



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FABIO CAL SABINO

**REAÇÕES DE FENTON NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS
AROMÁTICOS DE PETRÓLEO EM AREIA NATURAL**

Londrina
2010

FABIO CAL SABINO

**REAÇÕES DE FENTON NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS
AROMÁTICOS DE PETRÓLEO EM AREIA NATURAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Carmen L. B. Guedes

Londrina
2010

Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S116r Sabino, Fabio Cal

Reações de Fenton na degradação de compostos aromáticos de petróleo em areia natural / Fabio Cal Sabino. – Londrina, 2010.
65 f.: il.

Orientador: Carmen Luisa Barbosa Guedes.

Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais, 2010.

Inclui bibliografia.

1. Química ambiental – Teses. 2. Petróleo – Biodegradação – Teses. 3. Solos – Salinidade – Teses. 4. Química analítica – Teses. 5. Testes químicos e reagentes – Teses. 6. Solos – Poluição por petróleo – Teses. 7. Solos – Remediação – Teses. I. Guedes, Carmen Luisa Barbosa. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais. III. Título.

FABIO CAL SABINO

**REAÇÕES DE FENTON NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS
AROMÁTICOS DE PETRÓLEO EM AREIA NATURAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Carmen Luisa Barbosa Guedes
UEL – Londrina - PR

Prof. Dr. Fernando César de Macedo Júnior
UEL – Londrina - PR

Profa. Dra. Nádia Regina C. F. Machado
UEM – Maringá - PR

Londrina, 19 de maio de 2010.

O que me preocupa não é o barulho dos maus, mas sim o silêncio dos bons.
(Albert Einstein)

Agradecimentos

Um breve porém sincero agradecimento a todos que participaram de maneira ativa ou passiva nesta jornada.

Primeiramente gostaria de agradecer meus pais, Maria da Graça Homsí Cal Sabino e Altino H. Sabino. Por todo carinho e amor, por tudo que me ensinaram, pela base, apoio e conforto nas horas difíceis, incentivos nos momentos de desânimo. Sem eles nada disso seria possível.

A minha irmã Flávia Cal Sabino pelo carinho e apoio.

Minha tia Liliana que sempre me ajudou com todo seu carinho, meus tão especiais primos Marcio e Marina.

A Deus, um obrigado todos os dias e sempre.

Um Agradecimento especial a minha orientadora e professora Dra. Carmen Luisa Barbosa Guedes, pelo apoio, conhecimento transmitido e ajuda nesse projeto, além da paciência pela minha teimosia em certos momentos.

Outro especial a minha amiga Luciana Cividatti, por toda a ajuda, apoio e importantes conselhos.

Aos meus amigos, pelos anos de amizade sincera e apoio: Peixoto, Brunão, Gabriel, Magrelo, Lídia, Vitin, Mestre, Borsa, Pato, Lucas, Groh...e todos que tive o privilégio de conviver e dividir risadas durante os anos de faculdade.

Aos amigos mais recentes: Renato, Lúcia, Alex, Lízia, Nathália, Juliana, Alexandre, Pedro. e tantos outros.

Aos amigos do laboratório (LAFLURPE), um obrigado especial ao pessoal do foto-Fenton: Lúcia, Rafael, Flavia, Paulinha, Maria Fernanda e não menos especial aos demais: Guilherme, Caren, Talita, Bruna, Ana Carolina. Pela amizade, ajuda e apoio nos momentos de tensão e sorrisos nos momentos de alegria.

Aos Professores do departamento de química, pelos momentos de aprendizado, alegria e tristeza que no final acabavam sendo esquecidos.

Um obrigado ao Prof. Dr. Fernando Macedo, pelos ensinamentos e paciência.

Ào CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

À REPAR/PETROBRÁS, pela área cedida e apoio financeiro.

SABINO, Fábio Cal. **Reações de Fenton na degradação de compostos aromáticos de petróleo em areia natural**. 2010. 63 f. Dissertação (Mestrado em Química dos recursos naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar o processo foto-Fenton, ocorrendo em meios de elevada concentração de sais, atuando na degradação da fração aromática de petróleo retida em areia natural. Tratando-se de uma mistura de multicomponentes, a técnica utilizada para análise foi a espectroscopia de fluorescência sincronizada, além das medidas de pH do meio, intensidade da radiação solar e temperatura das amostras durante o tratamento. Os valores médios dos parâmetros físico-químicos monitorados durante o tratamento da areia contaminada com petróleo foram pH do meio em torno de 5; temperatura média nas amostras de aproximadamente 30 °C e a intensidade da luz solar no período foi próximo de 200 W/m². Através da área integrada de fluorescência, observou-se que o tratamento envolvendo luz solar sem adição de peróxido no meio salino reduziu em 27 % a fluorescência dos aromáticos do petróleo. Considerando-se o tratamento com adição de agente oxidante no meio salino, sem envolver radiação, a fluorescência foi reduzida em 44 %. Porém, a ação em sinergia da luz solar com o peróxido sobre os contaminantes promoveu diminuição da fluorescência correspondente a degradação da fração aromática do petróleo na areia em aproximadamente 70 %. A radiação solar envolvida no processo foto-Fenton contribuiu para o ajuste e controle de pH em condições menos ácidas e mais favoráveis ao processo Fenton (ausência de luz). A adição de 0,8 M ou 0,08 M de sulfato ferroso no meio salino, servindo como incremento do ferro natural na areia, resultou em um aumento 79 % e 63 % para a degradação dos componentes aromáticos do petróleo, considerando que o ferro endógeno, na concentração aproximada de 1,53 ppm (0,003M) foi suficiente para diminuir a fluorescência em 68 %. Em relação a área integrada dos espectros de fluorescência, reduziram 67 % quando o processo foto-fenton ocorreu em meio salino com adição de 0,8 M de sulfato de ferro. Quando o tratamento da areia contaminada se deu na presença de ferro endógeno a degradação dos aromáticos de petróleo ocorreu de forma discreta, reduzindo apenas 29 % da área de fluorescência. Concluiu-se que o tratamento foto-Fenton poderia ser utilizado na remediação de ambientes impactados por derrame de petróleo, caso fosse conduzido com baixas concentrações de íons ferro, de preferência ferro natural, pois a elevada acidez do meio pode vir a impactar ainda mais o ambiente contaminado. No caso de ambientes aquáticos com altas concentrações de sais dissolvidos, poderia ser adicionado sulfato ferroso, mas sempre com o cuidado de utilizar a menor concentração de reagentes buscando maior eficiência, menor custo e atenuação de impacto ambiental.

Palavra-Chave: POAs. Foto-Fenton. Ph. Fluorescência. Salinidade.

SABINO, Fábio Cal. **Fenton in the degradation of aromatic fraction oil in natural sand**. 2010. 63 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

ABSTRACT

The main objective of this study was to evaluate the photo-Fenton process, occurring in media of high salt concentration, acting in the degradation of aromatic fraction of oil trapped in natural sand. In the case of a multicomponent mixture, the technique used for analysis was synchronous fluorescence spectroscopy, in addition measures pH, intensity of solar radiation and temperature of samples during treatment. Mean values of physicochemical parameters monitored during treatment of sand contaminated with oil were pH around 5; average temperature in samples of about 30 °C and intensity of sunlight in the period was around 200 W/m². By the integrated area of fluorescence, we observed that treatment involving sunlight without addition of peroxide in saline medium reduced by 27% the intensity of fluorescence of aromatics. Considering the treatment with the addition of oxidizing agent in saline, without radiation, the fluorescence was reduced by 44%. However, the action of sunlight in synergy with the peroxide on the contaminants caused a decrease of fluorescence corresponding to the degradation of aromatic fraction of oil in the sand in about 70%. Solar radiation involved in photo-Fenton process contributed to adjustment and control of pH in more acidic conditions less favorable to Fenton process (no light). The addition of 0.8 M or 0.08 M ferrous sulphate in saline middle, serving as a natural increase of iron in the sand, resulted in an increased 79% and 63% for the degradation of aromatic compounds in oil, whereas the iron endogenous, in the approximate concentration of 1.53 ppm (0,003M) was sufficient to decrease the fluorescence by 68%. Regarding the integrated area of fluorescence spectra, reduced 67% when the photo-fenton process occurred in saline with added 0.8 M iron sulphate. When the treatment of contaminated sand occurred in the presence of endogenous iron, the degradation of aromatic oil, was so slight, reducing only 29% of the area of fluorescence. It was concluded that the photo-Fenton treatment could be used in the remediation of environments impacted by oil spill, conducted with low concentrations of iron ions, preferably natural iron, because the high acidity of the medium is likely to impact further environment. In the case of aquatic environments with high concentrations of dissolved salts, ferrous sulfate could be added, but always carefully to use the lowest concentration of reagents seeking better efficiency, lower cost and mitigation of environmental impact.

Keyword: AOPs. Photo-Fenton. Ph. Fluorescence. Salinity.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Fases da contaminação presente na zona vadosa, Adaptado Bedient (1994).....	18
Figura 2 – Representação da distribuição dos hidrocarbonetos no meio aquático (Fonte: Lima, 1996).....	20
Figura 3 – Tempo e fatores que agem na intemperização do óleo (adaptado Clark, 1989).....	20
Figura 4 – Reações do processo foto-Fenton na presença de íons Cloro (YU et al., 2004).....	25
Figura 5 – Amostras irradiação direta (Processo foto-Fenton)	30
Figura 6 – Amostras não irradiadas (Processo Fenton).	30
Figura 7 – Forno Microondas utilizado para a secagem das amostras.....	31
Figura 8 – Espectro de Mössbauer do sedimento arenoso.....	35
Figura 9 – Espectro de RPE indicando a presença de complexos de ferro.....	36
Figura 10 – Espectro de fluorescência das frações aromáticas de petróleo em areia contaminada.	38
Figura 11 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos da areia contaminada sob tratamento durante 4 h com processo foto-Fenton em meio salino	39
Figura 12 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos da areia contaminada após tratamento com processo Fenton (NIRR) e foto-Fenton (IRR) em meio salino, com e sem adição de peróxido.....	41
Figura 13 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos de areia contaminada após tratamento com reagentes de Fenton considerando o ferro endógeno, adição de 0,08M e 0,8M de sulfato ferroso no meio reacional salino.	43
Figura 14 – Espectros de fluorescência dos extratos da areia contaminada após 3 h de tratamento foto-Fenton sob luz solar, variando a concentração de ferro e salinidade no meio.	45

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – PAHs classificados como principais poluentes pela “U. S. Environmental Protection Agency” (EPA) (BEDDING et al, 1995 e KUMKE et al, 1995 apud GUEDES, 1998).....	14
Tabela 2 – Composição da solução de água do mar sintética.....	28
Tabela 3 – Relação das amostras para tratamento com processo Fenton (amostras não-irradiadas) ou foto-Fenton (amostras irradiadas por 1, 2, 3 e 4 horas) e variação na concentração do íon ferro, peróxido de hidrogênio e salinidade do meio reacional.....	29
Tabela 4 – Granulometria da areia natural.....	34
Tabela 5 – Variação no tempo de irradiação, pH do meio, temperatura da amostra e área integrada de fluorescência dos extratos orgânicos das amostras de areia contaminada com petróleo durante tratamento com processo foto-Fenton.....	40
Tabela 6 – Valores de pH no meio salino, temperatura das amostras e área integrada de fluorescência decorrente do processo Fenton e foto-Fenton após 3 h, com e sem adição de H ₂ O ₂	42
Tabela 7 – Valores de pH no meio salino, área integrada de fluorescência decorrente do processo Fenton e foto-Fenton, com e sem adição de sulfato ferroso.....	44
Tabela 8 – Valores de pH no meio reacional e área integrada de fluorescência decorrente do processo foto-Fenton em água destilada e água do mar sintética.....	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DO PETRÓLEO	13
1.2	DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES NO SOLO	16
1.3	FONTES DE POLUIÇÃO POR PETRÓLEO	18
1.4	PETRÓLEO EM AMBIENTE MARINHO	19
1.5	PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO	21
1.6	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	22
1.7	PROCESSO FOTO-FENTON EM ÁGUA DO MAR	24
1.8	CONCENTRAÇÃO DE ÍONS FERRO NO SOLO	25
2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	27
2.1	MATERIAIS.....	27
2.1.1	Areia natural	27
2.1.2	Petróleo	27
2.1.3	Água do Mar Sintética	27
2.1.4	Sulfato Ferroso	28
2.1.5	Peróxido de Hidrogênio	28
2.2	MÉTODOS	28
2.2.1	Contaminação e Preparação das Amostras para Tratamento.....	28
2.2.2	Tratamento das Amostras Utilizando Reagentes de Fenton	30
2.2.3	Secagem das Amostras Irradiadas.....	31
2.2.4	Secagem das Amostras não Irradiadas.....	31
2.2.5	Extração e Análise por Fluorescência	32
2.2.6	Medidas de pH	32
2.2.7	Determinação de Teor de Ferro Total na Areia Natural.....	32
2.2.8	Determinação de Íons Ferro por RPE	33
2.2.9	Determinação de Íons Ferro por Espectroscopia Mössbauer.....	33
3	DISCUSSÃO	34
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA AREIA NATURAL	34
3.2	CONSIDERAÇÕES SOBRE PROCEDIMENTOS DE SECAGEM DA AREIA	36

3.3	ANÁLISE DE AROMÁTICOS DE PETRÓLEO POR FLUORESCÊNCIA	37
3.4	REAGENTES DE FENTON NA DEGRADAÇÃO DE AROMÁTICOS DO PETRÓLEO	38
3.4.1	Variação nos Parâmetros de Tratamento da Areia Contaminada	38
3.4.1.1	Tempo de irradiação	38
3.4.1.2	Concentração de peróxido de hidrogênio	40
3.4.1.3	Concentração de íons ferro	43
3.4.2	Correlação entre os Parâmetros de Tratamento e a Salinidade do Meio	45
4	CONCLUSÃO	48
5	REFERÊNCIAS	50
6	ANEXOS – Gráficos Complementares	57

1 INTRODUÇÃO

O Brasil atua na sua maioria em poços de áreas costeiras ou alto-mar, intensificando suas atividades com os campos do Pré-sal. Juntamente com todo esse processo de industrialização e consumo, os riscos de acidentes com a manutenção e manejo do petróleo cresceram proporcionalmente, pois um acidente em qualquer ponto (exploração e distribuição) afetará o meio de maneira muitas vezes irrecuperável. Técnicas de remediação de áreas costeiras atingidas por petróleo apresentam tratamento difícil e demorado, devido à extensão dos efeitos de um acidente deste tipo depende de um conjunto de fatores agravantes, (volume, agitação do mar, condições do local, medidas de remediação implementadas, dentre outras).

A indústria do petróleo esta relacionada a uma ampla rede de processos: exploração, refino, armazenamento e distribuição. Em todas as etapas os riscos são eminentes e acidentes ambientais podem ocorrer em qualquer ponto do manejo do produto.

A extensa contaminação ambiental por hidrocarbonetos de petróleo tem destacado a importância de se compreender a dinâmica da distribuição desses compostos em diferentes compartimentos ambientais (PEREIRA NETTO et al., 2000). Os HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados e ocorrem naturalmente no ambiente, entretanto, a maior parte dos HPAs liberados para o ambiente é formada durante a queima de combustíveis fósseis (EDWARDS, 1983). Devido à importância ambiental e efeitos sobre a saúde humana, a carcinogenicidade, mutagenicidade e metabolismo de HPAs são focos de interesse e de intensas investigações.

Um derrame de petróleo por menor que seja tem sempre conseqüências negativas. Estas conseqüências são principalmente ambientais e econômicas. A extensão dos efeitos de um acidente deste tipo depende de um conjunto de fatores agravantes, como por exemplo, o volume e propriedades do produto derramado, as condições meteorológicas durante o derrame (vento, agitação do mar, etc.), a época do ano, a sensibilidade do local, as medidas de combate implementadas, entre outras (SOTO, 2004).

Quando ocorre um derramamento de contaminantes orgânicos em sub-superfície pode ser observada a formação de cinco fases, classificadas como: livre, residual, vapor, dissolvida e adsorvida. As duas primeiras correspondem ao produto puro em sub-superfície, com a diferença de que na fase livre o produto apresenta mobilidade, podendo fluir e ser retirado por bombeamento, ao passo que a fase residual corresponde a gotas ou agrupamento de várias gotas isoladas no meio poroso, não móveis. A fase de vapor é representada pelo produto volatilizado. A fase dissolvida corresponde ao produto dissolvido na água subterrânea e por ela transportado. E, finalmente, a fase adsorvida corresponde às moléculas de produto que se aderem às partículas sólidas, preferencialmente matéria orgânica e argilas. Os contaminantes transitam de uma fase para outra, e a sua permanência em cada fase é regida por propriedades físico-químicas (VALENTIN, 2006).

No oceano um dos maiores problemas a ser levado em conta são as marés negras, enormes quantidades de petróleo que vagam e se alastram pelo oceano podendo atingir áreas distantes do local original do acidente. Os problemas causados não se resumem ao meio aquático, afetando a vida marinha (ao impedir a passagem do sol não permitindo a fotossíntese de seres autótrofos fotossintetizantes, base da cadeia alimentar marinha), mas também ao chegar ao continente (recifes, áreas húmicas, zonas de troca de marés e/ou praias) acaba afetando todo o ecossistema causando a morte de espécies de fauna e flora, impactando na qualidade das areias e águas dos estuários (SILVA, 2002).

A extensão brasileira de 9.198 km de áreas costeiras, patrimônio econômico e ambiental com grande diversidade e inúmeros ecossistemas que variam de clima temperado a equatorial, está sendo ameaçada pelos impactos do setor petroquímico, ainda que, muitas vezes, de forma quase imperceptível (ZIOILLI, 2002).

No Brasil existem mais de 300 campos de produção de petróleo (terra/mar), só em 2008 foram produzidos 105.452.170 m³ de petróleo dos quais, grande parte foram produzida nos estados da região norte do país. O Brasil passou por grandes acidentes em quase todo o território nacional, se estendendo tanto no continente quanto no litoral (VALENTIN, 2006).

Na tentativa de amenizar tais efeitos catastróficos, várias tecnologias foram e vêm sendo estudadas no mundo. Dentre as mais promissoras e com

resultados mais significativos estão os POAs (Processos Oxidativos Avançados). A tecnologia Fenton vem se destacando e têm recebido grande atenção neste âmbito por serem capazes de converter poluentes em espécies químicas inócuas, podendo mineralizar completamente o contaminante, sendo considerado um processo limpo e não seletivo. Na presença de radiação solar, o processo recebe o nome de foto-Fenton, que consiste na produção de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) altamente oxidantes e vêm apresentando resultados com elevados níveis de degradação, alta eficiência e baixo custo.

O estudo aqui apresentado teve como principal objetivo simular a contaminação de areia natural utilizando petróleo e monitorar por espectroscopia de fluorescência a degradação da fração aromática do óleo residual aplicando o processo Fenton e foto-Fenton com diferentes concentrações de íons ferro e agente oxidante em meios de alta e baixa concentração de sais.

1.1 COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DO PETRÓLEO

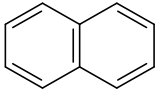
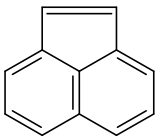
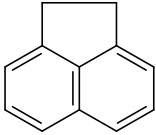
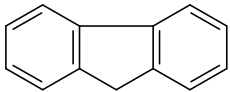
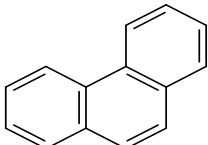
O petróleo é um líquido natural e oleoso, que pode ser encontrado no estado semi-sólido, de cor variável, podendo ser amarelada, âmbar, avermelhada, ou negra, constituído principalmente de hidrocarbonetos (compostos de cadeia alifática e compostos de cadeia fechada). Também contêm impurezas, principalmente água, compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurados (BORSATO et al., 2005).

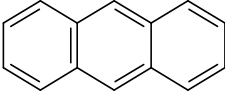
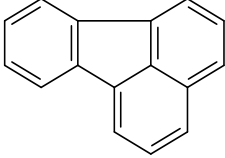
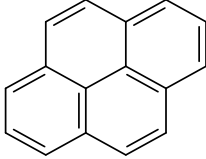
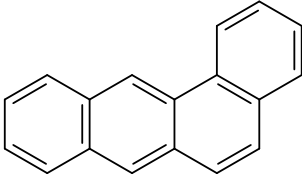
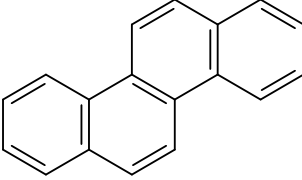
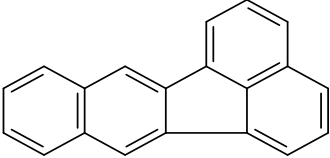
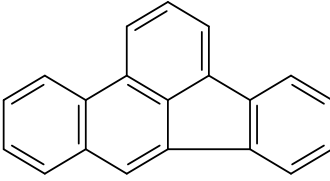
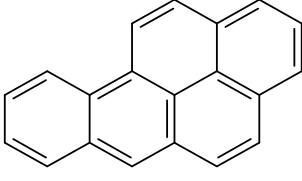
Os componentes de petróleo podem ser classificados em quatro categorias gerais: alifáticos, aromáticos, polares, e asfáltênicos. Na fração alifática predominam os hidrocarbonetos saturados de cadeia normal, além de cadeias ramificadas e cicloalcanos. A fração aromática consiste de hidrocarbonetos aromáticos (anéis aromáticos) mono ou policíclicos, muitas vezes com substituintes. A fração polar é composta por aromáticos heterocíclicos que podem incluir derivados de porfirina e compostos alifáticos contendo nitrogênio, enxofre, além de apresentar traços de compostos como álcool, fenol, cetona e ácidos carboxílicos. A fração asfáltênica, por sua vez, possui alto peso molecular, é rica em aromáticos, heteroátomos e metais (GARRET et al., 1998).

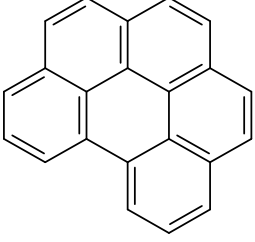
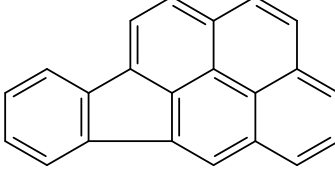
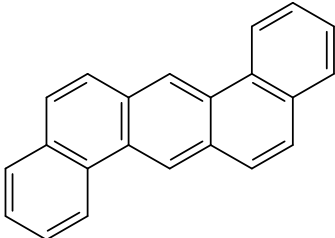
Os hidrocarbonetos saturados podem estar presentes no petróleo em até 60% da composição. A fração aromática é o segundo grupo constituinte mais importante, variando de 20 a 45%. Os asfaltenos variam entre 0 a 40% da composição do óleo cru, dependendo do tipo genético e da maturação termal (TISSOT & WELTE, 1984).

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), moléculas que possuem dois ou mais anéis de benzeno fundidos (SOLOMONS & FRYHLE, 2001), são importantes constituintes do petróleo sob o ponto de vista ambiental (EDWARDS, 1983). A *Environmental Protection Agency* (EPA) estabeleceu uma lista contendo os dezesseis HPAs considerados prioritários para o monitoramento ambiental, em função de sua carcinogenicidade e ocorrência (SISINNO et al., 2003). Na tabela 1 encontram-se listados estes compostos, assim como algumas de suas características físico-químicas.

Tabela 1 – PAHs classificados como principais poluentes pela “U. S. Environmental Protection Agency” (EPA) (BEDDING et al, 1995 e KUMKE et al, 1995 *apud* GUEDES, 1998).

HPAs	Nomenclatura	Peso molecular	Ponto de ebulição (°C)	λ máximo de absorção (nm)	λ máximo de emissão (nm)
	Naftaleno	128	217,9	319 302	322
	Acenaftileno	152		456 324	541
	Acenafteno	154	279	320 300	347
	Fluoreno	166	295	300	310
	Fenantreno	178	340	346 330	364

HPAs	Nomenclatura	Peso molecular	Ponto de ebulição (°C)	λ máximo de absorção (nm)	λ máximo de emissão (nm)
	Antraceno	178	342	374 356	399
	Fluoranteno	202	375	359	462
	Pireno	202	393	372 336	383
	Benzo[a] Antraceno	228	400	385 300	385
	Criseno	228	448	362 321	381
	Benzo[k] fluoranteno	252	480	402 308	402
	Benzo[b] fluoranteno	252		369 302	446
	Benzo[a] pireno	252	496	404 385	403

HPAs	Nomenclatura	Peso molecular	Ponto de ebulição (°C)	λ máximo de absorção (nm)	λ máximo de emissão (nm)
	Benzo[<i>g,h,i</i>] perileno	276	545	406 300	419
	Indeno [1,2,3- <i>cd</i>] pireno	276	536	460 302	503
	Dibenzo[<i>a,h</i>] antraceno	278	524	394 322	394

1.2 DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES NO SOLO

É bastante citada na literatura a importância da distribuição das fases do de um contaminante visto que devem ser priorizadas em análises de risco e em projetos de remediação. O solo do ponto de vista pedológico é constituído de três fases: sólida, líquida e gasosa (MONIS, 1972; BRADY, 1989; RAIJ, 1991; PENNER, 2000).

Segundo Azambuja e colaboradores (2000), Penner (2000) e a *Environmental Protection Agency* (EPA) dos Estados Unidos da América (Ground Water Issue - Light Nonaqueous Phase Liquids, 1995) a migração de contaminantes entre as fases no solo pode ser modelada através dos mecanismos de advecção, dispersão e atenuação.

A advecção corresponde ao transporte do contaminante ou partícula junto ao fluxo preferencial da água ou ar (EWEIS et al., 1998). A dispersão é responsável pela diminuição da concentração de compostos diretamente da fonte podendo atingir áreas distantes do local de origem e ocorre a partir do processo de dispersão hidrodinâmica e difusão molecular (AZAMBUJA et al., 2000). A atenuação

é a denominação para a redução da pluma de contaminação a partir de processos físicos, químicos e biológicos e envolve vários processos como diluição, dispersão, volatilização, sorção e o processo de biodegradação por microorganismos do solo e da água.

Num derramamento pode ocorrer a formação de várias fases, onde os contaminantes podem transitar de uma fase para outra, e sua permanência em cada uma é determinada por propriedades físico-químicas e das condições ambientais de acordo com a *National Research Council* (NRC) dos Estados Unidos da América em 2003.

Os hidrocarbonetos de petróleo apresentam diversas fases de contaminação quando expostos ao meio:

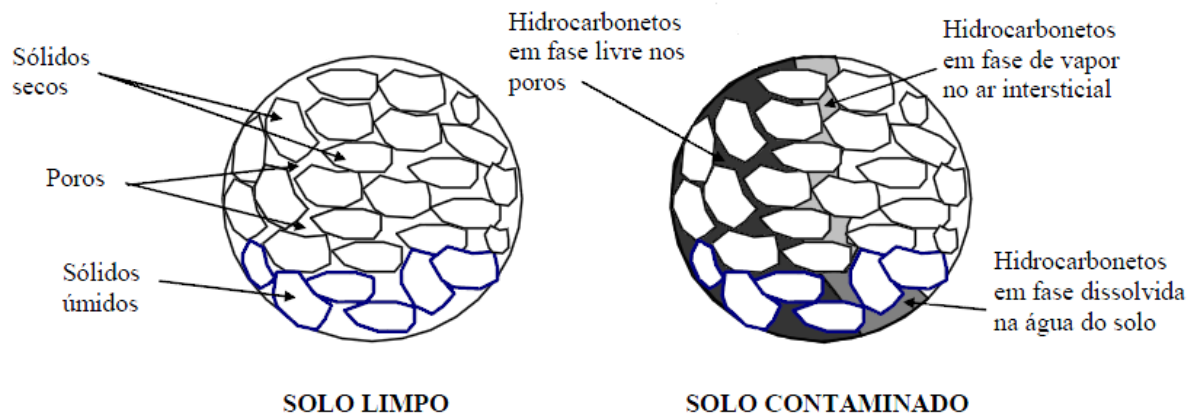
A fase Livre constitui na porção de hidrocarbonetos não miscíveis em água, sobre o topo do aquífero livre e que pode ser mais espesso em casos onde o sistema freático é pouco dinâmico e pouco permeável (várzeas) e/ou de acordo com o volume de produto derramado. A fase livre não é composta exclusivamente por hidrocarbonetos, sendo assim, não existe um limite estrito entre a fase livre e as demais fases, mas uma banda de transição que pode ser mais ou menos espessa, de acordo com a viscosidade do hidrocarboneto, magnitude e frequência das oscilações freáticas, quantidade de oxigênio disponível, porosidade do solo e o tempo transcorrido desde o vazamento, entre outros fatores intervenientes.

A fase adsorvida é também denominada de fase residual, constitui no halo de dispersão entre a fonte e o nível freático e caracteriza-se por uma fina película de hidrocarbonetos adsorvidos aos colóides orgânicos e minerais do solo e ou retidos por forças de capilaridade nos poros do solo. Em decorrência das variações freáticas inerentes, a fase adsorvida ocupa uma faixa sobre a extremidade da fase livre. Essa faixa pode ser mais ou menos significativa, dependendo da viscosidade do produto, da porosidade do solo e das oscilações do aquífero freático.

A fase dissolvida constitui em contaminações por dissolução de aditivos polares e por uma fração emulsionada de hidrocarbonetos que possui elevada mobilidade e dissipa-se abaixo no nível da água subterrânea, sendo importante para fluídos menos viscosos como a gasolina.

A fase vapor constitui a fase gasosa dos componentes voláteis dos combustíveis e que ocupa os poros do solo. A fase vaporizada pode estar presente em meio às demais fases, mas é mais significativa na região vadosa do subsolo (porção não saturada com água no perfil do solo) (AZAMBUJA et al., 2000).

Figura 1 – Fases da contaminação possíveis de estarem presentes na zona vadosa (Adaptado: BEDIANT, 1994).



Os solos arenosos, apresentando diferentes categorias de diâmetro do grão são distintos quanto ao grau de permeabilidade e potencial de penetração do óleo. As praias de areia com granulação fina são tipicamente compactadas e duras, com pouca chance de soterramento do óleo no substrato. Já praias de granulometria grossa são menos compactadas, possuindo alta permeabilidade, o que cria dificuldades de trafegabilidade e facilita o trapeamento do óleo encalhado no substrato (PETROBRAS, 2002).

1.3 FONTES DE POLUIÇÃO POR PETRÓLEO

Segundo Monteiro (2003), a poluição por petróleo no mar tem seis origens:

A poluição por fontes naturais de petróleo, onde é liberado, geralmente no ambiente marinho são escapes submarinos causados por processos geológicos tectônicos (terremotos, por exemplo) ou desgaste de rochas sedimentares causado por rios ou correntes submarinas (lixiviação).

Na poluição atmosférica, constatam-se a emissão de efluentes líquidos derivados dos processos de refino e de produção nas indústrias,

principalmente aquelas cuja localização é próxima ao litoral. A combustão incompleta de combustíveis fósseis, principalmente o óleo combustível dos navios, é outra fonte responsável pela incorporação de hidrocarbonetos de petróleo na atmosfera.

As principais operações com risco de acidentes em terminais petrolíferos decorrem da carga e descarga de óleo, docagem para reparos e liberação de efluentes das casas de máquinas.

Os impactos ambientais marinhos relacionados à produção de petróleo não são causados somente pelos vazamentos de óleo. Na verdade, estes surgem no início das operações de exploração, cujas técnicas de perfuração sísmica utilizadas para a identificação dos campos produtores provocam grandes prejuízos às atividades de pesca comercial, pela contaminação do ecossistema marinho.

Os despejos industriais e urbanos no mar são causados por fontes antropogênicas que ajudam na adição de resíduos urbanos e domésticos, resíduos agrícolas, resíduos de indústrias, como as químicas, e resíduos sólidos (plásticos e isopores).

Os acidentes com petroleiros estão inteiramente associados a vazamentos de óleo e seus derivados. Os que estão situados próximos à costa são aqueles que mais contribuem para os danos ambientais. A maioria dos acidentes resulta da combinação de ações e circunstâncias e, por isso, sua análise envolve a incidência de acidentes por categoria em função do principal evento ou operação em andamento na hora do derramamento.

Em ambiente terrestre todas as fases de transporte e refino podem levar a acidentes com contaminação do solo por petróleo bruto ou seus derivados. Os maiores e mais danosos eventos poluidores usualmente envolvem ruptura de tubulações, acidentes em refinarias, perfuração de poços, transporte e descarte residual.

1.4 PETRÓLEO EM AMBIENTE MARINHO

Quando o petróleo entra em contato com água do mar, vários processos físico-químicos e biológicos são possíveis de ocorrer e a intensidade de cada um deles varia ao longo do tempo. De acordo com Clark (1989) e Marques Jr.

(2002). Na figura 2 estão representados os processos que ocorrem com o petróleo: espalhamento, evaporação, dissolução, dispersão, emulsificação, fotoxidação, sedimentação e biodegradação do petróleo dentre outros (BENTO, 2005).

Todos os processos de intemperismo (Figura 3) dependem das condições climáticas, além do tipo de petróleo.

Figura 2 – Representação da distribuição dos hidrocarbonetos no meio aquático (Lima, 1996).

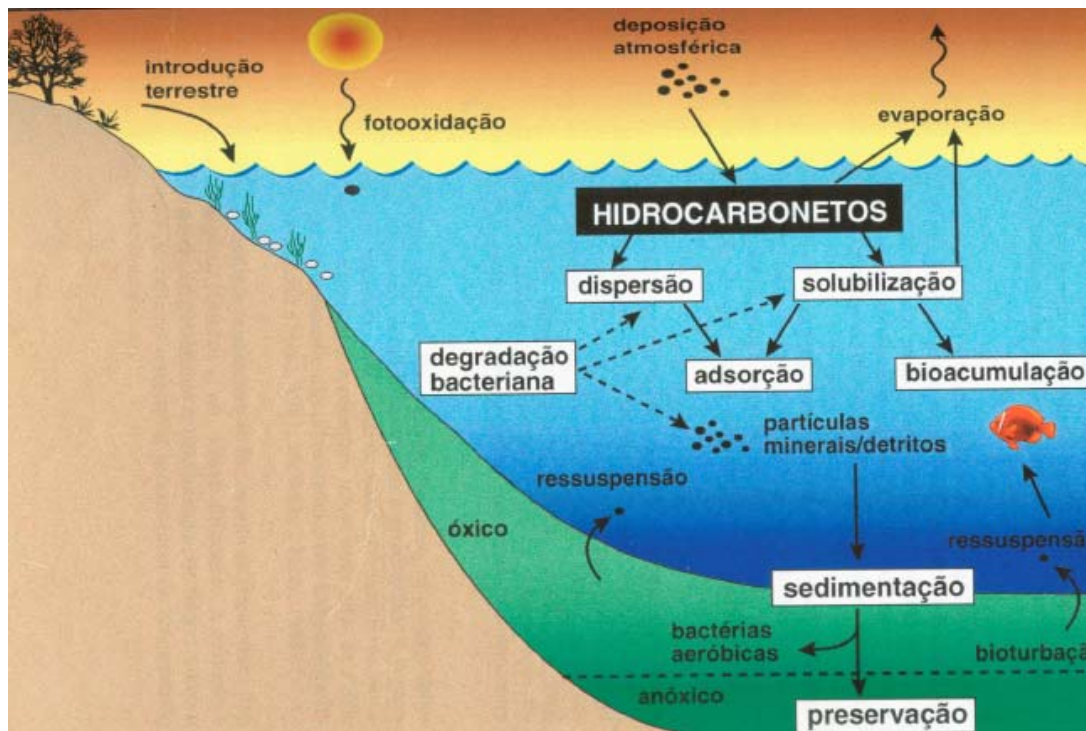
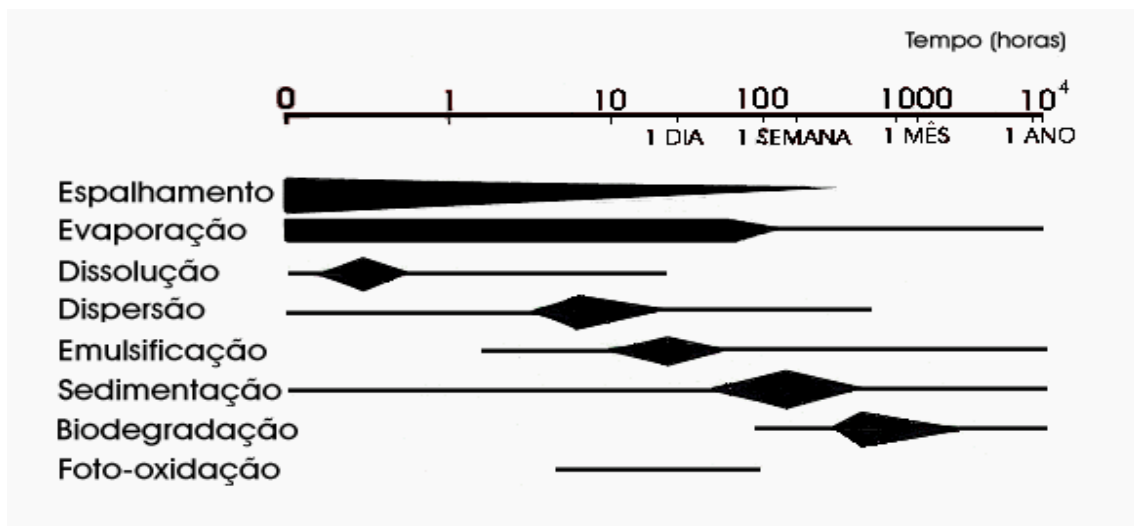


Figura 3 – Tempo e fatores que agem na intemperização do óleo (Adaptado: CLARK, 1989)



1.5 PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO

Após um derrame no mar, o óleo pode atingir as praias através de difusão, sendo empurrado pela ação do vento e pelas correntes de água. Quando atinge o litoral, o óleo combina-se freqüentemente com sedimentos, assumindo uma forma muito persistente que pode permanecer inalterada durante um período de dez ou mais anos. Eventualmente, depois que um derrame de óleo atinge o litoral, este cobre as pedras, penetra nas rochas, dificultando sua remoção e causando danos à vegetação, aos peixes, aos animais invertebrados, pássaros e seres humanos. A economia da região também é muito afetada, desde o turismo à pesca (MILLIOLI et al., 2004).

São vários os sistemas propostos para tratamento das areias contaminadas com petróleo, destacando-se:

Os processos físico-químicos consistem em diminuir a mobilidade dos constituintes perigosos. Para isto, é introduzido um aditivo à mistura, que se solidifica, formando uma matriz responsável pela imobilização do composto de interesse. Uma grande desvantagem está no aumento de volume do resíduo, que deve ser estocado indefinidamente.

Os métodos biológicos baseiam-se no fato de que os microorganismos têm possibilidades praticamente ilimitadas para metabolizar compostos químicos. Tanto o solo quanto as águas subterrâneas contêm elevado número de microrganismo que gradualmente se adaptam às fontes de energia e de carbono disponíveis. Destacam-se o uso de plantas para a adsorção do óleo no sítio contaminado; o uso de biopolímeros para cobrir superfícies evitando a adesão do óleo no sítio contaminado, o uso de biopolímeros para cobrir superfícies evitando a adesão do óleo sobre as mesmas e o uso de microorganismos para acelerar o processo de degradação dos contaminantes. No entanto, estes não funcionam bem sob elevadas concentrações de óleo contendo frações mais pesadas e recalcitrantes.

Os processos térmicos são eficientes, desde que bem conduzidos, mas apresentam um custo muito elevado. Os processos químicos, por outro lado, definidos como Processos Oxidativos Avançados (POAs), são tecnologias alternativas aos tratamentos que se baseiam na formação de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)

altamente oxidantes, capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos. A grande vantagem destes processos está no fato de serem tratamentos destrutivos, ou seja, o contaminante é degradado através de uma série de reações químicas, tendo como produtos finais CO₂, H₂O e íons inorgânicos. A oxidação química tem também a vantagem de ser um processo rápido, quando comparado aos processos biológicos, além de ter a capacidade de destruir moléculas recalcitrante

1.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POAs podem ser classificados em dois grandes grupos: os que envolvem reações homogêneas, usando H₂O₂, O₃ e/ou luz UV, e os que empregam reações heterogêneas, usando catalisadores (ALBERICI et al., 1995). A efetividade dos processos oxidativos homogêneos a partir de oxidantes fortes dirigidos por luz está associado a espécies muito reativas, os radicais hidroxila (HO•) (Equação 1), que são gerados na mistura reacional pela fotólise direta de H₂O₂ sob irradiação solar UV $\lambda < 400$ nm (WANG et al., 2000). Quando exposto a ação da luz UV, o H₂O₂ se decompõe formando radicais OH•, que iniciam cadeias de reações radicalares envolvendo substâncias orgânicas (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996).



Um dos POA mais promissores consiste na reação entre Fe²⁺ e H₂O₂ (equação 2), conhecida como a reação de Fenton, que gera os radicais •OH que possuem elevado potencial de oxi-redução (~2,0 V), atacando indistintamente todas as espécies presentes no meio reacional. A alta reatividade do radical OH resulta em reações rápidas, da ordem de 1 x 10¹⁰, e inespecíficas com os substratos, o que implica que a velocidade de reação normalmente é limitada pela velocidade de difusão. Quando é utilizado Fe³⁺ ao invés de Fe²⁺ e H₂O₂ em excesso (equação 3), outros radicais de menor potencial de oxidação como hidroperoxila (HO₂•) e ânion superóxido (O₂•⁻) também são formados (equação 5). A proporção na

qual estes radicais são produzidos é determinada pelo pH, pois a protonação do ânion superóxido ocorre em meio ácido, cujo equilíbrio apresenta pKa 4,88 (AGUIAR et al., 2007). Tais radicais de formação secundária apresentam efeitos negativos no processo de degradação do contaminante, pois atrapalha a formação do radical $\cdot\text{OH}$, que é o radical que de fato atua na degradação.

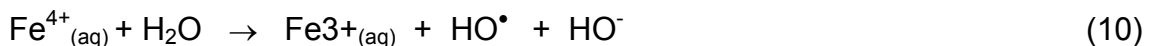


Quando o processo Fenton envolve luz denomina-se foto-Fenton, baseia-se na interação destes reagentes químicos catalisadores com uma fonte de luz, seja ela no espectro visível (~ 400 a 700 nm) ou ultra-violeta (< 400 nm), natural ou artificial. Tal interação é capaz de aumentar a taxa de degradação do contaminante, principalmente através da redução de ferro Fe^{3+} a Fe^{2+} (BACARDIT et al., 2007).

A luz UV reduz Fe^{3+} a Fe^{2+} , o que aumenta a produção de radicais $\cdot\text{OH}$ (equação 6,7 e 8) e fotolisa compostos orgânicos complexados com esse cátion, como oxalato- Fe^{3+} . (AGUIAR et al.,2007).



Uma moderna interpretação dos mecanismos de Fenton e foto-Fenton é que durante a oxidação do Fe^{2+} e Fe^{3+} (equação 9 e 10), podem assumir outros intermediários com maior valência (Fe^{4+}).



A formação destes intermediários de Fe^{4+} acaba por diminuir a eficiência do processo, pois diminui a concentração de íons Fe^{2+} que são mais efetivos na produção da hidroxila $\cdot\text{OH}$ (BACARDIT et al., 2007).

1.7 PROCESSO FOTO-FENTON EM ÁGUA DO MAR

A água do mar contém uma variedade de íons inorgânicos, sendo que a maioria são ânions Cloreto (Cl^-). É muito importante a investigação dos efeitos dos sais inorgânicos dissolvidos na água do mar em relação às reações fotocatalíticas (MAKITA & AKIRA, 2008).

Alguns estudos assumem que a presença de íons inorgânicos pode afetar a eficiência do processo de oxidação baseado no radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), afirmando que ânions podem reagir com o peróxido de hidrogênio, assim diminuindo a concentração final de radical hidroxila produzido pela reação. Tais estudos apontam que ânions inorgânicos (Cl^- , SO_4^{2-} , H_2PO^-) podem produzir efeitos negativos significativos no processo foto-Fenton, podendo haver complexação dos íons ferro Fe^{2+} e Fe^{3+} com o Cl^- ou com radical hidroxila (BACARDIT et al., 2007).

Lu et al. 1998, reportou que a atividade fotocatalítica é inibida pelo ânion Cl^- , tendo como explicação a adsorção competitiva entre Cl^- e o poluente. O pH passa a ter um valor significativo, sendo que em valores abaixo de 3 irá ocorrer a formação quase exclusiva do ânion radical menos reativo, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, isto devido a fotólise de íons Fe^{3+} na presença de íons de cloro (Cl^-), formando quase exclusivamente complexos de ferro (III), FeCl_2^+ e FeCl_2^+ . Porém a presença de diferentes íons inorgânicos NaCl , KCl , CaCl_2 , MgSO_4 , MgCl_2 quando dissociados favorecem a atividade fotocatalítica, assim participando de maneira positiva contra a inibição provocada pelos íons cloreto (MAKITA & AKIRA, 2008).

Estudos em trabalhos empíricos e simulado a respeito da taxa de oxidação do ferro (II) na presença de uma baixa concentração de cloreto, mostram que FeCl^+ e Fe^{2+} apresentam a mesma reatividade com todos os radicais orgânicos. Podendo ser notado que a formação do radical $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ não afetará a taxa de oxidação do Fe(II) pelas seguintes razões: (i) o radical $\cdot\text{OH}$ é um oxidante forte ($E=2,09$) e reage rapidamente com espécies de Fe(II) e (ii) a formação do $\cdot\text{OH}$ pelas reações de H_2O_2 com Fe(II) é o passo limitante na taxa global de reação de oxidação do Fe

(II). Se partimos do princípio que FeCl^+ pode ser oxidado pelo H_2O_2 , a taxa constante, para a reação do peróxido de hidrogênio com FeCl^+ ou com Fe^{2+} , será idêntica. Assim a adição de cloro, conseqüentemente a complexação de Fe(II) pelo Cl, não afetará a taxa de oxidação de Fe(II) (TRUONG et al., 2004).

Por estes fatos, alguns autores afirmam que a adição de íons Cl^- pode afetar no processo de degradação, porém isso vai depender do pH do meio, da sua concentração de íons orgânicos, da espécie química do contaminante e tipo de solo contaminado. O número elevado de reações de Fenton em ambiente marinho demonstra a complexidade do meio na presença de íons Cl^- (Figura 4).

Figura 4 – Reações do processo foto-Fenton na presença de íons Cloro. Fonte: (YU et al., 2004)

$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^+$	$2.88 \text{ M}^{-1} (I=0.1 \text{ M})$	$\text{ClOH}^{\bullet-} + \text{Cl}^-$	
$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$	$6.61 \text{ M}^{-1} (I=0.1 \text{ M})$	$\text{ClOH}^{\bullet-} + \text{Cl}^- \rightarrow$	$2.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}_2^+$	$10.47 \text{ M}^{-2} (I=0.1 \text{ M})$	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{HO}^-$	
$\text{Cl}^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{ClOH}^{\bullet-}$	$4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$	$1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{ClOH}^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HO}^\bullet$	$6.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	
$\text{ClOH}^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow$	$3.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$	$4.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
HClOH^\bullet		$\text{HO}_2^\bullet + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	
$\text{HClOH}^\bullet \rightarrow \text{ClOH}^{\bullet-} +$	$1.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow 2$	$3.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
H^+		$\text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	
$\text{HClOH}^\bullet \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$5.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{O}_2$	$2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClOH}^\bullet$	$2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$\text{Cl}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+}$	$5.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-}$	$8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- +$	$1.4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^-$	$6.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	FeCl^{2+}	
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$1.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	$\text{Cl}^\bullet + 1 \text{ e} \rightarrow \text{Cl}^-$	$E^\circ = 2.41 \text{ V}$
$\text{HClOH}^\bullet + \text{Cl}^-$		$\text{Cl}_2^{\bullet-} + 1 \text{ e} \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	$E^\circ = 2.09 \text{ V}$
$\text{HClOH}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow$	$8.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$		
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$			
$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{HO}^- \rightarrow$	$4.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$		

1.8 CONCENTRAÇÃO DE ÍONS FERRO NO SOLO

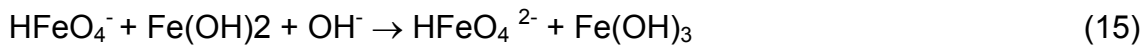
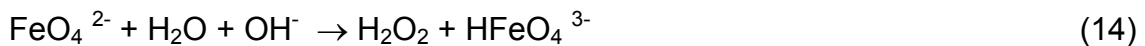
O ferro, na presença de íons de cloro, pode formar complexos de cloro-ferro que poderão atrapalhar no processo de foto-degradação, pois tais complexos dificultam a formação de radicais oxidantes. Porém, a formação destes complexos de ferro será diretamente influenciada pelo pH, sendo mais efetiva em pH menor que 3, caso contrario, a salinidade não influenciará negativamente na reação, pelo contrário, ajudará no processo. Assim, dependendo da concentração de ferro,

os íons cloreto não estarão contribuindo para aumentar a eficiência do processo (MAKITA e AKIRA, 2008). A concentração de íons Cl^- (salinidade do meio) irá afetar o processo, quando o pH ficar muito ácido ou/e quando a concentração de Fe^{3+} for muito elevada (MORAES et al., 2004).

Outros tipos de complexos que devem ser considerados são os intermediários de ferro ($\text{Fe}^{4+}_{\text{aq}}$, $\text{Fe}^{5+}_{\text{aq}}$ e $\text{Fe}^{6+}_{\text{aq}}$), os quais auxiliam no processo de degradação (em experimentos que combinam absorção UV/vis e reagentes Fenton). Na ausência de H_2O_2 , os íons de $\text{Fe}^{4+}_{\text{aq}}$ e $\text{Fe}^{6+}_{\text{aq}}$, apresentam geralmente um tempo de vida surpreendentemente alto, sendo que o decaimento observado nestas duas espécies em soluções aquosas (pH 3 a 7) seguem uma reação cinética de primeira ordem (BOSSMAN et al., 1998, MACHULEK et al., 2007).

Há compostos que retardam a decomposição do Ferrato (VI). Deininger e Dotson em reportaram que o uso do sal de haleto de sódio é um agente estabilizante na presença de íons Ferrato. Outros compostos que impedem a decomposição são KCl, KBr e KNO_3 (MÁCOVÁ et al., 2009).

O mecanismo do íon Ferrato (VI) reduzindo para hidróxido Fe (III) em meio alcalino (equações 11, 12 e 13), incluem estágios intermediários de formação de oxidantes ativos como Fe (V) e Fe (IV), os quais também resultam na formação (equações 14, 15, 16 e 17) de outros oxidantes: O_2^{2-} , O_2 , peróxido de hidrogênio e subsequentemente radicais $\cdot\text{OH}$ e HO_2 (STUPIN et al., 2001).



2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

Os seguintes substratos, catalisadores e meios reacionais foram utilizados nos experimentos de contaminação e tratamento das amostras.

Substratos: Areia natural e Petróleo.

Catalisadores: Sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Meios reacionais: água destilada e água do mar sintética

2.1.1 Areia Natural

Foi utilizada areia natural de leito de rio, cuja granulometria foi determinada de acordo com Manual Técnico de Pedologia do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2007), seca em estufa a 105 °C por 24 h, de acordo com o Método de Determinação de Umidade (EMBRAPA, 1997).

A areia foi peneirada em um conjunto de tamis para análise granulométrica da marca BERTEL (2,0 mm; 1,0 mm; 0,5 mm; 0,25 mm; 0,1mm; 0,05 mm e 0,002 mm) sob agitação mecânica durante 1h a 170 rpm.

2.1.2 Petróleo

O óleo bruto utilizado para contaminação da areia foi fornecido, pela Refinaria Presidente Getúlio Vargas, Araucária, PR. Trata-se de um *blend* com vários tipos de petróleo utilizado no refino para obtenção de derivados como diesel e gasolina.

2.1.3 Água do Mar Sintética

A água do mar foi preparada de acordo com CORDEIRO (2009) apud ASTM D1141- *Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*.

Tabela 2 – Composição da solução de água do mar sintética

Reagente	Concentração (g/L)
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.200
Na ₂ SO ₄	4.090
KCl	0.695
CaCl ₂	1.160

2.1.4 Sulfato Ferroso

Foi utilizado como catalisador o Sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) da Vetec química fina LTDA - 99% de pureza.

2.1.5 Peróxido de Hidrogênio

Foi utilizado como agente oxidante o Peróxido de hidrogênio (Hiprox 500) da Quimisa - 50% v/v.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Contaminação e Preparação das Amostras para Tratamento

Porções contendo 100g de areia natural foram misturadas e homogeneizadas com 1 g de petróleo 1% (m/m).

A "lama" foi preparada utilizando uma porção de areia contaminada com petróleo adicionando 15 mL de água destilada ou água do mar sintética e os reagentes de Fenton (20 mL de peróxido de hidrogênio [0,04M] ; 5 mL de solução aquosa de sulfato ferroso 0,08 M ou 0,8 M). As amostras que continham apenas ferro natural da areia (endógeno) foram adicionados 20 mL de água destilada ou marinha ao invés de 15 mL, para equiparar ao volume total das demais, já que não havia adição da solução de sulfato ferroso. Foram também preparadas amostras de referência para o processo Fenton e foto-Fenton.

As porções de areia contendo petróleo e reagentes de Fenton foram colocadas em placas de Petri (90 x 15 mm) da marca Pyrex e submetidas ao tratamento.

A relação das amostras para tratamento e suas respectivas composições encontra-se na tabela 3.

Tabela 3 – Relação das amostras para tratamento com processo Fenton (amostras não-irradiadas-NIRR) ou foto-Fenton (amostras irradiadas-IRR- por 1, 2, 3 e 4 horas) e variação na concentração do íon ferro, peróxido de hidrogênio e salinidade do meio reacional.

Areia+petróleo+H₂O mar sintética	
Amostra A	IRR+[FeSO ₄]= 0,08M+[H ₂ O ₂]=0,04M
Amostra B	IRR+[FeSO ₄]= 0,8M+[H ₂ O ₂]=0,04M
Amostra C	IRR+[FeSO ₄]= 0,08M+ [H ₂ O ₂]=0
Amostra D	IRR+[FeSO ₄]= 0+[H ₂ O ₂]=0,04M
Amostra E	IRR+[FeSO ₄]= 0+ [H ₂ O ₂]=0
Amostra F	NIRR+[FeSO ₄]=0,08M+ [H ₂ O ₂]=0
Amostra G	NIRR+[FeSO ₄]=0,08M+ [H ₂ O ₂]=0,04 M
Amostra H	NIRR+[FeSO ₄]=0+ [H ₂ O ₂]=0,04 M
Areia+petróleo+H₂O destilada	
Amostra A'	IRR+[FeSO ₄]= 0,08M+[H ₂ O ₂]=0,04M
Amostra B'	IRR+[FeSO ₄]= 0,8M+[H ₂ O ₂]=0,04M
Amostra C'	IRR+[FeSO ₄]= 0,08M+ [H ₂ O ₂]=0
Amostra D'	IRR+[FeSO ₄]= 0+[H ₂ O ₂]=0,04M
Amostra E'	IRR+[FeSO ₄]= 0+ [H ₂ O ₂]=0
Amostra F'	NIRR+[FeSO ₄]=0,08M+ [H ₂ O ₂]=0
Amostra G'	NIRR+[FeSO ₄]=0,08M+ [H ₂ O ₂]=0,04 M
Amostra H'	NIRR+[FeSO ₄]=0+ [H ₂ O ₂]=0,04 M

Tratamento das Amostras Utilizando Reagentes de Fenton

As amostras em duplicatas, listadas na tabela 3, foram submetidas ao tratamento utilizando os reagentes de Fenton.

Considerando o processo foto-Fenton, as amostras foram irradiadas sob luz solar no intervalo entre 10:00 e 14:00 h (Figura 5). A cada hora de exposição foram retiradas duas amostras para análise.

Figura 5 – Amostras irradiadas (processo foto-Fenton)



Algumas amostras foram submetidas apenas ao processo Fenton, ou seja, expostas ao ambiente, contudo sem receber a radiação solar diretamente. Estas amostras foram expostas em placas de Petri cobertas com papel alumínio (figura 6).

Figura 6 – Amostras não irradiadas (processo Fenton)



2.2.3 Secagem das Amostras Irradiadas

Após tratamento com reagentes de Fenton, foram recolhidas 5 g de cada placa de Petri para secagem em forno microondas Panasonic Perfect NN-S56B) durante 5 min na potencia 1 determinada pelo fabricante. De acordo com os experimentos realizados por Cividatti em 2009 este valor é equivalente a 90W (figura 7). A temperatura nesta potência não ultrapassou os 50° C, assim não ocorrendo a degradação térmica do contaminante.

Figura 7 – Forno microondas utilizado para secagem das amostras.



Para otimização do processo de secagem foram utilizadas amostras em triplicata, variando o intervalo de tempo e fazendo a medição de temperatura das amostras na potência 1, informada pelo fabricante, equivalente a potência real de 90 W (CIVIDATTI, 2009).

2.2.4 Secagem das Amostras não Irradiadas

As amostras não-irradiadas foram submetidas inicialmente a um processo de pré-secagem a vácuo, antes da secagem no forno microondas. Cada amostra depositada em papel filtro foi inserida em funil de Buchner devidamente conectado a um sistema de vácuo (figura 8) produzido por uma bomba mecânica NASH do Brasil Bombas Ltda MHC 80/5 com pressão de 300 e 500 mm Hg. O tempo de secagem de cada amostra foi estimado em 1 h, até massa constante.

2.2.5 Extração e Análise por Fluorescência

Das amostras iniciais irradiadas, foram pesadas 5 g desta e colocadas em *Erlenmeyer*, adicionados 100 mL de diclorometano P.A. e levadas para uma mesa de agitação mecânica (Tecnal TE-140) durante 1 h a 230 RPM. Cada amostra foi transferida para um sistema de filtração em papel, onde foram recolhidas as fases: sólida e líquida. A fase líquida foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, cujo volume foi completado com diclorometano P.A. A fase sólida foi novamente submetida ao processo de extração com diclorometano e também ao processo de filtração (figura 9) nas mesmas condições descritas anteriormente

Os espectros de fluorescência *synchronous* ($\Delta\lambda = 20$ nm) foram registrados com varredura de 300 a 750 nm em equipamento Shimadzu RF-5301PC (figura 10) operando com abertura de fenda de 1,5 nm e velocidade rápida de varredura.

2.2.6 Medidas de pH

Para medidas de pH foi preparada uma suspensão de solo em solução aquosa de CaCl_2 1:2,5 m/m (EMBRAPA,1997). A suspensão foi agitada mecanicamente durante 15 min em 250 rpm e efetuada a leitura após 30 minutos de acordo com a metodologia do Manual de análise química de solo e controle de qualidade - IAPAR (PAVAN et al.,1992). Os valores de pH foram obtidos utilizando-se um medidor de pH da pHtek PHS-3B.

2.2.7 Determinação de Teor de Ferro Total na Areia Natural

Utilizou-se o método da solução extratora Mélich. Após trituração e homogeneização foram pesados 5 g de areia e inseridas em Erlenmeyer de 125 mL com 50 mL da solução extratora. Agitou-se durante 20 min em mesa agitadora horizontal operando com 150 rpm. Após agitação as amostras ficaram em repouso por 12 horas para a decantação (EMBRAPA 1997).

Na análise por absorção atômica em espectrômetro Perkin Elmer Atomic Absorption modelo AAnalyst 200 foi utilizada lâmpada de cátodo oco e 2 ppm do padrão de FeCl_3 15% em HCl - Titrisol Merck.

2.2.8 Determinação de Íons Ferro por RPE

A caracterização de espécies paramagnéticas do ferro na amostra de areia natural por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foi realizada em um espectrômetro Varian E-109 operando em banda X (~ 9 GHz).

O experimento foi conduzido à temperatura ambiente com amplitude de modulação igual a 1 G e modulação do campo magnético de 100 kHz. O padrão de $\text{Cr}^{3+}:\text{MgO}$ foi utilizado como marcador de campo ($g = 1,9797$). A amostra foi colocada em tubo de quartzo com 4 mm de diâmetro interno, o qual foi inserido na cavidade ressonante.

2.2.9 Determinação de Íons Ferro por Espectroscopia Mössbauer

Na determinação de íons ferro na areia natural foi também utilizada espectroscopia Mössbauer. Um espectrômetro convencional, WISSEL MA-250, operando na geometria de transmissão, com fonte radioativa movimentada por um transdutor de velocidade em função triangular do tempo e fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de Rh, fornecida pela Ritverc GmbH-V. G. Khlopin Radium Institute – Rússia, cuja atividade nominal inicial era de 25mCi.

A areia natural foi analisada em temperatura ambiente, utilizando-se um criostato de fluxo, Janis SVT – 400T.

3 DISCUSSÃO E RESULTADOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA AREIA NATURAL

Estudos granulométricos servem para determinar a distribuição percentual das várias frações granulométricas de um sedimento. Neste caso foi utilizada a fração de areia natural classificada como areia média tamanho entre 0,5 a 0,25 mm de acordo com o Manual técnico de Pedologia do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE 2007), descartando a fração mais grossa (pedras e cascalhos) e a fração mais fina (silte e argila).

Tabela 4 – Granulometria da areia natural.

Frações da amostra	Diâmetro (limite superior)	Diâmetro (Limite Inferior)	Porcentagem das frações
Areia muito grossa	2,0	1,0 mm	3,5 %
Areia grossa	1,0	0,5 mm	7,7%
Areia média	0,5	0,25 mm	36,0%
Areia fina	0,25	0,10 mm	40,5%
Areia muito fina	0,10	0,05 mm	12,2%
Silte	0,05	0,002 mm	0,003%
Argila	< 0,002 mm		0,002%

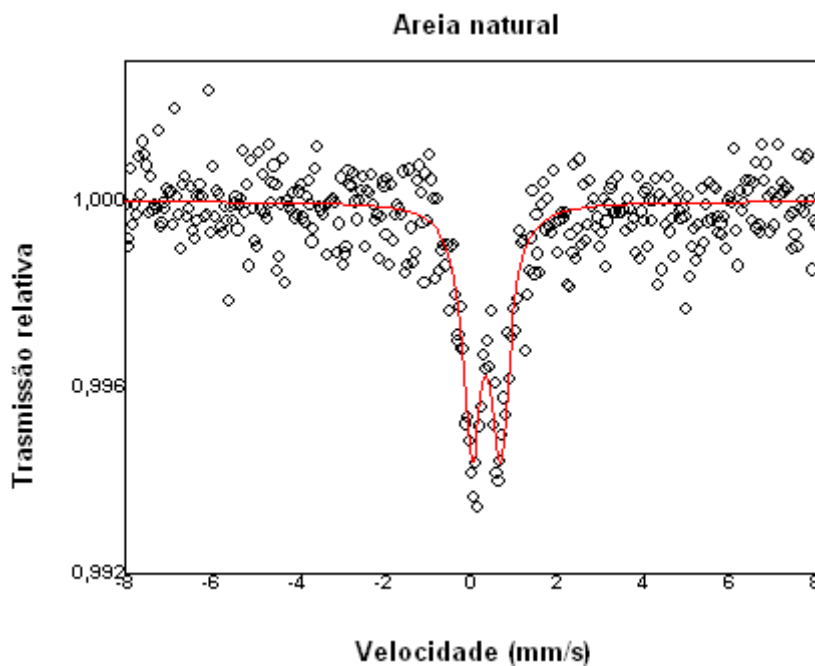
A determinação do teor de ferro total e a identificação de íons ferro na areia natural foram realizadas por espectroscopia de Absorção Atômica, Mössbauer e RPE.

O teor de ferro endógeno presente na areia utilizada nos experimentos foi de 1,53 ppm equivalendo a concentração molar de 0,003M.

Conceitualmente, é possível distinguir propriedades do ferro na estrutura de minerais, como, por exemplo, estado de oxidação, com base nos parâmetros hiperfinos medidos por espectroscopia Mössbauer (FABRIS, 2007). No efeito Mössbauer estão envolvidas transições nucleares decorrentes da absorção de

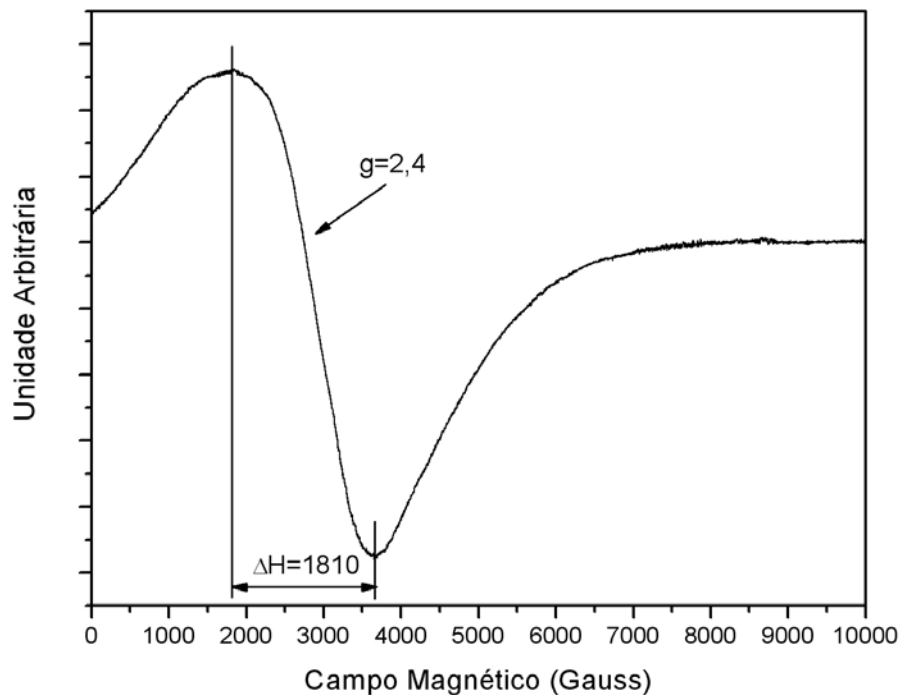
raios γ , sendo a condição de ressonância entre a fonte e a amostra conseguida pelo efeito Doppler. Das análises dos espectros Mössbauer resultam dois parâmetros: o deslocamento isomérico (IS) e o desdobramento quadrupolar (QS). Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos no espectro da figura 13 foram: largura de linha $\delta(\text{mm/s}) = 0.52$; deslocamento isomérico - IS (mm/s) = 0.34, indicando a presença de Fe^{3+} na areia e deslocamento quadrupolar - ΔS (mm/s)= 0.66.

Figura 8 – Espectro Mössbauer da areia natural



A análise da areia por espectroscopia de RPE (Figura 9) mostrou um sinal presente em todas as amostras é típico de radical livre estável, com valor de g de 2,4 e largura de linha (ΔH) de 1810. Essas características do sinal permitem propor tratar-se de radicais livres características do íon Fe . (GUEDES et al., 2003).

Figura 9 – Espectro de RPE registrado a partir da areia.



3.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE PROCEDIMENTOS DE SECAGEM DA AREIA

A utilização do forno de microondas no processo de secagem da areia, em contrapartida ao método convencional de secagem de solo em estufa ou forno elétrico por 24 h à 105°C (EMBRAPA, 1997), torna-se vantajoso pela redução do tempo de secagem das amostras de solo e conseqüente economia de energia. A utilização do forno de microondas possibilita também maior segurança quanto à preservação da amostra quando comparado aos outros métodos que atingem temperaturas muito mais elevadas deteriorando as amostras, principalmente aquelas contendo compostos orgânicos. (CIVIDATTI, 2009).

Diferente do forno elétrico ou de combustão, onde todos os corpos no seu interior sofrem aquecimento, no forno de microondas o aquecimento dependerá fundamentalmente da constante dielétrica e da freqüência de relaxação do material. Do ponto de vista clássico, o aquecimento de um material devido à irradiação por microondas é devido à interação da onda eletromagnética com o dipolo elétrico da molécula (BARBOZA et al., 2001).

As amostras submetidas ao processo Fenton (não-irradiadas), após exposição ou tratamento, apresentaram teor de água bem mais elevado do que as amostras irradiadas (processo foto-Fenton). Assim, as amostras não-irradiadas foram previamente secas num sistema a vácuo, antes da secagem no forno microondas.

3.3 ANÁLISE DE AROMÁTICOS DE PETRÓLEO POR FLUORESCÊNCIA

A caracterização espectroscópica de sistemas aromáticos multicomponentes tem sido muito interessante, visto que as espécies químicas são analisadas de forma integral, conforme as características espectrais do sistema. Na espectroscopia de fluorescência *synchronous* os monocromadores de excitação e emissão são *escaneados* simultaneamente, fazendo uma varredura da amostra, mantendo fixo um intervalo ($\Delta\lambda$) entre eles (PATRA & MISHRA, 2002). Assim sendo, este método é apresentado como uma alternativa mais acessível, simples, rápida e sensível para a detecção por exemplo de HPAs (EIROA et al., 1998 ; DISSANAYAKE e GALLOWAY, 2004).

Na figura 15, o espectro mostra as faixas de emissão dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), aromáticos polares e asfalteno de petróleo extraídos com diclorometano da areia contaminada. Na região entre 350 a 450 nm destacam-se os HPAs. Os aromáticos polares (contendo heteroátomos) emitem preferencialmente entre 450 a 500 nm, enquanto os asfaltenos emitem geralmente a partir de 500 nm (NICODEM et al., 1998; NICODEM et al., 2001; GUEDES et al., 2006).

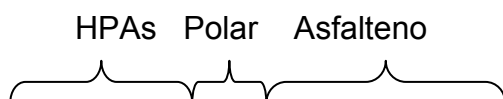
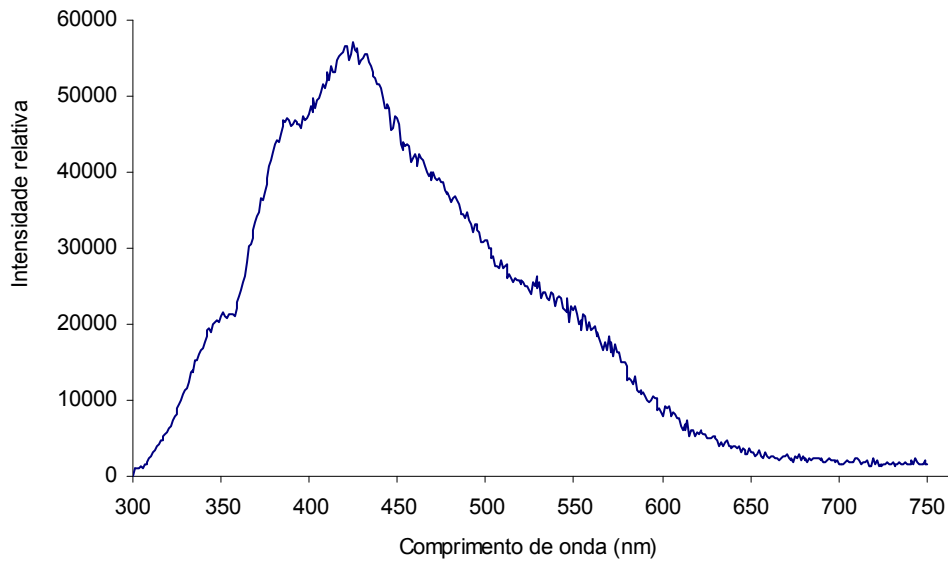


Figura 10 – Espectro de fluorescência das frações aromáticas de petróleo na areia contaminada



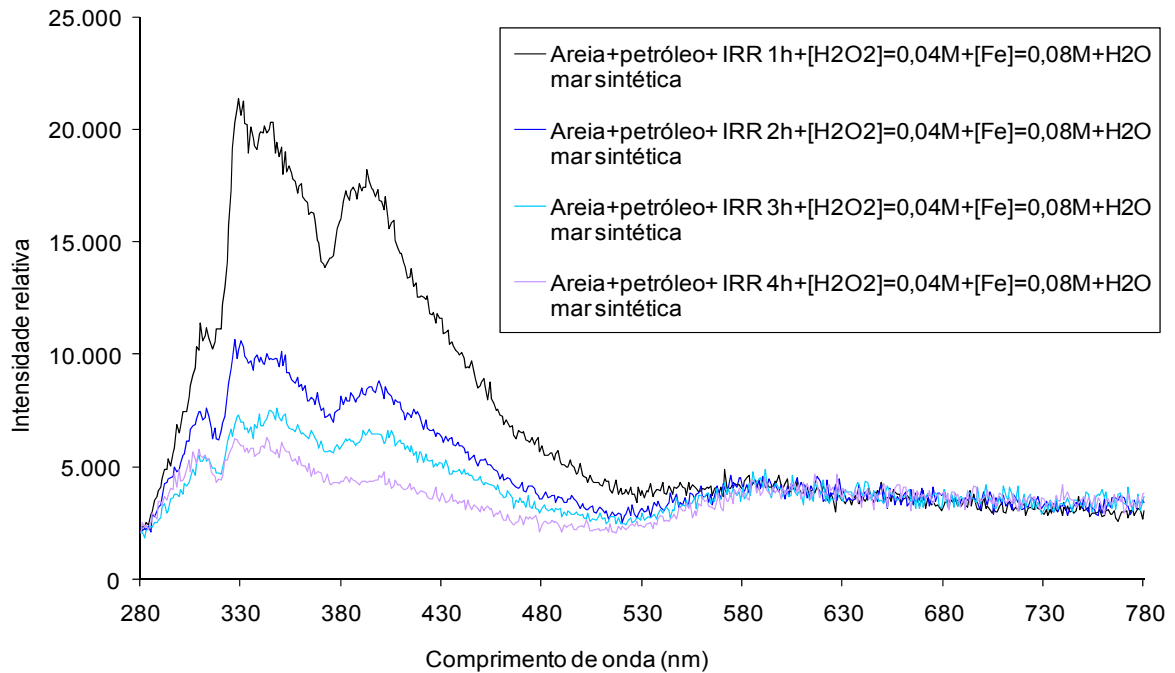
3.4 REAGENTES DE FENTON NA DEGRADAÇÃO DE AROMÁTICOS DO PETRÓLEO

3.4.1 Variação nos Parâmetros de Tratamento da Areia Contaminada

3.4.1.1 Tempo de irradiação

Os extratos orgânicos da areia contendo aromáticos de petróleo foram analisados por fluorescência (Figura 11). As amostras de areia contaminada foram submetidas ao processo foto-Fenton com variação no tempo de irradiação em meio salino (água do mar sintética).

Figura 11 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos da areia contaminada sob tratamento durante 4 h com processo foto-Fenton em meio salino.



Os perfis dos espectros de fluorescência demonstraram decaimento da intensidade relativa, indicando degradação da fração aromática do petróleo durante o tratamento. A área integrada do espectro após 3 h de tratamento da amostra com processo foto-Fenton foi reduzida à metade, quando comparada a amostra submetidas ao tratamento por apenas 1 h. O resultado obtido com 4 h de tratamento não foi significativo, em relação a 3 h. Assim foi estabelecido o intervalo de 3 h para prosseguir com os demais experimento com variação na concentração do íon ferro e peróxido de hidrogênio, tanto no meio salino quanto em água destilada.

Os parâmetros físico-químicos (tabela 5) monitorados durante o período de tratamento foram pH e temperatura das amostras; assim como, a intensidade de luz solar. Os valores obtidos para o pH variaram de 5,07 a 5,62; quanto a temperatura de 30°C a 32°C; e a intensidade de radiação solar média nas amostras foi de 201 W/m².

A degradação da fração aromática evidenciada pela diminuição da fluorescência deve ocorrer principalmente devido ao processo foto-Fenton, podendo

haver contribuição da temperatura nas amostras submetidas ao tratamento, que pode ter promovido a volatilização de alguns componentes aromáticos do petróleo.

Tabela 5 – Variação no tempo de irradiação, pH do meio, temperatura da amostra e área integrada de fluorescência dos extratos orgânicos das amostras de areia contaminada com petróleo durante tratamento com processo foto-Fenton.

Tempo de irradiação	pH	Temperatura	Área integrada
1 h	5,07	27 °C	3617781
2 h	5,60	29 °C	2434464
3 h	5,62	30 °C	2087870
4 h	5,60	30 °C	1851645

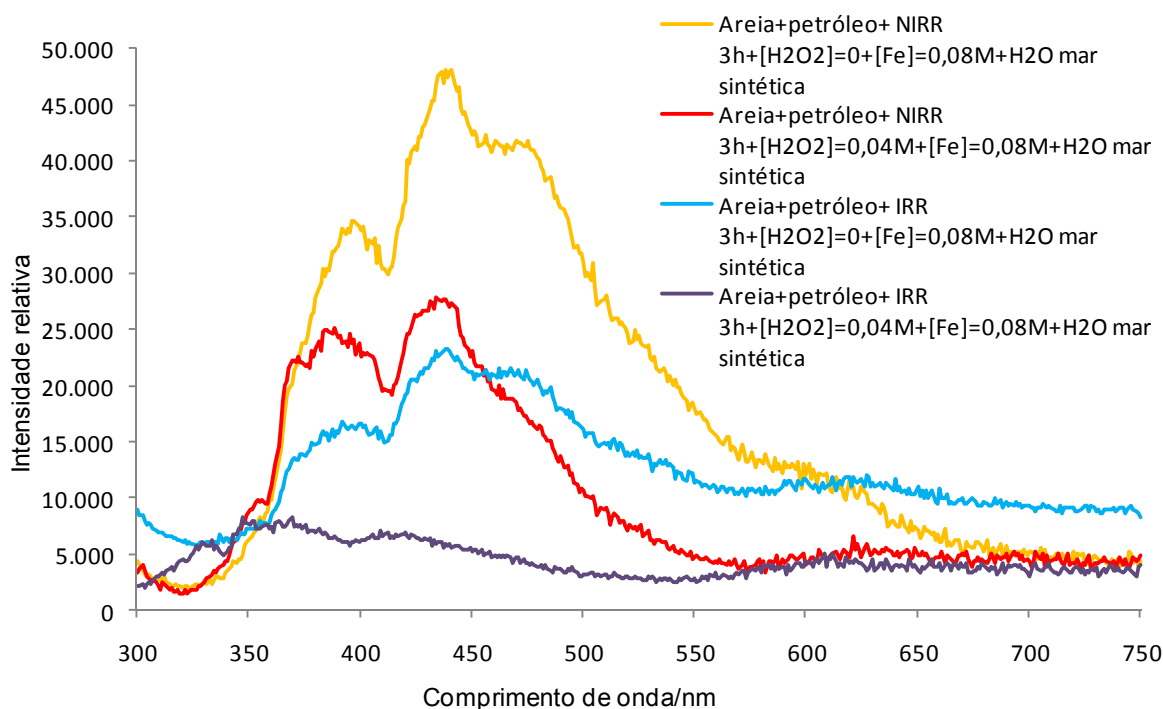
Um fator importante a ser lembrado para atender a eficiência do processo foto-Fenton, é o valor do pH, que deve estar acima de 3 (MACHULEK et al., 2007), principalmente para não haver formação de complexos de cloro no meio contendo água do mar sintética, que interfere na formação do radical hidroxila responsável pela oxidação dos contaminantes da areia. Os possíveis responsáveis pelo aumento nos valores de pH, são os complexos organometálicos de ferro presentes na areia, que proporcionam o aumento de carga orgânica, os quais além de contribuírem para aumentar a eficiência de absorção da luz, pois estendem a banda de absorção para a região do visível, são mineralizados por completo durante o processo (NOGUEIRA et al., 2007). De acordo com Bossman (1998), STUPIN (2001) e MACHULE (2007), outros tipos de complexos de ferro, além de Fe^{2+} e Fe^{3+} , que devemos considerar no meio são os intermediários: Fe^{4+}_{aq} , Fe^{5+}_{aq} e Fe^{6+}_{aq} que auxiliam também na degradação do poluente orgânico.

3.4.1.2 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio.

Com o propósito de investigar a ação oxidante do peróxido de hidrogênio no processo Fenton e foto-Fenton, algumas amostras foram submetidas à luz solar (IRR) e outras expostas ao ambiente, porém, protegidas da radiação (NIRR), ambas com adição ou não do agente oxidante no meio salino.

Após tratamento durante 3 h foram analisados por espectroscopia de fluorescência os extratos orgânicos da areia contaminada (Figura 12).

Figura 12 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos da areia contaminada após tratamento com processo Fenton (NIRR) e foto-Fenton (IRR) em meio salino, com e sem adição de peróxido.



De acordo com os espectros da figura 12 e os resultados apresentados na tabela 6, têm-se as seguintes considerações:

A intensidade relativa de fluorescência que teve maior decaimento foram nos comprimentos de onda entre 350-450 nm, mostrando a degradação referente aos HPAs. Apenas nas amostras que foram irradiadas com adição de peróxido de hidrogênio as faixas dos compostos polares (450-500 nm) e asfaltenos (acima de 500 nm) tiveram a intensidade relativa atenuada consideravelmente.

A temperatura detectada nas amostras irradiadas foi de 28 °C e nas amostras não-irradiadas de 30 °C. Assim, a temperatura, impostas às amostras não deve ter sido o fator determinante para a fotodegradação ou oxidação química dos aromáticos do petróleo na areia.

Através da área integrada de fluorescência, observou-se que o tratamento envolvendo luz solar sem adição de peróxido no meio salino reduziu a em 27 % a fluorescência dos aromáticos do petróleo. Considerando-se o tratamento com adição de agente oxidante no meio salino, sem envolver radiação, a

fluorescência foi reduzida em 44 %. Porém, a ação em sinergia a luz solar com o peróxido sobre os contaminantes promoveu diminuição da fluorescência correspondente a degradação da fração aromática do petróleo na areia em aproximadamente 70 %.

Tabela 6 – Valores de pH no meio salino, temperatura das amostras e área integrada de fluorescência decorrente do processo Fenton e foto-Fenton após 3 h, com e sem adição de H₂O₂.

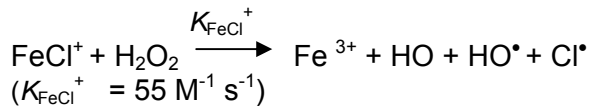
Amostra e tratamento (Areia+petróleo+ H ₂ O mar sintética)	pH	Temp.	Área
NIRR 3h+[H ₂ O ₂]=0+[Fe]=0,08M	4,60	30 °C	8320841
NIRR 3h+[H ₂ O ₂]=0,04M+[Fe]=0,08M	4,85	30 °C	4661527
IRR 3h+[H ₂ O ₂]=0+[Fe]=0,08M	4,50	28 °C	6085286
IRR 3h+[H ₂ O ₂]=0,04M+[Fe]=0,08M	5,62	28 °C	1417421

Quanto aos valores de pH detectados nas amostras não-irradiadas, estiveram em torno de 4,8 e nas irradiadas o valor médio foi de 5,6. Assim, a radiação solar envolvida no processo foto-Fenton contribuiu para o ajuste e controle de pH em condições menos ácidas e mais favoráveis ao processo Fenton (ausência de luz). Este fato pode ter sido decorrente da absorção de luz visível pelos complexos organometálicos de ferro presentes na areia ou adicionados no meio.

Em meio salino há a formação de complexos ferro-clorados que inicialmente pode ser considerado prejudicial à reação de degradação, entretanto esta correlação que a presença de radicais orgânicos clorados (Cl[•], HClOH[•]/ ClOH[•], Cl₂^{•-}) prejudicam na degradação total do processo, acaba sendo supervalorizada diante a diversas reações que ocorrem durante todo o processo; assumindo que FeCl⁺ e Fe²⁺ apresentam a mesma reatividade de todos os radicais inorgânicos. A formação do radical Cl₂^{•-} não irá afetar a taxa de oxidação do Fe(II), principal catalisador da produção do radical hidroxila, pois o radical HO[•] é um forte oxidante (E°= 2,09V) que reage rapidamente com Fe(II). A formação de HO[•] pela reação de H₂O₂ é o passo limitante na taxa da reação global de oxidação do Fe(II).

Assumindo que FeCl⁺ pode ser oxidado pelo peróxido de hidrogênio, as constantes de velocidades de H₂O₂ com FeCl⁺ e Fe²⁺ será idêntica, pois a adição

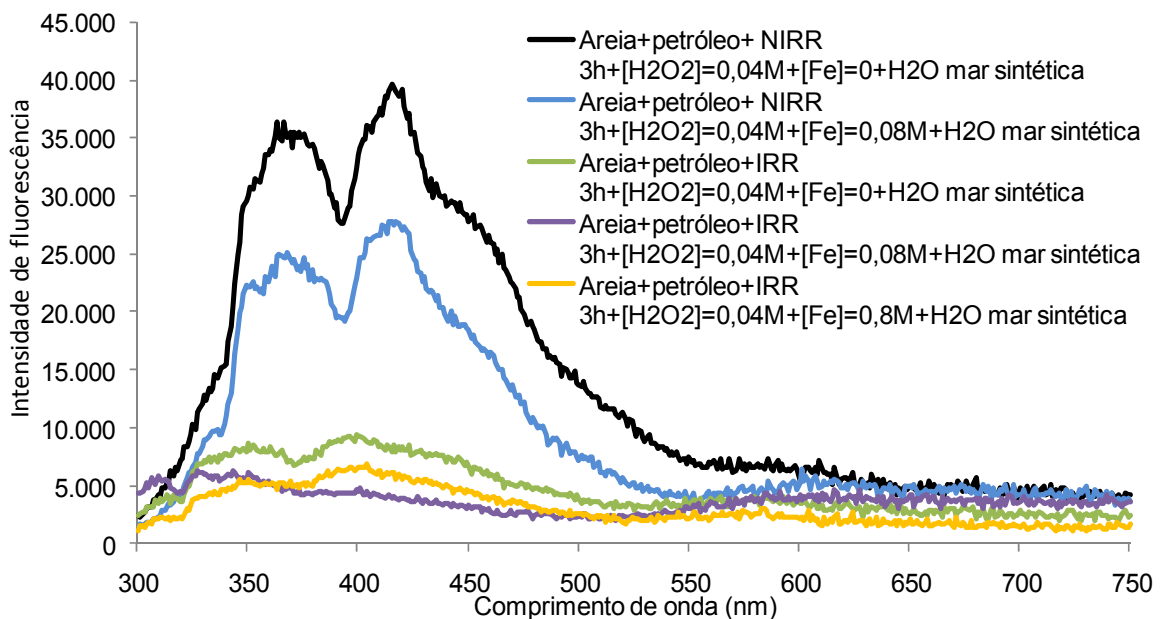
de cloreto e conseqüentemente a complexação de Fe(II) e Cl⁻ não tem efeito na taxa global de oxidação do Fe(II) (TRUONG et al., 2004).



3.4.1.3 Efeito da Concentração de íons ferro

Considerando o incremento de íons ferro no meio reacional salino para o tratamento da areia contaminada, utilizando os processos Fenton e foto-Fenton, observou-se a degradação de aromáticos do petróleo indicada pela diminuição da fluorescência de aromáticos retidos na areia (figura 13).

Figura 13 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos de areia contaminada após tratamento com reagentes de Fenton considerando o ferro endógeno, adição de 0,08M e 0,8M de sulfato ferroso no meio reacional salino.



Observando-se os espectros da figura 13 e suas respectivas áreas integradas (tabela 7) pode-se fazer as seguintes considerações:

Apenas as amostras irradiadas tiveram um decaimento significativo da intensidade relativa dos aromáticos de petróleo (HPAs, aromáticos polares e asfaltenos), assim compreendendo que o efeito da concentração depende da ativação pela radiação solar.

A adição de 0,8 M ou 0,08 M de sulfato ferroso no meio salino, servindo como incremento do ferro natural na areia, resultou uma contribuição de 79 % e 63 % para na degradação dos componentes aromáticos do petróleo na areia, considerando que o ferro endógeno, na concentração aproximada de 1,53 ppm (0,003 M) foi suficiente para diminuir a fluorescência em 68 %. Assim, a degradação dos aromáticos do petróleo ocorreu de forma eficiente mesmo em se tratando do processo foto-Fenton com ferro natural da areia.

A intensidade média de radiação solar nas amostras foi de 203 W/m².

Tabela 7 – Valores de pH no meio salino, área integrada de fluorescência decorrente do processo Fenton e foto-Fenton, com e sem adição de sulfato ferroso.

Amostra + tratamento (Areia+petróleo+ H₂O mar sintética)	pH	Área integrada
NIRR 3h+[H ₂ O ₂]=0,04M+[Fe]=0	5,3	6488964
NIRR 3h+[H ₂ O ₂]=0,04M+[Fe]=0,08M	4,6	4492212
IRR 3h+[H ₂ O ₂]=0,04M+[Fe]=0	5,9	2096753
IRR 3h+[H ₂ O ₂]=0,04M+[Fe]=0,08M	5,6	1682016
IRR 3h+[H ₂ O ₂]=0,04M+[Fe]=0,8M	5,1	1370177

A acidez na amostra de areia contaminada depende da concentração de íons ferro, quanto maior a quantidade de sulfato ferroso adicionado mais baixos foram os valores de pH detectados. Porém, o processo de irradiação das amostras com luz solar contribuiu para elevar os valores de pH, reduzindo a acidez do meio.

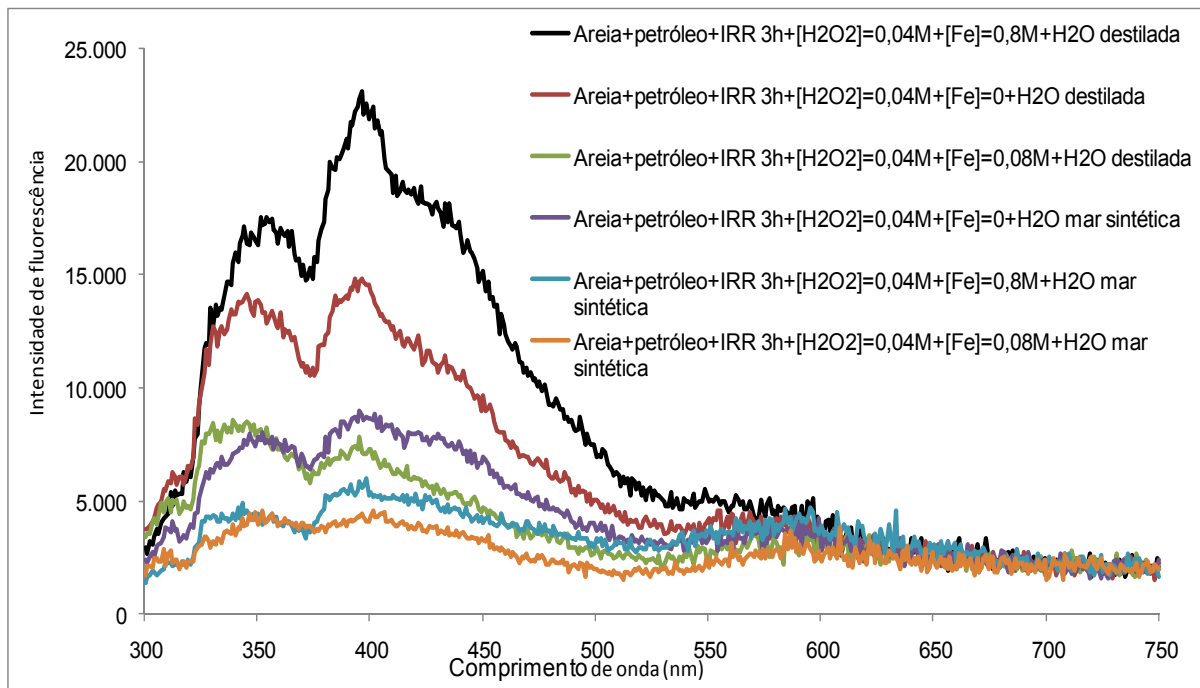
Segundo a literatura, meios reacionais com pH muito baixos não favorecem a formação dos complexos de ferro intermediários (Fe⁴⁺, Fe⁵⁺ e Fe⁶⁺ aquosos). O mecanismo do íon ferrato(VI) reduzindo para hidróxido de ferro(III) é favorecido em meio alcalino, incluindo estágios intermediários de formação de oxidantes ativos como Fe(V) e Fe(IV), os quais também resultam na formação de outros oxidantes, os quais podem auxiliar na degradação de constituintes do petróleo (BOSSMAN 1998, STUPIN 2001 e MACHULE, 2007).

Existem compostos que retardam a decomposição do Ferrato(VI), sais inorgânicos como KCl, KBr, KNO_3 e outros presentes na água do mar, permitindo assim que tais complexos não degradem rapidamente em meios mais ácidos (MÁCOVÁ; et al., 2009).

3.4.2 Correlação entre os Parâmetros de Tratamento e a Salinidade do Meio

Considerando-se a salinidade do meio e a concentração de ferro na amostra observou-se que em água do mar sintética o processo foto-Fenton foi mais eficiente do que em água destilada (figura 14). A salinidade foi um dos fatores determinantes para a diminuição da fluorescência ou degradação dos aromáticos de petróleo na areia.

Figura 14 – Espectros de fluorescência dos extratos da areia contaminada após 3 h de tratamento foto-Fenton sob luz solar, variando a concentração de ferro e salinidade no meio.



Observando-se a tabela 8, pode-se concluir que em água destilada, maiores concentrações de íons ferro utilizado no tratamento diminuiram os valores de pH do meio, tornando-o mais ácido após o tratamento da areia com processo foto-Fenton. Nas amostras contendo apenas o ferro endógeno o pH detectado após

o tratamento foi de 5,2; enquanto nas amostras contendo 0,08 M de sulfato de ferro o pH foi de 3,9; e nas amostras contendo 0,8 M foi de 2,8 após três horas de tratamento via processo foto-Fenton.

No meio salino a variação do pH foi discreta: de 5,9 para 5,6 (0,08 M de ferro) ou 5,1 (0,8 M de ferro), mantendo-se praticamente estável após o tratamento das amostras com o processo foto-Fenton.

O pH é um fator importante pois afeta a velocidade de degradação dos compostos orgânicos. Estudos mostram que a melhor faixa de pH para a degradação de contaminantes pelo processo foto-Fenton é entre 2,5 e 3,0 devido a maior produção do radical hidroxila. Porém esta faixa pode ser estendida a valores próximos a neutralidade, sem perder a eficiência do processo. Os grandes responsáveis pelo aumento no valor de pH são os complexos orgânicos de ferro, pois proporcionam o aumento de carga orgânica resultante da adição de ligantes orgânicos, que além de contribuírem para o aumento da eficiência de absorção da luz (NOGUEIRA. et al., 2007).

Tabela 8 – Valores de pH no meio reacional e área integrada de fluorescência decorrente do processo foto-Fenton em água destilada e água do mar sintética.

Amostra + tratamento (Areia+petróleo)	pH	Área integrada
IRR 3 h+[H ₂ O ₂]=0,04M+[Fe]=0,8M+H ₂ O destilada	2,80	3742225
IRR 3 h+[H ₂ O ₂]=0,04M+[Fe]=0+H ₂ O destilada	5,18	2798930
IRR 3 h+[H ₂ O ₂]=0,04M+[Fe]=0,08M+H ₂ O destilada	3,95	1784934
IRR 3 h+[H ₂ O ₂]=0,04M+[Fe]=0+H ₂ O mar sintética	5,90	1985596
IRR 3 h+[H ₂ O ₂]=0,04M+[Fe]=0,8M+H ₂ O mar sintética	5,13	1569738
IRR 3 h+[H ₂ O ₂]=0,04M+[Fe]=0,08M+H ₂ O mar sintética	5,62	1236857

A área integrada dos espectros de fluorescência sofreu redução de 67 % quando o processo foto-fenton ocorreu em meio salino com adição de 0,8 M de sulfato de ferro. Quando o tratamento da areia contaminada se deu na presença de ferro endógeno (0,003 M ou 1,53 mg/kg areia), a degradação dos aromáticos de

petróleo ocorreu de forma discreta, reduzindo apenas 29 % da área de fluorescência.

4 CONCLUSÃO

Os valores médios dos parâmetros físico-químicos monitorados durante o tratamento da areia contaminada com petróleo foram pH do meio em torno de 5; temperatura média nas amostras de aproximadamente 30 °C e a intensidade da luz solar no período foi próximo de 200 W/m².

Através da área integrada de fluorescência, observou-se que o tratamento envolvendo luz solar sem adição de peróxido no meio salino reduziu em 27 % a fluorescência dos aromáticos do petróleo. Considerando-se o tratamento com adição de agente oxidante no meio salino, sem envolver radiação, a fluorescência foi reduzida em 44 %. Porém, a ação em sinergia da luz solar com o peróxido sobre os contaminantes promoveu diminuição da fluorescência correspondente a degradação da fração aromática do petróleo na areia em aproximadamente 70 %.

A radiação solar envolvida no processo foto-Fenton contribuiu para o ajuste e controle de pH em condições menos ácidas e mais favoráveis ao processo Fenton (ausência de luz). A adição de 0,8 M ou 0,08 M de sulfato ferroso no meio salino, servindo como incremento do ferro natural na areia, resultou em um aumento 79 % e 63 % para a degradação dos componentes aromáticos do petróleo, considerando que o ferro endógeno, na concentração aproximada de 1,53 ppm (0,003M) foi suficiente para diminuir a fluorescência em 68 %.

Assim, a degradação dos aromáticos do petróleo ocorreu de forma eficiente mesmo em se tratando do processo foto-Fenton com ferro natural da areia.

A acidez na amostra da areia contaminada depende da concentração de íons ferro, quanto maior a quantidade de sulfato ferroso adicionado mais baixos foram os valores de pH detectados. Porém, o processo de irradiação das amostras com luz solar contribuiu para elevar os valores de pH, reduzindo a acidez do meio.

Em água destilada, maiores concentrações de íons ferro utilizado no tratamento diminuíram os valores de pH do meio, tornando-o mais ácido após o tratamento da areia com processo foto-Fenton.

A área integrada dos espectros de fluorescência sofreu redução de 67 % quando o processo foto-fenton ocorreu em meio salino com adição de 0,8 M de

sulfato de ferro. Quando o tratamento da areia contaminada se deu na presença de ferro endógeno (1,53 ppm areia), a degradação dos aromáticos de petróleo ocorreu de forma discreta, reduzindo apenas 29 % da área de fluorescência.

A salinidade foi um dos fatores determinantes para a diminuição da fluorescência ou degradação dos aromáticos de petróleo na areia.

Conclui-se que o tratamento foto-Fenton apresenta um potencial à ser utilizado na remediação de ambientes impactados por derrame de petróleo, sendo necessário um estudo prévio da área afetada para saber as particularidades da região e assim aplicar as melhores condições para o tratamento, priorizando o trabalho com baixas concentrações de íons ferro, de preferência ferro natural, pois a elevada acidez do meio pode vir a impactar ainda mais o ambiente contaminado. No caso de ambientes aquáticos com altas concentrações de sais dissolvidos, poderia ser adicionado sulfato ferroso, mas sempre com o cuidado de utilizar a menor concentração de reagentes buscando maior eficiência, menor custo e atenuação de impacto ambiental.

REFÊRENCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas; Rochas e solos. NBR 6502/95, Rio de Janeiro, 1995

AGUIAR A.; FERRAZ A.; CONTRERAS D.; RODRIGUEZ J. **Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de Ferro**, Química Nova, v. 30, p. 623-628, 2007.

Agência Nacional do Petróleo – ANP, disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=8950>, acessado em: 28 de abril de 2009.

ALBERICI, R. M.; NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Energia solar no combate à poluição. **Ciência Hoje, suplemento**, v. 19, n. 110, p. 4-7, jun. 1995

ASTM D1141 - 98(2008) Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water

AZAMBUJA, E.; CANCELIER, D. B.; NANNI, A. S. Contaminação dos Solos por LNAPL: discussão sobre diagnóstico e remediação. In: Simpósio de Prática de Engenharia Geotécnica da Região Sul, 2, 2000, Porto Alegre. **Anais...**, Porto Alegre, p.185 – 202, 2000.

BACARDIT J.; STÖZNER J.; CHAMARRO E.; ESPLUGAS S. **Affect of Salinity on the Photo-Fenton Process**, Industrial & Engineering Chemistry Research, v.46, p.7615-7619,2007.

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. Aquecimento em Forno de Microondas / Desenvolvimento de Alguns Conceitos Fundamentais. **Química Nova**. v. 24, n. 6, p. 901-904, 2001.

BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWEL, C.J. **Ground water contamination: transport and remediation**, Prentice-Hall Publishing Co., Englewood Cliffs, NJ, p.542, 1994.

BEDDING, N. D.; TAYLOR, P. N.; LESTER, J. N., 1995. *apud* GUEDES, C. L. B. **Intemperismo fotoquímico de petróleo sobre água de mar: estudo do processo natural e efeito da adição de tetrafenilporfina**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1998. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

BENTO D. M. **Análise Química da Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS**. 2005. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física) – Universidade Federal do Rio Grande, 2005.

BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Combustíveis fósseis: carvão e petróleo**. Londrina: Os Autores, 2005.

BOSSMANN S. H.; OLIVEROS E.; GÖB S.; SIEGWART S.; DAHLEN E. P.; PAYAWAN L.; STRAUB M. JR.; WÖRNER M.; BRAUN A. M. New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions, **The Journal of Physical Chemistry**, v.102, p. 5542-5550, 1998.

BRADY, N. C. **Natureza e Propriedades dos Solos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos. p. 898, 1989.

CIVIDATTI, L. N. **Tratamento In Situ de solo argiloso com reagentes de Fenton para degradação de petróleo residual**. Dissertação (Mestrado Química) Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009

CLARK, R. B. **Marine Pollution**. Chapter 3 Oil Pollution. Oxford University Press, Oxford, p. 33-64, 1989.

Danon, J. Application of the Möessbauer Effect in Chemistry and Solid-State Physics, Technical Report Series n. 50, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1966.

Deininger J.P.; Dotson R.L.; Process for the electrochemical production of sodium ferrate [Fe(VI)]. **US patent**. n. 4,435,257. 06 jun 1984.

DISSANAYAKE, A.; GALLOWAY, T. S. **Evaluation of fixed wavelength fluorescence and synchronous fluorescence spectrophotometry as a biomonitoring tool of environmental contamination**. Marine Environmental Research, v. 58, p. 281-285, 2004.

EDWARDS, N. T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the terrestrial environment – A review. **Journal of Environmental Quality**, v. 12, n. 4, p. 427-441, 1983.

EIROA, A. A.; BLANCO, E. V.; MAHÍA, P. L.; LORENZO, S. M.; RODRÍGUEZ, D. P. **Simultaneous determination of 11 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by second-derivate synchronous spectrofluorimetry considering the possibility of quenching by some PAHs in the mixture**. Analyst, v. 123, p. 2113-2117, 1998.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, p. 213, 1997.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Light Nonaqueous Phase Liquids**. Ground Water Issue CHARLES J. NEWELL; STEVEN D. A.; RANDALL R. R.; SCOTT G. H., p. 28, 1995.

EWEIS, J.B.; ERGAS, S.J.; CHANG, D. P. Y.; SCHROEDER, E. D. **Bioremediation Principles**. Macgrov-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, 1998

- FABRIS, J., D. Espectroscopia MÖSSBAUER –Técnica espectroscópica nuclear. **Internet Electronic Journal Nanociencia et Moetrónica**, v. 5, n 2, p. 1047-1072, 2007.
- GARRET, R. M.; PICKERING, I. J.; HAITH, C. E.; PRINCE, R. C. **Photooxidation of crude oils**. *Environmental Science and Technology*, v. 32, p. 3719-3723, 1998.
- GUEDES C. L. B. **Intemperismo fotoquímico de petróleo sobre água do mar: Estudo do processo natural e efeito da adição de tetrafenilporfina**. 1998. Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.
- GUEDES, C. L. B.; MAURO, E. D.; ANTUNES, V.; MANGRICH, A. S. **Photochemical Weathering of Brazilian Petroleum by EPR Spectroscopy**. *Marine Chemistry*, Amsterdam, v. 84, n. 1-2, p. 105-112, 2003.
- GUEDES, C. L. B.; DI MAURO, E.; CAMPOS, A.; MAZZOCHIN, L. F.; BRAGAGNOLO, G. M.; MELO, F. A.; PICCINATO, M. T.; **EPR and Fluorescence Spectroscopy in the Photodegradation Study of Arabian an Colombian Crude Oils**. *International Journal of Photoenergy*, v. 2006, p. 1-6, 2006.
- GOLIMOWSKI, J.; GOLIMOWSKA, K., **UV-Photooxidation as pretreatment step in inorganic análisis of environmental simples**. *Analytica Chimica Acta*, v. 325, p. 111-133, 1996.
- JOHNS, H. E. & CUNNINGHAM, J. R. **The physics and radiation dosimetry**. Illinois, Charles C. Thomas. Publishers, 1983.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE, **Manuais Técnicos de Geociências n. 4, Manual Técnico de Pedologia**. 2 ed., Rio de Janeiro, 2007.
- KNEAFSEY, T. J.; HUNT J. R. Non-aqueous Phase Liquid Spreading During Soil Vapor Extraction. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.68, p. 143-164, 2004.
- LIMA, E.F.A. **Acumulação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais traço em invertebrados marinhos e avaliação do uso de biomarcadores celulares e bioquímicos no biomonitoramento**. Tese (Doutorado em Química) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, pp 187, 2001.
- Lu, M. C.; Chen, J. N.; Chang, C. P. **Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst**, *Journal of Hazardous Materials*, V. 65, p. 277-288, 1998.
- MARQUES JR. A. N.; MORAES, R. B. C. & MAURAT C. *Biologia Marinha*. In: PEREIRA, R. C.; GOMES, A. S. (Org.). **Interciência**, Rio de Janeiro. p: 311-334,p 382, 2002
- MÁCOVÁ Z.; BOUZEK K.; HÍVES J.; SHARMA V. K.; TERRY R. J.; CLAYTON J. Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI), **Electrochimica Acta**, v.54, p.2673–2683, 2009.

MAKITA M.; AKIRA H.; Photocatalytic decolorization of rhodamine B dye as a model of dissolved organic compounds: Influence of dissolved inorganic chloride salts in seawater of the Sea of Japan. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, n. 5, p. 859-863, 2008.

MACHULEK, A JR.; MORAES, J. E.; VAUTIER-GIONGO, C.; SILVERIO, C. A.; FRIEDRICH, L. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GONZALEZ, M. C.; QUINA, F. H. Abatement of the inhibitory effect of chloride anions in the photo-Fenton process. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 8459-8463, 2007.

MILLIOLI S. V.; FREIRE D. D. C.; CAMMAROTA M. V. Tratamento de areia de praia contaminada por óleo cru utilizando reagente de Fenton. **Série Tecnologia Ambiental**, 38p. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

MONTEIRO, A. G. **Metodologia de Avaliação de custos ambientais provocados por vazamento de óleo: o estudo do caso do complexo REDUC-DTSE**. 2003. 270f Tese (Doutorado em Planejamento Energético e Ambiental) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

MONIS, A. C. **Elementos de Pedologia**. São Paulo: Ed. da USP, p. 459, 1972

MORAES J. E. F. QUINA, F. H.; NASCIMENTO, C. A. O.; SILVA, D. N.; OSVALDO C.F. Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 4, p. 1183-1187, 2004.

MORIGAKI, M. K.; DIAS, G. H. M. Synthesis of (chloromercurio) pentakis (t-butyl isocyanide) iron complexes. **Transition Metal Chemistry**, v.17, p.115-118, 1992.

MURAOKA T. K.; ZUTIN K.; ANANIAS S. R.; MAURO A. E.; NOGUEIRA V. M.; RECHENBERG H. R. Investigação por espectroscopia Mössbauer de compostos de ferro(0) contendo dissulfeto de carbono. **Eclética Química**, v. 29, n.2, p. 27-32, 2004

NICODEM, D. E.; GUEDES, C. L. B.; CORREA, R. J. Photochemistry of Petroleum: I. Systematic study of a brazilian intermediate crude oil. **Marine Chemistry**, v. 63, p. 93-104, 1998.

NICODEM, D. E.; GUEDES, C. L. B.; FERNANDES, M. C. Z.; SEVERINO, D.; CORREA, R. J.; COUTINHO, M. C.; SILVA, J.; **Photochemistry of Petroleum**. Progress in Reaction Kinetics and Mechanism, v. 26, p. 219-238, 2001.

NRC (National Research Council of National Academies). **Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments - Processes, Tools, and Applications**. National American Press, Washington, D.C. 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton**. Química Nova, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

PATRA, D.; MISHRA, A. K. **Total synchronous fluorescence scan spectra of petroleum products**. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 373, p. 304-309, 2002.

PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F.; ZEMPULSKI, H. C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. Londrina: Instituto Agrônomo do Paraná, 39 p., 1992.

PENNER, G.C. **Estudos Laboratoriais da Contaminação do Solo por Gasolina com uso de Detetor de Fotoionização**. São Carlos. 2000. 132p. Dissertação(Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK J.; Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAS): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

PETROBRAS. Petróleo Brasileiro S.A. **Manual Básico para Elaboração de Mapas de Sensibilidade Ambiental a Derrames de Óleo no Sistema Petrobras: Ambientes Costeiros e estuarinos**. Rio de Janeiro, p.134, 2002.

RAIJ, B. **Fertilidade do Solo e Adubação**. Piracicaba: Ceres, Potafos: p. 343 , 1991.

ROSINI, F.; NASCENTES, C. C.; NÓBREGA, J. A. Experimentos didáticos envolvendo radiação microondas. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1012-1015, 2004.

SILVA, I. M., **Um Quadro Negro**, SIConline , p.8-7, 2002. Disponível em: <<http://sic.sapo.pt/article8714visual4.html>>. Acesso em jun. 2009.

SISINNO, C. L. S.; PEREIRA NETTO, A. D.; REGO, E. C. P.; LIMA, G. S. V. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. **Caderno de Saúde Pública**, v. 19, n. 2, p. 671-676, mar.-abr. 2003.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001.

SOTO Y. J. M.; **A modelagem hidrodinâmica como apoio a tomada de decisão em caso de derrame de óleo na parte interna do complexo estuarino Antonina-Paranaguá-Pr**. 2006. Dissertação. – Universidade Federal do Paraná, UFPR. 2006

Dissertation of Standard. **Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water**, ASTM D1141, ASTM International, 1998 (2003).

STUPIN D. YU.; GUSEV K. YU.; LACHKOVA D. V.; **Features of Chemiluminescence Arising in Oxidation of Luminol with Ferrate(VI) Ions in Alkaline Solutions**, Russian Journal of General Chemistry, v. 71, n. 5, 2, p. 6593663, 2001.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. 2.ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

TRUONG G. L.; LAAT J.; LEGUBE B.; **Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂**. Water research, v.38, p. 2384-2394, 2004.

VALENTIN L. A.; **Boas Práticas de Laboratório**: aplicação para avaliar o impacto ambiental causado pelo derrame de derivados de petróleo, 2006. Dissertação – Universidade Estadual de São Carlos, São Carlos, 2006.

YU, X. Y. ; J. R. BARKER . **Hydrogen peroxide photolysis in acid aqueous solution containing chloride ions**. Chemical mechanism. J. Phys. Chem. A, V. 107, p. 1313–1324, 2004.

ZIOLLI, R. L. Aspectos ambientais envolvidos na poluição marinha por petróleo **Health and Environment Journal**, v.3, n.2, dez. 2002.

WANG, G.; HSIEH, S.; HONG, C., **Destruction of humic acid in water by UV Light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide**. Water Research, v. 34, n. 15, p. 3882-3887, 2000.

ANEXOS

ANEXO A

6 GRÁFICO COMPLEMENTARES

Variações nas concentrações de ferro em diferentes meios reacionais

Água Marinha Artificial – [Ferro]=0,08M

Figura 19 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos da areia contaminada sob tratamento durante 4 h com processo foto-Fenton em meio salino com concentração de ferro 0,08 M

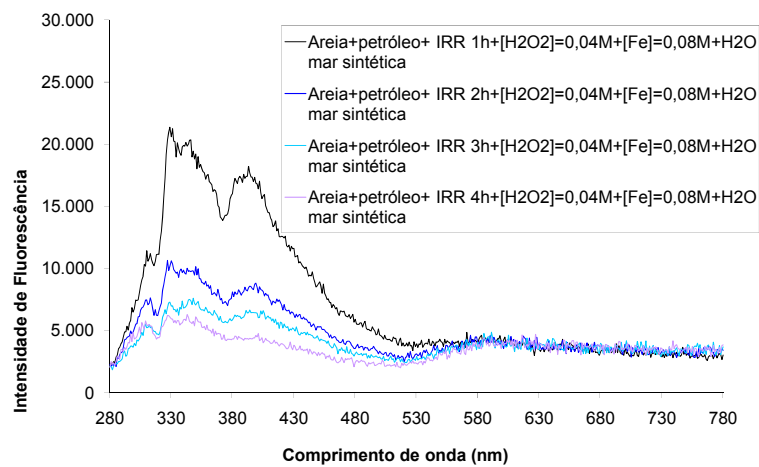


Tabela 8 – Tempo de exposição, dos extratos orgânicos contendo aromáticos de petróleo nas condições descritas na legenda da figura 19.

Tempo de irradiação	pH (meio)	Área Integrada
1 h	5,07	3617781
2 h	5,60	2434464
3 h	5,62	2087870
4 h	5,60	1851645

[Ferro]= 0,8M

Figura 20 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos da areia contaminada sob tratamento durante 4 h com processo foto-Fenton em meio salino com concentração de ferro 0,8 M

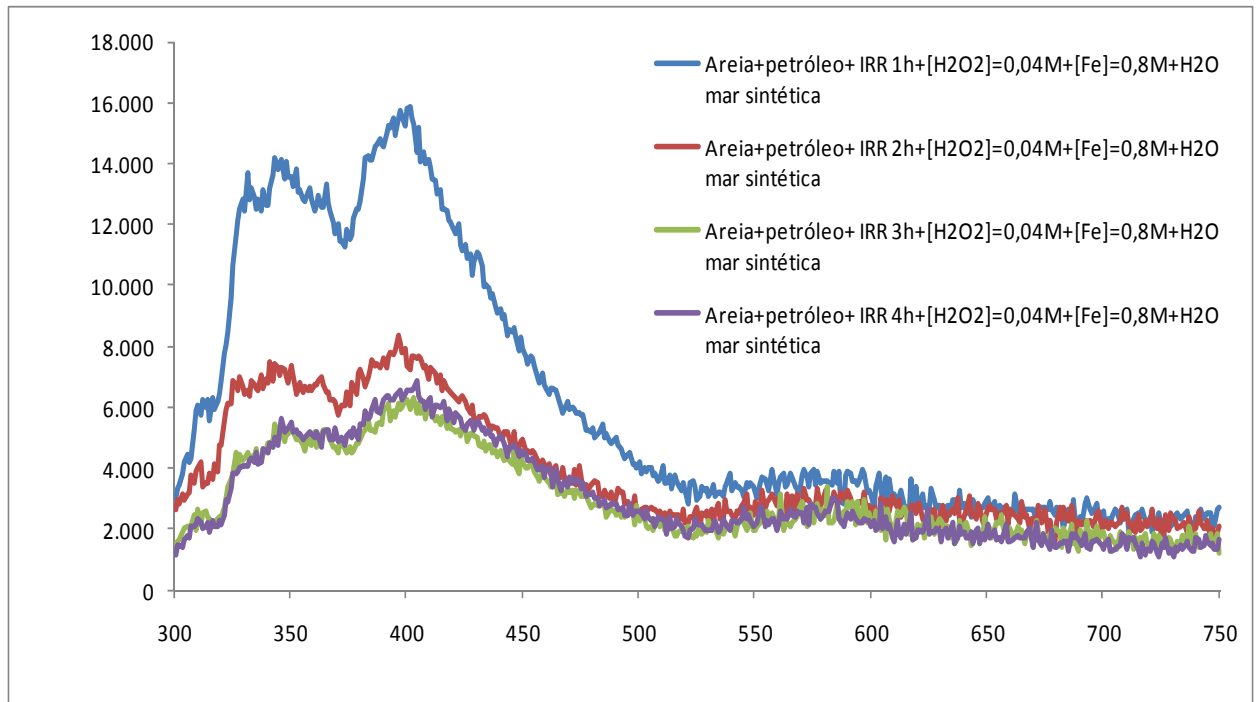


Tabela 9 – Tempo de exposição, dos extratos orgânicos contendo aromáticos de petróleo nas condições descritas na legenda da figura 20

Tempo de irradiação	pH (meio)	Área Integrada
1 h	4,10	2747260
2 h	4,91	1733031
3 h	5,13	1350161
4 h	5,18	1370177

[Ferro]=endógeno

Figura 21 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos da areia contaminada sob tratamento durante 4 h com processo foto-Fenton em meio salino com concentração de ferro endógeno

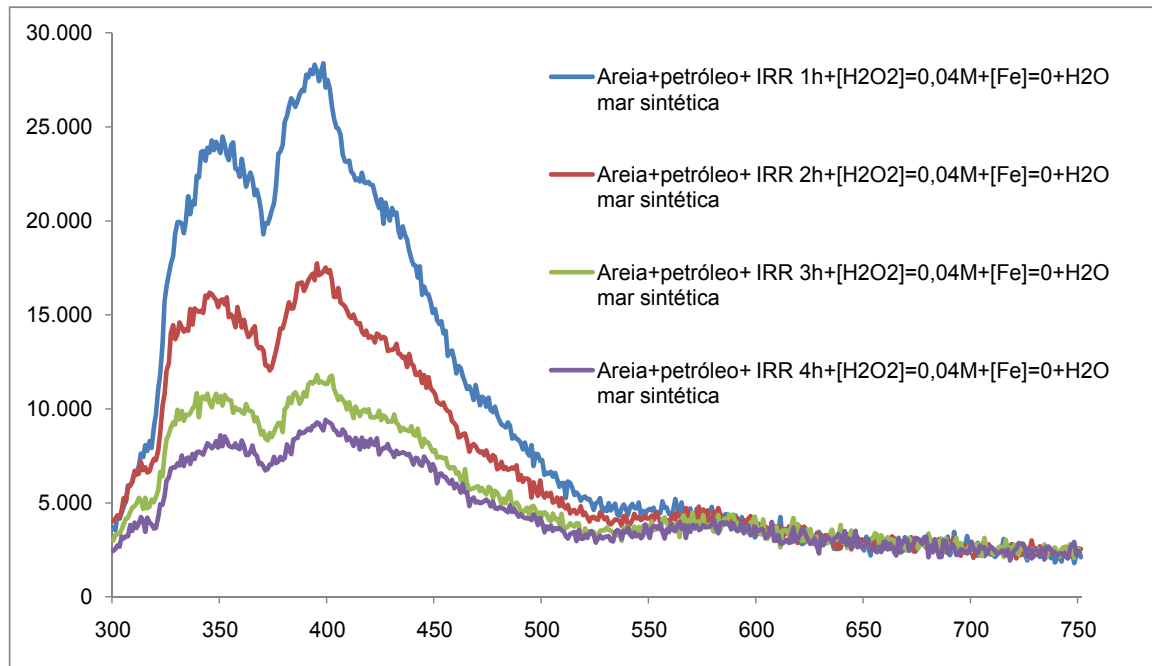


Tabela 10 – Tempo de exposição, dos extratos orgânicos contendo aromáticos de petróleo nas condições descritas na legenda da figura 21

Tempo de irradiação	pH (meio)	Área Integrada
1 hora	5,59	4377921
2 horas	5,88	3212480
3 horas	5,90	2444523
4 horas	5,97	2096753

Água Destilada
[Ferro]= 0,08M

Figura 22 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos da areia contaminada sob tratamento durante 4 h com processo foto-Fenton em água destilada com concentração de ferro 0,08 M

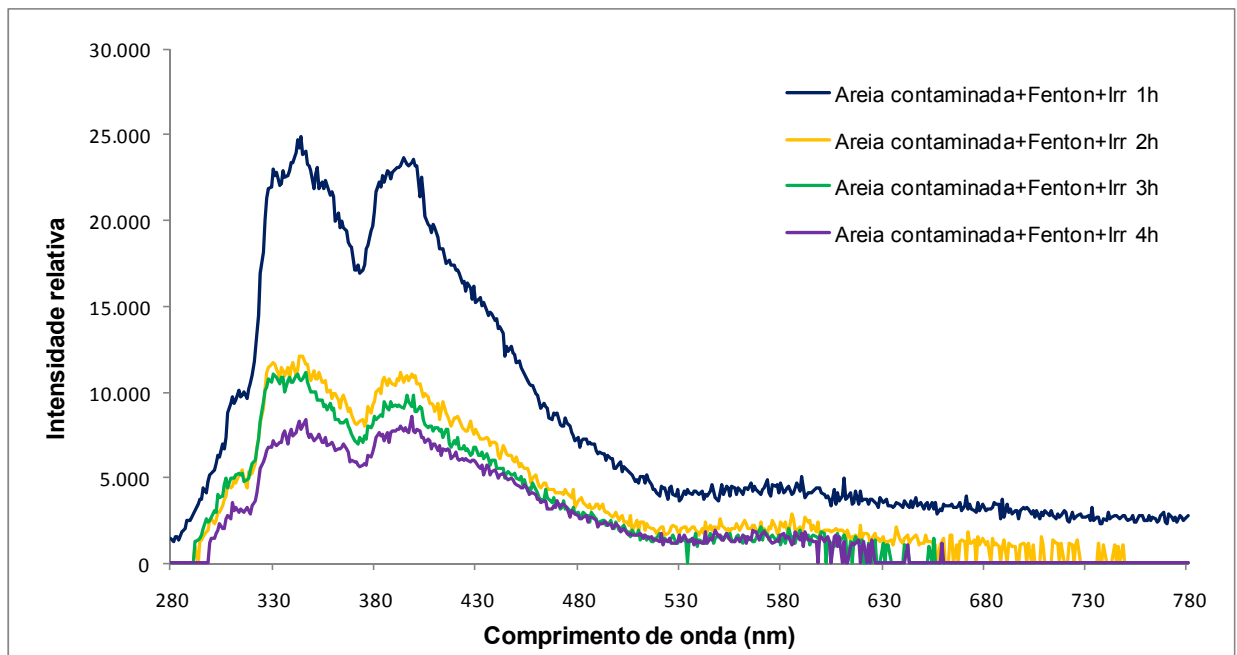


Tabela 11 – Tempo de exposição, dos extratos orgânicos contendo aromáticos de petróleo nas condições descritas na legenda da figura 22

Tempo de irradiação	pH (meio)	Área Integrada
1 h	2,54	4024808
2 h	3,20	1896748
3 h	3,95	1572270
4 h	4,30	1298757

[Ferro]= 0,8M

Figura 23 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos da areia contaminada sob tratamento durante 4 h com processo foto-Fenton em água destilada com concentração de ferro 0,8 M

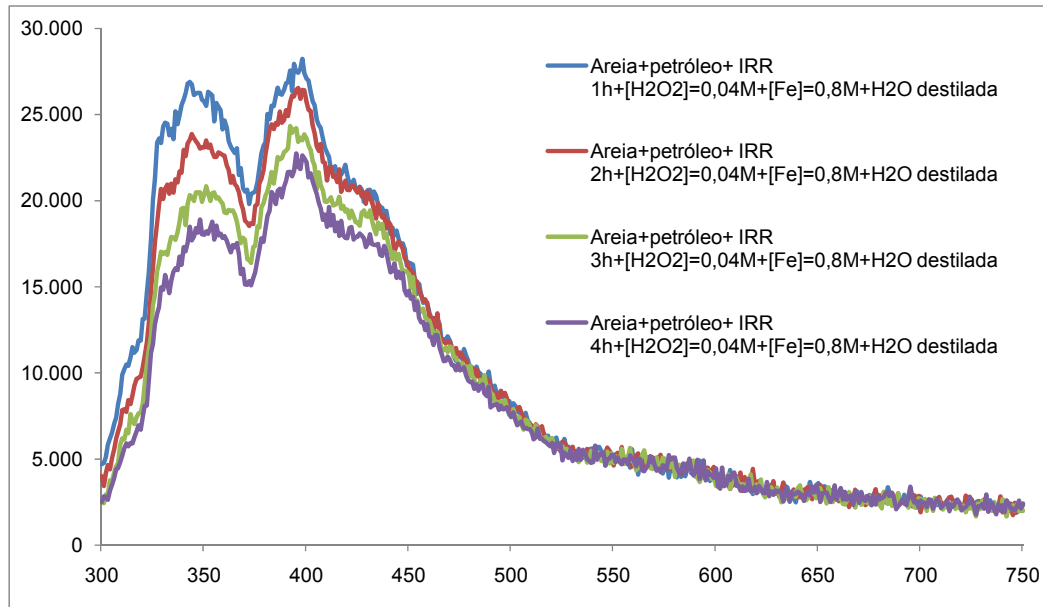


Tabela 12 – Tempo de exposição, dos extratos orgânicos contendo aromáticos de petróleo nas condições descritas na legenda da figura 23

Tempo de irradiação	pH (meio)	Área Integrada
1 hora	2,64	4681688
2 horas	2,60	4436426
3 horas	2,80	4079628
4 horas	2,83	3839767

Ferro endógeno

Figura 24 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos da areia contaminada sob tratamento durante 4 h com processo foto-Fenton em água destilada com concentração de ferro endógeno.

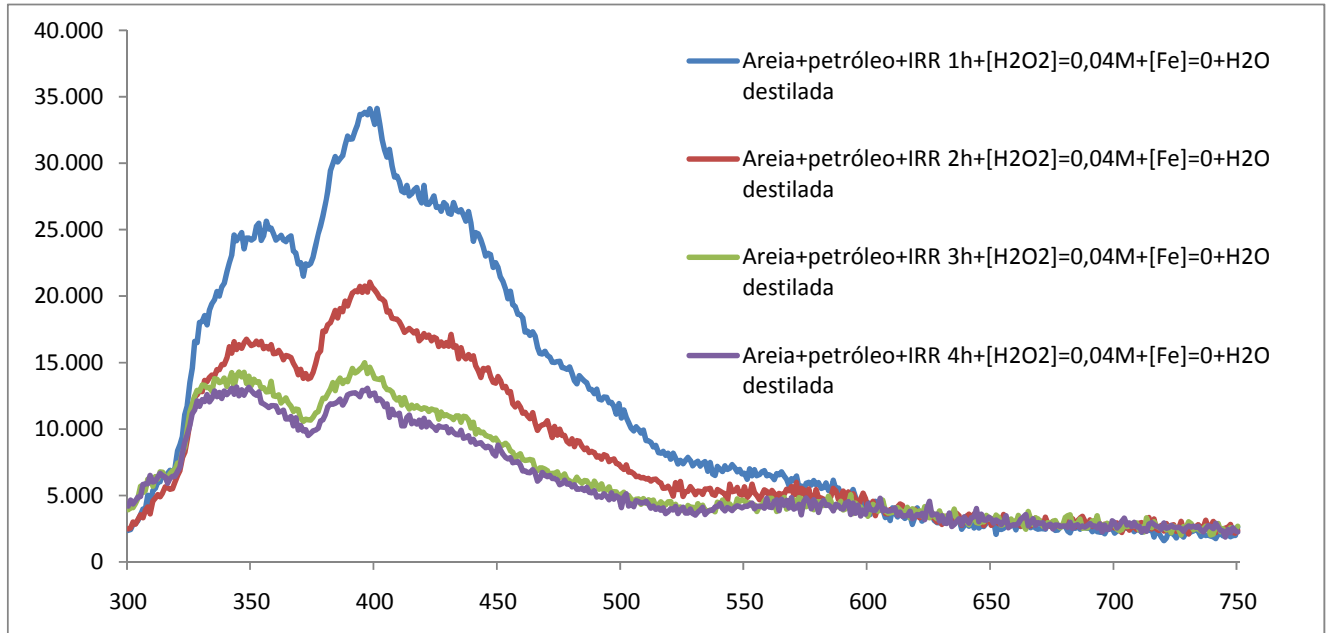


Tabela 13 – Tempo de exposição, dos extratos orgânicos contendo aromáticos de petróleo nas condições descritas na legenda da figura 24

Tempo de irradiação	pH (meio)	Área Integrada
1 hora	4,90	5251445
2 horas	5,16	3666202
3 horas	5,18	2926174
4 horas	5,41	2724298

Comparações de amostras irradiadas (IRR) e não irradiadas (NIRR) Comparações em água do mar

Figura 25 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos da areia contaminada após tratamento com processo Fenton (NIRR) e foto-Fenton (IRR) em meio salino.

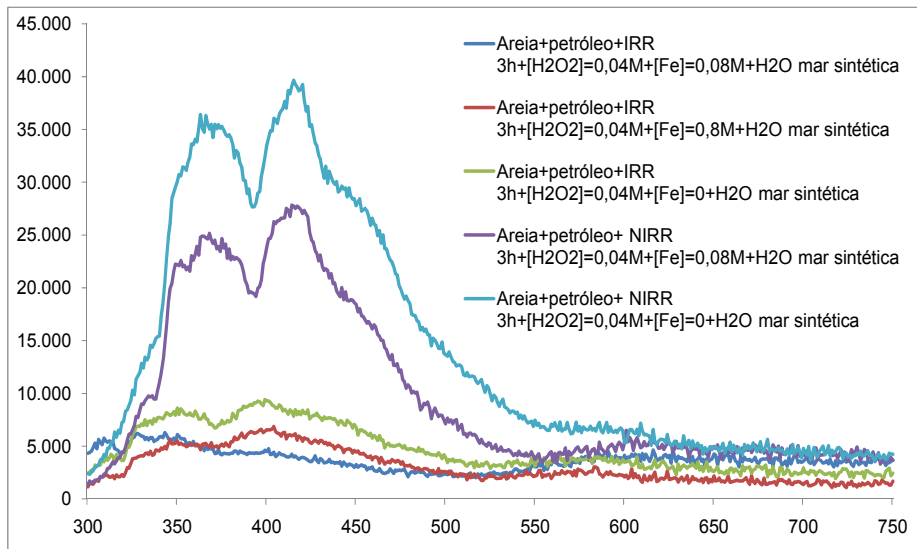


Tabela 14 – Valores de pH no meio salino e área integrada de fluorescência decorrente do processo Fenton e foto-Fenton após 3 h, com e sem adição de H₂O₂,

Amostra	pH	Área
Areia+petróleo+IRR 3h+[H2O2]=0,04M+[Fe]=0,08M+H2O mar sintética	5,62	1682016
Areia+petróleo+IRR 3h+[H2O2]=0,04M+[Fe]=0,8M+H2O mar sintética	5,13	1370177
Areia+petróleo+IRR 3h+[H2O2]=0,04M+[Fe]=0+H2O mar sintética	5,90	2096753
Areia+petróleo+ NIRR 3h+[H2O2]=0,04M+[Fe]=0,08M+H2O mar sintética	4,60	4492212
Areia+petróleo+ NIRR 3h+[H2O2]=0,04M+[Fe]=0+H2O mar sintética	5,30	6488964

Comparações em água destilada

Figura 26 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos da areia contaminada após tratamento com processo Fenton (NIRR) e foto-Fenton (IRR) em água destilada.

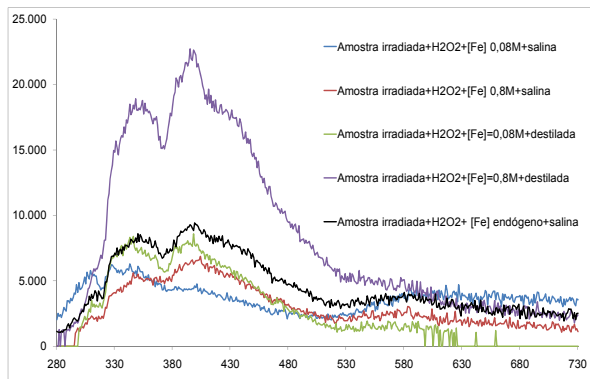


Tabela 15 – Valores de pH no meio salino e área integrada de fluorescência decorrente do processo Fenton e foto-Fenton após 3 h, com e sem adição de H₂O₂,

Amostra	pH	Área
Areia+petróleo+IRR 3h+[H2O2]=0,04M+[Fe]=0,08M+H2O destilada	3,95	1298757
Areia+petróleo+IRR 3h+[H2O2]=0,04M+[Fe]=0,8M+H2O destilada	2,80	3839767
Areia+petróleo+IRR 3h+[H2O2]=0,04M+[Fe]=0+H2O destilada	5,18	2724298
Areia+petróleo+ NIRR 3h+[H2O2]=0,04M+[Fe]=0,08M+H2O destilada	4,40	5006531
Areia+petróleo+ NIRR 3h+[H2O2]=0,04M+[Fe]=0+H2O destilada	4,65	6667045

Comparações utilizando a concentra de ferro endógeno

Figura 27 – Espectros de fluorescência dos extratos orgânicos da areia contaminada após tratamento com processo Fenton (NIRR) e foto-Fenton (IRR) em ferro endógeno

