicos que tendem em aumentar a solubilidade em água); 5) energia de orientação ou dipolo-dipolo; 6) indução ou dipolo-dipolo induzido; 7) sorção química, onde uma ligação química, geralmente covalente, é formada entre a molécula e a superfície dos átomos. Todos estes fenômenos estão relacionados com a entalpia do sistema. As forças de adsorção relacionadas com a entropia do sistema podem ser descritas como sendo basicamente sorções hidrofóbicas. Este tipo de sorção é basicamente devido ao teor de matéria orgânica do solo, mas também pode incluir ligações do tipo -Si-O-Si- na superfície dos minerais^[18].

Moléculas orgânicas altamente hidrofóbicas como os pesticidas, podem estar sorvidas em ácidos húmicos e fúlvicos dissolvidos, polissacarídeos e uma variedade de moléculas pequenas presentes no solo. Chiou *et al*^[24] propôs uma interação do tipo partição, mecanicamente similar à ação de micelas surfactantes onde sorbatos estão dissolvidos em uma fase orgânica microscópica^[23].

Vários modelos matemáticos (Johnson e Farmer^[25], Freijer *et al*^[26]) têm sido utilizados para descrever a distribuição destes compostos entre a fase aquosa e o solo. O coeficiente de distribuição, determinado experimentalmente, é o parâmetro mais importante nas equações de transporte de solutos neste meio poroso.

III.3 - Remediação de Solos

A remediação de solos contaminados pode ser feita utilizando-se vários processos que podem ser divididos basicamente em duas classes^[27-29]:

1) Convencionais: envolvem tecnologias já estabelecidas e bastante conhecidas como por exemplo, a incineração.

2) Alternativos: envolvem tecnologias inovadoras que vêm sendo recentemente estudadas e utilizadas, principalmente pela USEPA. Portanto, estas tecnologias ainda não são totalmente conhecidas. Como exemplo pode-se citar os Processos Oxidativos Avançados (POA) e a Oxidação Química *In Situ*.

Os processos convencionais de remediação de solos contaminados com pesticidas são geralmente classificados em três categorias: imobilização, separação e destruição.

III.3.1 – Processos de Imobilização ou Isolamento^[3]

A técnica de imobilização ou isolamento consiste na criação de barreiras físicas para evitar a migração dos contaminantes. É bastante utilizada por ser prática e apresentar baixo custo. Pode ser dividida em aterros, barreiras e containers.

Os **aterros** consistem na disposição dos resíduos contaminados em locais especificamente destinados e preparados, permanecendo por tempo indefinido para serem degradados naturalmente, pela ação de microorganismos.

As **barreiras** consistem na criação de muros ou poços para impedir a migração lateral da "pluma" de contaminantes.

Os **containers** são utilizados para substâncias altamente tóxicas ou radioativas, onde o material é acondicionado, mantendo-o isolado do meio. Estes containers são enterrados ou levados para locais protegidos, para que ocorra a degradação ou decaimento. A principal desvantagem desta técnica é o limite de espaço físico destinado ao armazenamento dos resíduos.

III.3.2 – Processos de Separação^[3]

A técnica de separação consiste na extração do contaminante e na transferência deste para uma fase de gerenciamento mais fácil (líquida ou gasosa) ou para uma fase mais concentrada, reduzindo o volume do material a ser remediado. As técnicas mais conhecidas são lavagem de solo e extração com solvente, e dessorção térmica.

Os processos utilizando a **lavagem de solo e extração com solvente** consistem na remoção da porção afetada do solo e na lavagem do mesmo com um solvente adequado. O uso de equipamentos grandes e específicos exige um grande número de pessoal especializado, aumentando muito os custos envolvidos. A grande quantidade de resíduo líquido gerado ao final do processo, e que deve ser armazenado em tambores e levados para estações de tratamento (ETEs), aumentam ainda mais as despesas, tornando o processo pouco viável.

O processo por **dessorção térmica** mais utilizado consiste na injeção de vapor d'água ou ar no solo, em temperaturas elevadas. Os contaminantes arrastados são então extraídos, sugados pelos pontos de vácuo e enviados para filtros ou condensadores, onde são posteriormente tratados.

III.3.3 – Processos de Destruição

O processo destrutivo ideal é aquele que, ao seu final, consegue mineralizar as moléculas dos contaminantes, convertendo-as normalmente em água, gás carbônico e íons inorgânicos. Mas nem sempre isto ocorre e, algumas vezes, há degradação incompleta com a geração de intermediários. Os processos destrutivos mais comuns são os térmicos, os biológicos e os químicos^[3].

Os **processos térmicos**, como por exemplo a incineração, utilizam o calor para destruir os compostos tóxicos. Entretanto, pode ocorrer a formação de subprodutos indesejáveis como dioxinas e furanos, durante a oxidação incompleta, tornando o processo pouco viável. Para que o processo se torne adequado é necessário um controle rigoroso da combustão, utilizando-se filtros e equipamentos que permitam o controle da temperatura. Contudo, estes procedimentos encarecem o processo, tornando-o menos vantajoso^[3,30].

Os **processos biológicos** ou biorremediação consistem na destruição ou transformação dos poluentes utilizando-se microorganismos (principalmente fungos e bactérias), podendo ocorrer através da biotransformação destes compostos. O processo biológico vem vivenciando recentemente um grande desenvolvimento, principalmente devido aos avanços da microbiologia. Apesar de ser considerada uma técnica de menor impacto ao meio ambiente, sob condições normais ocorre de forma bastante lenta, além de necessitar de um longo período de adaptação. Um outro fator limitante é que, nem todos os tipos de compostos podem ser tratados desta maneira^[3,30].

Muitos processos de oxidação química também são empregados como uma etapa de pré-tratamento, produzindo intermediários que são mais facilmente biodegradáveis quando se utiliza um processo biológico^[29]. Os **processos químicos**, como por exemplo a desalogenação, a hidrogenação e a oxidação/redução, buscam converter quimicamente um contaminante perigoso em um composto inerte ou menos tóxico (mais estáveis, menos móveis ou inertes). Os agentes oxidantes mais empregados em solos são ozônio, peróxido de hidrogênio, hipocloritos, permanganato de potássio, dióxido de cloro e cloro^[29,31].

Os processos alternativos de remediação vêm sendo utilizados nos casos em que é difícil tratar um resíduo em particular, ou um meio, usando uma tecnologia convencional. Por exemplo, solos constituídos por partículas de diversos tamanhos podem dificultar a remediação quando se utiliza a dessorção térmica, pois muitas destas unidades apresentam limitação com relação ao tamanho dos materiais que podem atravessá-las. Em geral, uma tecnologia de remediação é considerada alternativa (ou inovadora) quando apresenta uma eficiência comparável às tecnologias convencionais, e pode ser aplicada em todas as escalas: bancada, piloto e industrial^[29].

Estas tecnologias também podem ser combinadas com outros processos para reduzir o volume do material que requer um tratamento futuro, prevenir a emissão de contaminantes voláteis durante uma escavação ou mistura do solo, ou ainda, tratar diversos contaminantes em um meio menos complexo^[29].

III.3.4 - Processos Oxidativos Avançados

Várias tecnologias de remediação têm sido desenvolvidas nos últimos 10-15 anos buscando melhorar as relações custo/eficiência e risco/benefício. Um dos grupos desta tecnologia é comumente referido como Processos Oxidativos Avançados^[32].

Os Processos Oxidativos Avançados baseiam-se na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidantes e capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos. Estes processos vêm sendo utilizados como alternativas promissoras no tratamento de efluentes e/ou na remediação de solos contaminados com substâncias altamente tóxicas e recalcitrantes, tais como os compostos organoclorados. Os POA podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, com ou sem radiação^[4,5].

Frente a outros agentes oxidantes, o radical hidroxila apresenta alto potencial de oxidação termodinâmico, conforme mostrado na Tabela 1. Em adição, a maioria dos contaminantes ambientais reage de 10^6 a 10^9 vezes mais rápido com o radical hidroxila do que com o ozônio, um oxidante convencional, como mostrado na Tabela 2^[32].

Tabela 1: Potenciais de oxidação para alguns oxidantes.

Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Radical hidroxila($\bullet\text{OH}$)	2,80
$\text{O}(^1\text{D})$	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
Radical peroxila ($\bullet\text{OOH}$)	1,70
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
O_2	1,23

O radical OH é o maior intermediário reativo, responsável pela oxidação da maioria dos compostos orgânicos. Os radicais OOH e O_2^- também estão envolvidos nestes processos de degradação, porém são menos reativos^[31].

Tabela 2: Velocidade de reação de alguns compostos orgânicos com O₃ e •OH.

Tipo de Composto	Constante de Velocidade (M ⁻¹ s ⁻¹)	
	O ₃	•OH
Acetilenos	50	10 ⁸ a 10 ⁹
Álcoois	10 ⁻² a 1	10 ⁸ a 10 ⁹
Aldeídos	10	10 ⁹
Alcanos	10 ⁻²	10 ⁸ a 10 ⁹
Aromáticos	1 a 10 ²	10 ⁸ a 10 ¹⁰
Ácidos carboxílicos	10 ⁻³ a 10 ⁻²	10 ⁷ a 10 ⁹
Alquenos clorados	10 ⁻¹ a 10 ³	10 ⁹ a 10 ¹¹
Cetonas	1	10 ⁹ a 10 ⁹
Orgânicos contendo nitrogênio	10 a 10 ²	10 ⁸ a 10 ¹⁰
Oleofinas	1 a 450.10 ³	10 ⁹ a 10 ¹¹
Fenóis	10 ³	10 ⁹ a 10 ¹⁰
Orgânicos contendo enxofre	10 a 1,6.10 ³	10 ⁹ a 10 ¹⁰

O radical hidroxila reage por adição nas duplas ligações dos compostos orgânicos, por abstração de hidrogênio de um grupo alquila ou grupos hidroxila, ou por transferência de elétrons. Também reage com o oxigênio molecular gerando o radical peroxila e iniciando uma seqüência de reações de degradação que podem levar à completa mineralização do contaminante^[33].

Em adição, radicais OH podem atacar anéis aromáticos em posições ocupadas por um grupo halogênio, gerando fenóis substituídos. Embora seja um radical muito reativo, reage lentamente com alguns compostos como por exemplo os alcanos clorados como o tricloroetano e tetracloroetano, e alguns ácidos orgânicos como o acético, maleico e oxálico^[31].

A eficiência dos POA depende basicamente de três parâmetros: produção e reatividade do radical gerado e, capacidade de reação entre o substrato radicalar formado e o oxigênio molecular presente no meio (solução)^[31].

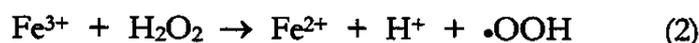
III.3.4.1 - Reagente de Fenton

O Reagente de Fenton tem sido utilizado no tratamento de diversos efluentes industriais contendo compostos orgânicos tóxicos tais como fenóis, *p*-aminofenóis, formaldeídos, pesticidas, dentre outros^[5,34]. Este processo pode ser aplicado para efluentes,

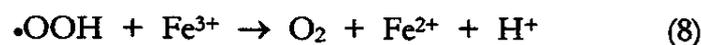
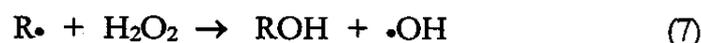
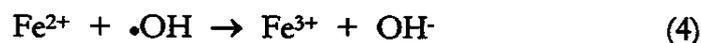
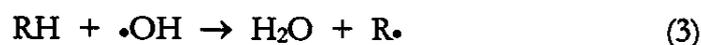
lodos ou solos contaminados, e seus efeitos podem causar a destruição do poluente orgânico, redução da toxicidade, aumento da biodegradabilidade, mudanças nos parâmetros DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), remoção da cor e do odor^[5].

O Reagente de Fenton é composto de uma solução de peróxido de hidrogênio e um sal de ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) em meio ácido^[5].

A decomposição do peróxido catalisada pelo ferro, gera o radical hidroxila, como mostrado nas equações abaixo (Haber e Weiss, 1934 e Barb *et alli*, 1951)^[35-37]:



Além destas, uma série de outras reações de competição podem ocorrer, tais como as equacionadas abaixo^[35-38]:



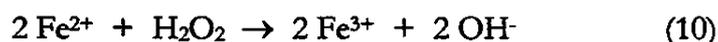
A taxa de remoção inicial do poluente orgânico pelo reagente $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é muito mais lenta que para o reagente $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, talvez por causa da baixa reatividade do íon Fe^{3+} para com o peróxido. Este processo, quando empregado no tratamento de efluentes, torna-se mais eficiente em pH menor ou igual a 3,0. Entretanto, para a remediação de solos, um pH muito ácido pode não ser conveniente por favorecer a lixiviação dos metais presentes^[34,39,40].

Embora o reagente de Fenton seja conhecido há mais de um século, o mecanismo de reação ainda é muito discutido e apresenta muitas controvérsias. Cálculos termodinâmicos

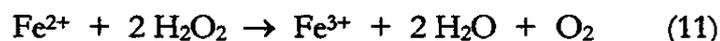
recentes têm demonstrado que o mecanismo clássico proposto por Haber e Weiss e, posteriormente por Barb *et alii* (equações 1 e 2) não pode ocorrer porque a formação do intermediário H_2O_2^- não é favorecida. Em contraste, a formação de complexos de ferro hidratados com o peróxido é termodinamicamente favorecida^[33].

Bossmann *et alii*^[34], baseado em estudos termodinâmicos, propõem uma troca de ligantes (H_2O_2 por H_2O) na primeira esfera de ligação dos íons ferro. Os íons Fe^{2+} estariam então complexados com hidratos e estes complexos é que estariam participando das reações.

Kremer^[41], baseado em estudos cinéticos, também aponta que o mecanismo de Haber e Weiss não está correto pois, segundo o autor, um excesso de Fe^{2+} sobre H_2O_2 apenas oxidaria o ferro, segundo a equação abaixo:

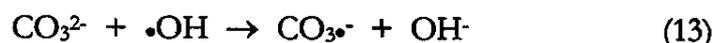
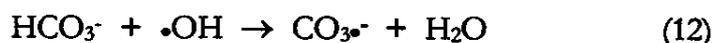


Por outro lado, um excesso de H_2O_2 sobre Fe^{2+} , promoveria a decomposição catalítica do peróxido, acompanhada da oxidação dos íons ferro segundo a equação abaixo^[41]:



Portanto, Kremer sugere que haja a formação de um intermediário bastante ativo como FeO^{2+} (ferro como Fe^{4+}) ou FeO^{3+} (ferro como Fe^{5+}) capaz de oxidar os compostos orgânicos^[41]. A eficiência da produção dos radicais hidroxila a partir do peróxido, no processo usando reagente de Fenton, é afetada por uma série de fatores incluindo pH, o estado de oxidação do ferro e a quelação deste íon. Fosfatos também interferem neste processo pois podem reagir com o radical hidroxila, diminuindo a sua eficiência. Entretanto, a velocidade desta reação é cerca de duas vezes menor do que quando comparada com as reações dos compostos orgânicos^[42,43].

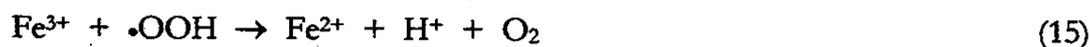
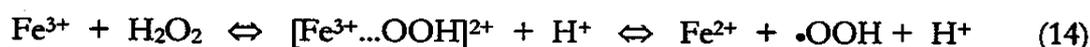
A presença de carbonatos também pode resultar numa redução significativa da eficiência do processo. O íon carbonato atua como um “seqüestrador” de radicais hidroxila formando o $\text{CO}_3^{\cdot-}$ (menos reativo que o $\cdot\text{OH}$), conforme demonstrado nas equações descritas a seguir^[28].



Uma vez gerado, o radical hidroxila pode ser também consumido através de reações com espécies de ocorrência natural presentes na matriz, como por exemplo sais inorgânicos, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e colóides orgânicos (podem complexar com íons ferro ou competir com o poluente, na reação com o peróxido). Devido à alta concentração destes compostos em matrizes como solo e águas naturais, apenas uma pequena fração do radical formado efetivamente reage com o poluente. Estes fenômenos são as principais limitações deste reagente e resultam em um aumento do consumo de peróxido^[42].

Alguns estudos utilizaram medidas da perda de peróxido como um indicador da formação do radical hidroxila, porém esta aproximação não é suficiente porque nem todo o peróxido consumido é convertido para a forma radical. Outros trabalhos mediram a concentração deste radical em sistemas fotoquímicos, mas esta aproximação não é representativa para sistemas usando Fenton. Em um estudo mais recente (Lindsey e Tarr^[42]) foram usadas sondas químicas (ácido benzóico e n-propanol) para medir a taxa de formação do radical hidroxila e a concentração deste radical em função do tempo. Entretanto, estes estudos foram realizados com matrizes líquidas, geralmente soluções aquosas, e ainda não se tem nenhum estudo deste tipo, para sistemas mais complexos como o solo^[42].

A decomposição do peróxido também pode ser catalisada por Fe^{3+} . Neste processo o peróxido é decomposto em uma molécula de água e oxigênio, e a concentração de Fe^{2+} no estado estacionário é mantida durante a decomposição, como mostrado nas equações^[39]:



Alguns trabalhos também relatam o uso de peróxido para degradar contaminantes em solos que apresentam naturalmente altos teores de ferro, ou seja, as fontes geradoras de íons

ferro são os próprios minerais orgânicos presentes nos solos, principalmente magnetita, hematita e geotita. Estes íons são usados como catalisador e por este fato estes processos são denominados de remediação “do tipo” Fenton^[43-46].

A taxa de remoção dos poluentes orgânicos e a extensão da mineralização com os reagentes $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ são aumentadas consideravelmente com irradiação, tanto luz UV próxima quanto luz solar. Quando mediado por este tipo de irradiação, o processo é chamado de Fenton foto-Fenton. A eficiência neste processo é aumentada devido à foto-redução dos íons Fe^{2+} e à foto-decarboxilação de complexos de carboxilatos férricos e a fotólise do peróxido^[39,47,48].

O baixo custo deste processo com relação aos processos convencionais, sua cinética rápida com relação aos outros POA, seu forte poder oxidante para a grande maioria dos compostos orgânicos antrópicos, além da possibilidade de remediação *in situ*, são as principais vantagens desta técnica sobre as demais^[5].

III.3.4.2 – Oxidação Química *In Situ*

A oxidação química *in situ* é uma tecnologia inovadora que vem sendo utilizada a menos de uma década, basicamente na remediação de solos e no tratamento de águas subterrâneas e sedimentos. Baseia-se na distribuição de um oxidante químico em um determinado meio contaminado, com o objetivo de destruir os contaminantes, convertendo-os em compostos inócuos, comumente encontrados na natureza^[49,50]. Tem sido bastante empregada na destruição de compostos orgânicos voláteis tais como o dicloroetileno (DCE), tricloroetileno, (TCE), tetracloroetileno (PCE), benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), e orgânicos semi-voláteis como alguns pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e bifenilas policloradas (PCBs)^[49].

Diversos oxidantes têm sido testados, como o peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio, ozônio e, em menor extensão, oxigênio dissolvido. Entretanto, a maior aplicação deste processo emprega o peróxido de hidrogênio como agente oxidante, combinado ou não com íons ferro^[49,50].

O emprego do peróxido de hidrogênio, em alguns casos, exige controle do pH e pode causar algumas dificuldades durante o processo como um aquecimento elevado e uma grande liberação de gás. Por outro lado, o permanganato de potássio apresenta menor custo, é mais estável e mais efetivo para uma faixa ampla de pH. Porém, sua oxidação produz óxidos de manganês que podem precipitar e causar, potencialmente, uma redução na porosidade do solo. O excesso de permanganato (que não reagiu) é outro fator agravante pois, além de sua toxicidade, altera a cor das águas subterrâneas deixando-as com uma coloração púrpura^[50].

A oxidação depende do contato adequado entre o oxidante e o contaminante, da heterogeneidade do meio e dos caminhos de fluxo preferenciais. O reagente também pode ser consumido por outros substratos (por exemplo os compostos orgânicos naturais ou o ferro dissolvido), limitando a eficiência da remediação *in situ*^[50].

Os métodos utilizados podem variar. O oxidante pode ser injetado diretamente ou misturado com o catalisador, através de um poço ou ainda, no caso das águas subterrâneas, combinado com um determinado volume da amostra, e a mistura recirculada^[49].

Pequenos períodos requeridos para a remediação do solo (meses até 1-2 anos) e o baixo custo envolvido, principalmente com relação aos processos convencionais como por exemplo a incineração, são as principais vantagens da oxidação *in situ*. Os custos dos reagentes empregados são relativamente baixos quando comparados com outras tecnologias de remoção no local, como os processos térmicos *in situ* ou lavagem com água usando surfactantes. A oxidação *in situ* pode também ser usada em aplicações onde a eficiência da biorremediação é limitada pelas condições climáticas e pela cinética das reações envolvidas ou, em conjunto com os processos convencionais, como por exemplo a dessorção térmica, na remoção de compostos remanescentes^[49,50].

Como qualquer tecnologia *in situ*, alguns fatores considerados limitantes também devem ser considerados durante a avaliação do emprego ou não deste processo, tais como o aumento na emissão de compostos voláteis e a alta energia térmica envolvida, muitas vezes suficiente para causar a ebulição da água com perdas significativas por evaporação^[50].

Embora os conceitos químicos envolvidos nestes processos sejam considerados relativamente simples, a tecnologia não é tão fácil de ser implementada. O meio onde está

sendo feito o tratamento ou a remediação pode ser de difícil controle e a distribuição do oxidante pode não ser adequada. Muitas vezes, a necessidade de dados mais específicos sobre a área a ser tratada implica em uma investigação mais detalhada. Entretanto, alguns fatores considerados inicialmente como limitantes deste processo tais como o modo de injeção do oxidante e a manutenção de sua integridade durante a aplicação, são hoje mais facilmente compreendidos e algumas soluções, principalmente no campo da engenharia, como por exemplo a injeção profunda do oxidante sob pressão, já foram desenvolvidas^[50].

III.4 - Características dos Compostos em Estudo

Aldrin e Dieldrin são inseticidas de estrutura similar, que foram bastante utilizados nas décadas de 50 a 70 em diversos tipos de plantações, como por exemplo milho e algodão. O Aldrin foi usado no controle de besouros, cupim (ou formiga-branca) e outras pragas encontradas em raízes. O Dieldrin foi empregado diretamente nos solos e sementes, e na saúde pública, para controlar vetores de doenças como os mosquitos e moscas. Devido à sua persistência, Dieldrin também pode ser encontrado em peixes, frutos do mar, laticínios, carnes gordurosas e raízes^[51-53]. A Figura 2 fornece as fórmulas estruturais dos pesticidas Aldrin e Dieldrin^[54].

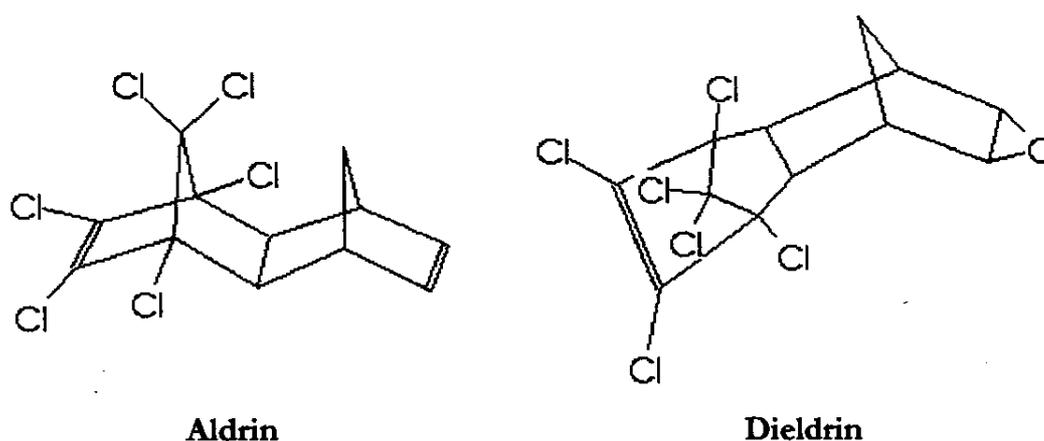


Figura 2: Fórmula Estrutural do Aldrin e Dieldrin.

Estes compostos não ocorrem naturalmente no ambiente e, quando puros, apresentam-se como sólidos brancos de odor suave. Comercialmente, apresentam coloração marrom clara. São solúveis na maioria dos solventes orgânicos (aromáticos, ésteres, cetonas, parafinas e halogenados) e, praticamente insolúveis em água^[52,53,55].

No organismo e no ambiente (plantas e animais), o Aldrin é rapidamente convertido em Dieldrin. Este, por sua vez, degrada-se muito lentamente. Geralmente é absorvido e estocado pelas plantas ou encontrado nos tecidos que apresentam alto teor de lipídios^[51-53].

O pesticida Endrin e seus subprodutos Endrin Aldeído e Endrin Cetona, também são classificados como inseticidas organoclorados. São solúveis na maioria dos solventes orgânicos, principalmente os halogenados e, praticamente insolúveis em água. A Figura 3 ilustra a fórmula estrutural para estes compostos^[53-55].

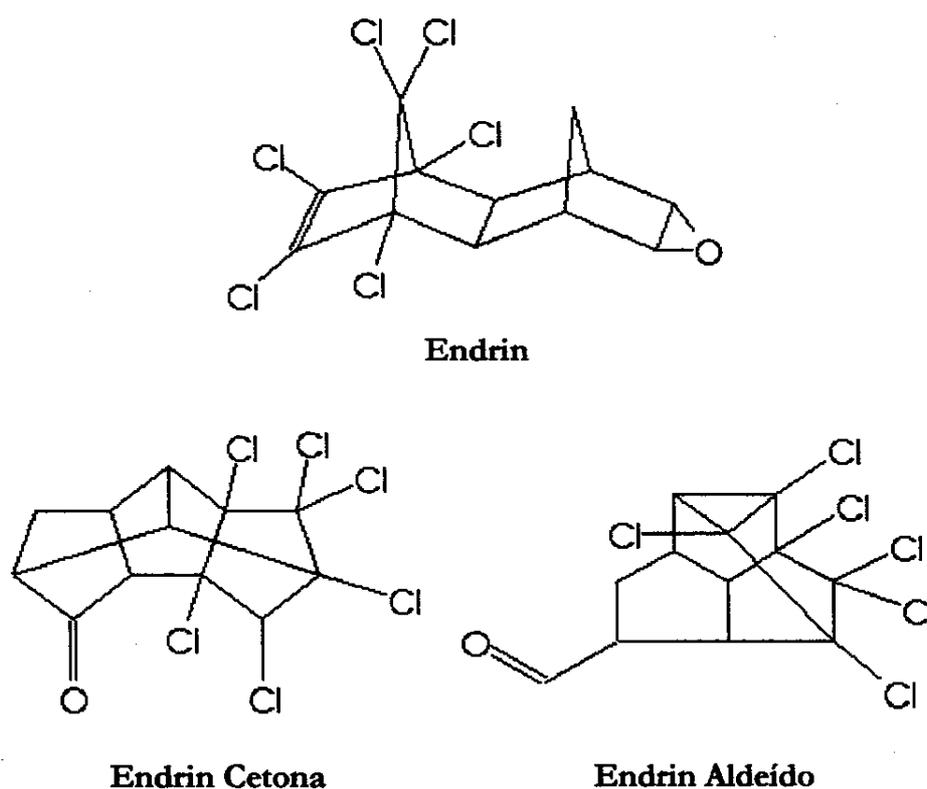


Figura 3: Fórmula Estrutural para o Endrin e seus subprodutos.

Os pesticidas organoclorados da classe dos Drins apresentam toxicidades muito parecidas, afetando o sistema nervoso central. Toxicidade aguda de Aldrin e Dieldrin resultam em convulsão e morte. Toxicidade crônica pode causar mal-estar, perda de apetite, dores de cabeça, tontura, náusea, vômitos, diarréias, problemas renais, tremores, convulsões seguidas de depressão e falhas respiratórias. Endrin é bastante tóxico para peixes. A toxicidade crônica pode causar convulsões epiléticas, dores de cabeça, tontura, náusea, vômitos, insônia e anorexia^[51,53,55].

Os efeitos de uma exposição prolongada contendo baixos níveis destes compostos não são totalmente conhecidos, mas alguns estudos apontaram sintomas como dores de cabeça, diarréia, vômitos, irritabilidade, movimentos incontrolláveis dos músculos, problemas hepáticos, etc. Estudos com animais mostraram que estes compostos afetam também o sistema imunológico, diminuindo a resistência às infecções. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer não classifica o Aldrin e o Dieldrin como sendo compostos cancerígenos para humanos, podendo ser classificados como potencialmente cancerígenos^[51,53,55].

A Tabela 3 fornece os valores de toxicidade aguda para os Drins, provocada por ingestão (via oral) e absorção pela pele (dérmica) para uma dose simples e letal, capaz de matar 50% da espécie em estudo, também denominada LD₅₀.

Para os compostos Endrin Cetona e Endrin Aldeído, embora considerados como subprodutos do Endrin, quase nenhuma informação técnica pôde ser encontrada, principalmente com relação às suas toxicidades. As referências consultadas^[51-57] indicam que os valores para LD₅₀ não foram estabelecidos e que, estudos toxicológicos envolvendo estes dois compostos ainda não foram desenvolvidos.

No solo estudado também estão presentes, porém em baixa concentração, DDT e seus subprodutos DDE e DDD (também denominado TDE). O DDT também não ocorre naturalmente no ambiente e foi primeiramente sintetizado por Zeidler, em 1874. Entretanto, começou a ser utilizado apenas em 1939, quando Paul Müller descobriu suas propriedades inseticidas. Durante muitos anos foi utilizado, principalmente pelos EUA, no controle da malária em áreas militares. Sua estrutura permite várias formas isoméricas. Todos os seus

isômeros são brancos, cristalinos, não apresentam gosto e quase todos são sólidos inodoros^[53].

DDT pode ser facilmente convertido em DDE, através da perda de HCl, principalmente em temperaturas acima do seu ponto de fusão e na presença de catalisador ou luz. Nas soluções contendo solventes orgânicos esta conversão é favorecida por bases orgânicas ou alcalinas. Entretanto, a formulação do DDT é bastante estável e resistente à atividade enzimática de enzimas encontradas no solo^[53].

A Figura 4 ilustra as fórmulas estruturais para os compostos DDT, DDE e DDD^[54].

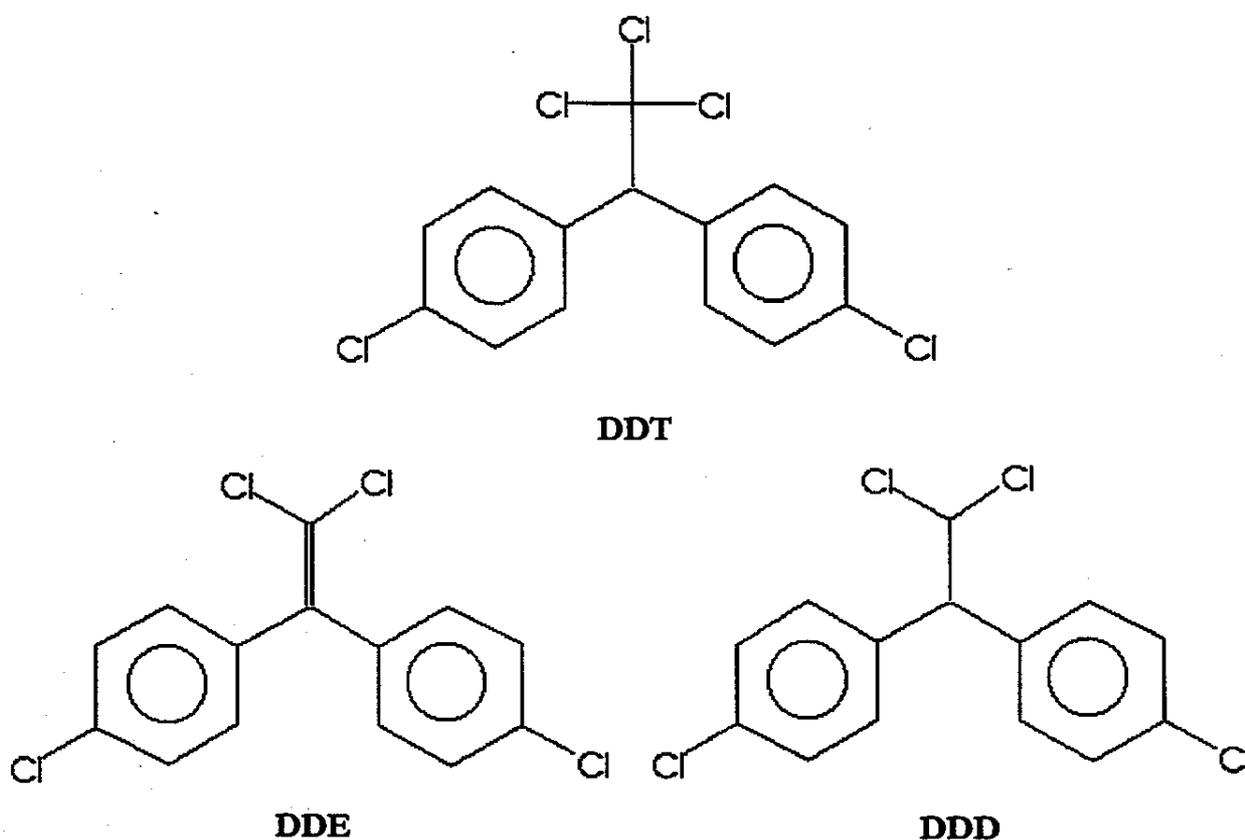


Figura 4: Fórmula Estrutural do DDT e seus subprodutos.

Na Tabela 4 são fornecidos alguns valores relacionados com as propriedades físico-químicas dos pesticidas Aldrin, Dieldrin, Endrin e DDT.

Assim como os Drins, DDT e seus subprodutos afetam principalmente o sistema nervoso (central e periférico). Toxicidade crônica ao DDT inclui neuropatia periférica, fraqueza muscular, ansiedade, tensão, medo, perda de peso, tremores e anemia. Reações alérgicas também têm sido relatadas. Também pode causar dores de cabeça, vertigem, sonolência, mal-estar geral, irritabilidade, náusea, perda de apetite e vômitos. Estes sintomas são conseqüências da sua acumulação no tecido adiposo^[53,55].

A Tabela 3 fornece também os valores de toxicidade aguda para DDT e seus subprodutos, provocada por ingestão (via oral) e absorção pela pele (dérmica) para uma dose simples e letal, capaz de matar 50% da espécie em estudo, também denominada LD₅₀.

Tabela 3: Toxicidade aguda (LD₅₀) para os pesticidas organoclorados estudados^[56,57].

Composto	LD ₅₀ (mg/kg) ^(a)			
	Via Oral		Absorção pela pele	
	Macho	Fêmea	Macho	Fêmea
Aldrin	39	60	n.e.	n.e.
Dieldrin	46	46	90	60
Endrin	18	7,5	18	15
Isodrin ^(b)	15	7,0	n.e.	n.e.
DDT	113	118	3000 ^(c)	2510 ^(c)
DDE	880	1240	n.e.	n.e.
DDD	> 4000	n.e.	n.e.	n.e.

(a) Estudo realizado com ratos (macho e fêmea)

(c) em óleo, e como pó de 250-500 mg/kg (macho e fêmea)

(b) Isômero do Aldrin

n.e.: não encontrado

Tabela 4: Propriedades físico-químicas para Aldrin, Dieldrin, Endrin e DDT^[53,55].

Propriedade	Composto			
	Aldrin	Dieldrin	Endrin	DDT
Fórmula Molecular	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	C ₁₄ H ₉ Cl ₅
Massa Molecular (g/mol)	364,91	380,91	380,91	354,49
Ponto de Fusão (°C)	104	176-177	245 ^(a)	108,5-109
Pressão de Vapor (mmHg, 20°C)	7,5.10 ⁻⁵	3,1.10 ⁻⁶	2,0.10 ⁻⁷ ^(b)	1,5.10 ⁻⁷

(a) Temperatura de decomposição

(b) 25°C

III.5 – Valores de Referência e Intervenção para Solos^[21]

O gerenciamento da qualidade dos solos, tanto preventivo quanto corretivo, é de extrema importância. Uma área será considerada contaminada se as concentrações de elementos ou substâncias de interesse ambiental forem tais que induzam risco de efeito deletério sobre a saúde pública, havendo a necessidade de intervenção. Dessa forma, em áreas onde este valor for ultrapassado, existe a necessidade de ação imediata.

A CETESB, de acordo com a legislação vigente no Estado de São Paulo, tem a atribuição legal de prevenir e controlar a poluição dos solos. Porém, padrões de qualidade e políticas para o controle da poluição do solo e das águas subterrâneas por resíduos sólidos não foram ainda estabelecidos, tanto em caráter estadual como federal.

O Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo da CETESB^[21] apresenta uma lista de valores orientadores para a proteção da qualidade dos solos e águas subterrâneas, podendo ser utilizada como uma referência inicial.

A obtenção destes valores foi baseada na metodologia holandesa, como base para o estabelecimento de uma proposta de valores orientadores genéricos, derivados de avaliação de risco (modelo matemático C-Soil), a partir de um cenário hipotético conservativo, próprio para o Estado de São Paulo. Três cenários distintos foram adotados: industrial, residencial e área de proteção máxima/agrícola, respectivamente em ordem crescente de restrição e controle da poluição.

O sistema proposto para o Estado de São Paulo está baseado nos seguintes valores orientadores:

1) Valor de referência de qualidade (**R**), que indica o nível de qualidade para um solo considerado limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas, o qual é estabelecido com base em resultados de análises químicas e físicas em amostras de solo e águas subterrâneas.

2) Valor de alerta (**A**), que indica a alteração das propriedades funcionais e, quando excedido, requer investigações detalhadas e monitoramento, adotado como a média aritmética entre o valor de referência de qualidade (**R**) e o valor de intervenção (**I**).

3) Valor de intervenção (I), que indica o nível de contaminação acima do qual existe risco à saúde pública, requerendo alguma forma de intervenção na área.

Os valores de intervenção são geralmente derivados com base em avaliação de risco e, as metodologias utilizadas pelas agências ambientais de diferentes países variam de acordo com os critérios adotados. Por exemplo, a Holanda utiliza a multifuncionalidade do uso do solo; os EUA adotam áreas residenciais e industriais; a Alemanha (Lei Federal alemã de proteção ao solo) adota áreas residenciais e industriais, parque infantil e parque público; a Inglaterra adota áreas residenciais e parques públicos; o Canadá adota áreas agrícolas, residenciais e industriais.

A Tabela 5 apresenta os valores orientadores como valores de referência de qualidade e de intervenção para solos, de alguns compostos orgânicos. A Tabela 6 apresenta uma comparação dos valores de intervenção para o Estado de São Paulo com os utilizados em outros países, para alguns pesticidas em solo.

Tabela 5: Valores orientadores para solos no Estado de São Paulo.

Substância	Valor de Referência (R) (mg/kg)	Valor de Intervenção (I) (mg/kg)		
		APMax/Agrícola	Residencial	Industrial
Benzeno	0,25	0,6	1,5	3,0
Tolueno	0,25	30	40	140
Xilenos	0,25	3,0	6,0	15
Diclorobenzeno	0,02	2,0	7,0	10
Hexaclorobenzeno	0,0005	0,1	1,0	1,5
Tetracloroetileno	0,10	1,0	1,0	10
Tricloroetileno	0,10	5,0	10	30
Pentaclorofenol	0,01	2,0	5,0	15
Triclorofenol	0,2	1,0	5,0	6,0
Fenol	0,3	5,0	10	15
Aldrin	0,00125	0,5	1,0	5,0
Dieldrin	0,00125	0,5	1,0	5,0
Endrin	0,00375	0,5	1,0	5,0
DDT	0,0025	0,5	1,0	5,0
Lindano (δ -BHC)	0,00125	0,5	1,0	5,0

Tabela 6: Comparação entre os valores de intervenção para alguns pesticidas em solo.

Substância (mg/kg)	Estado de São Paulo			Holanda (a)	EUA (b)	
	APMax/ Agrícola	Residencial	Industrial		Residencial	Industrial
Aldrin	0,5	1,0	5,0	4,0	0,04	0,34
Dieldrin	0,5	1,0	5,0	4,0	0,04	0,34
Endrin	0,5	1,0	5,0	4,0	—	—
DDT	0,5	1,0	5,0	4,0	2,0	17
Lindano	0,5	1,0	5,0	2,0	0,5	4,4

Substância (mg/kg)	Alemanha (c)				Canadá (d)		
	Parque Infantil	Residencial	Parque Público	Industrial	Agrícola	Residencial	Industrial
Aldrin	2,0	4,0	10	—	—	—	—
Dieldrin	2,0	4,0	10	—	—	—	—
Endrin	—	—	—	—	—	—	—
DDT	40	80	200	—	—	—	—
Lindano	5,0	10	25	400	0,01	—	—

(a) Multifuncionalidade
(d) MMA

(b) SSL - Ingestão de solo
(—) não estabelecido

(c) Valores Gatilho - Ingestão direta de solo

Recentemente, Morrison *et al*^[58] mostraram que vários compostos orgânicos persistentes (os compostos considerados naturalmente ausentes) podem se tornar irremediavelmente associados ao solo, dependendo do tempo da contaminação. Este fenômeno resulta em uma diminuição da biodisponibilidade, alcançando níveis de até 20%. Através de testes com três espécies de inseto, os mesmos autores descrevem a diminuição na toxicidade de alguns compostos (DDT e Dieldrin) em solos contaminados há mais de 30 anos quando comparados aos resultados de solos contaminados recentemente. Estes dados sugerem que os procedimentos analíticos não predizem exatamente a disponibilidade dos compostos orgânicos tóxicos para os organismos vivos. Quanto maior o tempo de permanência destes compostos no solo, maior é a sua retenção (basicamente por fenômenos de sorção), diminuindo a sua disponibilidade tanto para microorganismos quanto para o ambiente e conseqüentemente a sua toxicidade^[58].

É importante destacar que os valores orientadores propostos para estes compostos consideram apenas as avaliações de risco à saúde humana e portanto, o aspecto da biodisponibilidade para organismos endógenos do solo não foi considerado.

III.6 - Extração dos Pesticidas presentes no Solo^[9]

O método principal de análise de organoclorados em solos, proposto pela USEPA, órgão fiscalizador ambiental dos Estados Unidos, é o método 8081B revisado em janeiro de 1998, e que contém os procedimentos adequados de extração e análise.

O método de extração usualmente utilizado é o método 3540 C (extração Soxhlet) proposto pela USEPA e revisado em dezembro de 1996. Este método é indicado para a extração de compostos orgânicos não voláteis e semi-voláteis provenientes de sólidos como solos, lodos e resíduos e que são insolúveis ou levemente solúveis em água.

A amostra sólida é misturada com sulfato de sódio anidro, colocada em um frasco de vidro semelhante a um dedal ou entre “plugs” de lã de vidro e extraída utilizando-se um solvente ou uma mistura apropriada de solventes, em um extrator do tipo Soxhlet. O extrato é concentrado, antes de ser feita a quantificação do composto-alvo, e o solvente pode ser trocado por outro mais compatível, quando necessário.

III.7 - Cromatografia Gasosa^[59,60]

Várias técnicas são propostas com o objetivo de determinar a concentração dos compostos orgânicos presentes em diferentes matrizes. A exemplo disto, a cromatografia gasosa tem sido uma técnica bastante utilizada nos últimos anos devido às várias vantagens que possui. Entre as principais vantagens, destaca-se o seu excelente poder de resolução, tornando possível, muitas vezes, a análise de diversas substâncias em uma mesma amostra. Também é uma técnica excelente para a quantificação de compostos em concentrações que variam de picogramas a miligramas.

A análise quantitativa por cromatografia gasosa de compostos organoclorados voláteis, em amostras brutas como águas e solos requer, muitas vezes, procedimentos de pré-concentração e separação para evitar interferências provenientes da complexidade das matrizes. Para amostras sólidas, principalmente solos, estes compostos podem ser facilmente extraídos utilizando-se um sistema de extração Soxhlet, com um solvente ou uma mistura de solventes capaz de solubilizar os compostos orgânicos em estudo.

As principais características de um cromatógrafo a gás são as seguintes: o gás de arraste (fase móvel), sob alta pressão, leva as substâncias presentes na amostra para fora da coluna, quando elas não estiverem mais interagindo com a fase estacionária. Após serem passadas pela coluna e separadas, as substâncias presentes nas amostras são detectadas. O gás de arraste, quando passa pelo detector, gera uma linha de base e, uma amostra, ao ser eluída, gera uma alteração da linha de base, cuja área é proporcional a sua concentração. Existem vários detectores utilizados comercialmente, dentre eles, os mais comuns são: detector por condutividade térmica, detector por ionização em chama, detector de captura de elétrons e detector termiônico. Os gases mais utilizados como fases móveis são o nitrogênio, hélio, hidrogênio e argônio. A injeção da amostra é feita utilizando-se microseringas, através de um septo de silicone e/ou teflon. Neste trabalho foi utilizado para as análises de solo um detector de captura de elétrons (ECD), e também um espectrômetro de massas (MS).

III.7.1 - Detector de Captura de Elétrons (ECD)

A importância da análise de traços de pesticidas é de que a baixos níveis esses compostos são quase impossíveis de serem analisados por outros detectores pouco seletivos. Por causa da complexidade dos cromatogramas, o método de captura de elétrons adquiriu grande expansão e exploração comercial^[4].

O detector de captura de elétrons é seletivo, sensível e não destrutivo, respondendo muito bem a halogenetos orgânicos, aldeídos conjugados, nitrilas, nitratos e organometálicos. A sensibilidade seletiva para haletos faz com que este detector seja particularmente útil na análise de pesticidas clorados^[59].

Funciona da seguinte maneira: quando o gás de arraste (N_2) passa pelo detector, é ionizado por partículas beta emitidas por fontes de 3H ou ^{63}Ni . Os elétrons produzidos neste processo são coletados em um anodo, gerando uma corrente que é amplificada por um eletrômetro, resultando a linha de base. Moléculas eluindo da coluna, capazes de capturar elétrons, diminuem esta corrente, gerando um sinal proporcional a sua concentração^[59].

III.7.2 - Detector de Massas (MS)^[60]

As substâncias presentes na amostra, após separação na coluna cromatográfica, são eluídas em tempos diferentes, passam através de uma interface e entram na câmara de ionização do espectrometro de massas. A substância vaporizada é ionizada (geralmente pela técnica de ionização por elétrons) ao colidir com elétrons de alta energia gerados a partir de um filamento de tungstênio sob vácuo. Ocorre a fragmentação desta substância e a formação de íons positivos que são então acelerados e separados em um analisador (que no caso do GC-MS é um quadrupolo). A interação dos fragmentos iônicos com o campo elétrico aplicado faz com que apenas íons de determinada relação massa/carga (m/z) consigam atravessar o quadrupolo, em trajetória sinuosa, sem colidirem com as barras.

Variando-se o campo elétrico no quadrupolo pode-se efetuar uma varredura de massas, no qual os íons selecionados são direcionados para um sistema de detecção de íons, geralmente uma multiplicadora de elétrons. Como resultado, obtem-se um espectro de massas típico do composto em análise. Em geral, os detectores de massas são dotados de um sistema de biblioteca de dados que armazena milhares de espectros de massas. Dessa forma, torna-se possível confrontar o espectro obtido para o composto de interesse com o apresentado pela biblioteca, permitindo a identificação inequívoca da grande maioria das substâncias presentes em uma determinada amostra.

O espectrômetro de massas como detector de um cromatógrafo a gás oferece várias vantagens especiais. A mais importante delas é fornecer informações sobre a estrutura química do composto que está sendo eluído da coluna cromatográfica. Também apresenta grande seletividade e sensibilidade, porém inferior ao ECD para alguns dos compostos clorados.

IV – HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO^[61]

As amostras de solo usadas neste trabalho pertencem à antiga fábrica da Shell do Brasil S.A., localizada em Paulínia-SP, e foram coletadas de uma área estimada em 800 m² que foi contaminada há cerca de 20 anos, através da manipulação inadequada destes compostos. Esta área está localizada a 20 metros do bairro “Recanto dos Pássaros” e a 150 metros do Rio Atibaia, um importante manancial que abastece a região de Campinas.

A fábrica foi instalada no local em 1974 e durante 20 anos manipulou diversos produtos químicos, incluindo os pesticidas clorados Aldrin e Dieldrin. Devido à elevada toxicidade, a fabricação e uso destes pesticidas foram proibidos no Brasil em 1985.

A primeira constatação da contaminação da área foi feita em 1992, em um estudo de passivo ambiental encomendado pela própria empresa, durante a venda de parte de suas instalações para a indústria Cyanamid. Em 1994, a empresa apresentou uma auto-denúncia informando que o solo estava contaminado, não só com os Drins, como também com outros solventes orgânicos.

No final do ano 2000 a empresa vendeu sua participação acionária para uma outra indústria, a Kraton, e divulgou uma segunda auto-denúncia em que dizia que o problema da contaminação dos solventes tinha sido resolvida, mas que os produtos presentes no solo também tinham atingido o lençol freático. Após três meses, a Shell admitiu também a existência de outras áreas contaminadas fora de suas antigas instalações.

Já foi confirmado que algumas residências localizadas bem próximas da região apresentam contaminação destes compostos no solo e na água coletada dos poços. Também foram encontrados resíduos destes pesticidas no sangue de alguns moradores, inclusive crianças.

V – MATERIAIS E MÉTODOS

V.1 – Mapeamento da Contaminação

V.1.1 – Amostragem

O mapeamento da contaminação foi feito através da coleta do solo em 13 pontos superficiais, a 50 cm e 1 m de profundidade, em uma área industrial estimada em 800 m², nos dias 24/06/99 (das 10:00-12:30 h e das 14:00-17:00 h) e 25/06/99 (das 14:00-16:00 h).

Inicialmente a área foi demarcada e os pontos de coleta foram identificados com tubos de PVC. A área em estudo e a identificação dos pontos demarcados são mostradas nas Figuras 5 e 6. O ponto 10 (P10) foi cancelado devido à presença de tubulação subterrânea.

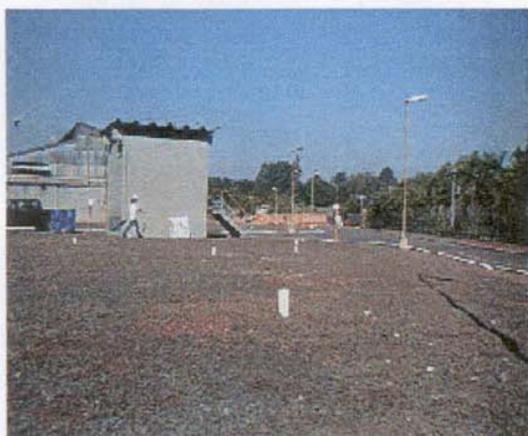


Figura 5: Local da coleta do solo.

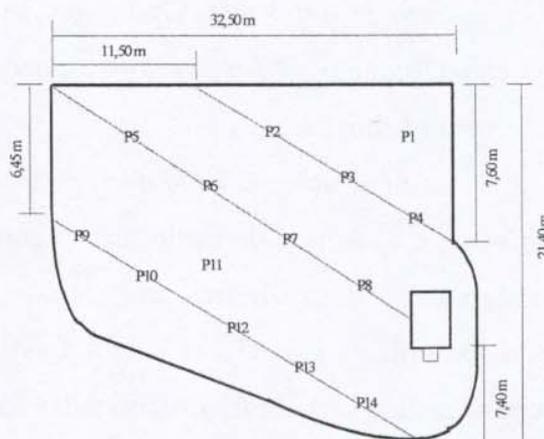


Figura 6: Mapa da área contaminada.

Em seguida, foram retiradas todas as britas que cobriam os pontos de amostragem. O solo superficial (até cerca de 10 cm de profundidade e 20 cm de diâmetro) foi coletado utilizando-se uma pá de jardinagem e transferido diretamente para uma bandeja de alumínio onde foi feito o quarteamento, conforme mostrado na Figura 7. Para as amostras mais profundas, utilizou-se um trado manual próprio para amostra não deformada, conforme mostrado na Figura 8. Para estas amostras também foi feito o quarteamento, no próprio local.

As amostras de solo coletadas foram armazenadas em frascos de vidro previamente lavados com solução de Extran Alcalino[®] e então levadas ao laboratório.



Figura 7: Quartejamento do solo.



Figura 8: Coleta do solo com trado manual.

A área mostrou-se bastante heterogênea com relação à densidade de solo e à presença de areia na parte mais profunda. Além disso, o odor característico de compostos da classe dos Drins foi identificado principalmente nos primeiros pontos de coleta (próximos ao ponto 1).

Os pontos 2, 3, 5, 6 e 7 foram cavados até cerca de 80 cm de profundidade devido ao surgimento de uma camada de areia. Portanto, nesses pontos, cerca de 20-40% do solo estava misturado com areia. O excesso de solo do quartejamento de cada amostra, juntamente com o excesso de solo de cada ponto amostrado, foi colocado num tonel para posterior incineração, sob a responsabilidade da empresa.

V.1.2 – Procedimentos Analíticos

V.1.2.1 – Análise do Solo

Para cada amostra de solo foram determinados o teor de carbono orgânico e a porcentagem de umidade. A umidade foi determinada por diferença de massa. Pesou-se cerca de 5,0-10,0 g de solo, transferiu-se para uma placa de Petri previamente limpa e de massa

conhecida, e o conjunto foi aquecido em estufa a 105°C durante 24 horas. O teor de carbono orgânico foi determinado por análise elementar. Cerca de 3 g do solo foram pesados numa placa de Petri e adicionou-se uma solução de HCl 0,1 mol/L para a destruição do carbono inorgânico. As placas foram levadas à estufa a 40°C. A análise de carbono orgânico foi realizada utilizando-se um analisador elementar modelo CHNS/O, Series II, 2400, marca Perkin Elmer.

V.1.2.2 – Extração dos Compostos

Os compostos orgânicos foram extraídos do solo através da extração em sistema Soxhlet (método 3540C da USEPA com modificações), conforme ilustrado na Figura 9.



Figura 9: Conjunto de Sistemas Soxhlet usados na extração. Cada sistema consiste de uma chapa de aquecimento, um banho de óleo de silicone, um balão de fundo chato de 250 mL, o extrator Soxhlet e um condensador com recirculação de água resfriada (10-12°C), em sistema fechado.

Cerca de 1g de solo úmido, após homogeneização, foi misturado com sulfato de sódio anidro (aquecido em mufla por 6 horas à 400°C para a mineralização de qualquer contaminante orgânico) utilizando-se pistilo e almofariz, até que as partículas do solo estivessem totalmente soltas. Esta quantidade foi suficiente para a obtenção de concentrações mensuráveis dos contaminantes nos extratos. A amostra seca foi colocada num envelope de

papel de filtro qualitativo (dobrando-se o papel de filtro em forma de bolsa) e extraída em sistema Soxhlet por um período de 16 horas, utilizando-se 130 mL de uma mistura 1:1 de hexano:acetona. O volume final do extrato foi medido em uma proveta de 250 mL e o extrato foi transferido para um frasco de vidro. A etapa de “clean-up” sugerida pelo procedimento USEPA (coluna de sílica ativada e remoção do enxofre) não foi realizada uma vez que as concentrações dos compostos de interesse, com exceção do Endrin Aldeído, estavam bem acima do teor das outras impurezas provenientes da extração.

Toda a vidraria utilizada na análise e coleta foi mergulhada em um banho com aproximadamente 3% de Extran[®] Alcalino, durante um período mínimo de 1 dia e, em seguida, lavada com água destilada livre de compostos organoclorados. A vidraria utilizada para o preparo dos padrões foi mergulhada em um recipiente separado contendo uma solução 5% do detergente. Os solventes utilizados foram da marca Mallinckrodt, todos do tipo “grau pesticida”.

V.1.2.3 – Padrões de Pesticidas Utilizados

Foram utilizadas duas misturas de padrões de pesticidas certificados (Supelco):

- 1) Mistura B de padrões de pesticidas, número de catálogo 48196. Componentes: Endrin Aldeído e Endrin Cetona (10 µg/mL), Aldrin (5 µg/mL), além de outros 8 pesticidas; e
- 2) Mistura de pesticidas, número de catálogo 48858-U. Componentes: Aldrin (10 µg/mL), Dieldrin e Endrin (20 µg/mL), Endrin Aldeído (60 µg/mL), além de outros 12 pesticidas.

Como padrão interno utilizou-se uma solução diluída em hexano de bifenila decaclorada.

As duas ampolas contendo a mistura de padrões foram diluídas em hexano (mistura 48196) e metanol (mistura 48858-U) e, a partir das soluções estoque obtidas, por diluição, foram preparadas novas soluções (pontos usados na calibração).

A Tabela 7 fornece os valores de concentração utilizados para a obtenção das curvas analíticas dos cinco compostos monitorados. Para Aldrin, Dieldrin e Endrin foi utilizada a mistura 48858-U e para Endrin Aldeído e Endrin Cetona a mistura 48196.

Tabela 7: Concentrações das soluções padrão utilizadas na calibração.

Solução	Concentração ($\mu\text{g/mL}$)				
	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Endrin Aldeído	Endrin Cetona
1	0,0015	0,003	0,003	0,001	0,001
2	0,0035	0,007	0,007	0,005	0,005
3	0,0055	0,011	0,011	0,015	0,015
4	0,0165	0,033	0,033	0,030	0,030
5	0,025	0,050	0,050	0,060	0,060
6	0,035	0,070	0,070	---	---
7	0,075	0,150	0,150	---	---

V.1.2.4 – Quantificação dos Compostos

A quantificação dos compostos foi feita seguindo-se o método 8081B da USEPA⁹¹. Trabalhou-se com um GC-ECD, marca Shimadzu e modelo 14B, e uma coluna capilar DB-5 (sílica fundida, 25 m x 0,20 mm, ligada 95% dimetil – 5% difenilpolisiloxano, espessura do filme de 0,33 μm). Após terem sido estabelecidas as condições de análise, um volume de 1 μL da amostra foi injetado, utilizando-se uma seringa Hamilton de 10 μL . As condições utilizadas estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8: Condições de análise do GC-ECD.

<i>Condições de Análise</i>	
<i>Gás carregador</i>	<i>Hélio</i>
<i>Pressão do gás carregador</i>	<i>200 kPa</i>
<i>Gás "make-up"</i>	<i>Nitrogênio</i>
<i>Pressão do gás "make-up"</i>	<i>125 kPa</i>
<i>Volume de injeção</i>	<i>1 μL</i>
<i>Modo de injeção</i>	<i>Splitless</i>
<i>Taxa de Split</i>	<i>1:20</i>
<i>Temperatura do injetor</i>	<i>280°C</i>
<i>Temperatura do detector</i>	<i>310°C</i>
<i>Rampa de aquecimento</i>	
<i>Temperatura inicial</i>	<i>100°C</i>
<i>Tempo inicial</i>	<i>1min</i>
<i>Programa de temperatura</i>	<i>15°C/min até 200°C</i>
	<i>2°C/min até 260°C</i>
	<i>10°C/min até 280°C</i>
<i>Temperatura final</i>	<i>280°C</i>
<i>Tempo final</i>	<i>5 min</i>

Inicialmente os extratos eram injetados de forma direta e, dependendo da faixa de concentração obtida, frações do mesmo extrato eram diluídas ou concentradas de forma a inserir entre o máximo e mínimo da curva analítica. Nestas condições e após a validação do método (verificação da repetibilidade para algumas amostras, injeção de um branco, etc), cada extrato foi injetado uma única vez. Ao final, a concentração obtida foi corrigida pelo fator de diluição ou concentração realizada e calculada com base na massa seca do solo.

Também foram feitas análises em um GC-MS, marca HP-5970, utilizadas para a identificação de outros compostos que predominavam em alguns extratos. A coluna cromatográfica e as condições de análise foram às mesmas utilizadas para o GC-ECD.

V.1.2.5 – Curvas Analíticas

As condições de análise e injeção para os padrões foram às mesmas utilizadas para as análises das amostras. Foram consideradas duas faixas de concentração para a interpolação das amostras nas curvas analíticas. As amostras com área inferior a 5000 foram interpoladas em curvas de calibração contendo apenas os 3 primeiros pontos da curva completa. A Figura 10 ilustra um cromatograma típico obtido para o padrão 48196, identificando os compostos com seus respectivos tempos de retenção e o padrão interno adicionado (PCB-10Cl). A concentração do Endrin Cetona nesta solução é de 0,015 µg/mL. A Figura 11 fornece as curvas analíticas obtidas para os cinco compostos monitorados.

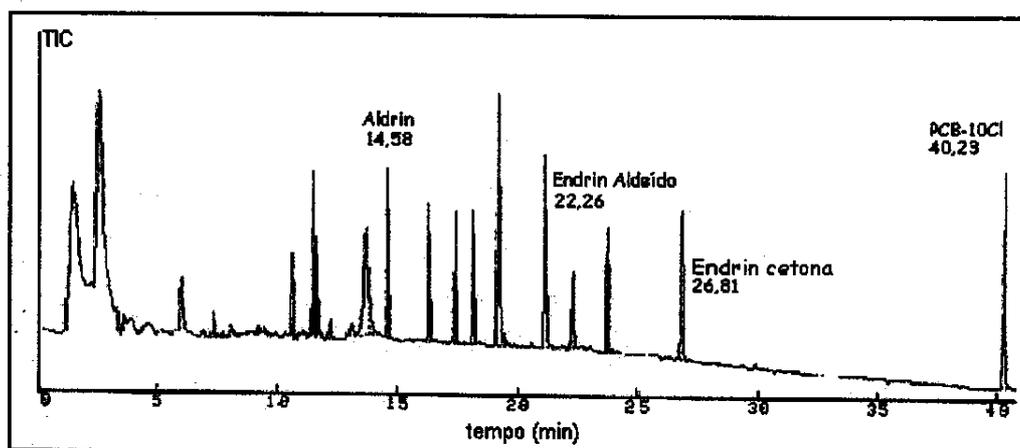


Figura 10: Cromatograma obtido para um dos pontos injetados do padrão 48196.

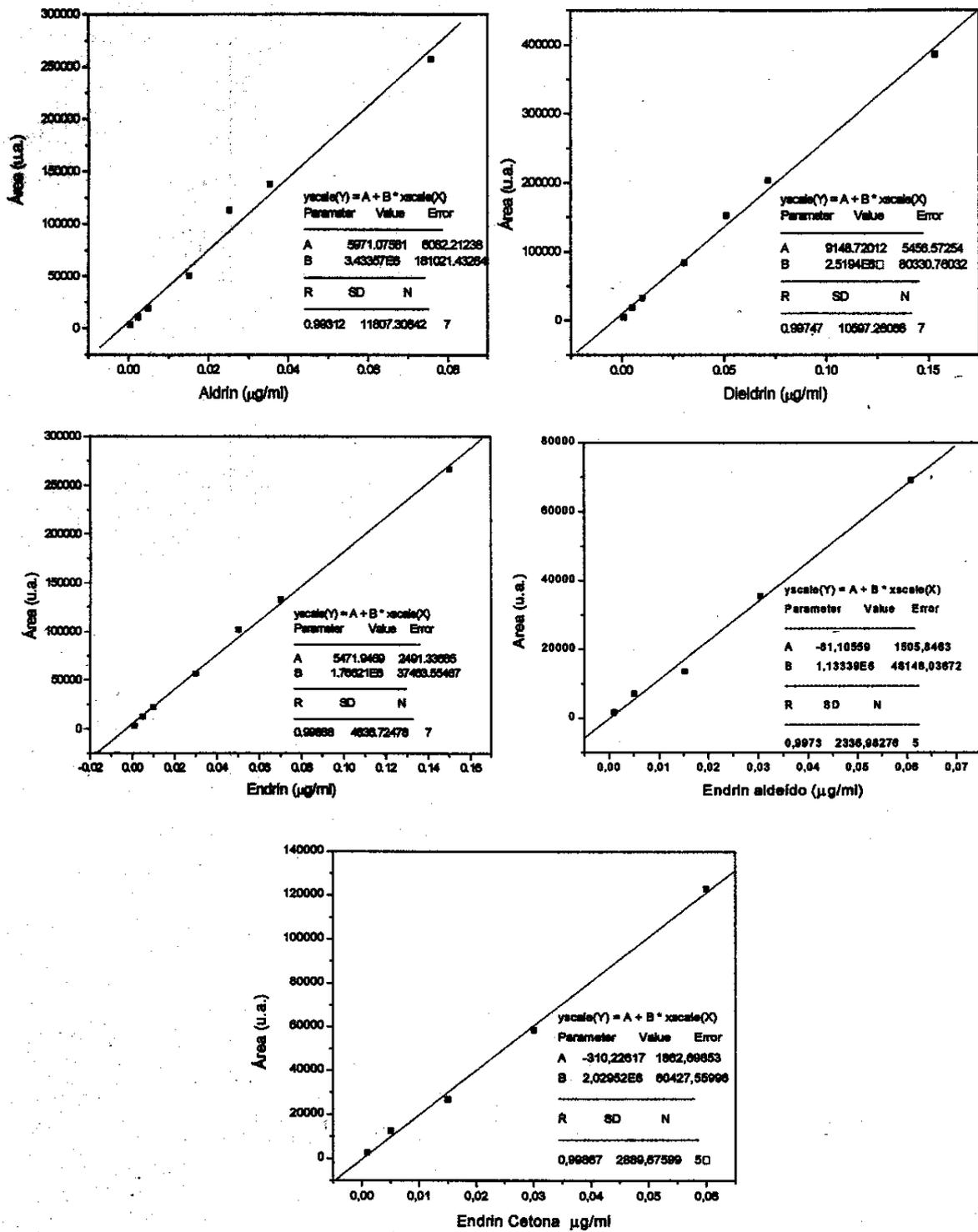


Figura 11: Curvas Analíticas obtidas para os Drins.

V.2 – Testes de Degradação em Batelada

Os testes realizados nesta etapa do projeto visaram estudar não somente a viabilidade técnica (eficiência) do reagente de Fenton na remediação de um solo específico contendo altas concentrações de pesticidas organoclorados, bem como determinar qual era a melhor relação de peróxido de hidrogênio e íons ferro que deveria ser usada neste processo.

Foram escolhidas as amostras que apresentaram as menores concentrações de compostos organoclorados durante a etapa de Mapeamento da Contaminação, ou seja, os pontos menos contaminados, a 50 cm de profundidade. Portanto, as amostras de solo dos pontos 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12 e 13 foram utilizadas para o preparo de uma mistura. Os solos foram peneirados previamente para tornar a mistura mais homogênea e, em seguida foi feito um quartamento desta mistura. Trabalhou-se com o solo úmido (20% de umidade).

Basicamente três estudos de degradação dos contaminantes foram realizados e podem ser divididos em:

- (1) Testes variando a relação molar dos reagentes (única aplicação).
- (2) Testes mantendo a mesma relação molar dos reagentes na presença de um complexante inorgânico (única aplicação).
- (3) Testes variando a relação molar dos reagentes na ausência do complexante inorgânico (várias aplicações).

Trabalhou-se com recipientes de vidro contendo uma massa conhecida de solo previamente estabelecida, onde as concentrações dos reagentes adicionados e as condições da amostra foram variadas (por exemplo fazendo-se alterações na umidade). Com exceção dos experimentos realizados com lama, foram feitas adições de 5-10% (m/m) de água nas misturas de solo.

Os mesmos reagentes foram utilizados nos três estudos: solução de Fe^{2+} 0,18 mol/L com pH 1,0 (preparada a partir do sal sulfato de ferroso amoniacal hexahidratado, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em H_2SO_4 1,0 mol/L), solução de peróxido de hidrogênio 30% e água deionizada.

V.2.1 – Estudo 1: Variação das Relações Molares dos Reagentes

Este primeiro estudo foi realizado para avaliar algumas relações molares entre os reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} . A partir dos resultados obtidos neste estudo, que pode ser considerado como um estudo preliminar, definiu-se qual seria a melhor relação molar de trabalho, ou seja, aquela que oferecesse uma maior porcentagem de degradação para os compostos molares e com menor consumo do oxidante. A partir de 20 g de uma mistura de solo, quatro testes foram realizados visando obter as taxas ideais de aplicação de H_2O_2 , Fe^{2+} e H_2O . A degradação dos contaminantes foi acompanhada em um intervalo de 168 horas (7 dias) e a quantificação dos compostos na mistura de solos (antes e após a adição do reagente de Fenton) foi feita seguindo-se o mesmo procedimento utilizado na etapa de Monitoramento da Contaminação, porém utilizando-se 1,5 g da mistura.

A Tabela 9 fornece as relações molares usadas neste primeiro estudo e a Tabela 10 fornece as quantidades utilizadas.

Tabela 9: Relação molar dos reagentes utilizada no primeiro estudo.

Teste	Descrição	Solução de H_2O_2 (mmoles)	Solução de Fe^{2+} (mmoles)
1	Condição de partida	680	5
2	Excesso de H_2O_2	1630	5
3	Excesso de Fe^{2+}	125	5
4	Excesso de H_2O (lama)	125	5

Tabela 10: Quantidade dos reagentes utilizada no primeiro estudo.

Teste	Massa de Solo (g)	Volume de H_2O_2 (mL)	Volume de Fe^{2+} (mL)	Volume H_2O (mL)
1	20	1,0	0,4	1,0
2	20	2,4	0,4	1,0
3	20	2,4	5,2	1,0
4	20	2,4	5,2	50,0

Um aumento na quantidade de água adicionada (Teste 4) foi realizado para avaliar a degradação dos compostos numa condição considerada como sendo a mais ideal, uma vez que, segundo dados descritos na literatura, maior umidade favorece a oxidação química dos compostos.

V.2.2 – Estudo 2: Uso de um Complexante Inorgânico

Para os níveis de aplicação dos reagentes utilizados no primeiro estudo, observou-se que ambas as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 foram importantes para garantir uma maior eficiência durante o tempo de remediação avaliado. Portanto, com o objetivo de aumentar o tempo de vida do Fe^{2+} no solo e estabilizar o peróxido de hidrogênio, um segundo estudo foi realizado para dar continuidade aos experimentos de degradação utilizando o reagente de Fenton, desta vez associado ao uso do complexante pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

Wang e Brusseau^[62] estudaram o efeito do uso do pirofosfato na remoção de cloro do tetracloroetileno usando reações do tipo Fenton. Segundo os autores, a eficiência do reagente de Fenton na remediação de solos contaminados é afetada pela precipitação e sorção das espécies de ferro presentes nos sistemas naturais solo/água^[62].

Quando os contaminantes estão ligados às partículas do solo ou presentes em uma fase líquida não aquosa, não estão totalmente disponíveis para entrarem em contato e reagirem com os íons ferro naturalmente presentes. Esta limitação pode ser explicada baseada na baixa solubilidade dos íons ferro. Nestes sistemas naturais sais de ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) podem ser “perdidos” da fase aquosa por precipitação como oxihidróxidos (quando o pH é maior que 3,0) ou sorvidos pelo solo. A eficiência da atividade catalítica do ferro solúvel é aumentada durante a acidificação de solos ou a adição de agentes quelantes orgânicos porque estes processos ajudam a manter o ferro dissolvido na solução. Entretanto a acidificação nem sempre é possível de ser feita até valores ótimos de pH (próximo de 3,0), devido à forte capacidade tamponante dos solos e também, um excesso de ácido pode provocar a lixiviação dos minerais inorgânicos naturalmente presentes alterando o ecossistema. Por outro lado, os agentes quelantes orgânicos, devido à sua elevada densidade eletrônica, podem competir com os contaminantes durante a reação com oxidantes como o peróxido. Pirofosfato parece ser uma solução para este problema pois não é oxidado pelo reagente de Fenton uma vez que o fósforo está presente no seu maior estado de oxidação^[62].

Neste estudo trabalhou-se com dois tipos de pirofosfato de sódio (sal decahidratado e anidro) e avaliou-se a eficiência de cada agente complexante empregado a partir dos

resultados de degradação obtidos. A partir de uma mistura de 100 g de solo, dois testes foram realizados mantendo-se a relação molar dos reagentes e variando-se a forma química do complexante (decahidratado ou anidro). A degradação dos contaminantes foi monitorada através da quantificação por GC-ECD, em um intervalo de 216 horas (9 dias).

A Tabela 11 fornece as relações molares usadas neste segundo estudo e a Tabela 12 fornece as quantidades utilizadas.

Tabela 11: Relação molar dos reagentes, na presença do complexante $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, utilizada no segundo estudo.

Teste	Descrição	Solução de H_2O_2 (mmoles)	Solução de Fe^{2+} (mmoles)	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ sólido (mmoles)
1	Teste com $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	98	5	15
2	Teste com $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ anidro	98	5	15

Tabela 12: Quantidade dos reagentes utilizada no segundo estudo.

Teste	Massa de Solo (g)	Volume de H_2O_2 (mL)	Volume de Fe^{2+} (mL)	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ sólido (g)
1	100	10	28	6,69
2	100	10	28	3,99

V.2.3 – Estudo 3: Variação no Número de Aplicações de Peróxido

O terceiro estudo foi realizado para avaliar a influência do número de aplicações do oxidante na eficiência do processo de degradação pois, segundo dados descritos na literatura, o número de aplicações de H_2O_2 está diretamente relacionado com a eficiência do processo. Para tanto, as relações molares iniciais dos reagentes foram variadas (condição inicial, 30% de excesso de H_2O_2 e 30% de excesso de Fe^{2+}), sem o uso do pirofosfato de sódio, e fazendo-se várias aplicações do peróxido de hidrogênio. A partir de uma mistura de 100 g de solo, três testes foram realizados. A degradação dos contaminantes foi monitorada através da quantificação por GC-ECD em um intervalo de 504 horas (21 dias). A Tabela 13 fornece as relações molares iniciais usadas neste terceiro estudo e a Tabela 14 fornece as quantidades utilizadas.

Tabela 13: Relação molar inicial dos reagentes, na ausência do complexante $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, utilizada no terceiro estudo.

Teste	Descrição	Solução de H_2O_2 (mmoles)	Solução de Fe^{2+} (mmoles)	Água (mmoles)
1	Condição inicial	98	5	555
2	Excesso de Fe^{2+}	98	6,5	555
3	Excesso de H_2O_2	127	5	555

Tabela 14: Quantidade dos reagentes utilizada no terceiro estudo.

Teste	Massa de Solo (g)	Volume de H_2O_2 (mL)	Volume de Fe^{2+} (mL)	Volume H_2O (mL)
1	100	10,0	28,0	10,0
2	100	10,0	36,5	10,0
3	100	13,0	28,0	10,0

V.3 – Testes de Degradação em Coluna de Solo

Nesta terceira etapa do trabalho foi avaliada a eficiência do reagente de Fenton utilizando-se colunas de solo empacotadas em laboratório, ou seja, colunas recompostas com solo de alta densidade. As novas condições de trabalho, ao contrário dos testes em batelada, são bastante próximas das condições reais (encontradas na área contaminada).

Existem alguns estudos que utilizam experimentos em colunas de solo, principalmente quando o objetivo é a obtenção de informações quantitativas com respeito à transformação e movimento de compostos orgânicos em solos, o estudo de processos físicos como infiltração e lixiviação, e até mesmo alguns estudos de degradação. Os procedimentos experimentais adotados são os mais variados possíveis e portanto, difíceis de serem empregados, especificamente neste estudo^[25,26,38,46,63,64].

V.3.1 - Amostragem de uma Coluna de Solo

Para a realização desta etapa do trabalho primeiramente coletou-se uma coluna de solo no ponto 7 (no local contaminado), utilizando-se um trado manual de ferro (aproximadamente 50 cm de altura e 5,4 cm de diâmetro interno) para amostra não

deformada. Esta coluna foi transportada até o laboratório e mantida sob refrigeração até seu uso. Parte desta coluna foi utilizada para calcular o grau de compactação do solo ($1,762 \text{ g/cm}^3$). Novas amostras de solo neste ponto (superfície até 50 cm) foram coletadas e armazenadas em frascos de vidro previamente lavados com solução de Extran[®] Alcalino 5%, para serem utilizadas posteriormente na preparação das colunas em laboratório.

V.3.2 – Preparo das Colunas de Solo para o Teste de Degradação

As amostras de solo coletadas na etapa de mapeamento da contaminação e as do ponto 7 foram misturadas, trituradas com a ajuda de um tarugo de nylon e peneiradas (abertura de 2 mm). Em seguida, adicionou-se água até a formação de uma lama, para melhor homogeneização. O recipiente foi deixado dentro de uma capela sob exaustão até secagem completa. A mistura de solo foi novamente triturada e peneirada e, em seguida, utilizada para o preparo das colunas.

Foram preparadas cinco colunas de solo com diferentes alturas: 10, 20 e 50 cm (três), utilizando como material tubos de PVC (diâmetro interno de 5,25 cm) e deixando em todas elas uma altura adicional de 10 cm na parte superior (denominada “Superfície”). O cálculo da massa de solo usada no preparo das colunas foi feito utilizando-se a mesma densidade encontrada na amostra real ($1,762 \text{ g/cm}^3$). Esta massa foi então compactada dentro do suporte plástico com a ajuda de um tarugo de nylon, conforme ilustrado na Figura 12. Adicionou-se um volume conhecido de água deionizada para umidificar a coluna, seguida da adição dos reagentes. Entretanto, adicionou-se primeiramente a solução de Fe^{2+} e, após todo o volume ter sido percolado na coluna, a adição do peróxido foi iniciada.

A relação molar inicial dos reagentes usada nesta etapa foi $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ 98:5, entretanto foi utilizada uma solução de H_2O_2 50% (Degussa) diluída em água (1:1). Em quatro colunas foram adicionadas as soluções de peróxido e ferro. A terceira coluna de 50 cm foi preparada contendo solo não compactado.



Figura 12: Procedimento adotado para o empacotamento das colunas de solo.

V.3.3 – Condições de Trabalho

Trabalhou-se com três condições diferentes: coluna adensada-Fenton, coluna adensada-H₂O₂ e coluna não adensada-Fenton. As Tabelas 15 e 16 fornecem os dados utilizados no preparo das colunas e na realização do experimento.

Foram efetuadas várias aplicações de peróxido nas colunas. Para a coluna de 10 cm foram feitas duas aplicações. Para a coluna de 20 cm foram feitas quatro aplicações e para as colunas de 50 cm três aplicações. As relações molares finais de H₂O₂:Fe²⁺, obtidas após o término da adição do peróxido de hidrogênio, foram de 196:5, 392:5 e 294:5, respectivamente para as colunas de 10, 20 e 50 cm.

Tabela 15: Dados obtidos durante o preparo das colunas de solo.

h_{coluna} (cm)	Descrição	Volume Coluna (cm ³)	Massa Solo (g)	Densidade (g/cm ³)	Água adicionada (mL)
10	Adensada – Fenton	216,5	381,5	1,762	40,0
20	Adensada - Fenton	433,0	762,9	1,762	80,0
50	Adensada - Fenton	1082,4	1907,2	1,762	200,0
50	Adensada – H ₂ O ₂	1082,4	1907,2	1,762	200,0
50	Não adensada - Fenton	1082,4	1449,0	1,339	150,0

Tabela 16: Quantidade dos reagentes utilizada no teste de degradação em coluna.

h_{coluna} (cm)	Descrição	Volume Fe^{2+} (mL)	Volume H_2O_2 25% (v/v) (mL)
10	Adensada – Fenton	107	21
20	Adensada - Fenton	214	42
50	Adensada - Fenton	534	102
50	Adensada – H_2O_2	---	102
50	Não adensada - Fenton	406	78

O peróxido foi adicionado na parte superior das colunas utilizando-se uma proveta contendo o reagente diluído em água. Trabalhou-se com volumes bastante pequenos, geralmente de 10 em 10 mL ou no máximo 20 mL, numa tentativa de controlar a cinética da reação, uma vez que esta reação é extremamente exotérmica. Contudo, foi observada liberação excessiva de gás, aquecimento na coluna e a formação de uma textura do tipo “mousse”, exatamente como as observações feitas por Militsher *et alii*^[65] que utilizaram o reagente de Fenton na remediação *in situ* de algumas áreas contaminadas nos EUA monitoradas pela USEPA, através do programa denominado “Superfund”^[65].

V.3.4 – Procedimentos Analíticos

V.3.4.1 – Determinação de Ferro e Peróxido Residuais

No percolado das colunas foram feitos testes qualitativos para ferro e peróxido. Este procedimento foi adotado com o objetivo de garantir que o solo contido na coluna estivesse impregnado com o catalisador e garantir um excesso do oxidante, respectivamente.

Para a identificação de íons ferro na solução residual, obtida após a percolação da solução de sulfato ferroso amoniacal pela coluna de solo, utilizou-se o método do tiocianato^[66]. Este método baseia-se na formação de um complexo de coloração vermelha intensa a partir dos íons Fe^{3+} e do tiocianato. Dependendo da concentração do tiocianato, uma série de complexos pode ser gerada, genericamente representados pela fórmula $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$, onde n varia de 1 até 6. Em situações onde há um excesso de tiocianato a espécie predominante é $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. O meio deve ser fortemente ácido para impedir a

hidrólise do Fe^{3+} , ou seja, a sua precipitação como $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A oxidação dos íons Fe^{2+} para Fe^{3+} foi feita com algumas gotas da própria solução de H_2O_2 50%. Em seguida foram adicionadas algumas gotas de ácido clorídrico diluído e solução de tiocianato de potássio. A presença de ferro foi confirmada com a obtenção de uma solução de coloração vermelha, bastante característica.

Para o peróxido residual foi utilizado o método do metavanadato^[67], empregado também na determinação quantitativa de H_2O_2 , que será descrita no item V.4.3.1, porém utilizando-se apenas o aspecto visual da solução após a adição do metavanadato, ou seja, a coloração obtida.

V.3.4.2 – Fatiamento das Colunas de Solo

Ao término da aplicação e permeação dos reagentes, as colunas foram fatiadas em intervalos variando entre 2,5 e 5 cm, com o auxílio de uma serra, conforme ilustrado nas Figuras 13 e 14. Parte do solo contido na parte superior da coluna, ao reagir com a solução de H_2O_2 e formar a massa de textura do tipo “mousse”, foi transferido para a região inicialmente vazia da coluna (os 10 cm adicionais). A quantidade de solo encontrada neste segmento, que foi denominado de “Superfície”, compreende de 2-3 cm (colunas de 10 e 20 cm adensada-Fenton) até 5 cm de altura (para coluna de 50 cm não adensada-Fenton).

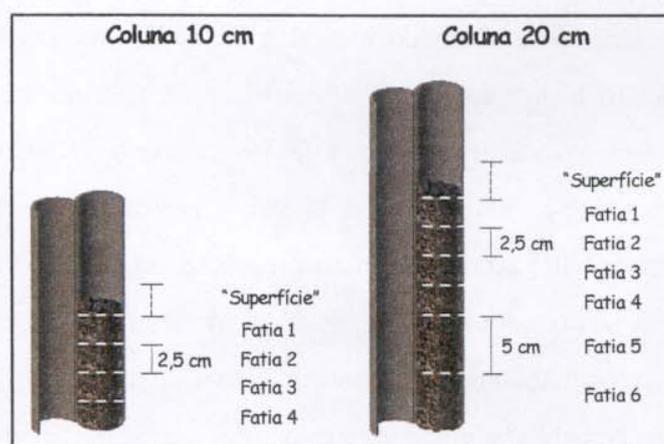


Figura 13: Fatias obtidas para as colunas de solo de 10 e 20 cm.

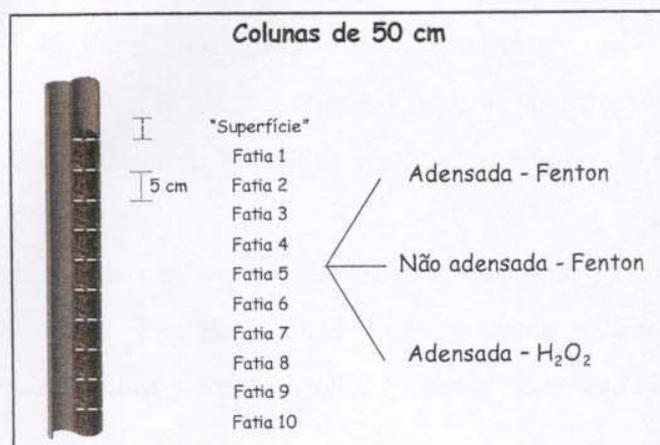


Figura 14: Fatias obtidas para as colunas de solo de 50 cm.

V.3.4.3 – Análise dos Segmentos de Solo

Os solos correspondentes às fatias obtidas foram retirados de dentro do material (PVC) e secados a 40°C por 12 horas em estufa. Após secos, foram transferidos para uma bandeja de alumínio onde as amostras foram trituradas e homogeneizadas. Finalmente foram armazenados em frascos de vidro previamente limpos com solução de Extran[®] Alcalino aproximadamente 3% para serem posteriormente utilizados na extração e quantificação dos compostos de interesse.

Os contaminantes foram extraídos de 1 g de solo seco, em sistema Soxhlet (método USEPA 3540C) por 16 horas, usando 150 mL de uma mistura 1:1 de hexano:acetona. Os extratos obtidos foram concentrados até volume próximo de 10 mL em rotaevaporador, transferidos para um balão volumétrico de 10 mL e o volume completado com hexano. A degradação foi acompanhada através da quantificação dos compostos por GC-MS. O mesmo procedimento foi realizado para amostra de solo não tratado e amostras contaminadas no laboratório para a determinação da porcentagem de recuperação.

Pelo fato da sensibilidade do detector MS ser inferior ao ECD para análise de pesticidas organoclorados, em alguns extratos de 10 mL não foi possível a detecção de alguns

dos compostos, principalmente para os presentes em baixas concentrações. Para tanto, todos os extratos foram novamente concentrados até um volume próximo de 1 mL sob fluxo de nitrogênio, e então transferidos para balões volumétricos de 1,0 mL, com o auxílio de pipetas Pasteur previamente aquecidas em estufa por várias horas. O volume da solução foi completado com hexano e a amostra foi novamente injetada no GC-MS.

A amostra de solo utilizada para a determinação da porcentagem de recuperação foi coletada no campus da Unicamp. Uma parte desta amostra foi usada para a extração e quantificação dos componentes inicialmente presentes e, na outra parte, foi adicionado um volume conhecido da solução estoque do padrão certificado, o mesmo usado para a obtenção da curva analítica. O procedimento de extração e quantificação foi o mesmo utilizado para as amostras de solo obtidas das fatias. Estas análises foram efetuadas em triplicata.

V.3.4.4 – Padrão de Pesticida Utilizado

Para esta determinação foi utilizado um padrão certificado Z014C, AccuStandard, Inc. (uma mistura de 16 pesticidas organoclorados contendo 2,0 mg/mL de cada composto em tolueno:hexano 1:1). Preparou-se uma solução estoque de 240 µg/mL de cada composto em hexano e, por diluição, foram preparadas as soluções padrão descritas na Tabela 17.

Pelo fato deste padrão certificado de misturas de pesticidas não conter em sua composição o Endrin Cetona, o estudo da degradação deste composto não foi possível de ser realizado nesta etapa do trabalho. Entretanto, devido à facilidade de identificação e quantificação dos compostos proporcionada pelo GC-MS, a degradação dos compostos DDT, DDE e DDD, presentes no extrato obtido para amostra de solo inicial (antes de ser iniciada a remediação), também foi monitorada.

A solução padrão referente ao ponto 1 foi utilizada somente para a determinação do limite de detecção do equipamento. Apenas os compostos Aldrin, Dieldrin, DDE e DDD conseguiram ser detectados porém com áreas bem próximas às obtidas pelo sinal de fundo.

Tabela 17: Concentrações das soluções padrão utilizadas na calibração.

Soluções	Concentração dos Compostos Estudados ($\mu\text{g/mL}$)
1	0,09
2	0,24
3	0,42
4	0,60
5	1,02
6	3,12
7	6,0
8	12
9	24

V.3.4.5 – Quantificação dos Compostos

As condições utilizadas para a quantificação estão descritas na Tabela 18.

Tabela 18: Condições de Análise do GC-MS.

<i>Parâmetros do CG</i>	
<i>Gás carregador</i>	<i>Hélio</i>
<i>Pressão do gás</i>	<i>185,7 kPa</i>
<i>Vazão inicial do gás na coluna</i>	<i>1,6 mL/min</i>
<i>Vazão final do gás na coluna</i>	<i>0,8 mL/min</i>
<i>Vazão total</i>	<i>36,6 mL/min</i>
<i>Volume de injeção</i>	<i>1 μL</i>
<i>Modo de injeção</i>	<i>Splitless</i>
<i>Taxa de Split</i>	<i>1:20</i>
<i>Temperatura do injetor</i>	<i>280 $^{\circ}\text{C}$</i>
<i>Temperatura da interface</i>	<i>280 $^{\circ}\text{C}$</i>
<i>Rampa de aquecimento</i>	
<i>Temperatura inicial</i>	<i>80 $^{\circ}\text{C}$</i>
<i>Tempo inicial</i>	<i>1 min</i>
<i>Programa de temperatura</i>	<i>25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 110 $^{\circ}\text{C}$ 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 250 $^{\circ}\text{C}$</i>
<i>Temperatura final</i>	<i>250 $^{\circ}\text{C}$</i>
<i>Tempo de equilíbrio do forno</i>	<i>3 min</i>
<i>Parâmetros do MS</i>	
<i>Calibração com PFTBA</i>	<i>Modo automático</i>
<i>Método de ionização</i>	<i>EI</i>
<i>Relação M/Z inicial</i>	<i>45,00</i>
<i>Relação M/Z final</i>	<i>350,00</i>
<i>Intervalo de aquisição dos dados</i>	<i>0,50 s</i>
<i>Velocidade de aquisição dos dados</i>	<i>1000 u.m.a./s</i>
<i>Voltagem do detector</i>	<i>1,25 kV</i>

A quantificação dos compostos foi feita utilizando-se um GC-MS da marca Shimadzu, com um cromatógrafo GC-17A acoplado a um espectrômetro de massas QP 5050A, e uma coluna capilar DB-5 (sílica fundida, 25 m x 0,20 mm, ligada 95% dimetil-5% difenil polisiloxano, espessura do filme de 0,33 μm). Após terem sido estabelecidas as condições de análise, um volume de 1 μL da amostra foi injetado no cromatógrafo, utilizando-se uma seringa Hamilton de 10 μL .

V.3.4.6 – Curvas Analíticas

As condições de análise e injeção para os padrões foram as mesmas utilizadas para as análises das amostras. Apesar dos compostos estarem presentes na mistura com concentrações idênticas, a resposta obtida no GC-MS para cada um deles não foi a mesma. Para isso foram criados dois métodos de quantificação destes pesticidas denominados: DRINQTI4.MET contendo 8 pontos com concentrações variando entre 0,24-24 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (utilizado para os compostos Aldrin, Dieldrin, DDE e Endrin) e DRINQTI3.MET contendo 7 pontos com concentrações variando entre 0,24-12 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (utilizado para os compostos DDD, Endrin Aldeído e DDT). As curvas analíticas foram obtidas pelo software CLASS 5000 MS Workstation e os parâmetros utilizados para os dois métodos criados estão descritos na Tabela 19. A Figura 15 ilustra um cromatograma típico obtido para o padrão Z014C, no qual os 7 compostos monitorados foram identificados com seus respectivos tempos de retenção. As Figuras 16 e 17 fornecem as curvas analíticas obtidas para os sete compostos monitorados.

Tabela 19: Parâmetros utilizados durante a calibração do GC-MS.

Composto	Tempo de Retenção (min)	Intervalo (min)	Relação m/z selecionada
Aldrin	27,67	26,45 – 28,22	66,10
Dieldrin	34,13	33,33 – 34,65	79,05
DDE	34,39	33,35 – 35,27	246,00
Endrin	35,38	34,90 – 36,38	67,10
DDD	36,91	36,23 – 37,49	235,00
Endrin Aldeído	37,17	36,31 – 37,86	67,15
DDT	39,23	37,86 – 39,78	234,95

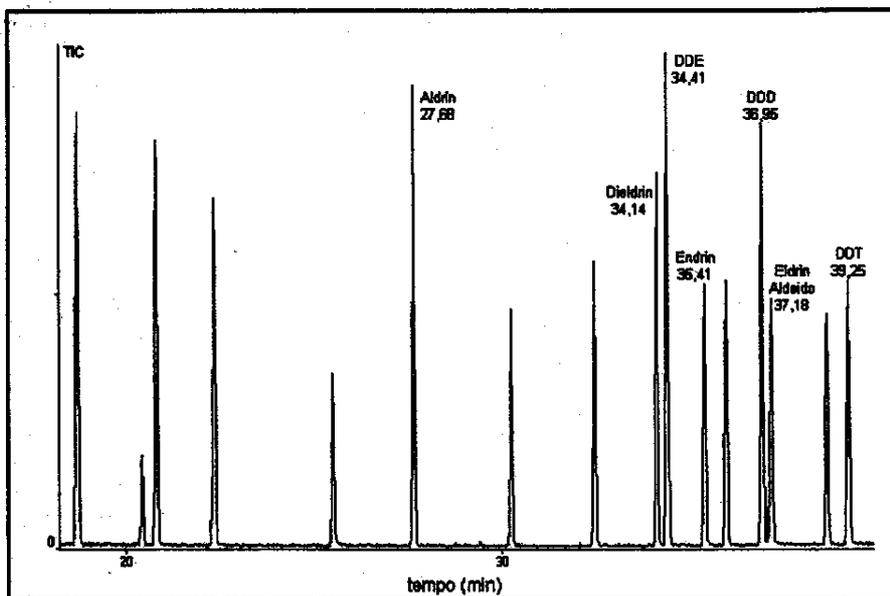


Figura 15: Cromatograma obtido para o padrão de pesticidas (6,0 µg/mL).

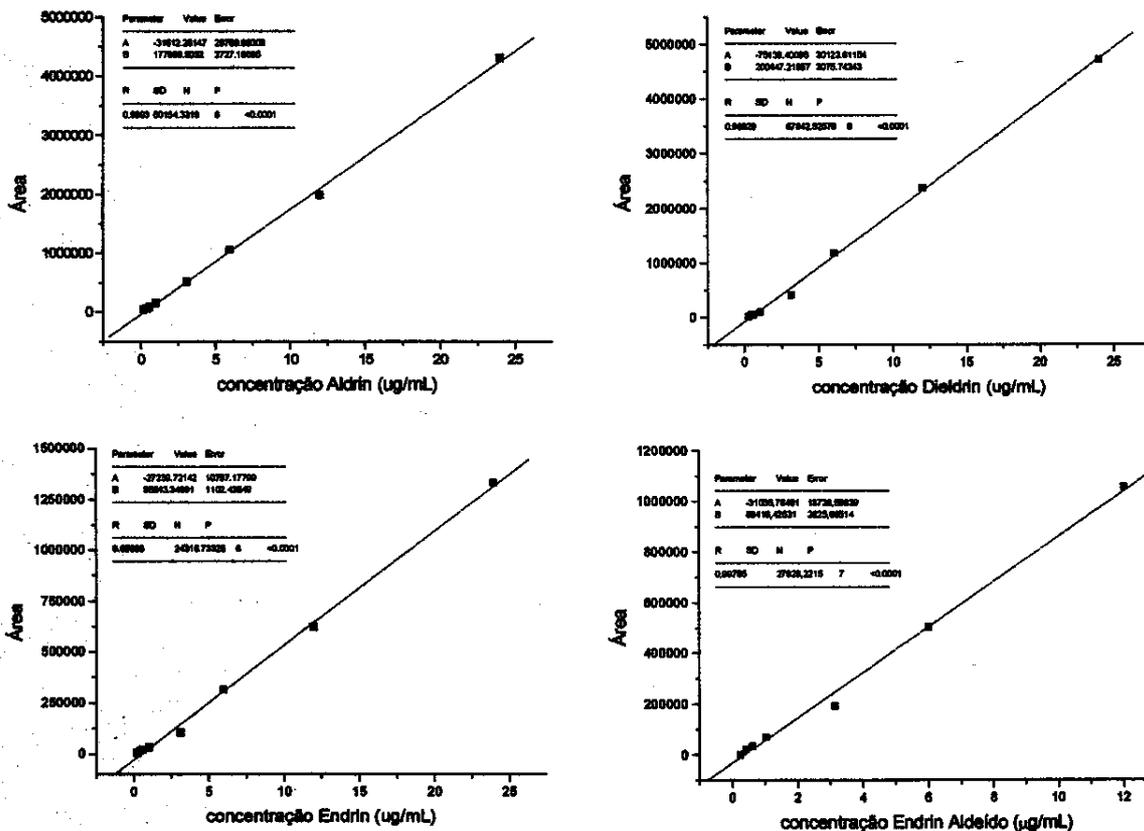


Figura 16: Curvas Analíticas obtidas para os Drins.

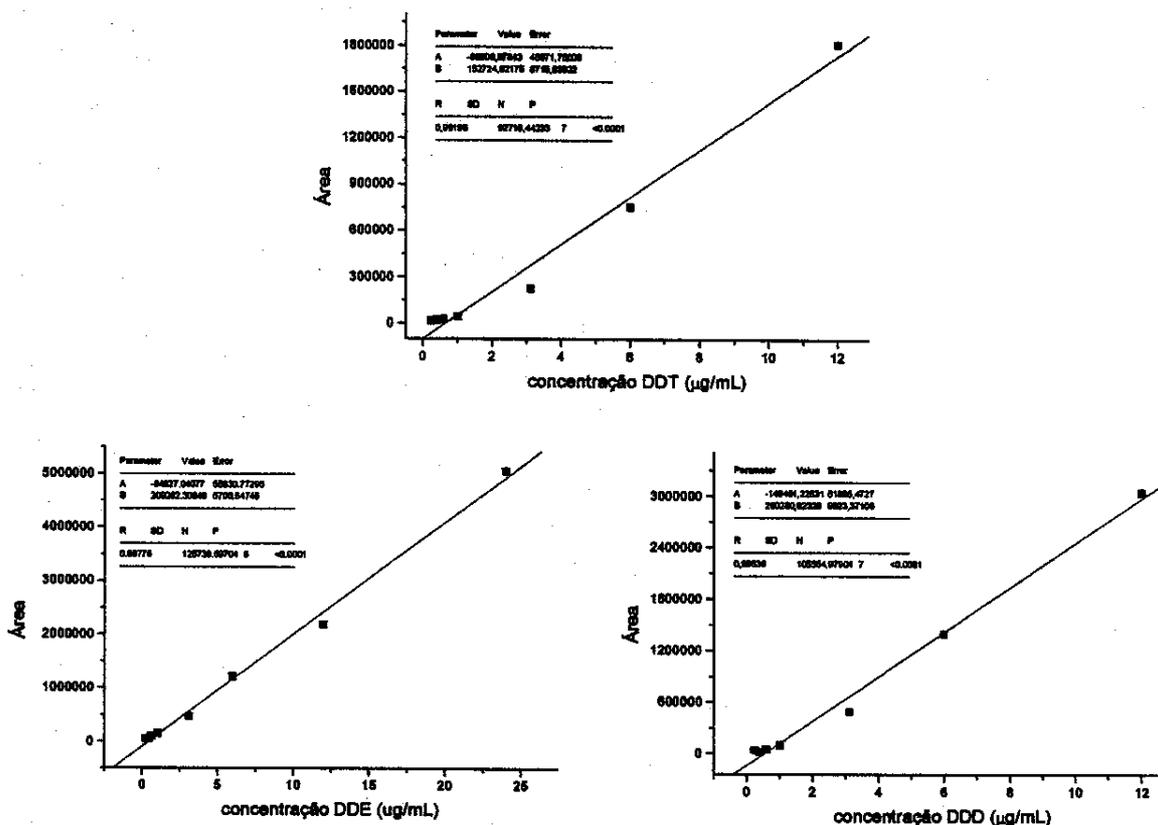


Figura 17: Curvas Analíticas obtidas para DDT e seus subprodutos.

V.4 – Testes de Percolação em Coluna de Solo

Após ter sido comprovada, nos testes de degradação em batelada e em coluna de solo, a eficiência do reagente de Fenton na destruição dos compostos organoclorados presentes neste solo, esta última etapa do trabalho foi desenvolvida. Os principais objetivos foram realizar um estudo de bancada que gerasse dados para subsidiar a remediação *in situ* da área contaminada e estimar o custo envolvido, considerando apenas o consumo dos reagentes utilizados durante o processo. Por este motivo, os testes realizados durante esta etapa estão sendo apresentados e discutidos separadamente dos testes de degradação em colunas de solo (itens V.3 e VI.3). A persistência do oxidante quando adicionado num solo de alta densidade, o número de aplicações necessárias deste reagente para destruir os organoclorados presentes e a taxa de aplicação por área de solo contaminado também foram avaliados nesta etapa.

V.4.1 - Preparo das Colunas de Solo para o Teste de Percolação

As colunas de solo foram preparadas em laboratório, utilizando-se um tubo de plástico como suporte. Foram feitas três colunas de diferentes alturas: 15, 30 e 45 cm. A massa de solo adicionada em cada coluna foi calculada com base no grau de compactação do solo coletado e no volume de cada suporte plástico utilizado. Esta massa foi então compactada dentro do suporte plástico com a ajuda de um tarugo de nylon. Foram utilizadas 750 g, 1562 g e 2422 g de solo para as colunas de 15, 30 e 45 cm, respectivamente. Para a coluna de 15 cm a massa de solo foi compactada em uma única etapa. Para as colunas de 30 e 45 cm, a massa de solo foi dividida em 4 e 6 partes, respectivamente, e posteriormente compactadas dentro do suporte plástico. A Figura 18 ilustra as colunas preparadas.

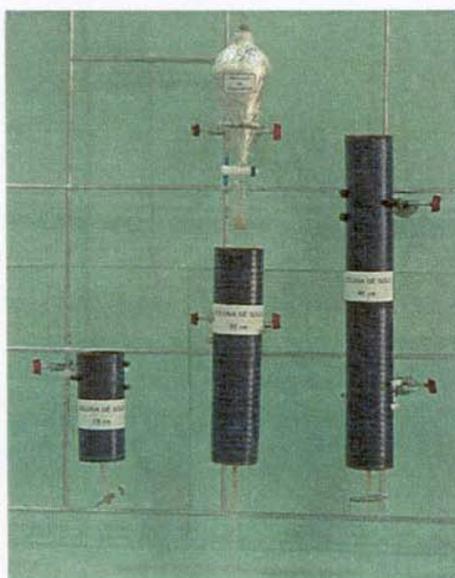


Figura 18: Colunas de solo de 15, 30 e 45 cm.

V.4.2 - Umidificação das Colunas

As colunas foram umidificadas para facilitar, posteriormente, a permeação do peróxido de hidrogênio no solo. Adicionou-se em cada coluna uma quantidade conhecida de água deionizada, considerando-se uma porcentagem de 10% da massa de solo utilizada. Para as colunas de 30 e 45 cm foi necessário o uso de vácuo para auxiliar na umidificação. A

sucção foi feita pela extremidade inferior da coluna, usando-se um kitassato ligado a uma bomba de vácuo (40-50 cm Hg). A Tabela 20 fornece os volumes de água adicionados e os volumes que foram recolhidos (excesso) após completada a etapa de umidificação.

Tabela 20: Volumes utilizados para umidificação das colunas.

Colunas (cm)	Volume H ₂ O adicionado (mL)	Volume H ₂ O excesso (mL)
15	92	7,7
30	190	11,7
45	257	6,2

V.4.3 - Monitoramento do Peróxido de Hidrogênio

A adição do peróxido de hidrogênio foi feita utilizando-se aproximadamente a mesma relação molar usada nos testes em batelada (estudos 2 e 3) ou seja, para cada 100 g de solo contido nas colunas de 15 e 30 cm foram adicionados respectivamente 96 mmol de H₂O₂ 30%. Para a coluna de 45 cm foi necessário um excesso do reagente para que fosse detectada a presença do peróxido na solução residual, ou seja, o volume do oxidante calculado a partir da relação molar antes de ser iniciado o experimento, não foi suficiente. Neste caso, para cada 100 g de solo foram adicionados 197 mmol de H₂O₂ 30%.

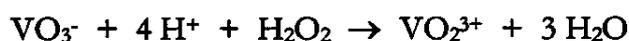
Como as colunas foram umidificadas inicialmente, para este teste não foi adicionado os 10% de água. O volume calculado foi adicionado lentamente na coluna, com auxílio de um funil de separação recoberto com papel alumínio. A solução residual (excesso) foi coletada em uma proveta e usada para a quantificação do H₂O₂.

V.4.3.1 – Determinação de Peróxido por Espectrofotometria UV-VIS

Vários métodos-padrão para a determinação de H₂O₂ (altas e baixas concentrações) podem ser encontrados na literatura, incluindo métodos titrimétricos, gasométricos, eletroquímicos e colorimétricos.^[66-69]

Neste trabalho utilizou-se a espectrofotometria UV-VIS. Esta é a técnica analítica mais empregada nos laboratórios de rotina em função de seu baixo custo, facilidade de operação, sensibilidade, dentre outros fatores.

Peróxido de hidrogênio reage com uma solução ácida de metavanadato de amônio, através de uma reação de oxidação e redução, formando um produto colorido que absorve na região visível do espectro (região azul, 435-480 nm). A reação descrita está equacionada abaixo^[67]:



Átomos de vanádio presentes na forma de metavanadato (solução amarelada, em meio ácido) são oxidados pelo peróxido de hidrogênio que, por sua vez é decomposto (reduzido), produzindo moléculas de água. A coloração da solução passa de amarelo para vermelho alaranjado e a concentração do peróxido está relacionada com a cor da solução e a quantidade de luz absorvida^[66,67].

Trabalhou-se com solução de metavanadato de amônio 0,125 mol/L em meio ácido e uma solução de peróxido de hidrogênio 0,196 mol/L, preparada a partir da solução 30%. O comprimento de onda de máxima absorção utilizado também foi determinado.

V.4.3.1.1 – Determinação do Máximo de Absorção

Para a determinação do comprimento de onda de máxima absorção foi utilizado como branco, uma solução de metavanadato de amônio e como amostra, uma solução de peróxido de hidrogênio de concentração igual a 50 mg/L. Esta solução foi preparada em balão volumétrico de 50,0 mL contendo a solução de metavanadato de amônio, e o volume foi completado adicionando-se água deionizada. A absorbância desta solução foi medida entre 400 e 500 nm, utilizando-se um espectrofotômetro digital FEMTO UV-VIS, modelo 432. O comprimento de onda de máxima absorção encontrado foi de 460 nm.

V.4.3.1.2 – Curva Analítica

Para a obtenção da curva analítica foram utilizadas soluções recém preparadas com concentrações de H_2O_2 variando entre 1 e 100 mg/L, em metavanadato de amônio (pH 1,0).

A Figura 19 mostra a curva analítica obtida para a determinação de peróxido.

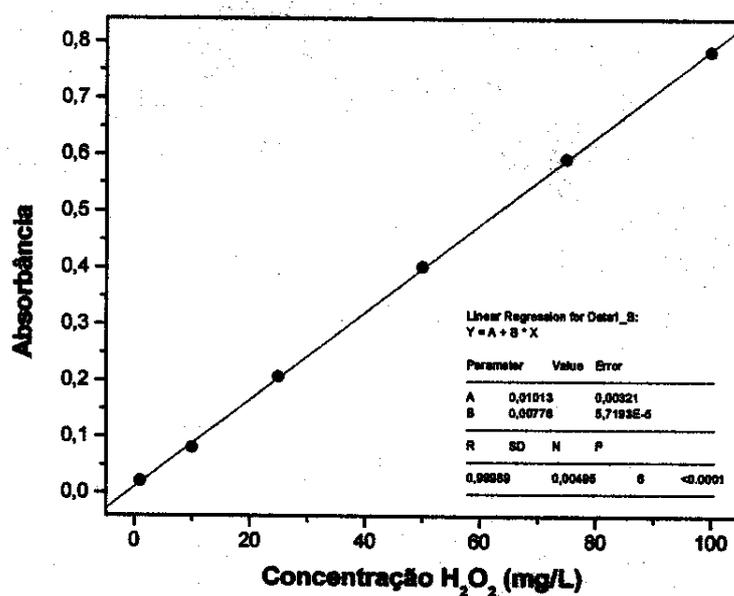


Figura 19: Curva Analítica para a determinação de H_2O_2 .

VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO

VI.1 – Mapeamento da Contaminação

As amostras de solo apresentaram elevadas concentrações, sendo que em alguns pontos os resultados foram de mg/g de solo. A Figura 20 ilustra um cromatograma típico do extrato de solo.

O pico no tempo de retenção 11,62 min apareceu em vários outros extratos em concentrações também elevadas com relação à concentração dos compostos em estudo. Para identificá-lo alguns extratos das amostras da superfície foram injetados no GC-MS. O composto foi identificado como sendo Chlorothalonil, também chamado de Termil, um fungicida. Ele está presente na maioria dos pontos coletados na superfície.

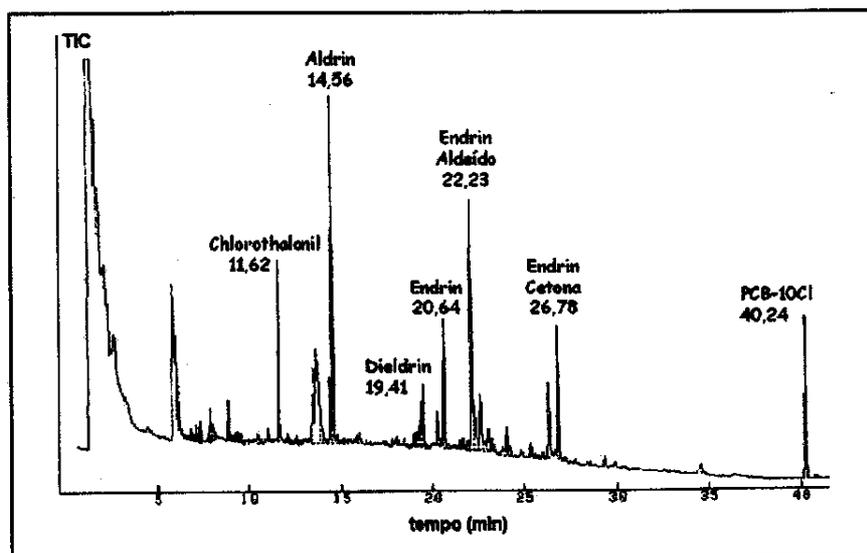


Figura 20: Exemplo de um cromatograma típico do extrato obtido para ponto 8 (50 cm de profundidade).

O composto Endrin Aldeído apresentou, no cromatograma, um tempo de retenção aproximado de 22,3 min sendo que, nesta mesma faixa de tempo, em alguns extratos foram encontrados muitos picos provenientes de impurezas (uma vez que a etapa de “clean-up” não foi realizada).

As Tabelas 21-23 fornecem as concentrações de Drins obtidas para cada ponto coletado, nas diferentes profundidades e a Tabela 24 fornece os limites de detecção do equipamento e de quantificação do método, para as condições do cromatógrafo utilizado e considerando um volume médio do extrato de 100 mL (obtido a partir de 1 g de solo úmido contendo aproximadamente 20% de água).

Tabela 21: Concentração obtida para amostras coletadas na superfície.

Pontos de Coleta	Concentração Drins ($\mu\text{g/g}$ solo seco)				
	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Endrin Al	Endrin Cet
1	1,954	1,056	2,437	0,807	1,642
2	17,92	14,56	52,29	< 0,120	21,21
3	1468	455,5	1511	53,66	932,0
4	138,7	68,55	13,50	4,531	17,84
5	27,18	180,7	48,35	21,80	32,67
6	1052	660,9	182,0	27,92	231,2
7	320,6	110,6	65,34	0,233	72,45
8	9,684	4,604	59,37	4,506	61,52
9	71,42	19,18	5,245	15,62	35,62
11	39,71	3,569	42,83	2,820	36,52
12	12,42	18,02	83,16	8,667	55,73
13	0,530	0,294	0,615	< 0,120	1,026
14	1,352	1,424	0,384	< 0,120	0,789

Tabela 22: Concentração obtida para amostras coletadas a 50 cm de profundidade.

Pontos de coleta	Concentração Drins ($\mu\text{g/g}$ solo seco)				
	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Endrin Al	Endrin Cet
1	3,293	2,666	3,802	1,169	2,869
2	0,071	0,177	0,622	0,148	0,220
3	3,348	0,094	0,871	< 0,120	0,792
4	0,750	0,223	0,138	< 0,120	< 0,081
5	0,014	0,068	0,021	< 0,120	< 0,081
6	2,108	1,502	0,588	0,123	2,737
7	8,217	2,790	9,748	1,621	10,29
8	1,761	0,156	1,742	0,956	2,087
9	1,930	0,220	0,777	< 0,120	2,101
11	8,430	2,476	5,948	< 0,120	5,118
12	0,063	0,015	< $7,05 \cdot 10^{-5}$	< 0,120	< 0,081
13	0,041	0,001	0,056	< 0,120	< 0,081
14	14,64	0,377	0,062	< 0,120	0,252

Tabela 23: Concentração obtida para amostras coletadas a 1 m de profundidade.

Pontos de coleta	Concentração Drins ($\mu\text{g/g}$ solo seco)				
	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Endrin Al	Endrin Cet
1	15,69	8,777	7,244	< 0,120	4,726
2	0,119	0,342	0,732	0,181	0,289
3	3,292	0,270	1,009	< 0,120	0,461
4	0,480	0,308	0,064	< 0,120	0,099
5	0,035	0,039	0,032	< 0,120	< 0,081
6	0,694	0,476	0,839	< 0,120	0,122
7	3,123	5,641	3,900	< 0,120	2,760
8	3,934	0,680	3,049	1,314	3,747
9	228,1	50,00	37,75	< 0,120	51,80
11	38,12	12,47	45,69	4,492	34,34
12	33,38	16,57	84,73	8,626	86,62
13	0,008	0,010	0,074	< 0,120	< 0,081
14	0,796	0,094	< $7,05 \cdot 10^{-5}$	< 0,120	0,269

Tabela 24: Limites de detecção do equipamento e quantificação do método obtidos para os Drins.

Compostos	Limite Detecção (ng/mL)	Limite de Determinação ($\mu\text{g/g}$ solo seco)
Aldrin	$2,91 \cdot 10^{-4}$	$3,64 \cdot 10^{-5}$
Dieldrin	$3,96 \cdot 10^{-4}$	$4,95 \cdot 10^{-5}$
Endrin	$5,64 \cdot 10^{-4}$	$7,05 \cdot 10^{-5}$
Endrin Aldeído	0,957	0,120
Endrin Cetona	0,645	0,081

Conforme pode ser observado nas tabelas, as amostras coletadas na superfície foram as que apresentaram os maiores níveis de concentração, sendo que os pontos 3, 4, 5, 6 e 7 foram considerados como sendo os mais contaminados. O Aldrin, por exemplo, atingiu valores de $1052 \mu\text{g/g}$ solo seco no ponto 6 superficial e $1468 \mu\text{g/g}$ solo seco no ponto 3 superficial, enquanto que o Dieldrin atingiu valores de $660,9 \mu\text{g/g}$ solo seco no ponto 6 superficial e $455,5 \mu\text{g/g}$ solo seco no ponto 3 superficial. A Figura 21 mostra a distribuição dos pesticidas totais no mapa da área contaminada (entre 0 e 1 m de profundidade) para os 13 pontos amostrados. Os valores de concentração são dados em massa total de pesticidas (somatório dos cinco compostos) pela massa de solo seco.

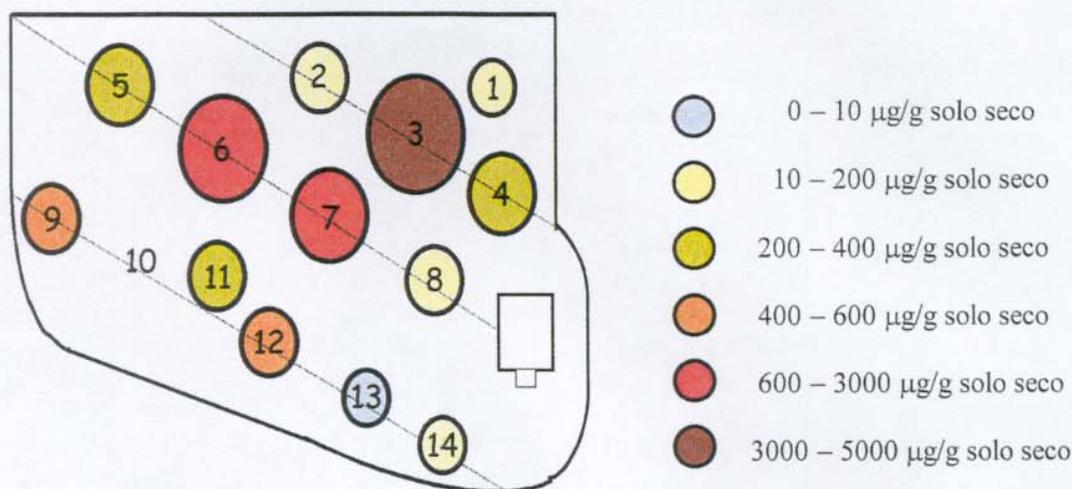


Figura 21: Intensidade da contaminação na área em estudo. Valores estimados da contribuição de todos os pesticidas juntos.

Conforme pode ser observado, as concentrações determinadas estão acima dos valores de intervenção propostos pela CETESB^[21] (0,5 mg/kg ou 0,5 μg/g tanto para Aldrin como Dieldrin e Endrin). Segundo a CETESB^[21], este local não é considerado como uma área industrial por estar bastante próxima ao Rio Atibaia (pertencente a bacia do Piracicaba) e cujas águas são utilizadas como uma das fontes de abastecimento da região de Campinas. Portanto, o cenário estudado corresponde a uma Área de Proteção Máxima.

Dentre os cinco compostos analisados, Aldrin, Dieldrin e Endrin foram os que apareceram em maiores concentrações na quase totalidade dos pontos amostrados. O Endrin Aldeído, um subproduto do Endrin, foi o composto que apresentou os menores valores de concentração na maioria dos pontos, inclusive não sendo detectado em várias amostras, lembrando que o limite de detecção deste composto é de 0,120 μg/g solo seco, para um volume médio do extrato de 100 mL.

A Tabela 25 fornece as concentrações de carbono orgânico obtidas para as amostras de solo coletadas.

Tabela 25: Porcentagem de carbono orgânico (m/m) no solo coletado.

Pontos de coleta	Carbono Orgânico (%)		
	Superfície	50 cm	1 metro
1	0,35 ± 0,09	0,48 ± 0,04	0,51 ± 0,01
2	0,6 ± 0,2	0,30 ± 0,04	0,49 ± 0,07
3	6,0 ± 0,5	0,4 ± 0,1	0,52 ± 0,07
4	1,35 ± 0,01	0,31 ± 0,06	0,35 ± 0,03
5	0,31 ± 0,05	3,2 ± 0,2	0,54 ± 0,09
6	8 ± 3	0,29 ± 0,01	0,44 ± 0,04
7	0,8 ± 0,1	0,24 ± 0,05	0,44 ± 0,08
8	0,34 ± 0,06	0,77 ± 0,07	0,21 ± 0,01
9	0,69 ± 0,06	0,27 ± 0,04	0,29 ± 0,01
11	0,23 ± 0,01	0,45 ± 0,02	0,36 ± 0,06
12	0,7 ± 0,2	0,98 ± 0,07	0,51 ± 0,01
13	0,19 ± 0,02	1,2 ± 0,2	0,26 ± 0,06
14	0,3 ± 0,1	0,79 ± 0,04	0,25 ± 0,01

O solo amostrado apresentou baixas concentrações de matéria orgânica. Com exceção dos pontos 3 e 6 na superfície e ponto 5 a 50 cm, os valores obtidos estão todos abaixo de 1,5% (m/m).

Vários pesquisadores apontam que o principal sorvente para compostos hidrofóbicos em solos e sedimentos é a matéria orgânica, e que o tipo de sorção que ocorre entre o composto e o solo é caracterizada pela capacidade e intensidade das ligações, refletindo na mobilidade relativa destes compostos^[22,70]. Neste caso, as duas amostras com os mais altos níveis de carbono orgânico (ponto 3 e 6 superficial) foram as que apresentaram as maiores concentrações dos contaminantes, indicando uma relação favorável entre a concentração de matéria orgânica e o aumento da capacidade de sorção destes compostos pelo solo.

Neste etapa do trabalho não houve a preocupação de melhorar o limite de detecção de alguns compostos (através da concentração e “clean-up” do extrato) devido à grande variabilidade dos níveis de contaminação. Por este motivo, as amostras que ficaram abaixo do limite de detecção do método (como os pontos 13 e 14) podem ser caracterizadas como pouco contaminadas, dentro do cenário observado.

Diversos estudos confirmam que os compostos que são fortemente sorvidos pelo solo apresentam baixa mobilidade enquanto que, os que são fracamente sorvidos são

extremamente móveis^[70]. Entretanto, os compostos Aldrin, Dieldrin e Endrin foram encontrados não só na área onde foram coletadas as amostras de solo, como também em outros pontos dentro da própria fábrica, no solo e na água de dois dos poços que abastecem as chácaras vizinhas^[61].

Os teores dos pesticidas encontrados no sangue dos 181 moradores avaliados, (dosagem sanguínea mínima e máxima, respectivamente: 0,01 µg/L a 0,37 µg/L para Aldrin, 0,05 a 2,40 µg/L para DDT e abaixo de 0,1 µg/L para Dieldrin e Endrin)^[71] não permitem avaliar se houve ou não a contaminação destes indivíduos pois o estudo realizado não teve o chamado “grupo controle”, o qual é fundamental neste tipo de estudo epidemiológico.

VI.2 – Testes de Degradação em Batelada

Para os três estudos de degradação em batelada realizados foram utilizadas as mesmas curvas analíticas obtidas durante a calibração do GC-ECD, na etapa de Mapeamento da Contaminação (item V.1.2.5). O Endrin Aldeído não foi considerado nesta etapa por estar presente nas amostras em baixa concentração.

VI.2.1 – Estudo 1: Variação das Relações Molares dos Reagentes

A partir dos valores de concentração obtidos para Aldrin, Dieldrin, Endrin e Endrin Cetona foi calculada a concentração relativa de cada composto após 168 horas (7 dias) de remediação. A Tabela 26 fornece as concentrações de Drins obtidas (em µg/g solo seco) para os quatro testes realizados neste primeiro estudo.

A degradação calculada refere-se à média das porcentagens obtidas para os compostos-alvo que foram destruídos durante a remediação, ou seja, desconsiderando a porcentagem dos compostos que foram gerados. Tanto para o Teste 1 (condição de partida) quanto para os Teste 2 (excesso de peróxido) e Teste 3 (excesso de Fe²⁺), foram obtidos valores de degradação bastante próximos (respectivamente 69%, 75% e 72%) num período de 168 horas. Estes dados indicam que as diferentes relações molares utilizadas nos três primeiros testes foram satisfatórias para a oxidação química dos compostos. Entretanto, a

relação usada no Teste 3 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ 125:5) pode ser considerada como sendo a mais viável pois consome menor quantidade do oxidante.

Tabela 26: Concentrações obtidas no primeiro estudo para os Drins.

Composto	Tempo (h)	Concentração ($\mu\text{g/g}$ solo seco)			
		(1) Condição Partida	(2) Excesso H_2O_2	(3) Excesso Fe^{2+}	(4) Excesso H_2O
Aldrin	0	2,0199	0,6581	0,3706	0,6071
	48	1,3974	0,3504	0,2036	0,5466
	96	1,3114	0,1234	0,4288	0,4435
	168	0,5468	0,1076	0,1884	0,3317
Dieldrin	0	1,6043	0,2340	0,3141	0,1272
	48	2,0561	0,4098	0,1378	0,1384
	96	2,5594	0,0879	0,3092	0,1047
	168	1,8112	0,0551	0,0643	0,0727
Endrin	0	1,1920	0,0681	0,3490	0,2283
	48	0,5228	0,0715	0,1508	0,2620
	96	0,5815	$< 0,0705 \cdot 10^{-3}$	0,4900	0,2170
	168	0,4244	$< 0,0705 \cdot 10^{-3}$	0,0482	0,1905
Endrin Cetona	0	0,8184	0,1797	$< 0,0806$	$< 0,0806$
	48	0,7396	0,2686	---	---
	96	0,6728	0,1421	---	---
	168	0,8167	0,1100	---	---

Para o Teste 4 (lama com 45% de umidade) obteve-se apenas 35% de degradação para o mesmo período de remediação, ao contrário do que era esperado. Um solo bastante úmido, como o utilizado no Teste 4, aumentaria a solubilidade dos reagentes, favorecendo a reação entre o contaminante e o oxidante devido à maior superfície de contato entre eles. Entretanto, isto de fato não ocorreu e uma possível explicação seria devido à baixa solubilidade dos contaminantes em água e também por estarem fortemente sorvidos ao solo. Com base no valor obtido, observou-se que a oxidação é mais favorecida, neste solo especificamente, com umidade variando entre 30-35%.

Para o Teste 1 (condição de partida) observou-se um aumento na concentração do Dieldrin indicando que este composto estava sendo gerado provavelmente a partir da oxidação química do Aldrin.

Apesar de ter sido mostrado que a formação do radical hidroxila aumenta linearmente com a concentração de peróxido (Lindsey e Tarr^[42]), alguns autores (Peyton e Glaze^[72])

apontam que, um excesso de peróxido de hidrogênio favorece a formação de radicais hidroperoxila que são menos reativos que os radicais hidroxila, reduzindo conseqüentemente a eficiência do POA empregado^[42,68,69,72].

Chamarro *et al*^[73] também descrevem que existem dois importantes fatores que afetam a reação de Fenton: a dose de peróxido e a concentração de ferro. A dose de peróxido é importante para obter uma melhor eficiência de degradação enquanto que, a concentração de ferro é importante para a cinética da reação. A extensão da reação de oxidação é determinada pela quantidade de peróxido de hidrogênio presente no sistema em estudo^[73].

Apesar da degradação ter sido bastante alta neste primeiro estudo, optou-se por utilizar um volume de H₂O₂ ainda menor nos outros dois estudos. A nova relação molar inicial de H₂O₂:Fe²⁺ utilizada foi de 98:5.

VI.2.2 – Estudo 2: Uso de um Complexante Inorgânico

A partir dos valores de concentração obtidos para Aldrin, Dieldrin, Endrin e Endrin Cetona foi calculada a concentração relativa de cada composto após 168 horas (7 dias) de remediação para teste utilizando o pirofosfato decahidratado e, após 216 horas (9 dias) para teste utilizando o pirofosfato anidro. A Tabela 27 fornece as concentrações de Drins obtidas (em µg/g solo seco) para os dois testes realizados neste segundo estudo.

Tabela 27: Concentrações obtidas no segundo estudo para os Drins.

Testes	Tempo (h)	Concentração (µg/g solo seco)			
		Aldrin	Dieldrin	Endrin	Endrin Cetona
Pirofosfato Decahidratado	0	0,6865	0,2907	0,8954	0,0962
	24	—	—	—	—
	48	0,5402	0,1865	0,3783	0,2175
	96	0,3594	0,2364	0,2565	0,2232
	168	0,1630	< 0,0495.10 ⁻³	0,0236	0,1149
	216	—	—	—	—
Pirofosfato Anidro	0	0,9368	0,4491	0,9142	0,3452
	24	0,6955	0,2429	0,4108	0,2130
	48	0,7564	0,0852	0,2263	0,2463
	96	—	—	—	—
	168	0,6526	0,2183	0,3769	0,3925
	216	0,5490	0,2437	0,1739	0,2541

A degradação calculada refere-se à média das porcentagens obtidas para os compostos Aldrin, Dieldrin e Endrin, num intervalo de 168 horas e 216 horas, respectivamente para teste com pirofosfato decahidratado e pirofosfato anidro. Para o teste com pirofosfato de sódio decahidratado (Teste 1) obteve-se um valor de degradação de 91% enquanto que para teste com pirofosfato de sódio anidro (Teste 2) obteve-se uma degradação de 47%. Portanto, ficou comprovado que o uso do complexante anidro não apresenta a mesma eficiência da forma decahidratada.

A elevada taxa de degradação obtida utilizando-se o pirofosfato de sódio decahidratado pode ser explicada pela formação de um complexo bastante estável com o Fe^{3+} , gerado durante a reação do peróxido de hidrogênio com íons Fe^{3+} , retendo o ferro na solução. Também por estabilizar o peróxido uma vez que, é utilizado como estabilizante (retarda a reação de decomposição favorecida pela luz e/ou calor) pelas indústrias que fabricam este oxidante^[62].

VI.2.3 – Variação no Número de Aplicações de Peróxido

A partir dos valores de concentração obtidos para Aldrin, Dieldrin, Endrin e Endrin Cetona foi calculada a concentração relativa de cada composto após 504 horas (21 dias). A Tabela 28 fornece as concentrações de Drins obtidas (em $\mu\text{g/g}$ solo seco) para os três testes realizados neste terceiro estudo.

A porcentagem de degradação calculada neste estudo refere-se à média das porcentagens obtidas para os compostos Aldrin, Endrin e Endrin Cetona para Teste 1 (condição inicial), Aldrin, Dieldrin e Endrin para Teste 2 (excesso de Fe^{2+}) e Aldrin e Endrin para Teste 3 (excesso de H_2O_2), considerando um intervalo de 504 horas (21 dias). Portanto, as médias calculadas consideram apenas os compostos que foram degradados total ou parcialmente.

As porcentagens de degradação obtidas foram de 99,9%, 79% e 63%, respectivamente para teste com 30% de excesso de H_2O_2 , relação molar inicial $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 98:5 (condição inicial) e com 30% de excesso de Fe^{2+} .

Tabela 28: Concentrações obtidas no terceiro estudo para os Drins.

Testes	Tempo (h)	Concentração ($\mu\text{g/g}$ solo seco)			
		Aldrin	Dieldrin	Endrin	Endrin Cetona
Condição Inicial	0	1,1680	0,2363	0,4032	0,9997
	72	0,4288	0,2322	0,1499	0,2829
	144	0,5049	0,3369	0,2166	1,2606
	216	$< 0,0364 \cdot 10^{-3}$	0,3828	0,0296	0,3727
	288	$< 0,0364 \cdot 10^{-3}$	0,2395	$< 0,0705 \cdot 10^{-3}$	0,3591
	360	$< 0,0364 \cdot 10^{-3}$	$< 0,0495 \cdot 10^{-3}$	$< 0,0705 \cdot 10^{-3}$	0,1813
	432	---	---	---	---
	504	0,2231	0,4189	$< 0,0705 \cdot 10^{-3}$	0,4234
Excesso Fe^{2+}	0	0,5749	0,2701	0,3994	0,2202
	72	0,4109	0,1787	0,0978	0,2473
	144	0,1114	0,3243	0,1646	0,2890
	216	0,3827	0,3829	0,2126	0,4333
	288	0,2111	0,1314	$< 0,0705 \cdot 10^{-3}$	0,2627
	360	0,4500	0,2627	$< 0,0705 \cdot 10^{-3}$	0,3941
	432	0,0207	0,0079	$< 0,0705 \cdot 10^{-3}$	0,2290
	504	0,1215	0,2423	$< 0,0705 \cdot 10^{-3}$	0,3175
Excesso H_2O_2	0	0,7932	0,1696	0,2757	0,1642
	72	0,3403	0,3134	0,1518	0,2469
	144	---	---	---	---
	216	0,2051	0,1857	$< 0,0705 \cdot 10^{-3}$	0,3380
	288	$< 0,0364 \cdot 10^{-3}$	0,2945	0,0189	0,2686
	360	0,0923	0,1448	$< 0,0705 \cdot 10^{-3}$	0,2561
	432	0,0482	0,3280	$< 0,0705 \cdot 10^{-3}$	0,2517
	504	$< 0,0364 \cdot 10^{-3}$	0,2796	$< 0,0705 \cdot 10^{-3}$	0,3383

Apesar de estudos recentes terem mostrado que a eficiência na degradação de compostos clorados, como o tetracloroetileno, é favorecida na presença do pirofosfato de sódio^[62], neste trabalho obteve-se uma elevada taxa de degradação dos compostos Aldrin e Endrin utilizando-se apenas um excesso do oxidante. A destruição destes dois compostos e a formação do Dieldrin e do Endrin Cetona como subprodutos da degradação estão bastante evidentes neste teste.

Segundo os dados de toxicidade obtidos na literatura e fornecidos na Tabela 3, item III.4^[56,57], os compostos Aldrin e Dieldrin apresentam toxicidades agudas (via oral) muito próximas. Endrin parece ser o composto mais tóxico dentre os Drins pois apresenta menor valor para LD_{50} , comparativamente. Entretanto, após ter sido decorrida cerca de 288 horas (12 dias) sua completa mineralização foi alcançada. Em contrapartida, houve um

aumento significativo na concentração do Endrin Cetona mas uma avaliação da sua toxicidade ficou comprometida, principalmente devido à escassez de informações encontradas na literatura.

É importante salientar que as taxas de degradação obtidas referem-se a um determinado intervalo de monitoramento que foi definido no início de cada experimento, de acordo com a complexidade do ensaio e do tempo disponível para a obtenção e interpretação dos resultados. Todavia, isto não implica que a remediação proposta neste trabalho não seja capaz de mineralizar completamente os subprodutos gerados no início deste processo mas que, por uma questão de tempo, uma avaliação mais prolongada (adição consecutiva de peróxido até obtenção de uma baixa concentração de Drins) não pôde ser realizada.

As Figuras 22-24 fornecem os valores de concentração relativa obtidos para os compostos monitorados nas três condições de trabalho.

O aumento na concentração do Endrin Cetona, especialmente para o teste usando excesso de peróxido, mostra que este composto é formado durante a oxidação do Endrin.

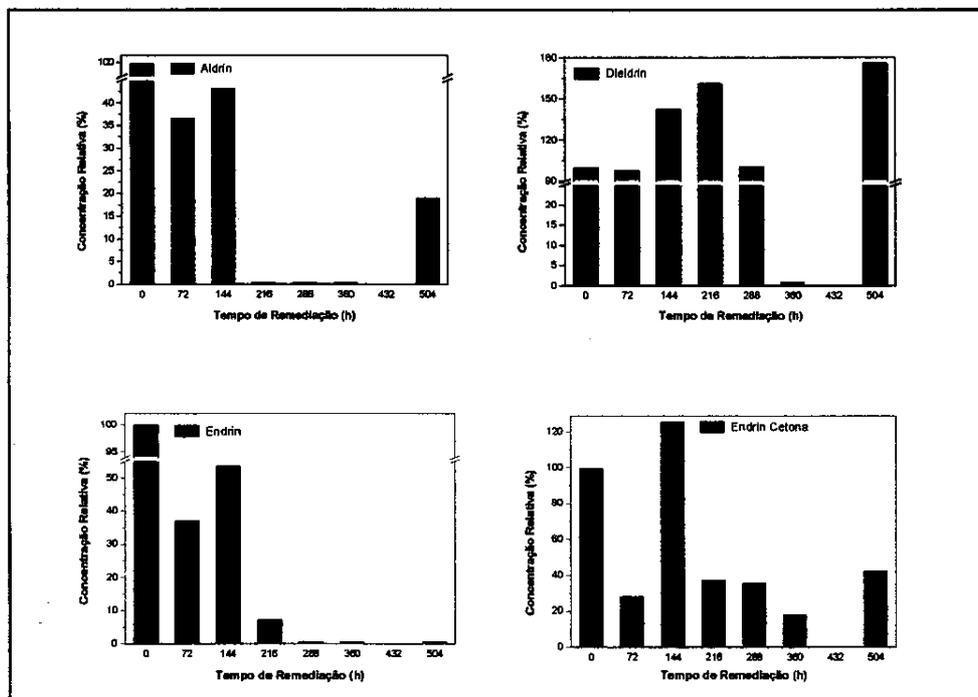


Figura 22: Concentrações relativas obtidas para Teste 1 (condição inicial).

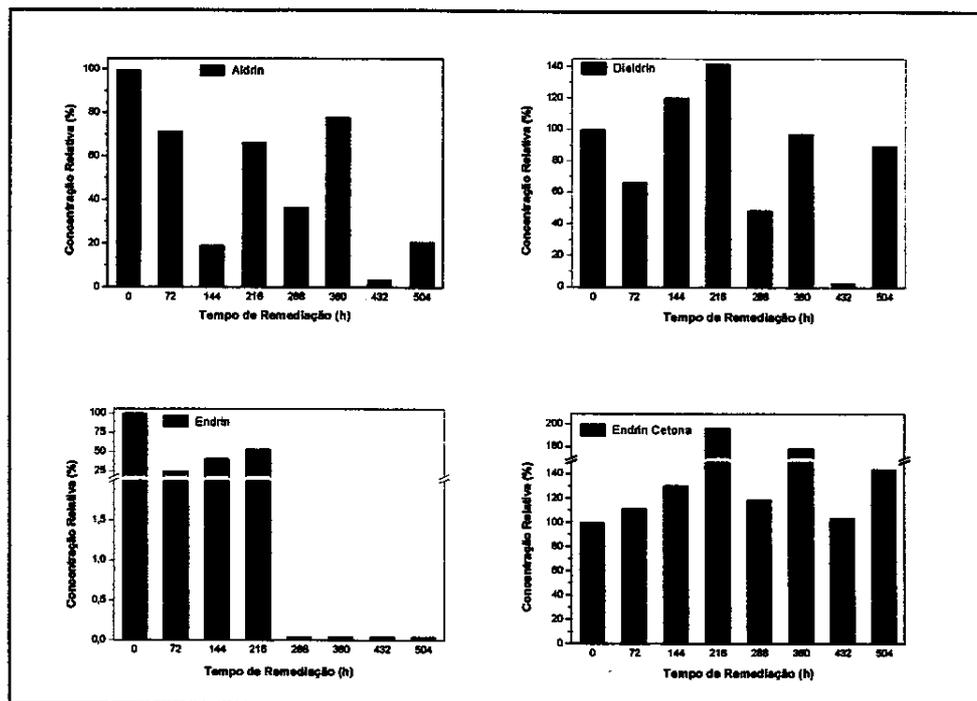


Figura 23: Concentrações relativas obtidas para Teste 2 (excesso Fe²⁺).

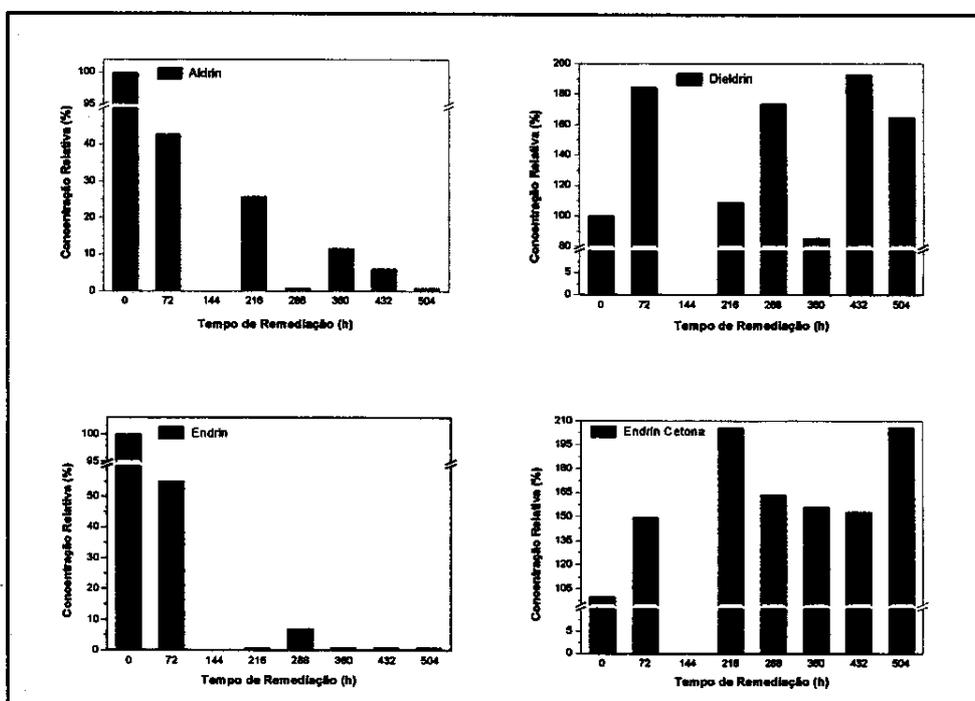


Figura 24: Concentrações relativas obtidas para Teste 3 (excesso H₂O₂).

Foram realizadas quatro aplicações do peróxido: a primeira no tempo inicial, a segunda após 144 horas, a terceira após 288 horas e a quarta após 432 horas de remediação. As relações molares finais $H_2O_2:Fe^{2+}$ foram de 392:5 para Teste 1, 392:6,5 para Teste 2 e 508:5 para Teste 3. Obteve-se, em geral, maior porcentagem de degradação logo após ter sido realizada a aplicação do peróxido, como pode ser observado, por exemplo, para o Aldrin após 144 horas de remediação (Figura 22) e para Endrin após 288 horas (Figura 23).

VI.3 – Testes de Degradação em Coluna de Solo

Os testes de degradação em colunas de solo forneceram dados bastante interessantes e conclusivos para este estudo. Para a avaliação da degradação dos compostos Aldrin, Dieldrin, Endrin e Endrin Aldeído, foram utilizados os valores de concentração obtidos para os extratos concentrados até 10 mL pois estes compostos apresentavam maior concentração no solo inicial. Para os compostos DDT (exceto para coluna de 50 cm não adensada-Fenton e coluna de 50 cm adensada-Fenton), DDE e DDD foram utilizados os valores de concentração obtidos para os extratos concentrados até 1 mL. Conforme descrito no item V.3.4.3, os valores encontrados referem-se a uma massa de solo seco de 1 g.

A Tabela 29 fornece os valores de concentração obtidos para a amostra de solo inicial, as porcentagens de recuperação e os limites de detecção calculados.

Tabela 29: Dados usados para cálculo da porcentagem de degradação dos compostos.

Compostos	Concentração ($\mu\text{g/g}$ solo seco)	Limite de Detecção ($\mu\text{g/g}$ solo seco)	Recuperação (%)	Recuperação USEPA (%)
Aldrin	$66,26 \pm 1,08$	0,090	160	34 – 132
Dieldrin	$14,34 \pm 1,09$	0,165	89	31 – 134
Endrin	$4,79 \pm 0,57$	0,240	75	42 – 139
Endrin Aldeído	$0,82 \pm 0,05$	0,326	27	nf
DDT (para 10 mL)	$1,21 \pm 0,09$	0,255	86	23 – 134
DDT (para 1 mL)	$2,56 \pm 0,04$	0,255	86	23 – 134
DDE	$0,22 \pm 0,02$	0,048	61	nf
DDD	$0,22 \pm 0,02$	0,105	94	nf

Nota: nf = não fornecido

Os valores limite fornecidos para a porcentagem de recuperação (última coluna da direita) foram retirados do documento “Statement of Work for Organic Analysis”, da USEPA que descreve uma série de procedimentos e métodos analíticos padronizados para a medição de vários compostos orgânicos (VOC’s, SVOC’s e Pesticidas/Arocloros). Embora estes dados sejam referentes à amostra de solo utilizando-se como técnica GC-ECD, pode-se ter uma referência da eficiência analítica alcançada para métodos certificados^[74].

As Tabelas 30-34 fornecem os valores de concentração obtidos para as diversas fatias das cinco colunas preparadas. As Figuras 25-34 ilustram os valores de concentração relativa calculados para diferentes alturas (fatias obtidas para as colunas de solo).

Tabela 30: Concentração obtida ($\mu\text{g/g}$ solo seco) para coluna de 10 cm tratada com Fenton.

Amostras	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Endrin Al	DDT	DDE	DDD
“Superfície”	3,94	1,87	0,91	< 0,326	< 0,255	0,09	< 0,105
Fatia 1	27,08	14,85	1,13	1,49	1,17	0,12	0,17
Fatia 2	29,54	22,79	0,51	1,00	0,85	0,10	< 0,105
Fatia 3	42,04	23,38	0,66	0,98	1,82	0,15	0,11
Fatia 4	73,03	23,73	0,44	3,34	1,38	< 0,048	< 0,105

Tabela 31: Concentração obtida ($\mu\text{g/g}$ solo seco) para coluna de 50 cm tratada com Fenton (não adensada).

Amostras	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Endrin Al	DDT	DDE	DDD
“Superfície”	4,37	1,53	1,04	< 0,326	< 0,255	0,18	< 0,105
Fatia 1	20,10	2,18	0,91	1,03	0,89	0,31	0,31
Fatia 2	58,57	4,16	0,38	2,66	< 0,255	< 0,048	< 0,105
Fatia 3	54,86	5,30	1,63	2,29	1,10	0,22	0,30
Fatia 4	48,25	4,84	2,71	0,35	0,96	0,25	0,12
Fatia 5	48,85	5,54	1,54	1,47	2,09	0,33	0,13
Fatia 6	44,99	5,62	3,59	2,76	1,24	0,31	0,18
Fatia 7	34,75	5,27	0,26	1,04	0,80	0,27	0,27
Fatia 8	44,67	8,22	2,77	1,26	0,83	0,47	0,22
Fatia 9	52,71	10,08	3,47	4,02	0,42	0,19	0,18
Fatia 10	58,47	13,32	4,27	2,33	2,19	0,08	0,30

Tabela 32: Concentração obtida ($\mu\text{g/g}$ solo seco) para coluna de 20 cm tratada com Fenton.

Amostras	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Endrin Al	DDT	DDE	DDD
"Superfície"	5,29	8,05	2,13	< 0,326	0,95	0,12	< 0,105
Fatia 1	32,32	29,51	4,63	1,10	2,51	0,05	0,27
Fatia 2	24,49	30,31	2,85	2,50	2,40	0,26	0,35
Fatia 3	29,38	44,69	1,00	2,02	2,63	0,89	0,17
Fatia 4	18,20	41,12	3,37	0,60	1,98	0,22	0,18
Fatia 5	26,11	42,30	1,61	2,03	2,51	0,22	< 0,105
Fatia 6	7,83	15,69	1,24	1,69	1,23	0,12	< 0,105

Tabela 33: Concentração obtida ($\mu\text{g/g}$ solo seco) para coluna de 50 cm tratada com Fenton.

Amostras	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Endrin Al	DDT	DDE	DDD
Fatia 1	15,79	7,95	1,20	1,66	0,27	0,13	0,36
Fatia 2	20,97	4,71	1,37	0,79	0,37	< 0,048	0,17
Fatia 3	39,83	12,43	2,80	0,50	< 0,255	0,38	0,19
Fatia 4	49,21	15,94	2,05	1,06	1,06	0,26	0,41
Fatia 5	32,50	18,08	3,80	< 0,326	1,20	0,17	0,18
Fatia 6	34,86	16,73	1,38	1,96	0,44	0,32	0,11
Fatia 7	63,02	16,41	2,87	< 0,326	< 0,255	0,20	0,15
Fatia 8	49,97	12,75	< 0,240	0,76	1,11	0,35	0,35
Fatia 9	48,20	11,34	2,11	< 0,326	< 0,255	0,35	0,33
Fatia 10	10,03	2,75	< 0,240	< 0,326	< 0,255	0,06	< 0,105

Tabela 34: Concentração obtida ($\mu\text{g/g}$ solo seco) para coluna de 50 cm tratada com H_2O_2 .

Amostras	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Endrin Al	DDT	DDE	DDD
Fatia 1	33,80	15,25	3,48	0,46	2,74	0,10	0,27
Fatia 2	74,59	22,19	1,31	1,68	2,80	0,27	0,38
Fatia 3	61,82	22,51	2,54	1,46	2,04	0,15	0,20
Fatia 4	66,01	22,10	2,51	0,39	3,73	0,36	0,45
Fatia 5	43,52	16,51	0,45	0,90	4,11	0,38	0,25
Fatia 6	44,48	14,57	2,57	< 0,326	3,90	0,63	0,51
Fatia 7	38,61	12,78	4,09	0,52	2,63	0,23	0,37
Fatia 8	60,58	16,31	4,64	1,75	3,15	0,33	0,34
Fatia 9	68,65	18,32	4,59	< 0,326	2,15	< 0,048	< 0,105
Fatia 10	59,78	17,39	3,15	0,51	1,63	0,12	0,15

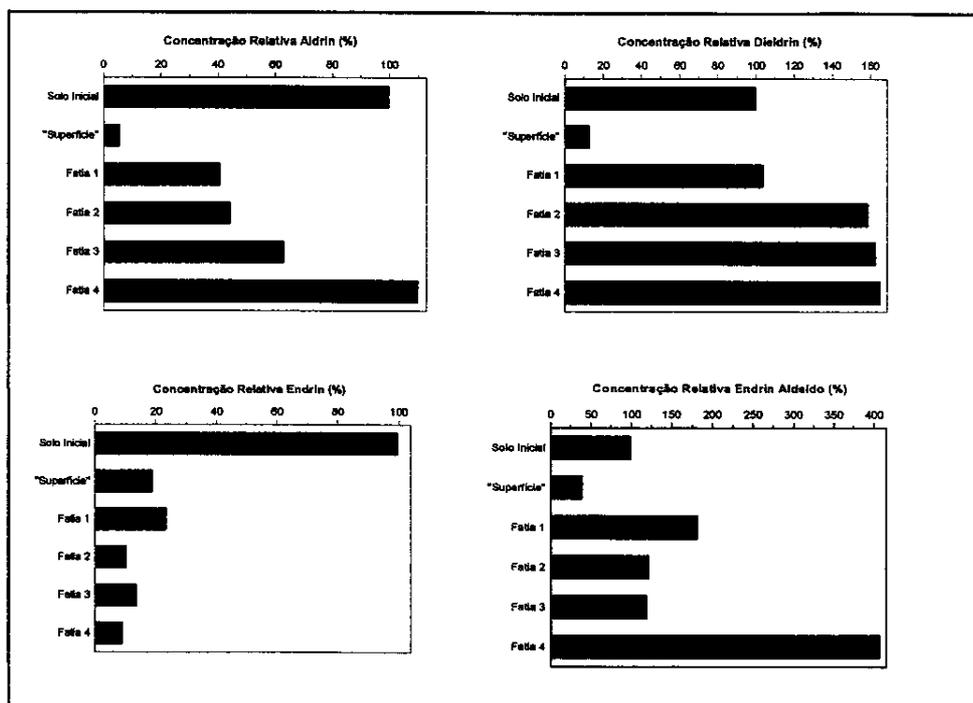


Figura 25: Concentração relativa dos Drins para coluna de 10 cm (Fenton).

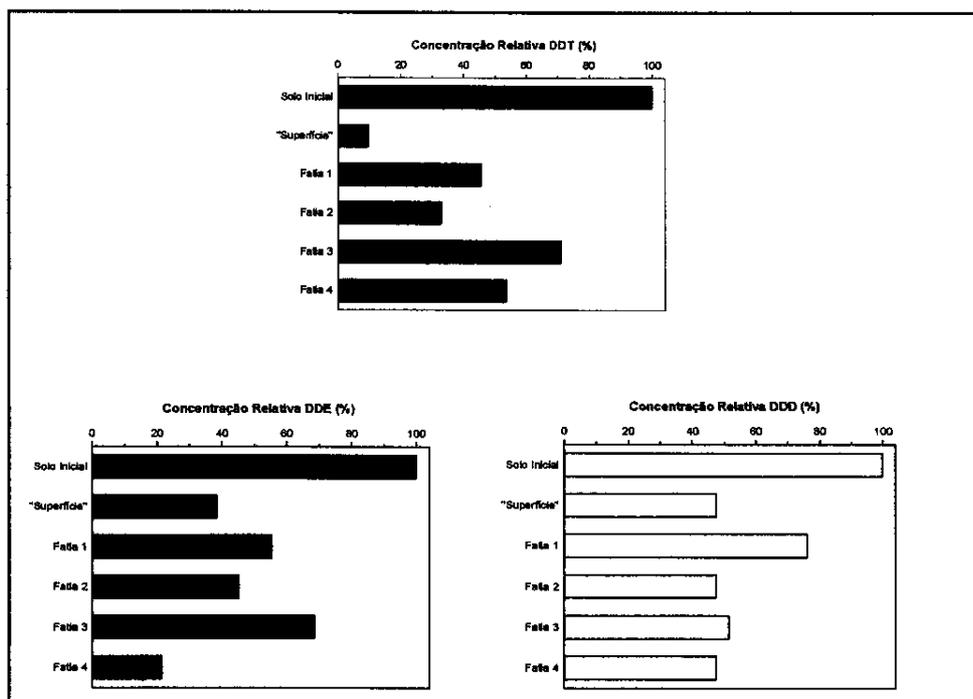


Figura 26: Concentração relativa de DDT e subprodutos para coluna de 10 cm (Fenton).

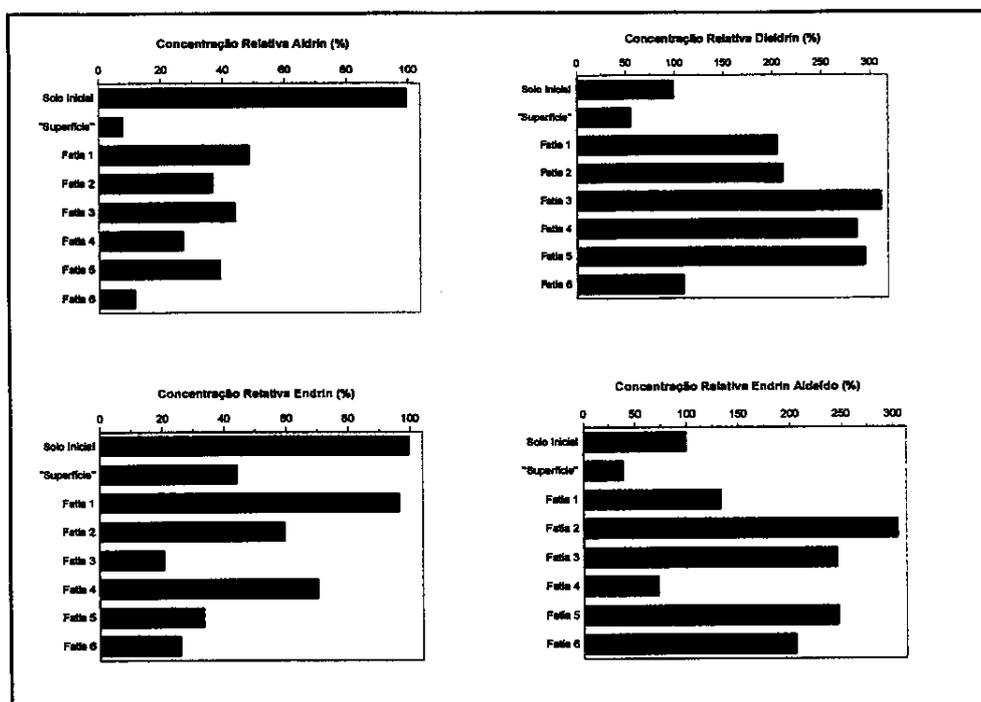


Figura 27: Concentração relativa dos Drins para coluna de 20 cm (Fenton).

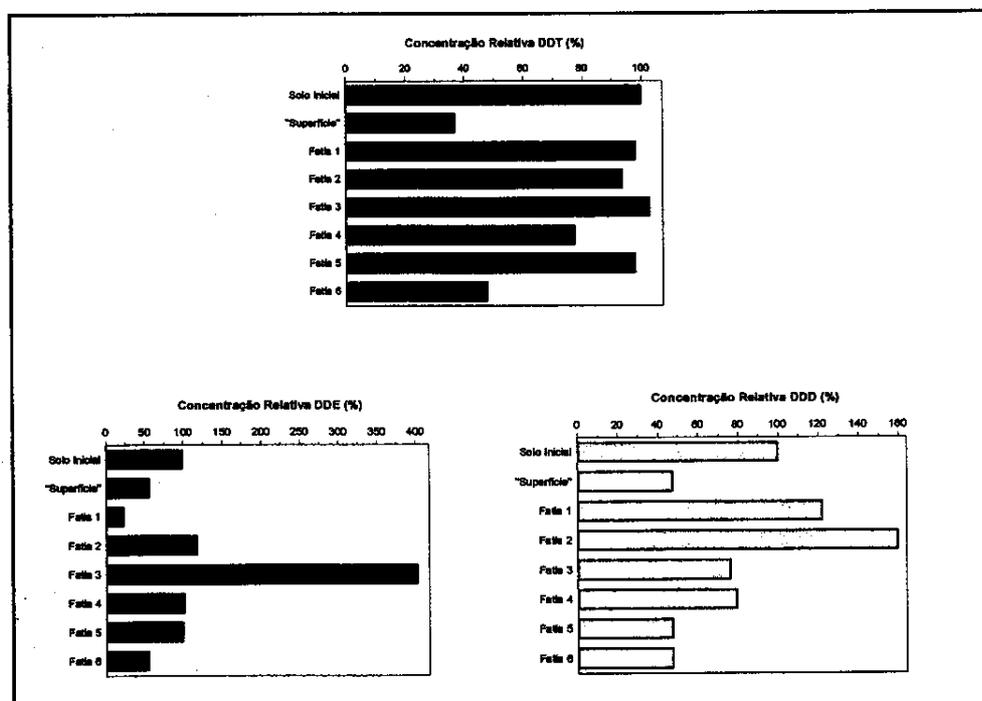


Figura 28: Concentração relativa de DDT e subprodutos para coluna de 20 cm (Fenton).

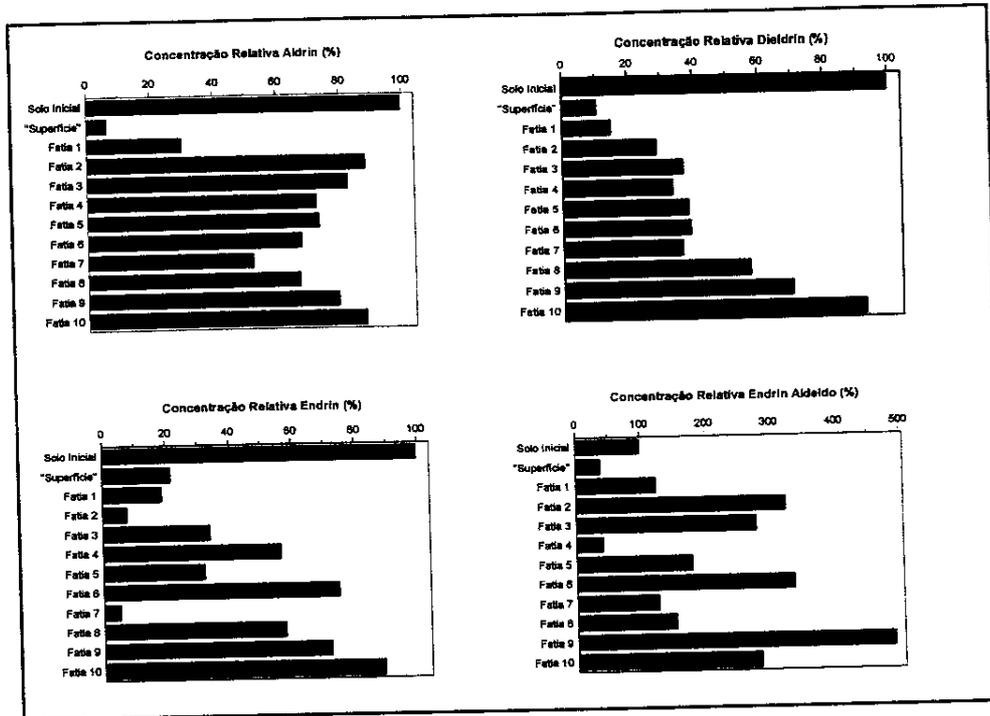


Figura 29: Concentração relativa dos Drins para coluna de 50 cm (Fenton) não adensada.

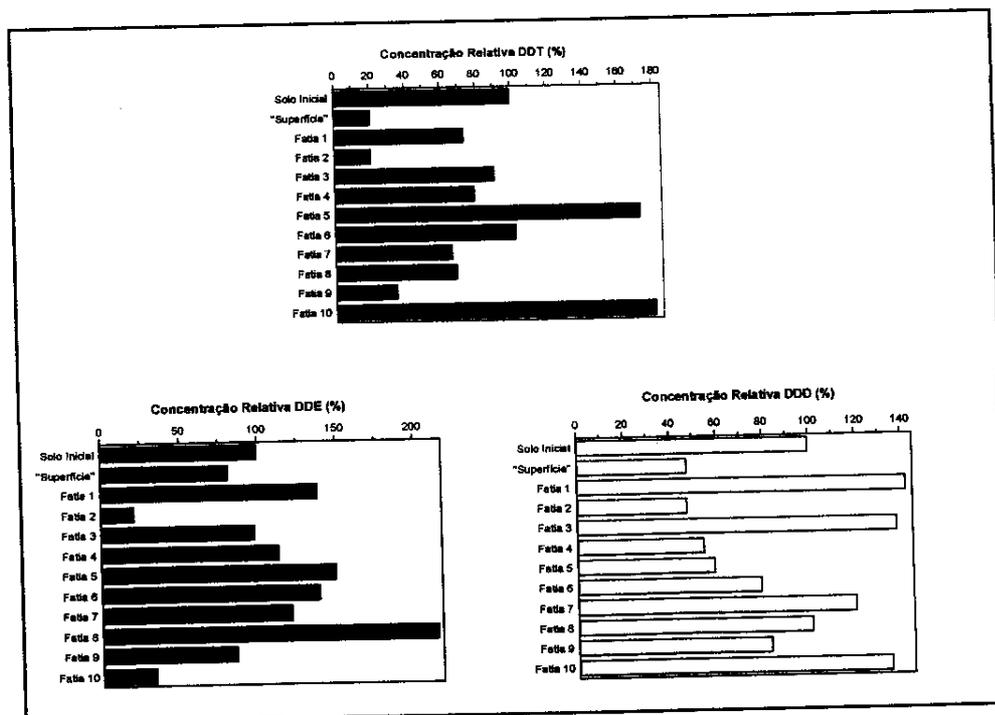


Figura 30: Concentração relativa de DDT e subprodutos para coluna de 50 cm (Fenton) não adensada.

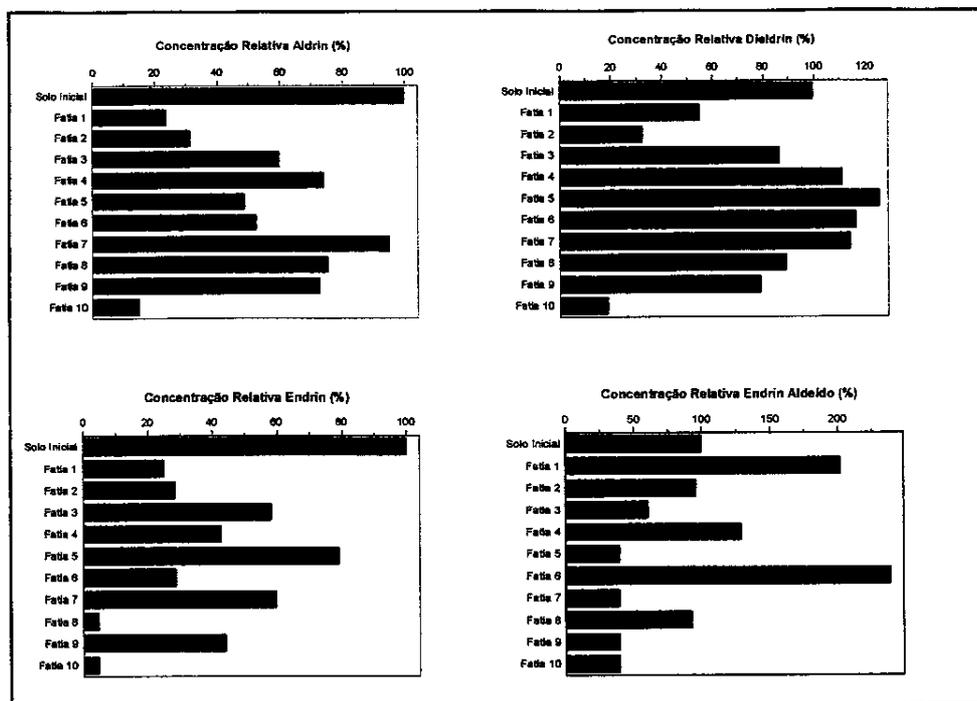


Figura 31: Concentração relativa dos Drins para coluna de 50 cm (Fenton).

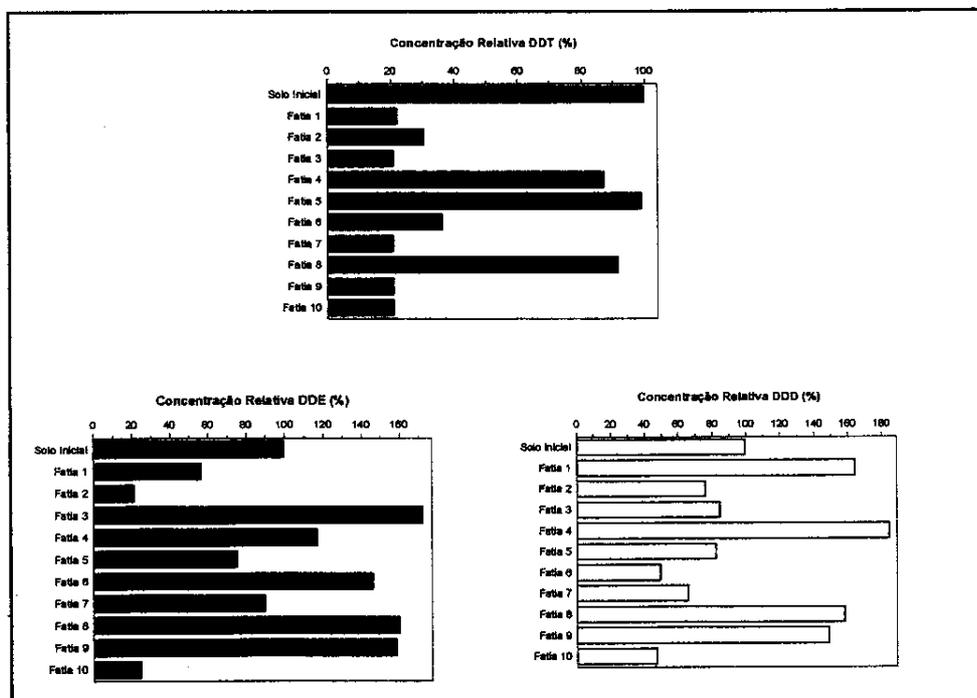


Figura 32: Concentração relativa de DDT e subprodutos para coluna de 50 cm (Fenton).

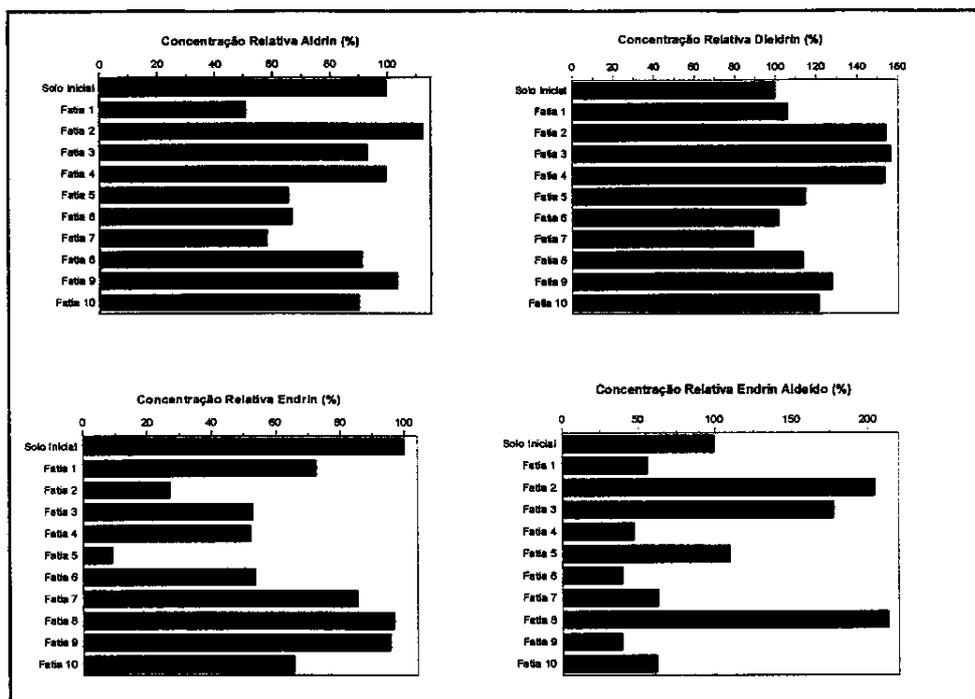


Figura 33: Concentração relativa dos Drins para coluna de 50 cm (H₂O₂).

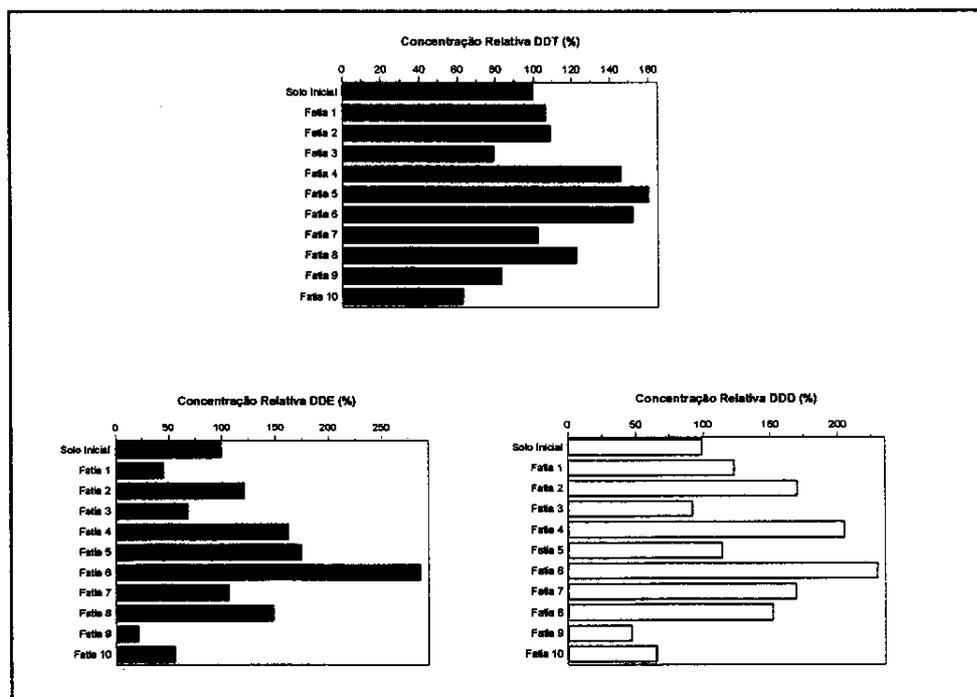


Figura 34: Concentração relativa de DDT e subprodutos para coluna de 50 cm (H₂O₂).

Para os Drins observou-se que na superfície, a região de maior contato com o reagente, praticamente todos os compostos foram degradados, inclusive Dieldrin que é bastante resistente à oxidação química. Isto revela que a quantidade de peróxido usada foi suficiente para a degradação dos compostos presentes na superfície do solo. Entretanto, para maiores profundidades Dieldrin e Endrin Aldeído não só não são degradados como também são gerados pela oxidação do Aldrin e Endrin, respectivamente. Portanto, a adição de peróxido numa possível remediação *in situ* deve ser muito maior que a utilizada neste estudo (já em grande excesso) uma vez que o consumo é bastante elevado. Além da oxidação dos compostos já existentes no solo também se faz necessária a destruição dos subprodutos gerados.

Fazendo-se uma comparação dos resultados obtidos para as cinco colunas estudadas observou-se que as maiores taxas de degradação (média calculada considerando os valores obtidos para cada segmento do solo em cada altura da coluna) para Aldrin e Endrin foram obtidas em ordem decrescente para as colunas de 10 e 20 cm, 50 cm não adensada-Fenton, 50 cm adensada-Fenton e 50 cm adensada-H₂O₂. A Tabela 35 fornece os valores aproximados calculados para estas condições.

Tabela 35: Degradação média obtida para as diferentes condições de trabalho.

Colunas/Descrição	Degradação Aldrin (%)	Degradação Endrin (%)
10 cm - Fenton	61	85
20 cm - Fenton	69	63
50 cm não adensada-Fenton	47	71
50 cm adensada-Fenton	45	59
50 cm adensada-H ₂ O ₂	23	39

Conforme observado, a coluna de 20 cm apresentou maiores valores de degradação para o Aldrin quando comparada com a coluna de 10 cm, ambas com adição de ferro e peróxido e contendo o solo adensado. Isto pode ser atribuído ao número de aplicações do peróxido que, na coluna de 20 cm foi o dobro (foram feitas quatro aplicações). Em contraste, para Endrin e também para DDT os valores médios aproximados de degradação obtidos na coluna de 10 cm foram maiores.

Na coluna de solo onde foi feita apenas a adição do peróxido, a média de degradação obtida foi relativamente baixa. Este resultado comprova que, neste estudo específico, apenas a oxidação química utilizando peróxido não é eficiente. Íons ferro necessariamente devem estar presentes.

A coluna contendo solo adensado na qual também foi adicionada a solução de ferro e peróxido também apresentou valores bastante significativos para Aldrin e Endrin. Este dado é de extrema importância pois nesta condição o solo encontra-se muito compactado com pouca permeabilidade, exatamente como o encontrado na área contaminada.

Para o Dieldrin, quase não se observa degradação na maioria das colunas estudadas, exceto para a coluna não adensada-Fenton que forneceu uma degradação média de 70% em 35 cm de solo. Para os 2,5 cm iniciais das colunas de 10 e 20 cm ("Superfície") foram obtidas taxas de degradação de 87% e 44%, respectivamente. Para coluna adensada-Fenton obteve-se 56% de degradação para os primeiros 10 cm de solo. Para a coluna adensada-H₂O₂ praticamente nenhuma alteração foi observada. Este comportamento pode ser explicado pelo fato deste composto ser bastante resistente à oxidação química e também por ser um subproduto da degradação do Aldrin, bastante degradado neste estudo.

Para o Endrin Aldeído obteve-se em geral uma taxa de degradação muito baixa. Ao contrário, várias amostras apresentaram concentrações superiores à do solo inicial, ou seja, antes de ser iniciada a remediação. Isso pode ser explicado pelo fato deste composto ser um subproduto do Endrin.

Para as fatias denominadas "Superfície" e F1 (2,5 cm para as colunas de 10 e 20 cm e até 10 cm de profundidade para as colunas de 50 cm) houve um aumento na concentração relativa porque este composto foi gerado a partir da oxidação do Endrin. Endrin forneceu altos valores de degradação para estas mesmas amostras, sobretudo para colunas onde foi feita também a adição de ferro (não adensada-Fenton e adensada-Fenton). Para profundidades superiores à 10 cm, por outro lado, foram observadas taxas de degradação em torno de 50% indicando que, nesta parte da coluna, o peróxido adicionado que não reagiu com Endrin e/ou Aldrin conseguiu percolar através da coluna e foi suficiente para oxidar o Endrin Aldeído.

Para DDT e seus subprodutos foi observado que 48% do DDT foi degradado em 50 cm de solo contido na coluna não adensada-Fenton. Esta coluna representa uma condição mais favorável, ou seja, de grande permeabilidade. Para coluna adensada-Fenton obteve-se 75% de degradação para 15 cm de solo. O mesmo não foi observado para DDE pois muito pouco foi degradado em 50 cm de solo, mesmo com alta permeabilidade (coluna não adensada-Fenton). Embora as condições para a aplicação do reagente sejam satisfatórias, a quantidade do peróxido adicionada pode não ter sido suficiente. Muito deste composto é gerado durante a reação. Para a coluna de 10cm-Fenton cerca de 48% do DDE foi degradado em 7,5 cm de solo.

Neste estudo também foi observado que a degradação do DDD foi mais eficiente que para DDE mas, isto não implica que necessariamente este composto é mais passível de sofrer oxidação.

Com estes resultados observa-se que parte do peróxido não estava conseguindo percolar através da coluna de solo e, conseqüentemente reagir com os contaminantes. Supõe-se que existam alguns motivos para este fato:

(1) Baixa concentração efetiva de peróxido. O oxidante poderia estar sendo rapidamente consumido pelos contaminantes presentes na parte superior da coluna, não permitindo que ele seja disponibilizado para maiores profundidades.

(2) Peróxido deve estar sendo degradado quando em contato com o solo impregnado com solução de ferro (reação bastante exotérmica). Watts *et al*^[75] documentaram que a decomposição do peróxido aumenta em função do pH. A liberação de oxigênio é a reação predominante de decomposição do peróxido em pH neutro, catalisada por íons Fe^{3+} ^[75]. Esta pode ser uma explicação bastante coerente pois, experimentalmente foi observada uma grande liberação de gás. O solo contido nas colunas também apresentou após a adição da solução de ferro, principalmente na parte superior da coluna, cristais bem definidos provavelmente constituídos por Fe^{3+} .

(3) dificuldade de permeação do reagente principalmente devido ao alto grau de compactação do solo.

Mesmo assim, pode-se considerar estes fatores não afetam significativamente a viabilidade deste processo de remediação, tanto técnica quanto econômica.

VI.4 – Testes de Percolação em Coluna de Solo

Os dados obtidos nesta etapa possibilitaram não só a determinação da taxa de aplicação de peróxido por área de solo contaminado mas também fazer uma estimativa de qual o tipo de aplicação que deve ser utilizada para a remediação *in situ*. A Tabela 36 fornece os resultados obtidos e a taxa de aplicação do peróxido para as diferentes alturas.

Tabela 36: Resultados obtidos para o teste de percolação de H₂O₂ em coluna de solo.

Coluna (cm)	Área (cm ²)	Umidade (%)	Volume H ₂ O ₂ adicionado (mL)	Tempo Percolação (min)	Taxa Percolação (L/m ²)
15	30,39	35,8	73,2	2726	24,1
30	30,78	36,2	152,5	4320	49,5
45	30,75	33,6	486,5	18853	158

O monitoramento do H₂O₂ na solução residual foi realizado para que fosse garantido um excesso do reagente, uma vez que a quantidade de H₂O₂ presente está diretamente relacionada com a eficiência do processo. Portanto, a adição foi feita até obtenção de peróxido na solução residual maior que 1 mg/L.

A partir dos resultados descritos na Tabela 36 construiu-se um gráfico volume de peróxido adicionado em função da altura da coluna de solo. A taxa de aplicação do peróxido por metro quadrado de área e o volume de peróxido necessário para a remediação *in situ*, considerando os 800 m² de área contaminada, foram então determinados. Embora os dados não apresentem um comportamento linear, este foi o ajuste escolhido para um cálculo aproximado. Por extrapolação da reta obtida, determinou-se a taxa de aplicação para 1 metro de profundidade. A Figura 35 ilustra o gráfico construído.

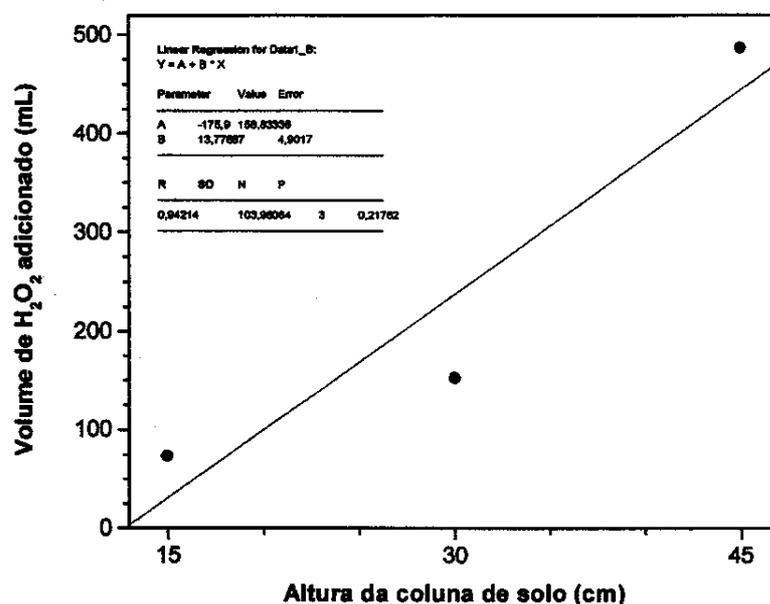


Figura 35: Volume de peróxido consumido por centímetro linear de solo.

A taxa de aplicação do peróxido obtida foi de 167 L/m² de área contaminada. Para uma área estimada em 800 m² são necessários aproximadamente 400 m³ de solução de peróxido 30% (para uma aplicação), trabalhando-se com uma margem de segurança de 3 vezes. Este valor foi estimado para a garantia de peróxido residual na coluna de solo. Todavia, um cálculo mais preciso dos volumes de reagentes necessários para uma degradação eficiente destes compostos deve ser feito, levando em consideração também a solução de Fe²⁺ pois este íon também consome parte do oxidante.

Outro fator importante que deve ser considerado é que muitos componentes naturalmente presentes no solo como ácidos húmicos, minerais inorgânicos, alguns metais, etc., competem com os poluentes orgânicos pelo peróxido. Portanto, para a remediação *in situ* deve-se fazer também uma caracterização química do solo, principalmente pelo fato dos solos tropicais, como os encontrados nesta região, apresentarem naturalmente altas concentrações de alumínio, ferro e manganês. Neste caso, um excesso de peróxido deve ser sempre utilizado.

VI.5 – Avaliação da Eficiência na Remediação

Os resultados obtidos para os testes em batelada indicaram que, a degradação em 168 horas com H_2O_2 30%, 30-35% de umidade e solução de Fe^{2+} 0,18 mol/L, atingiu o valor médio (média de degradação do Aldrin, Dieldrin e Endrin) de 69% trabalhando-se com relação molar inicial $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 680:5, 75% usando excesso de peróxido (relação 1630:5) e 91% na presença do pirofosfato de sódio decahidratado (relação 98:5). Por outro lado o teste utilizando solo umedecido até a formação de uma lama não apresentou valores satisfatórios de degradação (cerca de 35%). Apesar de, num primeiro estudo, ter sido mostrado que o uso do agente complexante aumentou a eficiência do processo durante o período de remediação avaliado, optou-se pela não utilização deste reagente uma vez que há um aumento em cerca de 50% no custo do processo. Utilizando-se uma relação molar $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 508:5 (aproximadamente 3 vezes menos que a utilizada no primeiro estudo), ou seja, fazendo-se quatro aplicações do H_2O_2 , obteve-se 99,9% de degradação para os compostos Aldrin e Endrin, num intervalo de 504 horas (21 dias).

A obtenção de valores muito diferentes nos testes de degradação em colunas de solo pode ser devido à heterogeneidade do solo (efeitos de matriz), perda de amostra durante a extração e concentração (rotaevaporador e fluxo de gás) e mesmo durante a injeção no GC-MS. A adoção de análises em triplicata, como foi feito para as amostras de solo inicial, não foi viável uma vez que se trabalhou com um número muito grande de amostras.

VI.6 – Avaliação das Vias de Degradação dos Contaminantes

Alguns estudos têm mostrado que hidrocarbonetos cíclicos clorados são degradados mais rapidamente em condições anaeróbias que aeróbias. De fato, pesticidas como o Lindano, Toxafeno, Heptacloro, Endrin e Aldrin podem ser degradados. Mesmo assim, segundo Kuhn e Sulfitá^[17], o Endrin persistiu em 3 dos 4 solos tratados nas Filipinas, o que reflete a importância da especificidade das propriedades físico-químicas do solo. Quando este

solo foi aerado, Endrin e alguns outros subprodutos formados em condições anaeróbias continuaram persistindo e se acumularam^[17].

Dieldrin pode ser anaerobicamente transformado em Aldrin em incubações de solo. Entretanto, com base nos valores de degradação obtidos neste estudo concluiu-se que esta conversão é impossível de acontecer neste caso, uma vez que as condições de trabalho foram fortemente oxidantes^[17].

Analisando os diversos dados obtidos durante os estudos de degradação (porcentagem obtida de cada composto, tempo de remediação, etc.), uma via preferencial de degradação considerada como a mais provável sob condições aeróbias foi proposta. A Figura 36 ilustra estas conversões. As setas tracejadas indicam que existe uma probabilidade pequena mas não impossível de conversão. As setas mais fortes significam que a conversão indicada é comprovada.

Dieldrin é facilmente obtido a partir da conversão de uma dupla ligação do Aldrin em um epóxido. Esta reação é extremamente favorável em meio fortemente oxidante como o proporcionado pelo uso do reagente de Fenton.

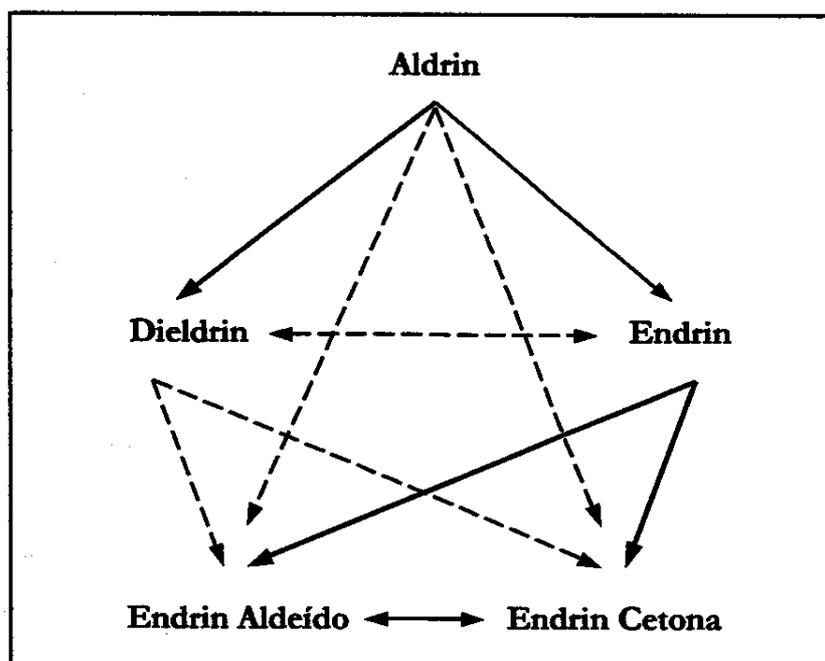


Figura 36: Possíveis vias de degradação para os Drins.

Alguns mecanismos para a biodegradação anaeróbica do DDT têm sido propostos. Sob condições anaeróbicas, DDT é rapidamente e preferencialmente degradado para DDD e, em menor extensão para DDE. Na presença de O₂, a taxa de degradação do DDT é mais baixa e os principais subprodutos parecem ser o DDE e um derivado hidroxilado, o dicofol^[17]. A Figura 37 ilustra estas conversões.

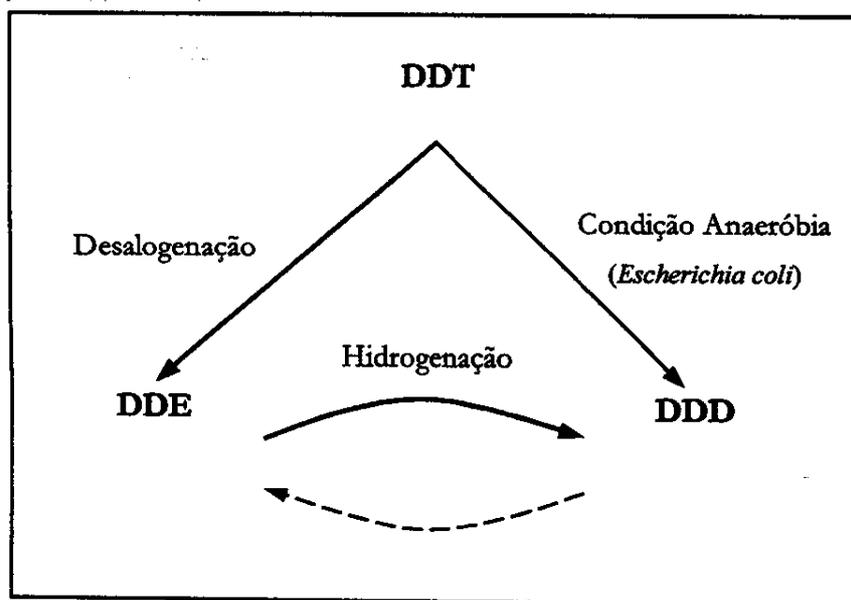


Figura 37: Possíveis vias de degradação para DDT.

Segundo vários autores^[76,77] o principal produto da degradação química ou da decomposição natural do DDT é o DDE. A perda de um átomo de cloro e a formação de uma dupla ligação através de uma reação de eliminação (DDT → DDE) é preferencial, seguida da quebra da dupla ligação presente na molécula do DDE para a formação do DDD. A biodegradação do DDT em DDD ocorre em vários ecossistemas e é mediada por algumas bactérias, como por exemplo a *Escherichia coli*^[17].

Neste estudo também foi observado que a degradação do DDT é mais lenta em comparação às obtidas para o Aldrin e Dieldrin. Isto mostra que este composto está mais fortemente sorvido pela matéria orgânica presente no solo tornando-o mais persistente no meio ambiente.

O Metoxicloro é um substituinte químico do DDT e, por ser moderadamente biodegradável, é considerado como sendo menos tóxico que DDT. Este, por outro lado, pode persistir no ambiente por várias décadas. Em água, metoxicloro é degradado com um tempo de meia vida de cerca de 1 ano e é relativamente independente do pH. Em contraste, a remoção do DDT é dependente do pH e exibe um tempo de meia vida de cerca de 8 anos para pH 7^[17].

Pesticidas como o DDT, Endrin, Mirex ou Toxafeno são muitas vezes fortemente sorvidos para a superfície do solo. Outros fatores também influenciam o transporte dos pesticidas através do solo para os aquíferos, como a quantidade e a seqüência de chuvas e a profundidade entre a superfície do solo e o lençol freático. Creeger^[78] considera um pesticida como um ameaçador das águas subterrâneas se um ou mais destes processos químicos ocorrem: solubilidade em água maior que 30 mg/L, coeficiente de partição menor que 5, tempo de meia vida para hidrólise maior que 25 semanas e tempo de meia vida no solo maior que 2 a 3 semanas^[17].

Embora alguns pesquisadores^[72,79] relatarem que apenas a oxidação química não seja suficiente para a completa mineralização de compostos hidrofóbicos como os pesticidas avaliados, neste estudo foram obtidas porcentagens de degradação bastante altas para Aldrin e Endrin, indicando que a oxidação química ocorreu de maneira bastante eficiente.

VI.7 – Estimativa de Custo e Viabilidade Econômica da Tecnologia

Os custos primários associados à implementação de um sistema de remediação *in situ* geralmente incluem a caracterização da área a ser remediada, o desenvolvimento de um modelo geológico conceitual, o projeto e a instalação de um sistema efetivo de distribuição do oxidante (por exemplo misturador de solos, poços de injeção), a massa de contaminante a ser remediada e quantidade dos reagentes que devem ser empregadas^[49].

Cálculos aproximados indicam que, assumindo-se a densidade do solo de 1,762 g/cm³ e tomando-se a área em estudo como sendo de 800 m², estima-se um estoque de solo contaminado até 1 m de profundidade de 1410 toneladas. Assumindo uma concentração

média de Drins da ordem de 718 mg/kg de solo seco, o estoque de organoclorados a ser destruído é de aproximadamente 1 tonelada, distribuídos não uniformemente pela área. A concentração média foi obtida fazendo a somatória das concentrações totais (Drins) de cada ponto, entre 0 e 1 m (Figura 21, item VI.1) e dividindo pelo número total de amostras (13).

O cálculo do custo envolvido, considerando apenas o consumo dos reagentes utilizados neste processo, foi feito baseado numa relação molar inicial $H_2O_2:Fe^{2+}$ de 98:5, para 100 g de solo. Para um volume de solo de 800 m³ correspondente à área contaminada, seriam necessários para uma aplicação, aproximadamente 423 m³ de solução de peróxido de hidrogênio 30% (usando uma margem de segurança de 3 vezes) e 395 m³ de solução de Fe^{2+} 0,18 mol/L em meio ácido. Para o preparo da solução de H_2SO_4 1 mol/L (utilizada como solvente no preparo da solução de Fe^{2+}), seriam necessários 22 m³ do ácido concentrado (98%). A Tabela 37 fornece as quantidades dos reagentes necessárias para 1 m² de solo e os custos envolvidos^[80], incluindo o frete. A vantagem de se utilizar o sulfato ferroso amoniacal está na sua maior solubilidade em água para baixos valores de pH, porém deixa de ser viável para uma remediação *in situ*.

Tabela 37: Quantidade dos reagentes e custo envolvido por m² para a remediação *in situ*.

Reagente	Quantidade	Custo (R\$)
H ₂ O ₂ 50%	299 L*	425,00
FeSO ₄ .7H ₂ O	25 kg	25,00
H ₂ SO ₄ 95-98%	27,5 L	238,50

* Diluído em água para obtenção de uma solução 30%.

Nota: 1 US\$ = R\$ 2,40

Recentemente, Militscher *et al*^[65] documentaram alguns procedimentos utilizados pela USEPA na remediação de solos empregando oxidação química *in situ*, como por exemplo o processo realizado em 1999 em Tallahassee, na Flórida. Este solo, com aproximadamente 23 m³ de volume, também continha alguns dos compostos avaliados neste estudo como o Dieldrin, DDT, DDE e DDD. A solução de peróxido de hidrogênio empregada foi de 35% e os íons Fe^{2+} , provenientes de uma solução 50% de sulfato ferroso (FeSO₄)^[65].

Estudos de tratabilidade, como o realizado neste trabalho, em escala de bancada ou piloto, são necessários e importantes para a realização de uma remediação *in situ*. Deste modo, vários dos parâmetros envolvidos no processo tais como a frequência e o número de aplicações dos reagentes, o tipo de aplicação, a quantidade empregada, o tempo de remediação, dentre outros, podem ser otimizados garantindo assim uma maior eficiência durante a remediação *in situ*.

VII - CONCLUSÕES

O solo amostrado apresentou altas concentrações de pesticidas clorados da classe dos Drins, principalmente Aldrin e Dieldrin, sendo que em alguns pontos estes valores foram de mg/g de solo.

De modo geral, o solo apresentou baixa concentração de matéria orgânica porém, as amostras com as maiores concentrações de carbono orgânico foram àquelas que apresentaram os maiores teores dos compostos organoclorados em estudo, mostrando uma forte relação entre a concentração de matéria orgânica e o aumento da capacidade de sorção de compostos orgânicos xenobióticos pelo solo.

O uso do reagente de Fenton na remediação do solo contaminado mostrou ser bastante eficiente na degradação dos compostos Aldrin e Endrin, principalmente para um solo de alta permeabilidade e na presença de um excesso do oxidante, como nos testes de degradação em batelada. Os aumentos relativos nas concentrações de Dieldrin, Endrin Cetona e Endrin Aldeído indicam que estes compostos foram gerados durante a oxidação química.

A oxidação de compostos recalcitrantes, mesmo que parcial, pode ser vantajosa quando combinada com outros tipos de remediação como por exemplo, nos processos químicos/biológicos. Carberry e Bensing^[79] mostraram que houve um aumento na biodegradabilidade dos dois compostos aromáticos clorados testados, após pré-oxidação usando peróxido de hidrogênio^[79]. Desta forma, a tecnologia estudada, se utilizada numa remediação *in situ*, deverá ser associada a uma outra como por exemplo a biorremediação, para que a mineralização dos subprodutos gerados ocorra, ou seja, que os produtos finais sejam CO₂ e água.

A partir dos testes de degradação em coluna de solo concluiu-se que a degradação dos compostos usando Fenton ocorre neste solo específico, sendo mais favorecida em condições onde o solo não apresenta um alto grau de compactação, ou seja, bastante permeável. Todavia, os resultados obtidos para as colunas compactadas também demonstraram que a remediação empregada é eficiente para solos bastante densos como o encontrado na área

contaminada. Isto reforça ainda mais a vantagem de se utilizar este tipo de reagente como uma alternativa promissora na remediação *in situ* de solos contaminados.

De modo geral, os compostos Aldrin e Endrin foram os que apresentaram maior porcentagem de degradação nos testes em coluna de solo, conforme observado também nos testes de degradação em batelada. Isto significa que estes compostos são mais passíveis de sofrerem oxidação química utilizando peróxido como oxidante e ferro como catalisador da reação. Também foram encontrados os pesticidas DDT, DDE e DDD nas amostras. Nas fatias que apresentaram os menores valores de concentração para Aldrin e Endrin, foi observado um aumento na concentração do Endrin Aldeído. O mesmo ocorreu para o DDT, com um aumento na concentração do DDE.

A concentração dos subprodutos gerados tornou-se de fácil monitoramento quando se utilizou GC-MS. Os picos obtidos puderam ser identificados, a partir do seu espectro de massas, aumentando o grau de confiabilidade da técnica analítica usada na quantificação.

A remediação de solos contaminados utilizando o reagente de Fenton é uma tecnologia recente que vem sendo bastante estudada nos últimos anos. Em 1994, foi documentada a primeira utilização deste reagente como método de remediação *in situ* para solos contaminados com pesticidas clorados, através do programa da USEPA denominado "Superfund"^[65].

Apesar de estudos recentes terem mostrado que em solos contaminados há mais de 30 anos, a biodisponibilidade dos contaminantes presentes diminui com o passar do tempo^[58], neste estudo foi obtida uma alta porcentagem de degradação para os compostos da classe dos Drins empregando o reagente de Fenton como processo de remediação. Entretanto, apenas a diminuição da concentração de um determinado contaminante em função do tempo de remediação não implica que o processo possa ser aplicado na prática. A viabilidade econômica também deve ser considerada.

Para o caso em estudo neste trabalho, a fim de garantir que a taxa de peróxido a ser aplicada na remediação *in situ* seja eficiente na degradação dos Drins até a profundidade de 1 metro, deve-se utilizar um valor aproximado de 400 m³ de peróxido por aplicação. Este

valor é relativamente baixo e implica num baixo custo quando comparado aos processos convencionais de remediação de solos contaminados.

Tendo em vista que o valor obtido para escoamento gravitacional foi muito elevado, uma vez que o solo na área estudada está bastante compactado, seria interessante que, numa possível remediação *in situ*, a injeção profunda de peróxido fosse feita concomitantemente com a aplicação superficial. Deste modo, a difusão radial auxiliaria o processo de descontaminação. A aplicação também deveria ser feita de modo intermitente.

É importante destacar que a área estudada apresenta-se ainda bastante contaminada com compostos organoclorados, representando um risco potencial não só para os trabalhadores que estão próximos deste local, como também de contaminação do lençol freático e possivelmente do Rio Atibaia, devido à sua localização estar bastante próxima da área estudada. Diante deste cenário, a remediação da área contaminada é de extrema importância e deve ser realizada com a maior urgência. O uso de um processo de remediação alternativo como o estudado neste trabalho é adequado e pode ser uma solução para este problema, principalmente se combinado com outras tecnologias, como por exemplo a biorremediação.

VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FOULKES, D.M. (1991), **Agrochemicals in the Environment**, *Chemistry Agriculture and the Environment*, Inc. The Royal Society of Chemistry, Great Britain, U.K.
- [2] LAVONRETI, L. (1996), **Comportamento de Herbicidas no Meio Ambiente**, Workshop sobre Biodegradação, Jaguariúna-SP. *Apud* Higarashi e Jardim (1999).
- [3] HIGARASHI, M.M.; Jardim, W.F. (1999), **Processos Oxidativos Avançados Aplicados à Remediação de Solos Brasileiros Contaminados com Pesticidas**, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP.
- [4] LOVELOCK, J.E. (1963), *Analytical Chemistry*, **4**, 474.
- [5] HP: <http://h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html>
- [6] RAMOS, L.; Vreuls J.J.; Brinkman, U.A.T. (1999), **Simultaneous Filtration and Liquid Chromatographic Microextraction with Subsequent GC-MS Analysis to Study Adsorption Equilibria of Pesticides in Soil**, *Environmental Science & Technology*, **33**: (18), 3254-3259.
- [7] DOONG, R.A.; Lee, C.Y. (1999), **Determination of Organochlorine Pesticide Residues in Foods Using Solid-phase Extraction Clean-up Cartridges**, *Analyst*, **124**: (9), 1287-1289.
- [8] CHAGAS, C.M.; de Queiroz, M.E.L.R.; Neves, A.A.; de Queiroz, J.H.; de Oliveira, T.T.; Nagem, T.J. (1999), **Determinação de Resíduos de Organoclorados em Águas Fluviais do Município de Viçosa-MG**, *Química Nova*, **22**: (4), 506-508.

-
- [9] USEPA, HP: <http://www.epa.gov>, métodos 3540C e 8081B.
- [10] USEPA, HP: <http://www.epa.gov/opp00001/whatis.htm>
- [11] Secretaria de Estado da Saúde do Paraná, Centro de Saúde Ambiental, HP: http://www.saude.pr.gov.br/Saude_ambiental/Agrotoxicos/definicao.htm
- [12] USEPA, HP: <http://www.epa.gov/pesticides/citizens/riskassess.htm>
- [13] CHIOU, C.T. (1989), **Theoretical Considerations of the Partition Uptake of Nonionic Organic Compounds by Soil Organic Matter**, in: "Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils", Proceedings of a Symposium in Atlanta, GA (30 Nov. and 1 Dec. 1997), Soil Science Society of América (SSSA) special publication.
- [14] GLOTFELTY, D. E.; Schomburg, C. J. (1989), **Volatilization of Pesticides from Soil**, in: "Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils", Proceedings of a Symposium in Atlanta, GA (30 Nov. and 1 Dec. 1997), Soil Science Society of América (SSSA) special publication.
- [15] WOLFE, N. L.; Metwally, M.E.S.; Mofteh, A. E. (1989), **Hydrolytic Transformations of Organic Chemicals in the Environment**, in: "Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils", Proceedings of a Symposium in Atlanta, GA (30 Nov. and 1 Dec. 1997), Soil Science Society of América (SSSA) special publication.
- [16] ROVEDATTI, M.G.; Castañé, P.M.; Topalián, M.L.; Salibián, A. (2001), **Monitoring of Organochlorine and Organophosphorus Pesticides in the Water of the Reconquista River (Buenos Aires, Argentina)**, *Water Research*, 35: (14), 3457-3461.

- [17] KUHN, E.P.; Sulfito, J.M. (1989), **Dehalogenation of Pesticides by Anaerobic Microorganisms in Soils and Groundwater – A Review**, in: “Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils”, Proceedings of a Symposium in Atlanta, GA (30 Nov. and 1 Dec. 1997), Soil Science Society of América (SSSA) special publication.
- [18] HASSETT, J.J.; Banwart, W.L. (1989), **The Sorption of Nonpolar Organics by Soils and Sediments**, in: “Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils”, Proceedings of a Symposium in Atlanta, GA (30 Nov. and 1 Dec. 1997), Soil Science Society of América (SSSA) special publication.
- [19] Projeto PiraCena, HP: www.cena.usp.br/piracena
- [20] DER-SP, HP: www.der.sp.gov.br/mambiente/Programa.pdf
- [21] CASARINI, D.C.P. et al. (2001), **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**, série Relatórios Ambientais, São Paulo, CETESB.
- [22] RAMOS, L.; Sojo, L.E.; Vreuls, J.J.; Brinkman, U.A.T. (2000), **Study of the Fast Competitive Adsorption of Pesticide in Soils by Simultaneous Filtration and Solid-Phase Extraction with Subsequent GC-MS**, *Environmental Science and Technology*, **34**: (6), 1049-1055.
- [23] PIGNATELLO, J.J. (1989), **Sorption Dynamics of Organic Compounds in Soils and Sediments**, in: “Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils”, Proceedings of a Symposium in Atlanta, GA (30 Nov. and 1 Dec. 1997), Soil Science Society of América (SSSA) special publication.

-
- [24] CHIOU, C.T.; Malcolm, R.L.; Brinton, T.I.; Kile, D.E. (1986), **Water Solubility Enhancement of some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids**, *Environmental Science and Technology*, 20, 502-508. *Apud* Pignatello, J.J. (1989).
- [25] JOHNSON, J.A.; Farmer, W.J. (1993), **Batch versus Column Method for Determining Distribution of Organic between Soil and Water Phases**, *Soil Science*, 155: (2), 92-99.
- [26] FREIJER, J.I.; Veling, E.J.M.; Hassanizadeh, S.M. (1998), **Analytical Solutions of the Convection-Dispersion Equation Applied to Transport of Pesticide in Soil Columns**, *Environmental Modelling & Software*, 13, 139-149.
- [27] RULKENS, W.H.; Tichy, R.; Grotenhuis, J.T.C., (1998), **Remediation of Polluted Soil and Sediment: Perspectives and Failures**, *Water Science and Technology*, 37: (8), 27-35.
- [28] ANDREOZZI, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. (1999), **Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery**, *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- [29] U.S. Environmental Protection Agency (2001), **Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (Tenth Edition)**, EPA-542-R-01-004.
- [30] NOGUEIRA, R.F.P.; Jardim, W.F. (1998), **A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental**, *Química Nova*, 21: (1), 69-72.
- [31] CHIRON, S.; Fernandez-Alba, A.; Rodriguez, A.; Garcia-Calvo, E. (2000), **Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art**, *Water Research*, 34: (2), 366-377.
-

- [32] U.S. Environmental Protection Agency (1998), **Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes**, EPA/625/R-98/004
- [33] BOSSMANN, S.H.; Oliveros, E.; Göb, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E.P.; Payawan, L.; Straub Jr., M.; Wörner, M.; Braun, A.M. (1998), **New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions**, *J. Phys. Chem. A.*, **102**: (28), 5542-5550.
- [34] LUNAR, L.; Sicilia, D.; Rubio, S.; Pérez-Bendito, D.; Nickel, U. (2000), **Degradation of Photographic Developers by Fenton's Reagent: Condition Optimization and Kinetics for Metal Oxidation**, *Water Research*, **34**: (6), 1791-1802.
- [35] KANG, Y.W.; Hwang, K.Y. (2000), **Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process**, *Water Research*, **34**: (10), 2786-2790.
- [36] HABER, F.; Weiss, J.J. (1934), **The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts**, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A147**, 332-351. *Apud* Kang e Hwang (2000).
- [37] BARB, W.G.; Baxendale, J.H.; George, P.; Hargrave, K.R. (1951), **Reactions of Ferrous and Ferric Ion with Hydrogen Peroxide, Part I. The Ferrous Ion Reaction**, *J. Chem. Soc.*, **46**, 462-500. *Apud* Kang e Hwang (2000).
- [38] GATES, D.D.; Siegrist, R.L. (1995), **In-Situ Chemical Oxidation of Trichloroethylene using Hydrogen Peroxide**, *Journal of Environmental Engineering*, September, 639-644.
- [39] U.S. Environmental Protection Agency (1998), **Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes**, EPA/625/R-98/004.

- [40] PIGNATELLO, J.J. (1992), **Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide**, *Environmental Science and Technology*, 26: (5), 944-951.
- [41] KREMER, M.L. (1999), **Mechanism of the Fenton Reaction. Evidence for a New Intermediate**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 3595-3605.
- [42] LINDSEY, M.E.; Tarr, M.A. (2000), **Quantitation of Hydroxyl Radical during Fenton Oxidation following a Single Addition of Iron and Peroxide**, *Chemosphere*, 41, 409-417.
- [43] HO, C.L.; Shebl, M.A.A.; Watts, R.J. (1995), **Development of an Injection System for In Situ Catalyzed Peroxide Remediation of Contaminated Soil**, *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 12: (1), 15-25.
- [44] TEEL, A.L.; Warberg, C.R.; Atkinson, D.A.; Watts, R.J. (2001), **Comparison of Mineral and Soluble Iron Fenton's Catalysts for the Treatment of Trichloroethylene**, *Water Research*, 35: (4), 977-984.
- [45] WATTS, R.J.; Udell, M.D.; Kong, S.; Leung, S.W. (1999), **Fenton-Like Soil Remediation Catalysed by Naturally Occurring Iron Minerals**, *Environmental Engineering Science*, 16: (1), 93-103.
- [46] KAKARLA, P.K.C.; Watts, R.J. (1997), **Depth of Fenton-Like Oxidation in Remediation of Surface Soil**, *Journal of Environmental Engineering*, January, 11-17.
- [47] AMIRI-SAFARZADEH, A.; Bolton, J.R.; Cater, S.R. (1996), **The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes**, *J. Adv. Oxid. Technology*, 1: (1), 18-26.

- [48] SUN, Y.; Pignatello, J.J. (1993), **Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV**, *Environmental Science and Technology*, **27**: (2), 304-310.
- [49] U.S. Environmental Protection Agency (1998), **Field Applications of *In Situ* Remediation Technologies: Chemical Oxidation**, Report EPA/542/R-98/008.
- [50] Environmental Security Technology Certification Program (1999), **Technology Status Review: *In Situ* Oxidation**, Report.
- [51] HP: <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts1.html>, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- [52] HP: <http://netdirect.net/~ecoindy/chems/aldrin.html#regs>
- [53] HP: <http://www.inchem.org>
- [54] *The Nist Mass Spectral Program* (1998), Version 1.6, National Institute of Standards and Technology, for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library.
- [55] *The Merck Index* (1997), Version 12:2 [CD-ROM], Chapman & Hall, New York.
- [56] HP: <http://ntp-server.niehs.nih.gov>
- [57] GAINES, T.B. (1969), *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **14**: 515. *Apud* The Merck Index (1997).
- [58] MORRISON, D.E.; Robertson, B.K.; Alexander, M. (2000), **Bioavailability to Earthworms of Aged DDT, DDE, DDD and Dieldrin in Soil**, *Environmental Science & Technology*, **34**: (4), FEB 15, 709-713.

- [59] COLLINS, C.H.; Braga, G.L.; Bonato, P.S. (1995), **Introdução a Métodos Cromatográficos**, 6ª edição, Editora da Unicamp.
- [60] LANÇAS, F.M. (1993), **Cromatografia em Fase Gasosa**, 1ª Edição, Acta Editora, São Carlos.
- [61] Reportagens sobre o “Caso Shell” publicadas nos jornais Correio Popular (Campinas) e O Estado de São Paulo (São Paulo).
- [62] WANG, X.J.; Brusseau, M.L. (1998), **Effect of Pyrophosphate on the Dechlorination of Tetrachloroethene by Fenton Reaction**, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **17**: (9), 1689-1694.
- [63] PERIAGO, E.L.; Delgado, A.N.; Diaz-Fierros, F. (2000), **Groundwater Contamination due to Cattle Slurry: Modelling Infiltration on the Basis of Soil Column Experiments**, *Water Research*, **34**: (3), 1017-1029.
- [64] PIGNATELLO, J.J.; Ferrandino, F.J.; Huang, L.Q. (1993), **Elution of Aged and Freshly Added Herbicides from a Soil**, *Environmental Science and Technology*, **27**: (8), 1563-1571.
- [65] MILITSCHER, C.A.; R.E.M.; C.H.M.M. (2000), **A Field Evaluation of Fenton’s Reagent and Chemical Oxidation at EPA Removal Action Sites**, U.S. Environmental Protection Agency, obtido através do site da EPA.
- [66] VOGEL, A.I.; Bassett, J.; Jeffery, G.H.; Mendham, J.; Denney, R.C. (1992), **Análise Química Quantitativa**, 5ª Edição, JC Editora.

- [67] 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**, *Química Nova*, 24: (2), 188-190.
- [68] GUWY, A.J., Hawkes, F.R.; Martin, S.R.; Hawkes, D.L.; Cunnah, P. (2000), **A Technique for Monitoring Hydrogen Peroxide Concentration Off-Line and On-Line**, *Water Research*, 34: (8), 2191-2198.
- [69] BADER, H.; Sturzenegger, V.; Hoigné, J. (1988), **Photometric Method for the Determination of Low Concentrations of Hydrogen Peroxide by the Peroxidase Catalyzed Oxidation of N,N-Diethyl-*p*-Phenylenediamine (DPD)**, *Water Research*, 22: (9), 1109-1115.
- [70] WEBER, J.B.; Miller, C.T. (1989), **Organic Chemical Movement over and through Soil**, in: "Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils", Proceedings of a Symposium in Atlanta, GA (30 Nov. and 1 Dec. 1997), Soil Science Society of América (SSSA) special publication.
- [71] GUERREIRO, C.R.; Vassilieff, I. (2001), **Relatório de Avaliação do Impacto na Saúde dos Moradores do Bairro "Recanto dos Pássaros"**, Secretaria da Saúde de Paulínia, São Paulo.
- [72] PEYTON, G.R.; Glaze, W.H. (1986), **Mechanism of Photolytic Ozonation**, *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems*, ACS Symposium Series 327, 76-88. *Apud* Guwy et.al. (2000).
- [73] CHAMARRO, E.; Marco, A.; Esplugas, S. (2001), **Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability**, *Water Research*, 35: (4), 1047-1051.

- [74] USEPA Contract Laboratory Program, **Statement of Work for Organics Analysis**, Exhibit D – Analytical Methods for Pesticides/Aroclors, OLM04.2 (1999).
- [75] WATTS, R.J.; Udell, M.D.; Rauch, P.A.; Leung, S.W. (1990), **Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils using Fenton's Reagent**, *Hazardous Waste and Haz. Materials*, 7: (4), 335-345. *Apud* Kakarla et al. (1997).
- [76] MORRISON, R.; Boyd, R. (1994), **Química Orgânica**, 11ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- [77] SOLOMONS, T.W.G. (1983), **Química Orgânica**, 1ª Edição, Volume 2, LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro.
- [78] CREEGER, S.M. (1986), **Considering Pesticide Potential for Reaching Ground Water in the Registration of Pesticides**, *In* W.Y. Garner et al. (ed.) *Evaluation of Pesticides in Ground Water*. ACS Symp. Ser. 315, *Am. Chem. Soc. Apud* Kuhn e Sulfito (1989).
- [79] CARBERRY, J.B.; Bensing, T.M. (1991), **Peroxide Pre-Oxidation of Recalcitrant Toxic Waste to Enhance Biodegradation**, *Water Science Technology*, 23, 367-376. *Apud* Guwy et.al. (2000).
- [80] QUIMIBRAS Industrias Químicas S.A., HP: www.quimibras.com.br