



# **Estudo de extração da matéria orgânica do solo**

Rachel Maynard Nieto

## **Monografia em Engenharia Química**

Orientadores:

Professora Lídia Yokoyama, D. Sc.

Johan Strandberg, M. Sc.

Fevereiro de 2011

# ESTUDO DE EXTRAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

*Rachel Maynard Nieto*

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Magali Christe Cammarota, D. Sc.

(EQ-UFRJ)

---

Mariana de Mattos V. M. Souza, D. Sc.

(EQ-UFRJ)

---

Selma Gomes Ferreira Leite, D. Sc.

(EQ-UFRJ)

Orientado por:

---

Lídia Yokoyama, D. Sc.

(EQ-UFRJ)

---

Johan Strandberg, M. Sc.

(IVL Swedish Environmental Research Institute)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2011

Nieto, Rachel Maynard.

Estudo de extração da matéria orgânica do solo / Rachel Maynard Nieto. Rio de Janeiro: UFRJ / EQ, 2011.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Lídia Yokoyama e Johan Strandberg.

1. Extração 2. Matéria Orgânica 3. Solução do solo 4. Formação de colóides 5. Contaminantes orgânicos hidrofóbicos 6. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ) 7. Lídia Yokoyama 8. Johan Strandberg I. Título

## PREFÁCIO

Esta pesquisa é parte fundamental de um projeto da IVL Swedish Environmental Research Institute. O objetivo de todo o projeto é encontrar um método mais rentável para remediar solos contaminados com dioxinas e outros contaminantes hidrofóbicos altamente tóxicos.

Pode ser visto como bastante irônico que a dificuldade relacionada às dioxinas quando se trata de remediação do solo é que elas adsorvem muito bem ao solo a ser tratado. Isso ocorre porque a acessibilidade é um dos fatores que são de grande importância quando o risco para a saúde ambiental e humana é avaliada. Um contaminante que é muito difícil de ser removido deveria, em outras palavras, ser muito estável e não constituir um risco. Entretanto, tem-se observado que as dioxinas se movem na matriz do solo quando estão adsorvidas e podem migrar. Devido a esse risco, é relevante encontrar um método eficaz e ambientalmente correto de lidar com dioxinas no solo.

Existem poucos métodos disponíveis para a remediação destes contaminantes. Um deles é o tratamento térmico, durante o qual o solo é aquecido a aproximadamente 800 °C e as dioxinas são destruídas. Este método é caro e sem qualquer sistema para atender ao excesso de calor disponível, além do que o desempenho ambiental é precário. A hipótese deste projeto é a possibilidade de extrair as dioxinas em uma solução inorgânica, que depois é oxidada para eliminar os contaminantes. O conceito de extração/oxidação foi testado anteriormente, porém esta é a primeira vez que as dioxinas têm sido extraídas em uma solução inorgânica. Se bem sucedido, este método tem o potencial de ser relativamente barato e melhorar o desempenho ambiental consideravelmente. O objetivo desta pesquisa é investigar o processo de extração da matéria orgânica e ainda sugerir formas de otimizá-la, o que significa muito para o processo no total.

O projeto tem uma série de financiadores: Stiftelsen institutet för vatten- och luftvårdsforskning (Fundação para pesquisas de gestão da água e do ar), MB Enviroteknik, M-Real, Holmen, Kramfors kommun, Västerås Stad, Södra Skog and EKA Chemicals.

Johan Strandberg

IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd

Funäsdalen 01/01/2010

*Dedico este trabalho à minha incrível família pela compreensão e apoio, aos meus amigos pela diversão essencial e ao meu amável namorado por todos os momentos que esteve ao meu lado.*

*“Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já tem a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia: e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos.”*

*Fernando Pessoa*

## AGRADECIMENTOS

*Em primeiro lugar e principalmente, agradeço à Deus por me abençoar e me dar força para seguir em frente.*

*Tenho o prazer de agradecer à minha família por todo apoio e dedicação durante toda minha vida, sobretudo em todas as situações difíceis, para que eu alcançasse todos os meus objetivos de vida.*

*À IVL (Instituto Sueco de Pesquisas Ambientais) pela oportunidade de realizar esta pesquisa e pela experiência maravilhosa.*

*Estou sinceramente agradecida ao meu orientador, Johan Strandberg, cujo incentivo e orientação tornaram-me capaz de desenvolver esta pesquisa.*

*Agradeço todos os meus amigos, especialmente Gabriele Volkmer, por inúmeras discussões estimulantes, e por todo apoio prático e emocional.*

*Eu devo minha gratidão profunda ao meu namorado, Victor Sanchez, sem cujo apoio, motivação e incentivo nada disto teria sido sequer possível.*

*Agradeço a minha orientadora Lídia Yokoyama por me receber de braços abertos.*

*A UFRJ, KTH (Instituto Real de Tecnologia) e Petter Jon Gustafsson da KTH, por me fornecerem ferramentas e assistência necessárias e suficientes para realizar esta pesquisa.*

*A todas as empresas suecas que apoiaram este projeto financeiramente.*

*Por fim, eu ofereço meus agradecimentos e cumprimentos a todos aqueles que me apoiaram em qualquer situação durante o desenvolvimento desta pesquisa.*

*Muito Obrigado!*

*Rachel Maynard Nieto*

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **ESTUDO DE EXTRAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO**

Rachel Maynard Nieto

Fevereiro de 2011

Orientadores: Professora Lídia Yokoyama, D. Sc.

Johan Strandberg, M. Sc.

Dioxinas são consideradas importantes contaminantes ambientais devido à alta toxicidade de alguns de seus congêneres. A dificuldade do seu processo de degradação gera uma grande preocupação na comunidade ambiental especialmente devido à possibilidade da exposição humana. Acredita-se que esses contaminantes adsorvem na matriz sólida e conseqüentemente não alcançariam longas distâncias através do solo diminuindo a possibilidade de exposição humana. Entretanto, dioxinas podem ter uma considerável mobilidade no solo devido à capacidade de formação de colóides com a matriz orgânica, contendo contaminantes orgânicos hidrofóbicos (HOC) adsorvidos. Portanto, a extração da matéria orgânica contaminada tem uma importante contribuição na remediação de solos contaminados. Esta pesquisa objetiva estudar a extração da matéria orgânica do solo para uma solução inorgânica através da medição da turbidez e da perda na ignição. Com esta intenção, a influência de quatro parâmetros, temperatura, tempo, concentração da solução e tipo de solo, foram estudados. Os efeitos do tempo e da temperatura foram descritos principalmente pela teoria do DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek), e o efeito da concentração. As temperaturas determinadas para analisar a extração foram 50 °C, 80 °C e 100 °C; os tempos de extração foram 1,5 h e 3 h; as soluções utilizadas foram soluções de hidróxido de sódio 5 M e 16,7 M; os solos foram um material orgânico e um material arenoso. Duas análises foram realizadas para avaliar o processo de extração, a medição da turbidez no extraído e a medição da perda na ignição (LOI) no solo remanescente. Os resultados mostraram que o solo arenoso foi mais afetado que o solo orgânico e que o tempo de extração foi a variável menos importante para o processo. Temperatura e a concentração da solução foram os parâmetros mais efetivos, mas não uma combinação de suas condições extremas. Portanto, a extração avaliada poderia ser realizada tanto a altas temperaturas e concentrações médias quanto a médias temperaturas e concentrações altas. No contexto desta pesquisa, isto significa que o processo poderia ser realizado tanto a 100 °C com uma concentração de solução 5 M quanto a 80 °C com uma concentração de solução 16,7 M.

## SUMMARY

Dioxins are environmental contaminants of high toxicity to many animals including humans. They are classified as hydrophobic organic contaminants (HOC) due to its high hydrophobicity, which in general are believed to sorb onto the organic matter in the soil. Despite their sorptive nature, HOC:s can have a considerable mobility in soil due to colloid-facilitated transport.

Physical and chemical perturbations can cause colloid mobilization. The principle of colloid release from porous media is described by the Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek theory (DLVO theory) as a two-step process. The first step is diffusional transport of the colloidal particles from the matrix surface through an energy barrier. In the second step the released particles are transported across the stationary water film that surrounds the matrix grains.

This research aims to optimize the colloid release from soil into an inorganic solution. For this purpose, three parameters were chosen to be analyzed; temperature, extraction solution concentration and time of extraction. Two different soils were used in order to analyze the influence of these parameters on soils with different characteristics; a sandy artificial soil and an organic material. The solution used was sodium hydroxide in accordance with previous experiments within the project. The experiment was performed in five main steps, 1) heating soil and extract, 2) washing remaining soil, 3) sedimentation of supernatant, 4) measurement of turbidity in extract and 5) measurement of loss on ignition (LOI) on remaining soil.

The first observation is that the sandy soil was more affected than the organic soil by the extractions. Among the three parameters studied, generally, the time of extraction was the least important. The temperature and the solution concentration were the parameters that affected the extraction to the highest extent. However, the combination of both parameters caused extreme conditions that did not improve the colloid formation notably. Therefore, in order to maximize the organic matter extraction into a NaOH solution, high temperature and medium concentration or medium temperature and high concentration can be chosen. In the context of this research it means that it could be performed either at 100°C with 5 M solution concentration or at 80°C with 16.7 M solution concentration.

## **SAMMANFATTNING (Sueco)**

Dioxiner är en grupp ämnen vilka är av stor vikt för många levande organismer genom dess höga toxicitet. De klassas som hydrofoba organiska föroreningar (HOC) på grund av dess höga hydrofobicitet. Hydrofoba ämnen antas sorbera till det organiska materialet i jorden, men trots det kan HOC ha en betydande rörlighet i marken genom transport på markkolloider.

Kolloider kan mobiliseras antingen genom att fysikaliska (t.ex. provtagning) eller kemiska förutsättningar (t.ex. pH) ändras. Principen för hur kolloidbildning beskrivs av DLVO-teorin, där det första steget är diffusionsstyrd transport av partikeln från ytan genom en energibarriär och det andra steget där den lösösläppta partikeln transporteras ut genom det permanenta vattenlager som omger markpartikeln.

Det här arbetet syftar till att optimera kolloidbildningen från jord till en oorganisk lösning. För att göra detta valdes tre parametrar ut som varierades: temperatur, extraktionslösningens koncentration samt extraktionstiden. Experimenten utfördes på två olika jordmaterial, en artificiell sandig jord med 30% organiskt material och ett barkmaterial med 100% organiskt material, för att undersöka jordmatrisens påverkan på extraktionen. Lösningen som användes var natriumhydroxid, i enlighet med tidigare försök i projektet. Försöken genomfördes i fem olika steg, 1) värmning av jord och extraktionslösning, 2) tvättning av återstående jord, 3) sedimentation av supernatanten, 4) turbiditetsmätning och 5) glödförlustmätning på återstående jord.

Det kunde konstateras att det sandiga materialet påverkades i större utsträckning än det organiska materialet. Av de tre varierade parametrarna hade tiden generellt sett lägst påverkan på extraktionen, medan temperatur och koncentration påverkade mest. Det kunde också konstateras att både maximal temperatur och maximal koncentration inte ökade kolloidbildningen i proportion till ökningen av parametrarna. Med andra ord är kombinationerna hög koncentration och medeltemperatur eller hög temperatur och medelkoncentration lika effektiva med avseende på kolloidfrisättningen från jorden.

# Índice

Capítulo I - INTRODUÇÃO .....	1
Capítulo II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
II.1. Dioxinas e Furanos.....	3
II.2. Dioxinas no Solo.....	4
II.3. Métodos de Remediação do Solo.....	6
II.3.1. Tratamentos químicos.....	7
II.3.2. Tratamentos biológicos.....	12
II.3.2.1. Tratamentos de fitorremediação .....	13
II.3.3. Tratamentos físicos.....	16
II.3.4. Tratamentos térmicos .....	18
II.3.5. Tratamentos eletrocinéticos.....	19
II.3.6. Tratamentos inovadores.....	21
II.4. Colóides em Soluções do Solo.....	23
II.4.1. Formação de colóides .....	24
II.5. Objetivo.....	27
Capítulo III - METODOLOGIA.....	29
III.1. Planejamento Experimental .....	29
III.2. Procedimento Experimental.....	29
III.2.1. Análises .....	31
Capítulo IV – RESULTADOS .....	34
IV.1. Temperatura.....	34
IV.2. Tempo.....	40
IV.3. Concentração da Solução.....	41
IV.4. Importância Relativa das Variáveis .....	44
IV.5. Avaliação de Custos .....	44

IV.6. Limitações do Estudo .....	44
Capítulo V - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....	45
Capítulo VI - PESQUISAS FUTURAS .....	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	48

## Índice de Figuras

Figura I.1. Fontes de emissão, transporte no meio ambiente e rotas de exposição humana à PCDD/F's. Fonte: Weber et al, 2008.....	2
Figura II.1. Fórmula geral das dioxinas e furanos.....	3
Figura II.2. Representação do transporte de contaminantes facilitado por coloides.....	5
Figura II.3. Possíveis combinações de técnicas de remediação. Elaboração própria.....	6
Figura II.4. Lavagem do solo em três estágios de corrente cruzada. Fonte: Khodadoust et al, 2005.....	17
Figura II.5. Esquema do teste eletrocinético, vista lateral. Fonte: Reddy et al, 2006.....	20
Figura II.6. Esquema do teste eletrocinético, vista superior simplificada. Fonte: Reddy et al, 2006.....	20
Figura II.7. Ilustração do tratamento mecanoquímico. Fonte: Nomura et al, 2005.....	22
Figura II.8. Exemplo de aplicação para remediação <i>in situ</i> usando nanopartículas de ferro. Fonte: Zhang, 2003.....	23
Figura II.9. Princípios da liberação de colides. (a) Liberação limitada. (b) Transporte limitado. Fonte: Kretzschmar et al, 1999.....	27
Figura III.1. Primeira etapa, aquecimento do solo e extração.....	30
Figura III.2. Terceira etapa, sedimentação; garrafas plásticas contendo o primeiro sobrenadante removido.....	30
Figura IV.1. Turbidez comparada com o controle negativo para o solo arenoso.....	36
Figura IV.2. Amostras de areia após a análise de LOI.....	36
Figura IV.3. LOI comparada com o controle negativo para o solo arenoso.....	36
Figura IV.4. Turbidez comparada com o controle negativo para o solo orgânico.....	38
Figura IV.5. LOI comparada com o controle negativo para o solo orgânico.....	38
Figura IV.6. Comparação entre os solos orgânico e arenoso em relação à temperatura e turbidez, comparados com controle.....	38
Figura IV.7. Comparação entre os solos orgânico e arenoso em relação à temperatura e LOI, comparados com controle.....	40

Figura IV.8. Comparação entre os solos orgânico e arenoso em relação à concentração da solução e turbidez, comparados com controle..... 43

Figura IV.9. Comparação entre os solos orgânico e arenoso em relação à concentração da solução e LOI, comparados com controle..... 43

## Índice de Tabelas

Tabela II.1. Diferentes potenciais oxidantes.....	7
Tabela II.2. Descrição dos oxidantes estudados.....	8
Tabela II.3. Condições ambientais para processos de degradação.....	12
Tabela IV.1. Resultados absolutos de turbidez e LOI para o material arenoso.....	35
Tabela IV.2. Resultados absolutos de turbidez e LOI para o material orgânico.....	35
Tabela IV.3. Resultados de turbidez e LOI em relação ao controle negativo para o material arenoso.....	35
Tabela IV.4. Resultados de turbidez e LOI em relação ao controle negativo para o material orgânico.....	35

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

APEG – *Alkali metal hydroxide/polyethylene glycol*

BCD – *base-catalyzed decomposition*

CP – Clorofenol

DLVO - Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek

HPCD – Hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina

HOC – Contaminantes Orgânicos Hidrofóbicos

$K_b$  - Constante de Boltzmann

KMnO<sub>4</sub> – Permanganato de Potássio

KOH – Hidróxido de Potássio

K<sub>om</sub> – Coeficiente de partição matéria orgânica- água

K<sub>ow</sub> - Coeficiente de partição octanol-água

$K_r$  - Taxa de liberação de partículas

LOI – Perda na Ignição

MGP – Planta de Gás Manufaturado

NaMnO<sub>4</sub> - Permanganato de Sódio

NOM – Matéria Orgânica Natural

•OH – Radical Hidroxila

PAH's – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

PCDD - Dibenzo-para-dioxina Policlorado

PCDF - Dibenzofuranos Policlorados

PCP – Pentaclorofenol

PEG – Polietileno glicol

pH<sub>pzc</sub> – Ponto de Carga Zero

PHWE - Extração Pressurizada de Água Quente

PHWO - Oxidação Pressurizada da Água Quente

POP – Poluentes Orgânicos Persistentes

SCWE - Extração Supercrítica de Água

SCWO - Oxidação Supercrítica da Água

$T$  - Temperatura Absoluta

TEF - Fatores Tóxicos Equivalentes

UV - Ultravioleta

$\Delta V_r$  - Barreira de Energia de Separação

## Capítulo I - INTRODUÇÃO

Dioxinas são contaminantes orgânicos classificados como poluentes orgânicos persistentes (POP, *persistent organic pollutants*) que têm sido considerados como um problema histórico devido ao fato de que elas permanecem no meio ambiente por séculos ou mais, se tornando um desafio para as gerações futuras (Weber et al, 2008). Dioxinas são importantes contaminantes ambientais devido à alta toxicidade de alguns congêneres e à dificuldade de degradação dos mesmos, o que leva a uma considerável preocupação pela comunidade ambiental. Pesquisas têm sido realizadas com a intenção de esclarecer a toxicidade das dioxinas, especialmente depois de uma explosão numa indústria química, uma produtora de clorofenol, em SEVESO, Itália, em 1976 (Wilson, 1982). O uso do agente laranja como esfoliante durante a guerra do Vietnam (1961 - 1971) também foi uma preocupação, pois produziu altas concentrações de dioxinas como subprodutos. Consequentemente, níveis altos de dioxina têm sido encontrados em solos e sedimentos ainda hoje no sul do Vietnam (Mai et al, 2007).

Dioxinas podem contaminar não somente o solo, mas também o ar e a água. As fontes podem ser, por exemplo, atividades metalúrgicas, processos de combustão, subprodutos não desejados da síntese de agentes organoclorados como pentaclorofenol (PCP, *pentachlorophenol*), branqueamento com cloro de papel e celulose, produção de cloro-alcálico, atividades de impregnação de madeira usando agente de clorofenol (CP, *chlorophenol*), e muitos outros (Figura I.1). Os últimos três processos têm sido descritos como os mais importantes, responsáveis por alta contaminação do solo com dioxinas e furanos.

Além de contaminar o solo, o ar e a água, níveis extremamente altos de dioxina podem ser encontrados em animais como patos, peixes e frangos. Essa situação é preocupante, pois um dos meios mais importantes de contaminação é através da alimentação, além dos acidentes (Fiedler et al, 2000; Baccarelli et al, 2002). Dioxinas podem ser transferidas para vegetais, animais e humanos principalmente pelo processo de alimentação provocando a exposição dos diferentes níveis da cadeia alimentar (Weber et al, 2008). Salmão, por exemplo, e outros peixes gordurosos, são suscetíveis à intoxicação por dioxina, pois as dioxinas podem ser fortemente acumuladas pelo alto conteúdo de gordura (Wiberg et al, 1992).

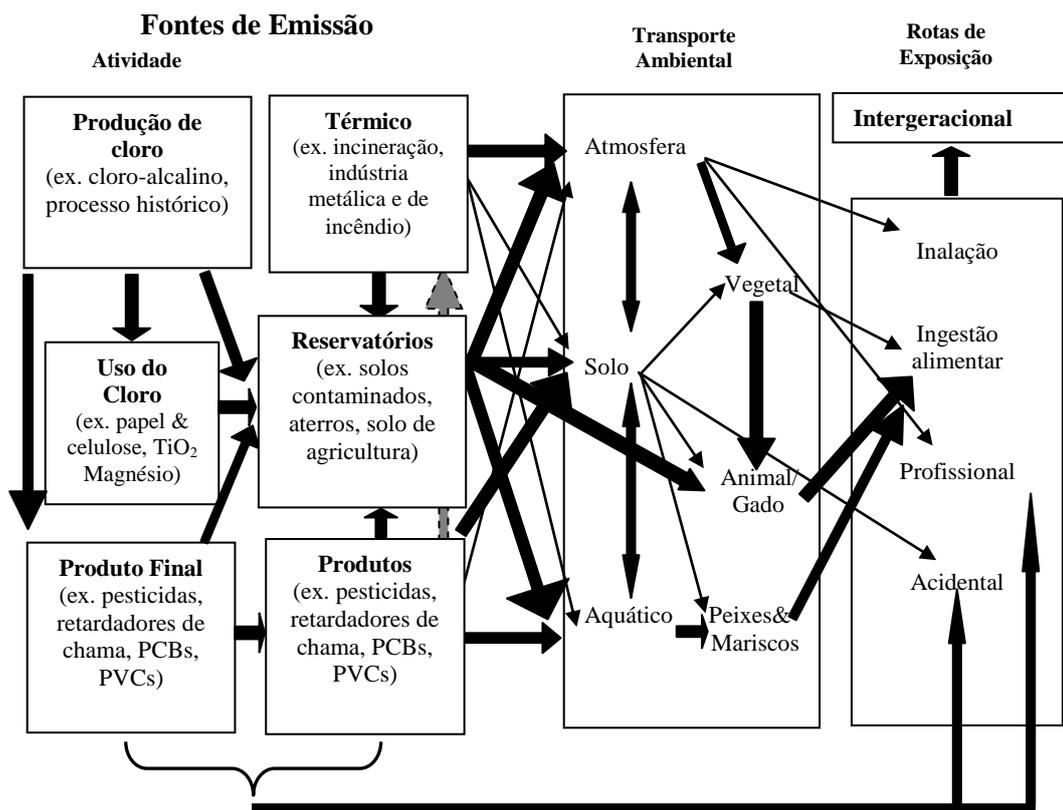


Figura I.1. Fontes de emissão, transporte no meio ambiente e rotas de exposição humana à PCDD/F's. Fonte: Weber et al, 2008.

Em geral, a exposição é devido a uma mistura de congêneres que podem causar diferentes efeitos, alguns ainda sob investigação, como por exemplo, problemas no processo reprodutivo e carcinogenicidade. Pesquisas também têm analisado a possibilidade de modificação da função tireoidiana neonatal, devido à exposição a dioxinas (Baccarelli, 2008).

## Capítulo II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados os conceitos básicos relacionados aos contaminantes dioxinas e furanos e sua presença no solo. Além disso, também serão apresentados vários métodos de remediação de solos contaminados utilizados hoje em dia, assim como algumas inovações tecnológicas.

### II.1. Dioxinas e Furanos

Dioxinas e furanos são duas famílias de compostos aromáticos clorados, dibenzo-para-dioxina policlorados (PCDD, *polychlorinated dibenzo-para-dioxins*) e dibenzofuranos policlorados (PCDF, *polychlorinated dibenzofurans*), respectivamente. Esses dois grupos abrangem um total de 210 compostos com características similares e diferindo, dentre o mesmo grupo, no número de átomos de cloro substituintes (Rappe, 1994) (Figura II.1). Os congêneres que apresentam as mais altas toxicidades são aqueles com substituintes nas posições 2,3,7,8, de acordo com o conceito de Fatores Tóxicos Equivalentes (TEF, *Toxic-Equivalent Factors*) (Kulkarni et al, 2008) (Figura II.1). Além da alta resistência dos poluentes orgânicos persistentes (POP's) à degradação metabólica e ambiental, POP's são facilmente bioacumulados devido às características lipofílicas, apresentando a capacidade de se acumular nos organismos maiores em seu tecido adiposo (Fiedler et al, 2000).

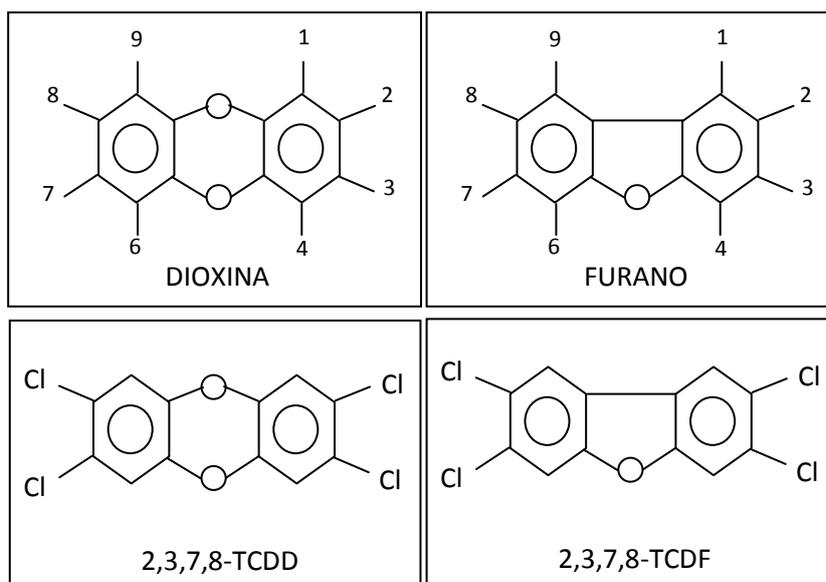


Figura II.1. Fórmula geral das dioxinas e furanos.

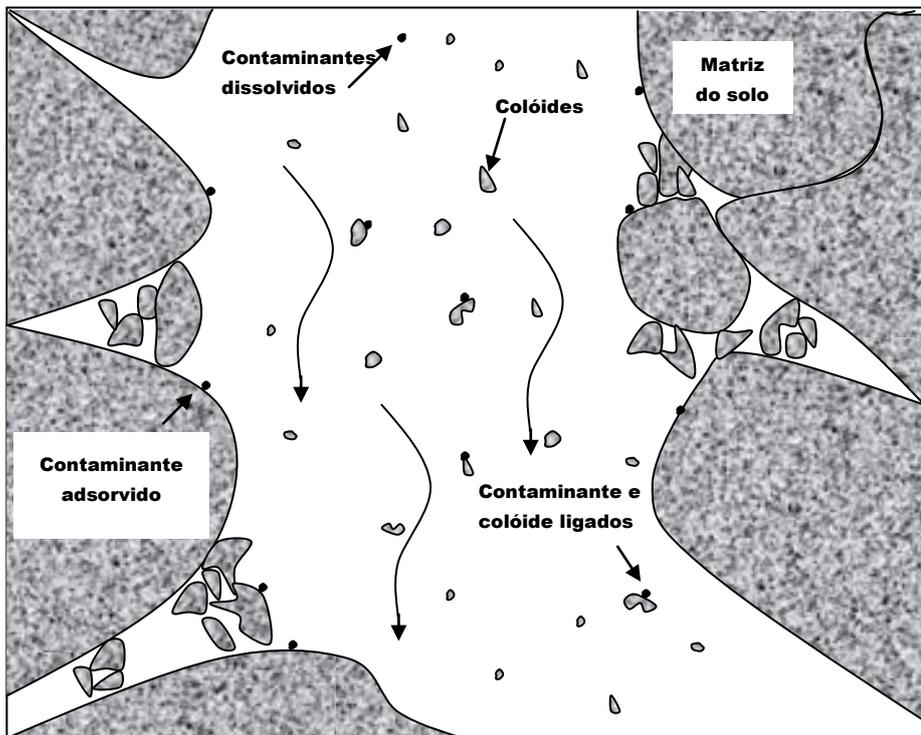
A hidrofobicidade é representada pelo seu alto coeficiente de partição octanol-água ( $K_{OW}$ ), sendo tanto maior quanto o número de átomos de cloro substituintes, e sua baixa solubilidade em água (Orazio, 1992). Por exemplo, a faixa de valores de  $\log(K_{OW})$  para tetra até octa-cloro dioxinas é 6,91 – 8,75 (Jackson et al, 1993; Govers and Krop, 1998).

## II.2. Dioxinas no Solo

Devido à alta hidrofobicidade, as dioxinas também são classificadas como contaminantes orgânicos hidrofóbicos (HOC, *hydrophobic organic contaminants*). A alta hidrofobicidade dos HOC é determinante no caso de adsorção em matéria orgânica natural (NOM, *natural organic matter*), quanto mais alta hidrofobicidade maior a adsorção em NOM (Chiou et al, 1979). Acredita-se que contaminantes orgânicos hidrofóbicos são adsorvidos na matéria orgânica do solo sendo este processo determinante para seu destino e impacto ambiental. Este processo ocorre de forma rápida e é induzido por interações hidrofóbicas (Means and Wijayaratne, 1982; Rivas et al, 2008). O processo de adsorção tem sido sugerido ser um processo de partição entre a superfície da fase aquosa, as partículas imóveis da matriz e partículas coloidais móveis gerando uma alta correlação entre  $K_{OW}$  e  $K_{OM}$ , que é o coeficiente de partição entre a fase aquosa e a matéria orgânica do solo (Chiou, 1989). A área superficial específica da matéria orgânica também é uma característica relevante do solo (Chiou et al, 1979). Pesquisas têm sido desenvolvidas com a intenção de modelar o processo de adsorção com equações matemáticas simples, porém a heterogeneidade do solo é uma propriedade complicada que deve ser considerada (Huang et al, 2003).

Em geral, o destino de contaminantes orgânicos no solo, como as dioxinas, é determinado pelas suas propriedades físico-químicas (como a persistência do contaminante no solo e sua capacidade de ser fortemente adsorvido em fase orgânica ou indiretamente, em fase sólida mineral) assim como pelas propriedades do solo (como a atividade biológica, conteúdo de matéria orgânica, etc) (Kretzschmar et al, 1999). Como contaminantes orgânicos hidrofóbicos (HOC) não têm afinidade pela fase aquosa do solo eles não teriam uma mobilidade significativa, seriam fortemente adsorvidos e retidos. Entretanto, eles podem ter uma mobilidade relevante devido à capacidade de formação de colóides da matéria orgânica contendo HOC adsorvidos, embora os colóides hidrofóbicos formados sejam menos móveis que os colóides hidrofílicos presentes no solo (Means and Wijayaratne, 1982; Kretzschmar et al., 1999).

Apesar do comportamento dos colóides no solo ainda não ser completamente compreendido, a formação de carreadores coloidais no solo tem sido estudada cuidadosamente devido à habilidade dos colóides de reforçar o transporte de contaminantes (Kretzschmar et al, 1999). Consequentemente, o rápido transporte de poluentes, fortemente adsorvidos, facilitado por colóides pode certamente ser uma via importante e dominante de transporte de poluentes (Figura II.2) (Grolimund et al, 1996). Ademais, existem características importantes que levam o transporte coloidal de contaminantes a se tornar relevante ambientalmente, como: a toxicidade significativa do poluente (que nem mesmo traços de poluentes podem ser encontrados nas águas subterrâneas); a disponibilidade de grandes concentrações de partículas coloidais móveis; a forte adsorção dos poluentes nas partículas móveis e sua vagarosa dessorção; e o transporte do poluente através de grandes distâncias alcançando áreas até então não contaminadas (Kretzschmar et al, 1999).



**Figura II.2. Representação do transporte de contaminantes facilitado por colóides em meio poroso. Fonte: Kretzschmar et al, 1999.**

### II.3. Métodos de Remediação do Solo

Devido ao reconhecimento dos problemas ambientais de áreas poluídas, diferentes tecnologias para remediação do solo têm sido estudadas e desenvolvidas. O tratamento de solos contaminados com poluentes orgânicos persistentes (POP's) pode ser realizado por uma das técnicas disponíveis, descritas a seguir. Existe uma variedade de técnicas de remediação do solo, entretanto, somente algumas delas serão descritas neste estudo. As técnicas descritas são divididas em grupos de métodos químicos, biológicos, fitorremediadores, físicos, térmicos e eletrocinéticos, com foco na remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's, *polycyclic aromatic hydrocarbons*), dioxinas e furanos.

Essas técnicas de remediação podem ser realizadas tanto com uma abordagem simples, quando uma das técnicas é realizada sozinha, quanto como parte de uma abordagem múltipla, quando mais de uma técnica são realizadas em conjunto. Outra característica é que elas podem ser realizadas tanto *ex situ* (após a remoção do material contaminado, tanto on-site quanto off-site) quanto *in situ* (no solo) (Figura II.3).

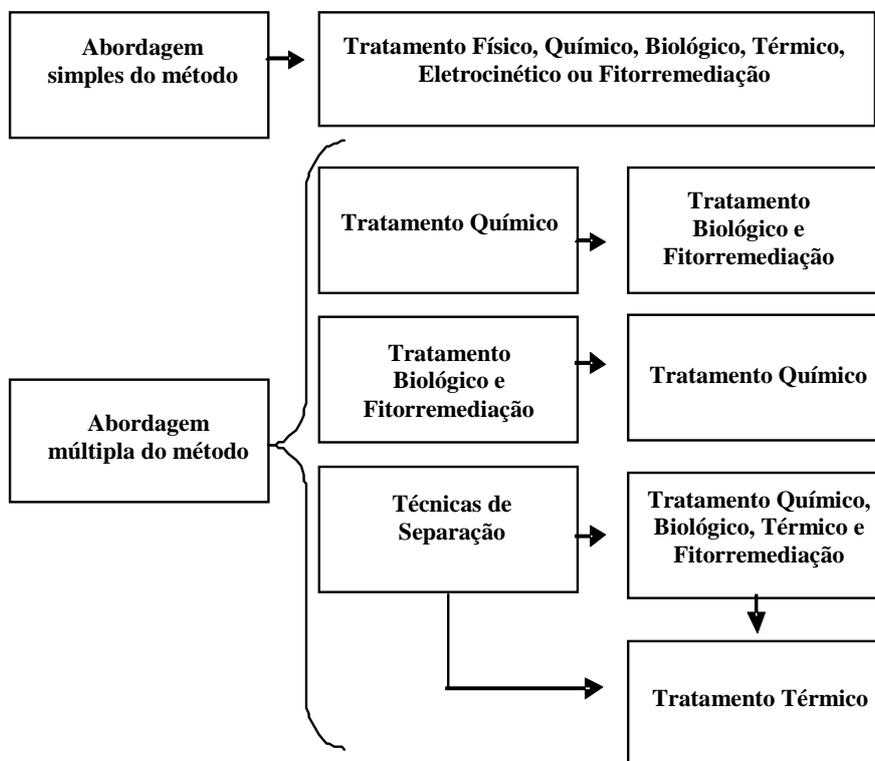


Figura II.3. Possíveis combinações de técnicas de remediação. Elaboração própria.

### II.3.1. Tratamentos químicos

São descritos abaixo dois tratamentos químicos principais: técnicas de desalogenação redutiva e técnicas oxidativas.

As técnicas de desalogenação redutiva objetivam eliminar a toxicidade de contaminantes clorados através da descloração sob condições redutivas. Uma opção possível é o uso da substituição nucleofílica e da desalogenação oxidativa (Chen et al, 1997). O processo APEG (*Alkali metal hydroxide/polyethylene glycol*) é uma técnica frequentemente usada para remediar solos contaminados, sedimentos, óleos e esgoto, através do uso de polietileno glicol (PEG) (agente redutor) e hidróxido de potássio (KOH, BCD (*base-catalyzed decomposition*)) (Freeman and Harris, 1995). Entretanto, o processo de BCD (*base-catalyzed decomposition*) é mais barato e mais rápido que o APEG. Além disto, APEG não é um método apropriado para remediação de solos contaminados com dioxinas, enquanto BCD pode ser usado para tratar solos aquosos contaminados com dioxinas (Haglund, 2007). O processo BCD necessita adição de álcalis de 1-20% e também necessita manter a temperatura em torno de 310-420 °C. Como íons de hidrogênio são exigidos para reação BCD, se o solo contaminado não providenciar doadores de hidrogênio, doadores adequados são adicionados (Kulkarni et al, 2008).

Nos métodos de oxidação os contaminantes são destruídos devido às reações químicas entre eles e o oxidante. Existem diferentes oxidantes apropriados para estes métodos, porém o mais forte dentre eles é o radical hidroxila, usado em muitos métodos de oxidação (Tabela II.1). Pesquisadores têm analisado diferentes oxidantes e suas aplicações em diferentes solos (Tabela II.2) (Gan et al, 2009).

**Tabela II.1. Diferentes potenciais oxidantes.**

Espécies Químicas	Potencial Oxidante Padrão (Volts)	Potencial relativo (Cloro=1)
Radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ )	2.8	2.0
Radical Sulfato ( $\text{SO}_4\bullet$ )	2.5	1.8
Ozônio	2.1	1.5
Persulfato de sódio	2.0	1.5
Peróxido de hidrogênio	1.8	1.3
Permanganato (Na/K)	1.7	1.2
Cloro	1.4	1.0
Oxigênio	1.2	0.9
Íon superóxido ( $\text{O}\bullet$ )	-2.4	-1.8

Fonte: ITRC, 2005.

**Tabela II.2. Descrição dos oxidantes estudados.**

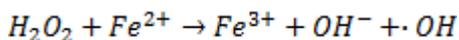
Oxidante	Meio	PAH's estudadas
Reagente de Fenton	Lodo de esgoto, solo agrícola, sedimentos	Fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno
Reagente de Fenton	Meio contaminado com creosoto	Acenaftileno, naftaleno, 2-metilnaftaleno, benzo(a)pireno, dibenzofuranos, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)antraceno, pireno, fluoreno, acenafteno, fluoranteno, penantreno, antraceno
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , reagente de Fenton modificado, persulfato de sódio ativado, KMnO <sub>4</sub> , KMnO <sub>4</sub> combinado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , persulfato de sódio ativado combinado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sedimento contaminado	Naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno, indeno(1,2,3-c,d)pireno
Reagente de Fenton	Meio contam. com carvão artificial	Fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno, indeno(c,d)pireno
Reagente de Fenton	Meio contaminado, areia e sedimento	Naftaleno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, 2,6-dimetilnaftaleno, 2,3,5-trimetilnaftaleno, bifenileno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, antraceno, fenantreno, 1-metilfenantreno, entre outros.
Ozônio	Meio ferroso	Fenantreno
Ozônio	Testes em escala de campo	Pireno, naftaleno, criseno, fenantreno
Ozônio	Meio contaminado, areia e sedimento	Naftaleno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, 2,6-dimetilnaftaleno, 2,3,5-trimetilnaftaleno, bifenileno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, antraceno, fenantreno, 1-metilfenantreno, fluoranteno, pireno, criseno, entre outros.
KMnO <sub>4</sub>	Meio arenoso e ferroso	Antraceno, benzo(a)pireno, criseno, fluoranteno, fenantreno, pireno

Fonte: Gan et al, 2009.

O reagente de Fenton (descrito a seguir) é uma opção e pode ser aplicado para remediar, entre outros, esgoto urbano, solo de agricultura, solo contaminado com creosoto, solo contaminado com carvão artificial, sedimentos e areias contaminadas. A aplicação deste oxidante no tratamento de solos foi analisada através do estudo de PAH's como fenantreno, antraceno, naftaleno, dibenzofuranos, criseno, e muitos outros. O oxidante ozônio (descrito a seguir) é outra opção para remediação de solos que pode ser usado, por exemplo, com solos ferrosos através da análise do fenantreno.  $KMnO_4$  também foi um oxidante estudado para remediação de solos com o objetivo de tratar solo arenoso e ferroso sendo analisado pelas concentrações de antraceno, benzo(a)pireno, criseno, fluoranteno, fenantreno e pireno. Mais detalhes sobre esses processos são também citados na Tabela II.2 (Gan et al, 2009).

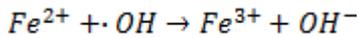
O oxidante mais forte, o radical hidroxila ( $\bullet OH$ ), tem a capacidade de reagir sem seletividade e rapidamente com compostos orgânicos insaturados, como por exemplo, com estruturas aromáticas. Vários métodos podem gerar radicais ( $\bullet OH$ ) por diferentes vias, porém a geração via decomposição ion-catalisada de peróxido de hidrogênio sob baixo pH (2,5 - 4,5) é normalmente utilizada (Equação II.1). Esta reação é chamada de reação de Fenton porque foi descoberta primeiro por Fenton (ITRC, 2005).

Equação II.1:



Esta reação é realizada em pH baixo ( $pH < 5$ ) devido à propriedade do íon ferro (III) se transformar em ferro (II) e permanecer em solução nestas condições. A reação de Fenton foi modificada com relação à concentração de peróxido que era anteriormente realizada com a concentração de 0,03% e agora as concentrações normalmente variam de 4% a 20% em tratamentos *in situ*. Outra mudança também foi estudada, a reação foi realizada sem a adição de ferro e em pH neutro (Goi et al, 2006; Palmroth et al, 2006). No entanto, segundo Tang e Huang (1996), se o ferro é usado na reação, há uma concentração ótima de peróxido de hidrogênio assim como uma relação ideal de peróxido e  $Fe^{2+}$ . É importante estabelecer condições ótimas para a reação de Fenton atingir uma boa eficiência do processo. Na presença de concentrações muito elevadas de íons ferrosos, os radicais hidroxila (o oxidante) irão consumi-los e, conseqüentemente, a eficiência de oxidação diminui (Equação II.2).

Equação II.2:



Devido à alta eficiência de oxidação da reação de Fenton, há um grande interesse por este método na descontaminação de solos, o que é demonstrado devido ao alto número de publicações com esta abordagem. Muitos pesquisadores analisaram a reação de Fenton e suas aplicações descrevendo-a como apropriada para remediação de ambos, águas subterrâneas e solos contaminados, e também para tratamentos de águas residuais (Watts et al, 1999; Pérez et al, 2002; Flotron et al, 2005).

Permanganato é também um agente de oxidação que tem sido bastante utilizado. É caracterizado por ter alta afinidade por compostos orgânicos que apresentam grupos aldeídos, grupos hidroxila ou duplas ligações carbono-carbono, e pode ser usado em duas das formas mais comuns: o permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) ou permanganato de sódio ( $NaMnO_4$ ). A principal diferença entre eles é a concentração do formulário fornecido. O agente permanganato de sódio é fornecido com concentração de 40% e como uma solução, enquanto o agente permanganato de potássio tem uma concentração máxima de 4%, a ser preparada a partir de um produto cristalino. Conseqüentemente, o agente  $NaMnO_4$  permite o uso de maiores concentrações (ITRC, 2005). Pesquisas têm sugerido que a utilização do método de oxidação com permanganato é adequado para remediar solos e sedimentos contaminados, e também águas subterrâneas contaminadas, porém normalmente é utilizado em combinação com outras técnicas (Ferrarese et al, 2008; Tsai et al, 2009).

Ozonização é uma técnica tradicional para tratar a água da rede municipal. No entanto, o número de estudos sobre este método tem aumentado nos últimos 20 anos e têm indicado que a ozonização é uma técnica bem sucedida para tratar águas e solos contaminados através da degradação de contaminantes orgânicos complexos (ITRC, 2005). O método de ozonização tem uma característica particular quando comparado a muitas outras técnicas de remediação química: a introdução de um gás no processo seguido pela oxidação direta ou indireta. A reação de oxidação direta ocorre diretamente entre o contaminante e as moléculas de ozônio, enquanto na oxidação indireta há produção de radicais hidroxila. A oxidação indireta aumenta a sua importância quando aumenta o pH e na presença de minerais, pois nos dois casos ocorre melhora na produção de radicais hidroxila (Sreethawong and Chavadej, 2008). Como citado antes, os radicais hidroxila são não-seletivos e reagem rapidamente com poluentes orgânicos. Comparando-se a oxidação direta e indireta, a oxidação indireta é mais rápida devido à presença de radicais hidroxila, que têm maior força para oxidação do que o

ozônio (Tabela II.1). A concentração de ozônio é um parâmetro importante, pois pode atuar como agente esterilizante se sua concentração for muito alta. Por outro lado, se a concentração de ozônio for baixa, tem a vantagem de melhorar a atividade microbiana, como resultado da introdução de oxigênio no solo, o que melhoraria a eficiência da biorremediação, se esta for utilizada como etapa seguinte de remediação (ITRC, 2005).

Oxidação supercrítica da água (SCWO, *supercritical water oxidation*) ou oxidação pressurizada da água quente (PHWO, *pressurized hot water oxidation*) é mais uma opção de técnica oxidativa que envolve formação de radicais hidroxila. A diferença é que no método SCWO os oxidantes são introduzidos no início, sob condições supercríticas. Dentre os reagentes que têm sido utilizados estão o persulfato e o oxigênio, porém o oxidante mais utilizado é o ar. SCWO é uma técnica adequada para remediar solos contaminados com poluentes hidrofóbicos que apresentam alta estabilidade química, entretanto a técnica precisa ser realizada em condições adversas. Os custos para executar este método podem variar desde barato a caro, dependendo da concentração de contaminantes orgânicos. A opção mais barata é a de tratar efluentes com concentrações de contaminantes que variam de 1% a 20%, utilizando trocadores de calor, pois o processo de oxidação libera calor que pode ser usado para manter a temperatura necessária para reação. Quando a concentração é menor, os custos são mais altos e o método de incineração se torna competitivo. As características importantes que tornam esta técnica relativamente cara são os equipamentos e a quantidade de energia necessária (Thomason and Modell, 1984).

Oxidação fotolítica é a última técnica de oxidação descrita nesta pesquisa. Este método utiliza luz ultravioleta (UV) e é adequado para remediação de águas subterrâneas contaminadas, porém não é adequado para tratamento direto do solo, pois a fotodegradação das dioxinas, por exemplo, é insignificante. A fim de ser adequada para o tratamento do solo, ela precisa ser realizada em conjunto com um método que aumente a solubilidade, tais como extração com surfactantes ou óleos vegetais, ou lavagem com solvente. A fotodegradação é rápida quando utilizada em combinação com o etanol. A oxidação fotolítica também pode ser realizada em conjunto com outras técnicas oxidativas como, por exemplo, utilizando o reagente de Fenton (Pérez et al, 2002; Lee et al, 2005).

### II.3.2. Tratamentos biológicos

Tratamentos biológicos envolvem a utilização de microorganismos que utilizam o contaminante como fonte de carbono. Com o intuito de degradar poluentes orgânicos perigosos, microorganismos são utilizados preferencialmente para transformar os contaminantes em água e dióxido de carbono sob condições ambientais favoráveis para o processo de degradação (Tabela II.3). Definido pelo ambiente bioquímico escolhido para executar o tratamento, o processo pode ser realizado em ambas condições aeróbias ou anaeróbias. Diferentes microorganismos foram analisados para serem utilizados em tratamentos biológicos (Gan et al, 2009). Tratamentos biológicos podem ser realizados *in situ*, se os microorganismos tiverem acesso aos poluentes. No entanto, para que oxigênio e nutrientes possam circular, o nivelamento do solo e bombeamento de águas subterrâneas são comumente utilizados em combinação com a biodegradação *in situ* (Freeman and Harris, 1995). Mesmo que seja possível utilizar o tratamento biológico *in situ*, Wilson and Jones (1993) descreveram que para a maioria dos PHA's este método tem efeito limitado, necessitando de uma combinação com outros métodos.

O uso de lodos biológicos ou biorreatores é uma opção para realizar tratamentos biológicos, especialmente para materiais altamente contaminados (Freeman and Harris, 1995). Nos biorreatores, água é misturada com o solo contaminado e a biodegradação aeróbia ocorre sob condições controladas. Este sistema tem a vantagem de ser melhor controlado e, portanto, fácil de maximizar a eficiência. No entanto, também não trata adequadamente os PHA's mais hidrofóbicos (Wilson and Jones, 1993).

**Tabela II.3. Condições ambientais para processos de degradação.**

Parâmetro	Condições exigidas para atividade microbiana
Umidade do solo	25-85% de capacidade de retenção de água
pH do solo	5.5 - 8.5
Potencial redox	Aeróbios e anaeróbios facultativos > 50 mV; Anaeróbios < 50 mV
Teor de oxigênio	Aeróbio, mínimo de poros contendo ar 10%; Anaeróbios < 10% em volume
Teor de nutrientes	N e P para crescimento microbiano, C:N:P 120:10:1 (valores ótimos aproximados)
Temperatura (°C)	15 - 45

Fonte: Wilson e Jones, 1993.

A compostagem é um método biológico que envolve a adição de microorganismos, com controle do ambiente, adição de água, nutrientes, oxigênio e material orgânico (palha, serragem ou cavacos de madeira, adicionados para melhorar a condição ambiental) no solo contaminado. A elevada concentração de matéria orgânica resulta em uma alta atividade dos microorganismos que proporciona um aumento da temperatura e, conseqüentemente, uma degradação mais eficiente e maiores taxas de degradação (Freeman and Harris, 1995).

“Landfarming” é um método de remediação que também envolve o tratamento biológico. Esta técnica é iniciada com o espalhamento de uma fina camada de solo contaminado na superfície da área de tratamento. Quando microorganismos são adicionados também há adição de água, para aumento da umidade, nutrientes e minerais, com a intenção de aumentar a sua atividade. Além disso, também é importante misturar cuidadosamente o solo, para ter certeza de que o suprimento de oxigênio é suficiente para a degradação biológica aeróbia e para proporcionar um maior contato entre os microorganismos e a matéria orgânica. A técnica de “landfarming” é um método adequado para diminuir as concentrações de PHA’s com três anéis aromáticos ou menos ((Wilson and Jones, 1993).

Como os contaminantes podem ter baixa biodisponibilidade e limitar as técnicas biológicas, uma opção promissora é combinar técnicas de separação (com o uso de surfactantes, por exemplo) ou oxidação química com os biológicos. Muitos pesquisadores demonstraram que essa combinação pode melhorar a eficiência e a velocidade de remoção de PHA’s (Zheng et al, 2007). Além disso, a combinação da pré-oxidação com reagente de Fenton e biodegradação tem apresentado ótimos resultados (Kao and Wu, 2000).

### ***II.3.2.1. Tratamentos de fitorremediação***

A fitorremediação é uma opção de tratamento biológico, que é relativamente nova. Esta nova técnica é realizada *in situ* e utiliza a habilidade das plantas para remediar solos contaminados com metais pesados, normalmente extraíndo, seqüestrando e desintoxicando os contaminantes existentes. Além disso, a fitorremediação é também uma técnica utilizada para remover PHA’s do solo (Gan et al, 2009). Muita pesquisa tem sido realizada desde 1991, relativa à capacidade genética endógena, fisiológica e bioquímica de plantas para a produção de compostos não tóxicos (como o nitrato, dióxido de carbono, amônia e cloro) a partir de muitos contaminantes orgânicos complexos através da mineralização dos mesmos (Vidali, 2001). Exemplos de processos biofísicos e bioquímicos realizados pelas plantas que melhoram a recuperação de solos são (Parrish et al., 2005):

- Alterações químicas de compostos tóxicos através do metabolismo vegetal, resultando em formas inofensivas;
- Seqüestro e armazenamento de poluentes na faixa de 0,1-1% do peso seco da planta;
- Mudanças na captura de contaminantes pelas plantas, através da geração um solo mais ácido;
- Adsorção de poluentes através da adsorção dos nutrientes a que estão ligados;
- Aumento da biodisponibilidade de contaminantes, utilizando enzimas e/ou surfactantes.

Além disso, os poluentes orgânicos persistentes também podem ser tratados por uma interação sinérgica entre microorganismos na rizosfera e plantas (Chaudry et al., 2005). A fitorremediação é normalmente realizada através de gramíneas (Graminaeae), árvores ou em combinação com métodos biológicos. Existem algumas características importantes das plantas que lhes permitem remediar solos poluídos, tais como a sua capacidade de adaptação às condições do solo, de cobrir uma área superficial consideravelmente grande com raízes e de sobreviver sem manutenção freqüente e com metodologia avançada, como fertilização. Com base nessas características, estudos têm descrito a viabilidade da utilização da família Graminaeae (gramíneas), devido também ao seu sistema fibroso de raízes que penetram mais profundamente no solo.

Rezek et al. (2008) monitoraram a recuperação de quinze PHA's em solo por meio de azevém (*Lolium perenne*), um tipo de gramínea, por 18 meses. Durante o processo, foi realizada a fertilização do solo usando adubo NPK a cada 14 dias estando o solo a 5-10 °C no inverno e 12-27 °C no verão. Após o tratamento as concentrações de PAH's foram substancialmente reduzidas para 50%, exceto para os PHA's de alta massa molecular, tais como indeno(1,2,3-c,d)pireno, benzo(g,h,i)perileno e dibenzo(a,h)antraceno. Análises dos solos remediados quanto ao teor de PAH's em diferentes camadas do solo mostraram que as concentrações de PAH's foram inferiores, principalmente nas amostras das camadas mais baixas (18 centímetros de profundidade do solo). Estes resultados descrevem que os PAH's têm uma degradação heterogênea no solo já que a extensão coberta por raízes e sua profundidade não são conhecidas e são complicadas de medir no próprio local.

Outra observação é que, mesmo se houvesse uma boa germinação das plantas para fitorremediação do solo poluído com PAH's, haveria também uma queda no crescimento do

azevem quando comparada com outras sete espécies de leguminosas e gramíneas (Smith et al, 2006). A explicação não está apenas na toxicidade dos PAH's, mas também na redução da produção de biomassa em solos altamente poluídos reduzindo a quantidade de nutrientes e água para as plantas. Existem também outras plantas que podem remover PAH's de solos contaminados, tais como panicum (*Panicum virgatum*) e festuca (*Festuca arundinacea*). Estas são capazes de remover todos os PAH's em torno de 40%, excluindo indeno(1,2,3-c,d)pireno, que foi removido apenas 1,5% (Cofield et al., 2008). *Echinogalus crus-galli* e grama coreana nativa (espécie *Panicum bisulcatum*) têm uma produção extracelular eficiente de enzimas e crescimento robusto o que lhes permite serem utilizados para a fitorremediação de solos contaminados com PAH's (Lee et al, 2008). Remediação utilizando essas espécies foi capaz de degradar 77-94% de pireno e mais de 99% do fenantreno, após um tratamento de oitenta dias.

Grama tem sido amplamente utilizada para a fitorremediação, mas as árvores são também uma alternativa para o tratamento de solos contaminados devido ao seu grande sistema de raízes (Mueller and Shann, 2006). Uma grande variedade de árvores tem a capacidade de remediar solos contaminados com PAH's, por exemplo, o salgueiro negro, falsa acácia, amoreira vermelha, sicômoro e choupo híbrido enraizado. O método é realizado por meio da fertilização e rega das árvores mantendo-as sob ventilação em temperaturas variando entre -4 °C e 39 °C durante 12 meses. A redução do teor de PAH's de solos envelhecidos era dependente do composto. Fenantreno mostrou-se o mais rápido e com a mais completa degradação quando comparado ao pireno e antraceno. A viabilidade da utilização do pinheiro branco (*Ponus strobus*), o pinheiro vermelho (*Pinus resinosa*) e pinheiro negro (*Pinus banksiana*) para fitorremediação também foi estudada e apresentaram excelentes resultados. Eles foram capazes de degradar 74% do pireno no solo durante oito semanas, enquanto um solo não plantado degradaria cerca de 40% ou menos (Liste and Alexander, 2000). As desvantagens do método de fitorremediação na prática são as dificuldades de calcular a duração do tratamento necessário, medir as taxas de remediação e decidir as datas de monitoramento (Newman and Reynolds, 2004). A fim de realizar esses cálculos é necessário desenvolver modelos que considerem muitas interações.

Uma combinação de métodos de fitorremediação e biológicos são uma opção que pode melhorar a remoção de PAH's em solos contaminados. Um processo múltiplo foi realizado envolvendo landfarming, durante 120 dias, mantendo um nível de umidade constante, seguido por um tratamento com uma cultura bacteriana capaz de degradar PAH's, que foi misturada no solo, realizado por mais 120 dias, e por último o processo de fitorremediação

utilizando festuca (*Festuca arundinacea*), que foram semeadas no solo, sendo também realizado por 120 dias (Huang et al, 2004). No entanto, antes do multi-processo, um crescimento das plantas estimulando rizobactérias (PGPR, *plant growth promoting rhizobacteria*) foi utilizado nas sementes das plantas para promover a produção de biomassa e crescimento das plantas. O multi-processo apresentou resultados positivos com um aumento de 23% em relação ao processo de fitorremediação sozinho. Este tratamento atingiu uma eficiência de remoção de 78% de dezesseis PAH's prioritários sendo também capaz de remover PAH's de maior massa molecular, especialmente aqueles compostos por mais de cinco anéis, como o benzo(a)pireno (eficiência de remoção de 58%), benzo(g,h,i)perileno (43%), dibenzo(a,h)pireno (42%) e indeno(1,2,3-c,d)pireno (32%).

Outro multi-processo também foi realizado para avaliar a eficiência de remoção de PAH's e incluiu dois métodos biológicos, como um pré-tratamento do solo, que foram "landfarming" no local com biossólidos e compostagem em reatores de tambor, seguido do processo de fitorremediação com três forragens de estação fria, o trevo-doce amarelo (*Melilotus officinalis*), azevem (*Lolium multiflorum*) e festuca (*Festuca arundinacea*) (Parrish et al, 2005). Depois disso, um processo de fitorremediação secundária foi realizado por 12 meses em uma casa de vegetação. Os resultados deste multi-processo estavam em conformidade com o descrito anteriormente, houve uma redução substancial no conteúdo de PAH's especialmente aqueles com 4- e 5- anéis (Huang et al, 2004).

### **II.3.3. Tratamentos físicos**

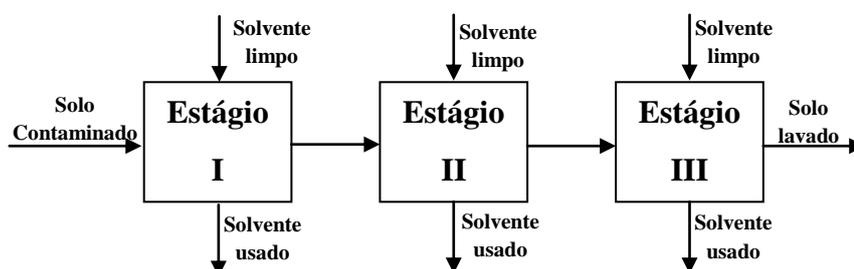
Tratamentos físicos são as técnicas de separação que envolvem principalmente a separação dos contaminantes da matriz poluída. Os contaminantes separados do solo são transferidos para outro meio, por exemplo, para um adsorvente ou para um líquido já contaminado e, conseqüentemente, o material poluído frequentemente tem o seu volume reduzido.

Extração supercrítica de água (SCWE, *supercritical water extraction*) ou extração pressurizada de água quente (PHWE, *pressurized hot water extraction*) é uma técnica de separação que envolve apenas água como solvente. Como o nome indica, este método é realizado sob altas condições de temperatura e pressão devido às propriedades da água nessa situação. Quando a pressão e a temperatura são superiores aos valores críticos (221bar e 374 °C), a água assume um estado "supercrítico" e suas propriedades se alteram substancialmente. Sob estas condições críticas a constante dielétrica da água diminui significativamente e a água apresenta sua polaridade como a de solventes orgânicos,

tornando-se eficiente para extrair até PAHs, dioxinas e outros contaminantes altamente hidrofóbicos (Freeman and Harris, 1995; Hashimoto et al, 2004).

Um método físico frequentemente utilizado é a lavagem do solo feita com solventes à base de água e habitualmente utilizada como uma "técnica de extração" (Freeman and Harris, 1995). Pesquisas têm mostrado que a lavagem do solo é um método adequado para remediar solos com o material grosseiro, mas ele não funciona corretamente em solos com alta porcentagem de argila, silte e matéria orgânica (Freeman and Harris, 1995). Isto é devido à alta permeabilidade dos solos grosseiros para líquidos, bem como a baixa capacidade do solo para estabelecer ligações com o contaminante, devido a sua menor área superficial das partículas por unidade de volume. Conseqüentemente, se o solo grosso (brita e areia) é separado do solo fino (silte e argila), o que pode ser realizado antes ou durante a lavagem de descontaminação de solos, o volume de material contaminado pode ser substancialmente reduzido (Cheng et al, 2007). A técnica de lavagem do solo pode ser realizada em múltiplos estágios, a fim de aumentar a eficiência do processo (Figura II.4).

Solventes alcoólicos de baixa massa molecular foram testados e também se mostraram solventes adequados para a descontaminação de solos, a fim de extrair os poluentes orgânicos do solo (Khodadoust et al, 2000). Além disso, a utilização de uma outra solução de extração pode permitir a extração de ambos, os contaminantes orgânicos e metais (Khodadoust et al, 2000). Os óleos vegetais, surfactantes e ciclodextrinas são solventes alternativos, que também podem ser usados para realizar a separação de PAH's e dioxinas do solo (Brusseau et al, 1994; Yeom et al, 1996; Isosaari et al, 2001).



**Figura II.4.** Lavagem do solo em três estágios de corrente cruzada. Fonte: Khodadoust et al, 2005.

Muitos pesquisadores analisaram diferentes solventes para uso em tecnologia de lavagem do solo com a intenção de tratar uma vasta gama de PAH's (Gan et al, 2009).

Como descrito anteriormente, as técnicas de separação envolvem apenas a remoção dos contaminantes da matriz contaminada, não há degradação envolvida. Assim, um pós-tratamento do meio removido é necessário, por exemplo, o uso de raios UV, carvão ativado para adsorver os poluentes extraídos e também a utilização de destilação para regenerar o solvente (Isosaari et al, 2001; Ahn et al, 2007). Um pós-tratamento do solo remanescente também é necessário para uma eliminação segura.

#### ***II.3.4. Tratamentos térmicos***

Os tratamentos térmicos para recuperação de solos que estão sendo utilizados são os de dessorção térmica, vitrificação e incineração.

Com a dessorção térmica, temperaturas na faixa de 100 °C a 600 °C são utilizadas para aquecer o solo contaminado e vaporizar os poluentes que têm seus pontos de ebulição entre estas temperaturas. Uma vez que os contaminantes são apenas vaporizados, não há destruição dos mesmos. Assim, se eles precisam ser destruídos, é necessário coletá-los e realizar outros métodos após a dessorção térmica. Devido à ausência de destruição de contaminantes, este método pode ser visto como uma técnica de separação térmica.

Técnicas de dessorção térmica podem ser realizadas a baixas ou altas temperaturas (Wait and Thomas, 2003). Quando é realizada a baixas temperaturas, dessorção térmica a baixa temperatura, os componentes voláteis são vaporizados, e quando é realizada a altas temperaturas, há uma possibilidade de vaporizar os compostos com maior ponto de ebulição. Outro processo que pode ocorrer quando a dessorção térmica a alta temperatura é realizada é a oxidação de compostos, em vez da volatilização. No entanto, mesmo que a oxidação ocorra, o método não deve ser visto como um processo de incineração, pois não há intenção de destruir os contaminantes. As desvantagens da dessorção térmica são a alta demanda por energia e os custos relacionados (Freeman and Harris, 1995).

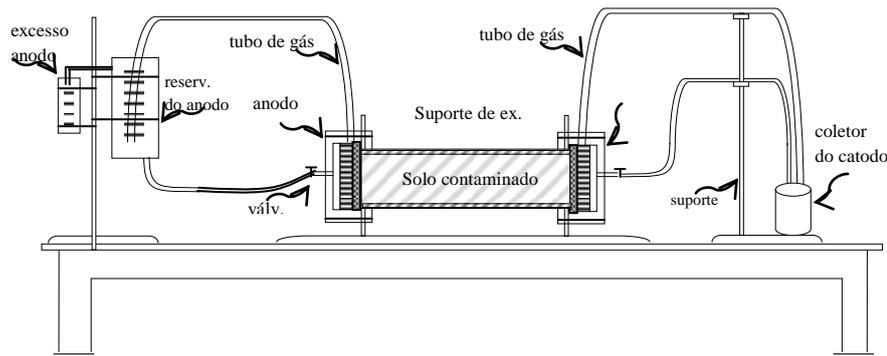
Vitrificação e solidificação/estabilização são duas técnicas de remediação incluídas nos métodos de estabilização que têm sido utilizados para tratamento de solos contaminados com poluentes inorgânicos. É chamada de técnica de estabilização devido à transformação dos contaminantes em compostos menos móveis e menos solúveis. A vitrificação é descrita nesta pesquisa pois o processo é realizado a temperaturas muito altas, na faixa de 1600 °C a 2000 °C sendo, portanto, também considerada um método térmico. Uma vez que as temperaturas necessárias são extremamente elevadas, é possível remediar solos

contaminados com poluentes orgânicos e inorgânicos, que são vaporizados ou pirolisados (Freeman and Harris, 1995). Um exemplo de matriz sólida contaminada com ambos os poluentes são as cinzas, geralmente contendo altas concentrações de PAHs, dioxinas e metais pesados. Assim, quando a vitrificação é realizada em solos contaminados com ambos, os poluentes inorgânicos são estabilizados e a concentração de poluentes orgânicos é reduzida (Kuo et al, 2003). O processo é realizado pelo derretimento do solo a temperaturas extremamente altas e o arrefecimento mais tarde, resultando em um produto rígido, quimicamente inerte, monolítico, cristalino e estável com baixas propriedades de lixiviação (Freeman and Harris, 1995). No entanto, o processo de vitrificação não resolve o problema da destinação final dos contaminantes e outra técnica de remediação é necessária.

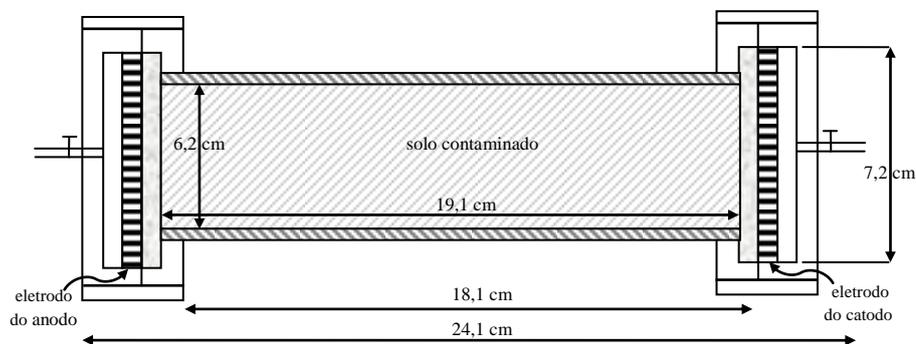
A incineração é o método mais conhecido e o mais eficaz para tratar PAH's e contaminantes quimicamente estáveis, como PCDD/F's. O processo de incineração é realizado a temperaturas superiores a 1000 °C, o que conseqüentemente resulta em uma alta demanda energética e custos extensivos. No entanto, se solos com alta concentração de matéria orgânica são tratados no processo, será produzida energia que pode ser utilizada na combustão e conseqüentemente reduzirá a demanda por energia. Assim, a incineração é uma boa opção para remediar solos com alto teor de matéria orgânica total, superior a 20-25% (Thomason and Modell, 1984).

### ***II.3.5. Tratamentos eletrocinéticos***

Solos de baixa permeabilidade podem ser tratados com o método eletrocinético *in situ* para remover radionuclídeos, metais pesados e contaminantes orgânicos. Remediação eletrocinética é realizada através da aplicação de um potencial de corrente elétrica direta de baixo nível através de eletrodos colocados no solo contaminado (Figuras II.5 e II.6). Eletromigração é o mecanismo responsável pelo transporte de poluentes iônicos ao eletrodo de carga oposta. Além disso, os poluentes solúveis também se movem devido a uma força motriz produzida a partir do fluxo eletrosmótico. Esta técnica já foi aplicada há mais de dez anos, porém tem sido utilizada recentemente para remediar solos de baixa permeabilidade poluídos com contaminantes hidrofóbicos e fortemente adsorvidos como PAH's. Além disso, nesses casos, agentes de solubilização também são aplicados para melhorar a remoção de PAH's. Pesquisas têm sido realizadas sobre esse método e sua viabilidade para o tratamento de solos contaminados com PAH's (Gan et al, 2009).



**Figura II.5. Esquema do teste eletrocinético, vista lateral. Fonte: Reddy et al, 2006.**



**Figura II.6. Esquema do teste eletrocinético, vista superior simplificada. Fonte: Reddy et al, 2006.**

Reddy et al. (2006) estudou esta tecnologia através de experimentos em escala de bancada utilizando solo de uma planta de gás manufacturado (solo MGP, *manufactured gas plant*), realizado com hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina (HPCD, *hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin*) (10% HPCD), co-solvente (20% n-butilamina) e surfactantes (5% IGEPAL CA-720 e 3% Tween 80) como agentes de solubilização; realizado em gradiente hidráulico 1,4 e gradiente de tensão de 2,0 VDC/cm. Quando n-butilamina 20% foi utilizada como co-solvente seguida por 10% HPCD, o fluxo eletrosmótico atingiu o ponto máximo. No entanto, sobre a migração de PAH's para o catodo, esta foi mais significativa e eficiente quando os PAH's foram solubilizados usando surfactantes e HPCD. O surfactante IGEPAL CA-720 apresentou a maior eficiência de remoção de PAH's. A eficiência do HPCD em concentrações elevadas (10%) e baixas (1%) para tratar solo de caolin (solo argiloso) contaminados com fenantreno também foi analisada (Maturi and Reddy, 2006). Uma solução de hidróxido de sódio 0,01 M foi utilizada nos experimentos para alcançar condições

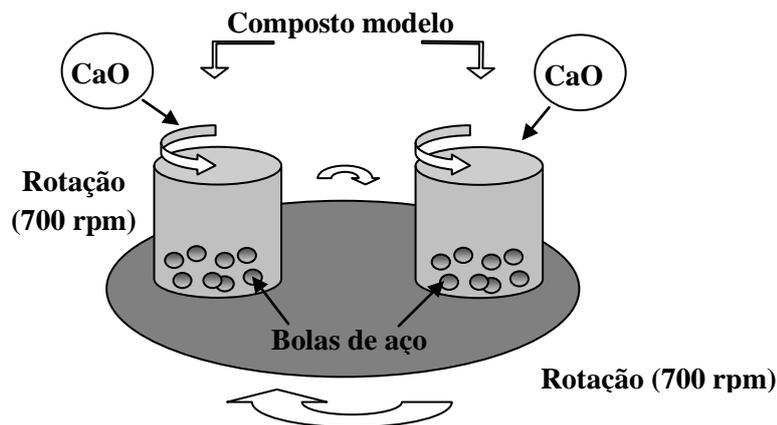
de pH neutro no anodo e, de acordo com resultados anteriores, o fenantreno migrou do anodo para o catodo (Reddy et al, 2006).

Quando os experimentos foram realizados com 1% HPCD, a remoção de fenantreno foi maior que quando foi feita com 10% HPCD, incluindo também a água deionizada. Esse comportamento é devido ao alto fluxo eletrosmótico produzido no primeiro caso. Na presença de água deionizada o fenantreno, que apresenta característica hidrofóbica, não poderia ser solubilizado, mesmo com fluxo eletrosmótico relativamente alto. Outro parâmetro importante na remediação de fenantreno é o pH, que deve ser controlado, a fim de aumentar a solubilização de poluentes e a migração de poluentes do solo (na região adjacente ao anodo) (Saichek and Reddy, 2003). No entanto, houve deposição de contaminantes e baixa eficiência de remoção representada por altas concentrações de poluentes nas regiões do catodo ou no centro, como resultado de mudanças posteriores na química da solução ou no solo.

### ***II.3.6. Tratamentos inovadores***

Degradação mecanoquímica é uma técnica inovadora para a degradação de contaminantes orgânicos e pesquisas têm descrito a viabilidade do tratamento de solos contaminados com diferentes tipos de compostos orgânicos, incluindo PAH's e dioxinas (Nomura et al, 2005; Napola et al, 2006). Para implementar esse método a matriz do solo contaminado é adicionada a um moinho de esfera, à temperatura ambiente, com a adição de um agente removedor de cloro (CaO, óxido de cálcio) (Figura II.7). Durante o processo, energia térmica é produzida devido à transferência de energia dos corpos de moagem para o sistema sólido. A energia térmica gerada aumenta a reatividade da superfície e também produz radicais altamente ativos que reagem diretamente com os contaminantes (Birke et al, 2004). Como não há necessidade de energia extra e a técnica é simples, a tecnologia é considerada economicamente atrativa.

Degradação em nanoescala é uma outra técnica inovadora para remediação de solos. Estudos recentes têm analisado o potencial de nanopartículas de ferro na recuperação ambiental e a conclusão é que elas têm grande potencial para tal (Zhang, 2003). As técnicas inovadoras envolvendo partículas em nanoescala têm a vantagem de ser um método de remediação rentável devido ao baixo custo operacional, no entanto são necessárias mais pesquisas a fim de desenvolver um processo de baixo custo para produzir os nanomateriais (Savage and Diallo, 2005).

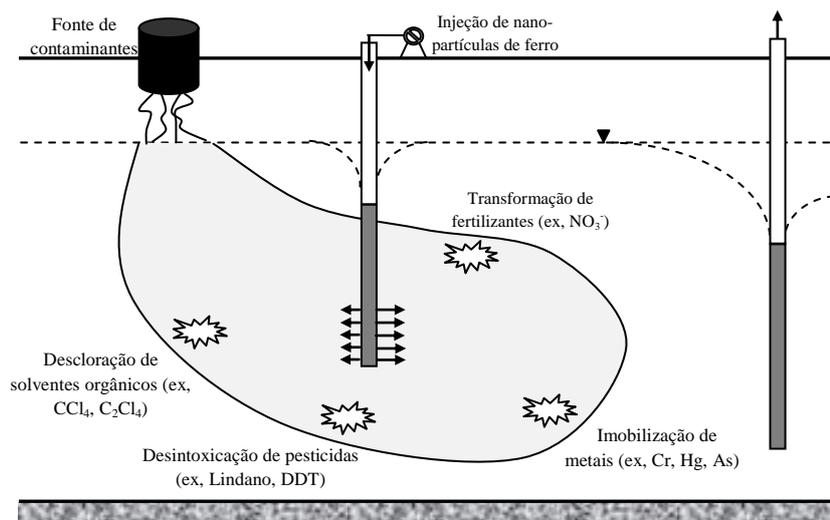


**Figura II.7. Ilustração do tratamento mecanoquímico. Fonte: Nomura et al, 2005.**

As partículas em nanoescala têm uma alta capacidade de degradar muitos poluentes ambientais frequentemente detectados em solos contaminados, até mesmo os compostos quimicamente estáveis, como as dioxinas (Kim et al, 2008). Isto é devido à sua alta reatividade de superfície e grande área superficial que lhes permitem trabalhar muito bem para os tratamentos de remediação, sendo possível remediar solos contaminados utilizando degradação em nanoescala com aplicação *in situ* (Figura II.8). Sistemas de ferro zerovalente têm sido amplamente utilizados para tratamentos em nanoescala.

Uma variedade desse método é a introdução de um segundo metal no tratamento, melhorando substancialmente as taxas de descloração. O uso de um segundo metal leva a um sistema bimetálico, que é composto de ferro zerovalente e um catalisador de metal nobre (Pd ou Ni) (Zhang et al, 1998). A transferência do átomo de Hidrogênio é o mecanismo de desalogenação que ocorre quando um sistema bimetálico é usado, porém a transferência de elétrons é a responsável quando apenas ferro zerovalente é utilizado (Kim et al, 2008).

É importante notar que a nanotecnologia tem sido de grande importância em muitas áreas científicas como a biotecnologia, ciências físicas e eletrônica, e é uma tecnologia promissora que está em crescimento (Whitesides, 2003). No entanto, juntamente com esta nova tecnologia, problemas ambientais também estão surgindo devido ao aumento da liberação de nanomateriais em grande quantidade no meio ambiente. As conseqüências da exposição humana ao nano-material ainda precisam ser bem analisadas, porém algumas características do atraente material nano já causa uma preocupação com a saúde humana (Savage and Diallo, 2005; Fleicher and Grunwald, 2008). Assim, as investigações sobre as conseqüências ambientais e exposição aos nanomateriais devem ser realizadas juntamente com a pesquisa de materiais em nanoescala.



**Figura II.8. Exemplo de aplicação para remediação *in situ* usando nanopartículas de ferro. Fonte: Zhang, 2003.**

Como citado anteriormente, todas as técnicas descritas podem ser aplicadas em conjunto com uma ou mais técnicas para atingir melhores resultados. Algumas dessas combinações são mostradas por Gan et al., 2009.

## II.4. Colóides em Soluções do Solo

Devido à possibilidade de transporte de HOC através do solo estando adsorvido na matéria orgânica coloidal, é necessário primeiramente que as partículas coloidais estejam presentes no solo. Partículas coloidais da matriz sólida podem ser formadas por sílica, carbonatos, minerais aluminossilicatos, óxidos e oxihidróxidos de Fe, Al e Mn, e matéria orgânica natural. Normalmente, os colóides mobilizados *in situ* têm composição parecida com as frações finas naturais do meio poroso, mesmo que as fases mineral ou orgânica tenham proporções diferentes (Kretzschmar et al., 1999). A matéria orgânica e as partículas minerais apresentam diferentes tamanhos, sendo as partículas menores de matéria orgânica e as partículas maiores de minerais, contribuindo para diferentes mobilidades em solução (Lead et al, 1999). Pesquisas têm analisado as partículas coloidais móveis em aquíferos e solos demonstrando que os colóides inorgânicos são normalmente associados com a matéria orgânica natural (NOM) (Ryan and Gschwend, 1990; Ronen et al, 1992; Kaplan et al, 1993). A matéria orgânica natural (NOM) adsorvida em colóides inorgânicos tem efeito sobre a estabilidade coloidal e sobre as características de superfície das partículas inorgânicas (O'Melia, 1989; Tiller and O'Melia, 1993). Este efeito na estabilidade coloidal é obtido através da contribuição da carga negativa da NOM, o que diminui a deposição de partículas,

mantendo-os em suspensão ((Ryan and Gschwend, 1990; Ronen et al, 1992). A NOM é constituída principalmente de ácidos húmicos e fúlvicos carregados negativamente por seus grupos fenólicos e carboxílicos. Além da contribuição da carga negativa da NOM, a superfície do mineral húmico revestido também traz estabilidade para as partículas coloidais devido às forças repulsivas estéricas entre eles (Tipping and Higgins, 1982; O'Melia, 1989; Tiller and O'Melia, 1993).

#### ***II.4.1. Formação de colóides***

Formação de colóides é uma questão importante que envolve as partículas coloidais do solo, porém ainda é pouco compreendida. Estudos têm detectado que a formação de colóides no solo é devido principalmente à perturbações no sistema. De acordo com McCarthy e Degueldre (1993), partículas coloidais podem ser detectadas em uma grande diversidade de aquíferos. Entretanto, a concentração das partículas coloidais é muito baixa em aquíferos naturais (não perturbados) (<1mg/L). Maior concentração de colóides são detectados principalmente em áreas naturais perturbadas por alguns distúrbios físicos ou químicos, o que conseqüentemente mobiliza partículas coloidais naturalmente existentes. Exemplos destas perturbações são as deposições de resíduos, recarga das águas subterrâneas, irrigação e bombeamento de águas subterrâneas (Kretzschmar et al, 1999). Amostragem de colóides móveis é um exemplo de perturbação física que mobiliza as partículas coloidais devido à instalação de dispositivos, à utilização da lama de perfuração, às taxas de alto fluxo e / ou à exposição à atmosfera, que pode resultar em alterações no potencial redox (Backhus et al, 1993). No entanto, a fim de evitar a geração e mobilização de colóides e de não obter erros na amostragem, técnicas de amostragem especiais foram elaboradas (Backhus et al, 1993; McCarthy and Degueldre, 1993; Weisbrodn et al, 1996).

Em geral, o mecanismo responsável pela liberação de partículas coloidais devido a uma alteração química da solução é a mudança nas forças entre a superfície dos colóides e dos grãos ao qual estão ligados. A geração de forças de repulsão entre eles é o resultado importante. Perturbações químicas, tais como o aumento do pH, a mudança na carga da superfície mineral por adsorção de macromoléculas e de íons, e a diminuição da força iônica, são responsáveis pela geração e dispersão de colóides. No entanto, as variações nas propriedades químicas da solução resultam em efeitos sobre o descolamento de colóides, que só podem ser previstos qualitativamente (Ryan and Elimelech, 1996). Geralmente, com a intenção de liberar os colóides, a diminuição da força iônica é a mudança utilizada nas propriedades químicas das águas subterrâneas gerada a partir, por exemplo, da infiltração de

água de precipitação diluída ou recarga artificial de água doce. De acordo com Ryan and Elimelech (1996), a solução que pode diminuir a condutividade hidráulica e mobilizar colóides em fluxo através de colunas e em solos saturados, com um grande efeito, são as soluções diluídas compostas de íons monovalentes. Ao contrário destas, as soluções constituídas de íons bivalentes e soluções de alta força iônica também foram testadas e não foram capazes de mobilizar as partículas coloidais. Além disso, a diminuição da condutividade hidráulica do solo através do aumento do pH da água de infiltração (de pH de 6 a 9) e a injeção de surfactantes, para aumentar a recuperação de petróleo, também podem mobilizar partículas coloidais (Muecke, 1979; Suarez et al, 1984).

O pH da solução afeta substancialmente a carga da superfície das partículas, devido à troca de prótons entre a solução e os grupos funcionais da superfície. Partículas minerais normalmente têm carga superficial anfótera, apresentando carga negativa quando o pH da solução é alto e carga positiva quando o pH é baixo. A carga superficial anfótera também pode atingir o valor zero, em um pH intermediário, quando ela está no ponto de carga zero ( $pH_{pzc}$ ) (Ryan and Elimelech, 1996). Além disso, a adição de íons de sódio ( $Na^+$ ) na solução do solo é responsável por aumentar a dispersão coloidal. Os íons de sódio são adsorvidos na superfície das partículas coloidais produzindo uma camada de difusão dupla e espessa em torno das mesmas. Consequentemente, fortes forças repulsivas entre as partículas excedem as forças atrativas de Van der Waals e a dispersão é reforçada (Rengasamy and Olsson, 1991). Como citado anteriormente, a força iônica da solução também é uma importante perturbação química que resulta na mobilização de colóides. Esta força é a que regula a dimensão da dupla camada que se estende a partir da superfície para a solução (Hunter, 1981).

O princípio da liberação de colóides de meios porosos é descrito principalmente em duas etapas e sua cinética é afetada pela hidrodinâmica do fluxo no campo e pelas interações da superfície da partícula. A repulsão ou atração de dupla camada, as forças de curto alcance (forças "não-DLVO", como repulsão estérica, por exemplo, e hidratação) e atração London-van der Waals são forças entre as superfícies que podem ser responsáveis pela mobilização coloidal. No entanto, sob perturbações químicas, a força mais importante é a repulsão ou atração de dupla camada (Verwey, 1947). A teoria de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (teoria DLVO) descreve o efeito destas forças nas interações intersuperficiais.

O primeiro passo do processo de geração de colóides é o transporte difusional das partículas coloidais da superfície da matriz através de uma barreira de energia (camada limite de interação). Posteriormente, na segunda etapa as partículas liberadas são

transportadas através de filmes de água existentes ao redor dos grãos da matriz (camada limite de difusão) (Kretzschmar et al, 1999). Alguns fatores físicos e características do solo têm uma influência decisiva na espessura da camada limite de difusão. Por exemplo, com relação aos fatores físicos, a viscosidade do fluido, a velocidade do fluxo e a geometria do fluxo no campo são importantes. Quanto às características do solo, a geometria irregular dos poros e a rugosidade superficial tem influência na espessura da camada limite de difusão em meios porosos naturais (Ryan and Gschwend, 1994). A liberação e mobilização de partículas coloidais também podem ser influenciadas por forças de cisalhamento e arraste hidrodinâmico das partículas com diâmetros grandes e em camadas limite de difusão muito finas, tais como sob alta velocidade de fluxo (Cerdeira, 1987).

O primeiro passo pode ser extremamente lento sob perturbações químicas devido à presença de uma energia mínima primária e, conseqüentemente, esta etapa pode ser a etapa limitante da cinética global do processo (Figura II.9a). A Equação II.3 descreve a relação exponencial entre a taxa de liberação de partículas ( $K_r$ ) e as barreiras de separação ( $\Delta V_r$ ). A equação mostra que  $K_r$  diminui enquanto  $\Delta V_r$  aumenta (Kallay and Matijevic, 1981; Nelligan et al, 1982).

### Equação II.3

$$K_r \propto \exp\left(\frac{-\Delta V_r}{K_b T}\right)$$

Onde:

$K_b$  é a constante de Boltzmann;

$T$  é a temperatura absoluta.

A barreira de energia é calculada subtraindo-se à energia correspondente a energia mínima primária (em que as partículas estão ligadas) da energia correspondente à barreira de energia repulsiva (Dahneke, 1975). Uma importante característica da teoria que descreve o comportamento da geração de colóides (a teoria DLVO) é que esta foi modificada a fim de considerar as forças de repulsão de curto alcance. Esta modificação resulta em uma profundidade finita do mínimo primário, que era infinita quando a teoria considerava apenas as forças atrativas de Van der Waals e as forças de dupla camada (Kretzschmar et al, 1999).

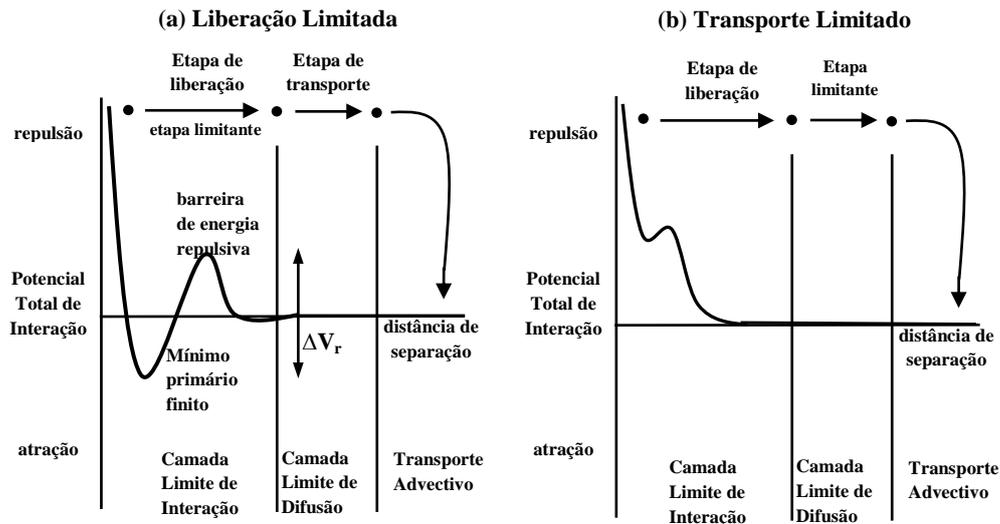


Figura II.9. Princípios da liberação de colóides. (a) Liberação limitada. (b) Transporte limitado. Fonte: Kretzschmar et al, 1999.

A segunda etapa também pode ser a etapa limitante da cinética global do processo de liberação de colóides. O transporte das partículas coloidais através da camada limite de difusão é a etapa decisiva do processo quando as forças entre os grãos da matriz e as partículas coloidais são predominantemente repulsivas. Neste caso, as forças repulsivas removem fortemente as partículas coloidais da superfície e a etapa de liberação é rápida, resultando em elevadas taxas globais de liberação (Figura II.9b) (Kretzschmar et al, 1999).

Segundo a teoria modificada, a taxa de liberação de colóides deve aumentar com o aumento da força iônica se as condições de contorno potenciais forem assumidas constantes para as superfícies da matriz e para os colóides. Se as condições da carga de contorno são consideradas constantes, o comportamento pode ser o oposto (Kallay et al, 1986).

## II.5. Objetivo

Portanto, como acredita-se que os contaminantes orgânicos hidrofóbicos (HOC) adsorvem na matéria orgânica e a matéria orgânica tem a capacidade de formar colóides, o HOC pode mover-se no solo e ameaçar o meio ambiente. Devido à toxicidade das dioxinas, é relevante encontrar um método ambientalmente correto e economicamente eficaz para remediar solos contaminados, sendo este o objetivo do projeto geral do qual esta pesquisa faz parte. O projeto geral é composto de duas etapas principais, a primeira é a extração da matéria orgânica em solução inorgânica, aqui descrita, e a segunda é a oxidação dos contaminantes. Assim, se o projeto for bem-sucedido, o método resultante tem o potencial de ser relativamente barato e de melhorar consideravelmente o desempenho ambiental.

Quanto ao processo de extração, se a matéria orgânica contendo contaminantes sorvidos pode formar partículas coloidais, os contaminantes podem ser separados do solo e, posteriormente, mineralizados. Assim, se a extração de matéria orgânica for otimizada, o primeiro passo de todo o projeto pode ser realizado mais rapidamente e de uma forma mais barata, melhorando o método no total.

Após o tratamento, o pH do solo precisa ser regulado através de acidificação antes que possa ser trazido de volta para o meio ambiente, devido à utilização de hidróxido de sódio no tratamento o que produz um pH bastante elevado. Além disso, o solo final estará sem matéria orgânica ou com baixo teor de matéria orgânica e, portanto, dependendo do uso pretendido, este deverá ser regulado.

Esta pesquisa tem por objetivo estudar a extração da matéria orgânica do solo utilizando uma solução inorgânica através da medição da turbidez e da perda na ignição. Com este objetivo, a influência de quatro parâmetros, temperatura, tempo, concentração da solução e o tipo de solo, foram estudados, sendo o processo realizado em uma única etapa de extração. A intenção é utilizar ferramentas para otimizar a extração da matéria orgânica, excluindo a necessidade de mais uma etapa.

## Capítulo III - METODOLOGIA

Com a finalidade de otimizar o processo de extração da matéria orgânica do solo, os experimentos descritos abaixo foram realizados.

### III.1. Planejamento Experimental

Três parâmetros foram escolhidos para serem analisados, temperatura, concentração da solução de extração e tempo de extração. Dois materiais diferentes foram utilizados para analisar a influência desses parâmetros sobre solos com características diferentes: um solo arenoso artificial (40% de matéria orgânica; 30% de areia-pobre, argila granulada; 30% de areia) e um material orgânico (cascas de árvore, aproximadamente 100% de matéria orgânica). As variáveis estão resumidas a seguir.

- Temperatura: 50 °C, 80 °C e 100 °C;
- Tempo: 1,5 horas e 3,0 horas;
- Concentração da solução: 5 M e 16,7 M;
- Material: solo artificial de areia e material orgânico.

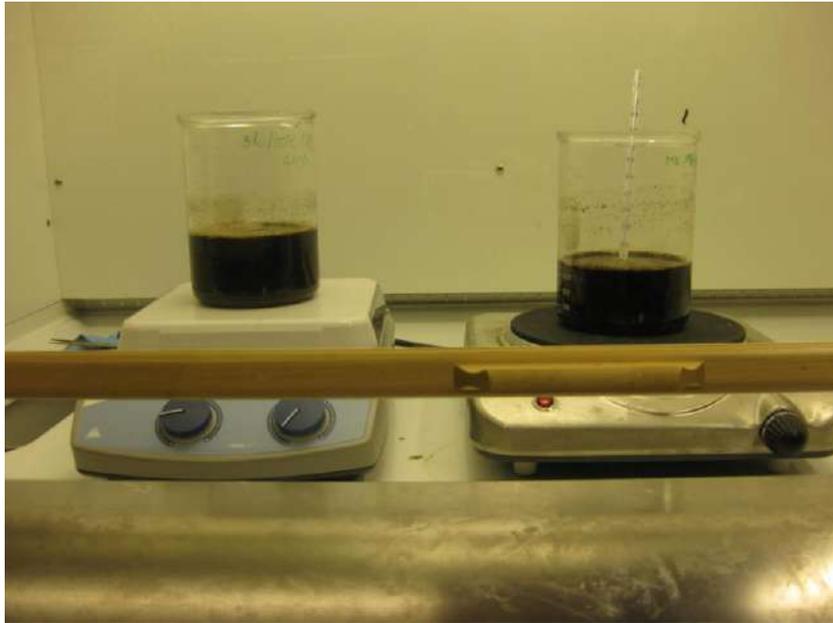
A solução utilizada foi de hidróxido de sódio, de acordo com experimentos anteriores no âmbito deste projeto.

### III.2. Procedimento Experimental

O experimento foi realizado em cinco etapas principais, todas executadas da mesma forma para todas as amostras:

- Aquecimento do solo e extração;
- Lavagem do solo remanescente;
- Sedimentação do sobrenadante;
- Medição da turbidez no extrato;
- Medição da perda na ignição (LOI), do solo remanescente.

O primeiro passo, o processo de aquecimento, foi iniciado com a adição da solução de hidróxido de sódio no solo selecionado, onde 25 g de solo foram utilizados para 500g de solução, misturados em um béquer resistente ao calor com um volume total de 1L (Figura III.1). A relação líquido:sólido 20 (relação L:S) foi escolhida de acordo com experimentos



**Figura III.1. Primeira etapa, aquecimento do solo e extração.**

anteriores do projeto. O béquer contendo a solução e o solo foi colocado sobre uma placa de aquecimento na temperatura escolhida (a 50 °C, 80 °C ou 100 °C), mantendo-a constante durante 1,5 horas ou 3,0 horas. A quarta temperatura utilizada, 20 °C, foi a temperatura ambiente. A utilização de um agitador magnético não foi possível e, portanto, durante o processo de aquecimento, as amostras foram misturadas a cada 15 minutos, utilizando um bastão de vidro.



**Figura III.2. Terceira etapa, sedimentação; garrafas plásticas contendo o primeiro sobrenadante removido.**

Após 1,5 horas ou 3,0 horas, dependendo do tempo selecionado, o processo de aquecimento foi interrompido e as amostras foram postas de lado por cerca de 20 min com o objetivo de atingir a temperatura ambiente. Em seguida, o sobrenadante foi removido utilizando um dispositivo de sucção, colocado em garrafas de plástico e guardado. Garrafas de vidro não foram utilizadas devido à propriedade corrosiva do hidróxido de sódio.

Após a remoção do sobrenadante, o solo remanescente foi lavado. A lavagem tem o objetivo de reduzir o teor de hidróxido de sódio, pois se estiver presente se cristalizará, resultando em um peso seco do solo com erro. Quanto menor o teor de hidróxido de sódio, menor o erro resultante da cristalização do mesmo.

A lavagem foi realizada após a retirada do sobrenadante, onde 500 mL de água destilada foram adicionados em cada amostra misturando-se com a vareta de vidro. As amostras foram deixadas em descanso por cerca de 20 min. Em seguida, o novo sobrenadante foi removido com a pipeta de sucção e descartado. Este procedimento foi repetido três vezes para cada amostra. Uma dificuldade deste procedimento foi remover o sobrenadante com uma pipeta de sucção. As amostras de solo orgânico entupiam a pipeta com frequência devido às grandes partículas em suspensão. Após a terceira lavagem, adição de água destilada e sua remoção, iniciou-se o processo de sedimentação do sobrenadante.

Devido a cor muito escura do primeiro sobrenadante removido após a extração, contendo a solução de hidróxido de sódio, não foi possível medir sua turbidez e, conseqüentemente, a sedimentação foi necessária. A sedimentação foi feita logo após a lavagem onde 500ml de água destilada foram adicionados ao solo remanescente e misturados com o bastão de vidro. Em seguida, as amostras foram postas de lado e observadas por uma semana (Figura III.2). Após a sedimentação, as amostras apresentavam uma cor menos escura e a turbidez pôde ser medida.

### ***III.2.1. Análises***

A turbidez foi realizada utilizando uma pequena porção de cada amostra recolhida do béquer com a pipeta de sucção para a cubeta do turbidímetro (Laboratory Turbidimeter Model 2100AN IS/ISO Method 7027) (Tabela IV.1 e Tabela IV.2). Após a medição, a pequena porção foi devolvida cuidadosamente para o mesmo béquer de onde foi amostrada. Após cerca de 20 min, o sobrenadante foi removido novamente e a análise de perda na ignição (LOI) pôde ser executada.

Todos os resultados foram comparados com os resultados de amostras extraídas a 20 °C, controle negativo para análise da turbidez (Tabela IV.3 e Tabela IV.4). Estes foram

calculados de acordo com a Equação III.1 e significa que quanto maior o valor absoluto da diferença em relação ao controle, maior o efeito do processo de extração.

### Equação III.1

$$D = \left( \frac{x_2 - x_1}{x_1} \right) \times 100\%$$

Onde:

$D$  é a diferença em relação ao controle;

$x_1$  é o resultado obtido a 20 °C;

$x_2$  é o resultado obtido na temperatura selecionada.

O objetivo da análise de LOI foi determinar o teor de matéria orgânica remanescente no solo após a extração sendo o processo realizado de acordo com a norma (prEN 15935:2009:E., 2009). Para realizar a análise de perda na ignição em amostras secas, como exigido, o processo de secagem de acordo com a norma também foi realizado (prEN 15934:2009: E., 2009).

O processo para análise de LOI se inicia pela pré-ignição dos recipientes que seriam utilizados. Eles foram colocados no forno e aquecidos a 550 °C por 30min. Após a pré-ignição, foram transferidos para um dessecador a fim de atingir a temperatura ambiente e, depois disso, seu peso foi medido ( $m_a$ ). O próximo passo foi transferir o solo remanescente, após a última remoção do sobrenadante (após sedimentação), para esses recipientes e realizar a secagem. Os recipientes contendo as amostras de solo foram colocadas em estufa a 105 °C durante a noite. A importância de lavar o solo pode ser compreendida nesta etapa e deriva da natureza corrosiva da solução de hidróxido de sódio, que causaria a corrosão da amostra e dos recipientes durante a secagem, se a lavagem não fosse suficiente. Após a secagem, as amostras foram pesadas ( $m_b$ ) e, em seguida, o processo real de LOI foi realizado, onde as amostras foram colocadas no forno a 550 °C por 2 horas e depois transferidos para o dessecador para atingir a temperatura ambiente. As amostras foram pesadas novamente ( $m_c$ ) e a LOI pôde ser calculada de acordo com a Equação III.2 (Tabela IV.1 e Tabela IV.2).

### Equação III.2

$$W_{LOI} = \left( \frac{m_b - m_c}{m_b - m_a} \right) \times 100\%$$

Onde:

$W_{LOI}$  é a perda na ignição da massa seca de uma amostra sólida, em percentagens;

$m_a$  é a massa do recipiente vazio, em gramas;

$m_b$  é a massa do recipiente contendo a matéria seca, em gramas;

$m_c$  é a massa do recipiente contendo a amostra após ignição, em gramas.

Os resultados da LOI após o processo de extração foram comparados com os resultados para o mesmo solo tanto das amostras sem qualquer tratamento (amostra inicial, controle negativo (CN) para análise da LOI) quanto das amostras extraídas a 20 °C (Tabela IV.3 e Tabela IV.4). A diferença foi calculada de acordo com a equação III.1 e descreve que quanto maior o valor absoluto da diferença entre LOI, maior o efeito do processo de extração.

## Capítulo IV – RESULTADOS

O efeito dos três parâmetros, tempo, temperatura e concentração da solução, foram analisados utilizando a turbidez e a LOI como indicadores. Porém, antes mesmo de realizar essas análises foi possível fazer observações sobre o processo de sedimentação. Após a terceira lavagem, quando iniciou-se o processo de sedimentação, pôde-se observar que as amostras de areia extraídas com solução de hidróxido de sódio 16,7 M apresentaram uma solução muito escura no dia da extração, variando a tonalidade para marrom claro após uma semana. Para essas amostras que foram extraídas com solução mais concentrada, observou-se também que quando utilizou-se tempo e temperatura de extração mais elevados obteve-se maior diferença após a sedimentação. Porém, nas amostras extraídas com solução 5 M a diferença entre as várias temperaturas e tempos de extração foram evidentes mesmo antes de sedimentação. Não houve diferença óbvia ao longo do tempo em relação à cor do primeiro sobrenadante contendo hidróxido de sódio.

O processo de sedimentação não apresentou nenhum resultado notável para o solo orgânico. Apesar das amostras ainda estarem muito escuras depois de uma semana de sedimentação, foi possível medir a turbidez, o que não era possível antes da lavagem.

Para uma compreensão clara dos resultados, é importante observar a diferença entre a descrição dos resultados obtidos diretamente da análise da turbidez e da LOI, e dos resultados obtidos a partir da comparação destes com o controle negativo.

### IV.1. Temperatura

O efeito da temperatura para tempos e concentrações de extração diferentes foi analisado verificando-se que todas as amostras de areia apresentaram menor turbidez que o controle negativo e que o aumento da temperatura leva a uma maior diferença em relação ao controle negativo (Figura IV.1). Para as amostras extraídas durante 1,5 horas com uma solução 5 M de hidróxido de sódio, a turbidez reduziu 44% quando extraída a 50 °C, 84% quando extraída a 80 °C e 92% quando extraída a 100 °C (relativo ao controle negativo) (Tabela IV.3). Nas amostras extraídas com a mesma concentração de hidróxido de sódio, porém por 3,0 horas, a turbidez diminuiu até 98% quando tratadas a 100 °C. Assim, para o solo arenoso, amostras extraídas a temperaturas mais baixas resultaram em uma maior leitura da turbidez do que as extraídas em maior temperatura (valor absoluto, sem comparação). Comparando os resultados em geral, também se observou que o efeito da

**Tabela IV.1. Resultados absolutos de turbidez e LOI para o material arenoso.**

Tempo (h), [NaOH] / Temperatura (°C)	Material Arenoso								
	Turbidez (NTU)				LOI (%)				
	20	50	80	100	Sem tratamento	20	50	80	100
1.5h/5M	261	146	40,9	20,7	16,1	9,1	8,1	4,7	4,1
3.0h/5M	303	58,9	11,2	7,1		9,6	6,6	4,4	3,9
1.5h/16.7M	93,5	24,2	22,6	15,2		7,1	6,9	5	3,7
3.0h/16.7M	68,7	31,9	13,3	13,5		8,3	5,9	4,7	3,7

**Tabela IV.2. Resultados absolutos de turbidez e LOI para o material orgânico.**

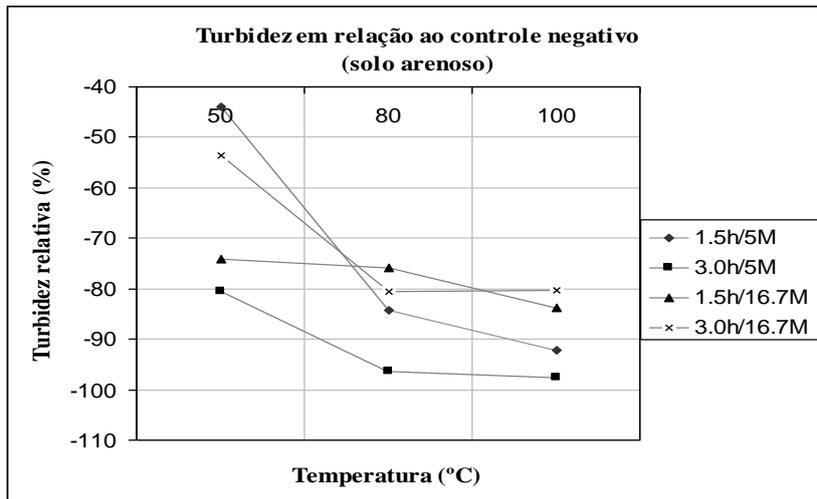
Tempo (h), [NaOH] / Temperatura (°C)	Material Orgânico								
	Turbidez (NTU)				LOI (%)				
	20	50	80	100	Sem tratamento	20	50	80	100
1.5h/5M	17,2	16,3		12,7	80,6	63	62,4		71
1.5h/16.7M	18,5	26,5	41,8	27,2		60,7	62,8	67,7	59,1

**Tabela IV.3. Resultados de turbidez e LOI em relação ao controle negativo para o material arenoso.**

Tempo (h), [NaOH] / Temperatura (°C)	Material Arenoso								
	Turbidez em relação ao controle negativo (%)			LOI em relação a amostra inicial (CN) (%)			LOI em relação a 20°C (%)		
	50	80	100	50	80	100	50	80	100
1.5h/5 M	-44	-84	-92	-50	-71	-75	-11	-48	-55
3.0h/5 M	-80	-96	-98	-59	-73	-76	-31	-54	-59
1.5h/16.7M	-74	-76	-84	-57	-69	-77	-3	-30	-48
3.0h/16.7M	-54	-81	-80	-63	-71	-77	-29	-43	-55

**Tabela IV.4. Resultados de turbidez e LOI em relação ao controle negativo para o material orgânico.**

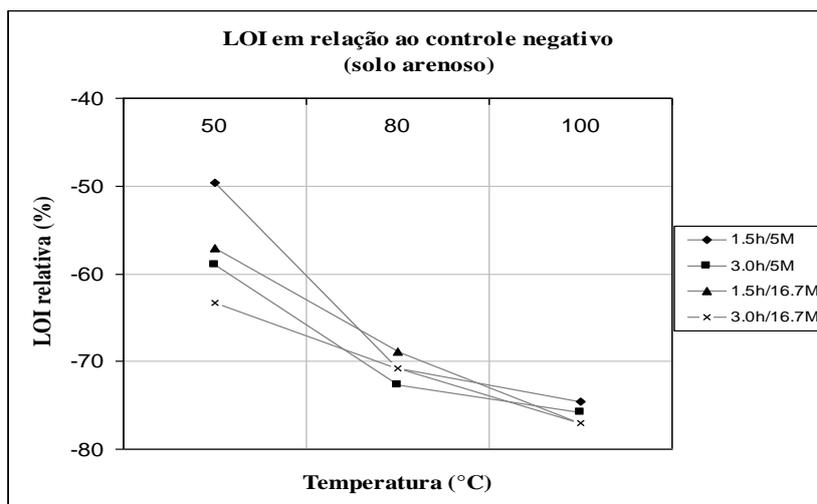
Tempo (h), [NaOH] / Temperatura (°C)	Material Orgânico								
	Turbidez em relação ao controle negativo (%)			LOI em relação a amostra inicial (CN) (%)			LOI em relação a 20°C (%)		
	50	80	100	50	80	100	50	80	100
1.5h/5 M	-5		-26	-23		-12	-1		13
1.5h/16.7M	43	126	47	-22	-16	-27	3	12	-3



**Figura IV.1.** Turbidez comparada com o controle negativo para o solo arenoso.



**Figura IV.2.** Amostras de areia após a análise de LOI.



**Figura IV.3.** LOI comparada com o controle negativo para o solo arenoso.

temperatura foi maior nas amostras extraídas por menos tempo e com menor concentração de hidróxido de sódio.

Quanto à análise da perda na ignição (LOI) das amostras de areia, todas as amostras apresentaram um decréscimo acentuado na LOI demonstrando uma redução substancial do teor de matéria orgânica como resultado da extração (Figura IV.2). Pode-se observar que as amostras extraídas a temperaturas mais baixas, usando o mesmo tempo de extração e concentração de hidróxido de sódio, apresentaram resultados para LOI maiores que os extraídos em maior temperatura. Em outras palavras, a matéria orgânica foi removida do solo mais eficientemente em altas temperaturas. A comparação com o controle negativo mostra este efeito na Figura IV.3. Amostras extraídas por uma hora e meia com uma solução de hidróxido de sódio 5 M apresentaram uma diminuição na LOI de 50% para as amostras extraídas a 50 °C em relação ao controle, 71% para as amostras extraídas a 80 °C e 75% para as amostras extraídas a 100 °C (Tabela IV.3). O mesmo efeito foi observado para as amostras extraídas por uma hora e meia, entretanto utilizando uma solução de 16,7 M. Neste caso, a diminuição da LOI foi de 57%, quando extraído a 50 °C, 69%, quando extraídas a 80 °C e 77% a 100 °C.

Para todas as amostras analisadas em relação aos três parâmetros, a melhor redução de LOI, ou seja, de matéria orgânica, foi de 77% a 100°C. No entanto, a esta temperatura todas as amostras apresentaram uma redução semelhante na LOI em relação ao controle negativo, em torno de 75% (Tabela IV.3), o que significa que a esta alta temperatura, o tempo de extração e a concentração da solução não tiveram um efeito considerável. Assim, a mesma observação geral para a análise de turbidez é aplicável à LOI, ou seja, um menor tempo de extração e menor concentração de hidróxido de sódio aumentou a importância do efeito da temperatura.

Para as amostras de solo com alto teor de matéria orgânica que foram extraídas usando uma solução de 16,7 M de NaOH, a turbidez apresentou um aumento no resultados (valores positivos no eixo) (Figura IV.4). No entanto, para amostras extraídas com uma solução de 5 M, a turbidez apresentou um ligeiro decréscimo com o aumento de temperatura. A diferença na turbidez em relação ao controle negativo para o solo orgânico também foi analisada. Esta análise mostra maiores diferenças à temperaturas mais elevadas para todas as amostras, apesar de não seguir uma tendência linear, como para o solo arenoso. Por exemplo, nas amostras extraídas por 1,5 horas utilizando uma solução de 16,7 M, o aumento da turbidez foi de 43% a 50 °C e 126% a 80 °C, porém 47% a 100 °C (Tabela IV.4). Para as amostras extraídas com a solução de 5 M a turbidez diminuiu 5% a 50 °C e 26% a 100 °C.

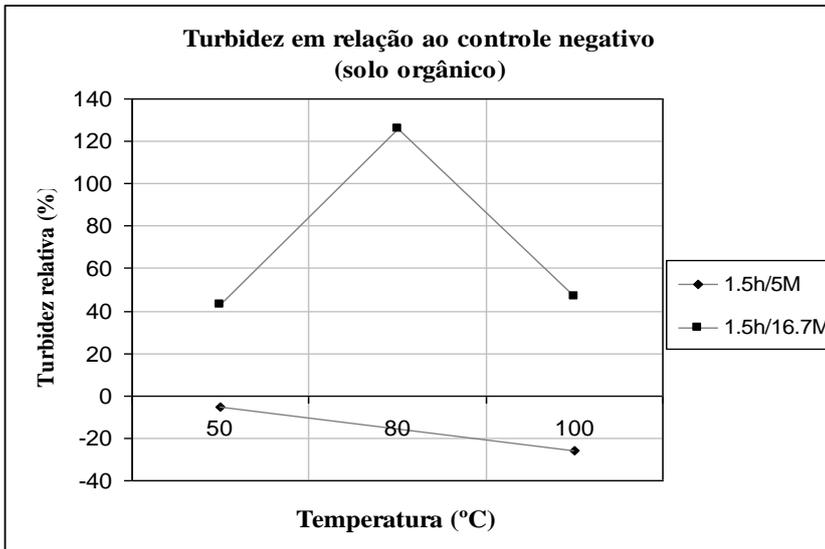


Figura IV.4. Turbidez comparada com o controle negativo para o solo orgânico.

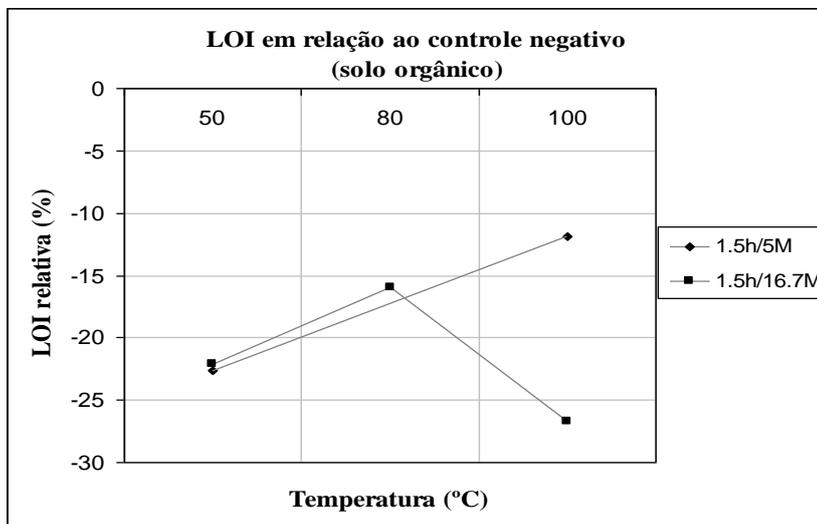


Figura IV.5. LOI comparada com o controle negativo para o solo orgânico.

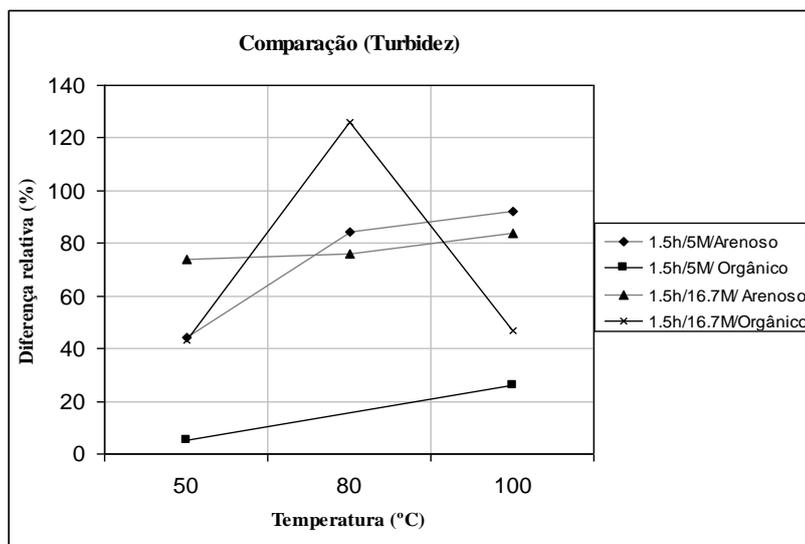


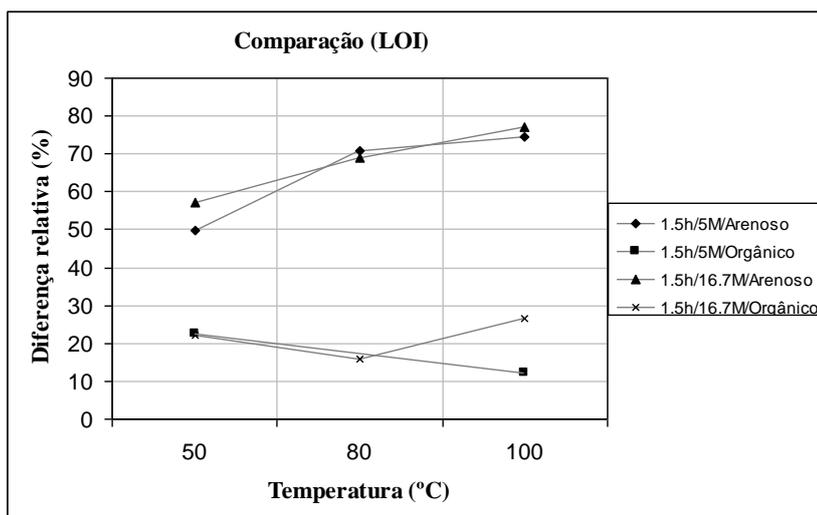
Figura IV.6. Comparação entre os solos orgânico e arenoso em relação à temperatura e turbidez, comparados com controle.

A análise de perda na ignição (LOI), para as amostras de solo orgânico não seguiu a mesma tendência que a turbidez (Figura IV.5). Comparando-se os valores de LOI para as amostras após a extração com o controle negativo pode-se observar o quanto a variável temperatura influenciou na extração. As amostras extraídas com a solução 5 M a 50 °C tiveram uma queda na LOI em relação ao controle de 23% e nas amostras extraídas a 100 °C essa redução foi de 12% (Tabela IV.4). Para as amostras extraídas com a solução 16.7 M, a diferença em relação ao controle negativo, quando extraída a 50 °C foi de 22%, nas amostras extraídas a 80 °C restaram 16% menos matéria orgânica para ser incinerada e para as extraídas a 100 °C essa redução foi de 27%. Portanto, não houve um comportamento consistente em relação à temperatura, nem para a turbidez nem para a análise de LOI, considerando o solo rico em matéria orgânica.

Os solos arenoso e orgânico apresentaram comportamento similar quando se considera a temperatura e turbidez em relação ao controle. Ambos os solos apresentaram uma correlação positiva entre temperatura e turbidez, em quase todas as amostras (Figura IV.6). A diferença principal se baseou em quanto a temperatura influenciou cada amostra. Para ambos os solos, é evidente que quanto menor a concentração de hidróxido de sódio utilizada maior a influência da temperatura.

No entanto, no que diz respeito à comparação com o controle negativo, as amostras de areia foram mais afetadas do que as amostras orgânicas. Além disso, o solo arenoso apresentou maior diferença entre as amostras e controle, o que significa que foi mais afetado pela temperatura do que o solo orgânico. Portanto, de acordo com os resultados de turbidez, a temperatura influenciou as amostras de areia em um grau maior do que as amostras orgânicas.

Quanto ao efeito da temperatura na análise de LOI, a areia e o solo orgânico não apresentaram comportamento similar. O solo arenoso apresentou uma clara correlação positiva com a temperatura, enquanto o solo orgânico apresentou uma correlação ligeiramente positiva para as amostras extraídas com a solução 16,7 M e uma correlação negativa para as amostras extraídas com a solução 5 M. No entanto, ainda é possível observar que quanto menor a concentração de hidróxido de sódio, maior será a influência da temperatura (Figura IV.7). Além disso, o solo arenoso apresentou maior desvio em relação ao controle negativo com respeito a LOI. Deste modo, de acordo com as análises de LOI e turbidez, a temperatura afetou as amostras de areia mais do que as amostras orgânicas.



**Figura IV.7. Comparação entre os solos orgânico e arenoso em relação à temperatura e LOI, comparados com controle.**

## IV.2. Tempo

A influência da duração da extração mostrou uma tendência semelhante à da temperatura para as amostras de solo arenoso com relação à turbidez. As amostras extraídas por uma hora e meia apresentaram maior turbidez que as extraídas por três horas, utilizando a mesma temperatura e concentração. Uma comparação com o controle negativo indica que as amostras extraídas com duas concentrações diferentes mostraram tendências distintas ao longo do tempo (Figura IV.1). Para as amostras extraídas com a solução 5 M, um tempo maior de extração resultou em uma maior diferença em comparação com o controle para a turbidez. Por exemplo, para as amostras extraídas a 100 °C utilizando uma solução 5 M de hidróxido de sódio, a turbidez foi 92% menor que no controle negativo quando extraída por uma hora e meia e 98% menor quando extraída por três horas. As amostras extraídas com a solução de 16,7 M se comportaram de maneira oposta, um tempo maior de extração resultou em uma diferença menor entre as amostras. Por exemplo, para as amostras extraídas a 100 °C utilizando uma solução de 16,7 M de hidróxido de sódio, a turbidez diminuiu 84% quando extraída por uma hora e meia e em 80% quando extraída por três horas (Tabela IV.3). Logo, a diferença com relação a turbidez e o tempo não teve um comportamento consistente.

Os resultados para análise de perdas na ignição (LOI) para as amostras de areia apresentaram comportamento similar; amostras extraídas durante o menor tempo mostraram uma maior LOI e menor diferença em comparação ao controle negativo. Por exemplo, em relação ao controle, as amostras extraídas a 50 °C utilizando uma solução de concentração 5

M tiveram uma redução da LOI de 50% quando extraídas por uma hora e meia e 59% após três horas (Tabela IV.3). Para as amostras extraídas a 100 °C, o efeito do tempo apresentou menos importância. Para as amostras extraídas com uma solução 5 M a 100 °C a diferença entre os resultados das amostras extraídas por diferentes tempos foi de apenas 1%. Para aquelas extraídas com a solução 16,7 M a 100 °C por uma hora e meia ou por três horas não houve diferença (Tabela IV.3). Portanto, o tempo de extração foi uma variável mais significativa quando a extração foi realizada a baixas temperaturas e concentração da solução.

### **IV.3. Concentração da Solução**

Amostras de areia extraídas com uma solução menos concentrada, na mesma temperatura e tempo de extração, apresentaram maior turbidez que as extraídas com uma solução mais concentrada (valores absolutos). Assim como para as outras variáveis, a diferença da turbidez em relação ao controle negativo para o solo arenoso também foi analisada (Figura IV.1). A diferença diminuiu quando a concentração da solução aumentou. Pode-se observar que para as amostras extraídas por uma hora e meia a 80 °C a turbidez diminuiu 84% em comparação ao controle quando extraída com uma solução de hidróxido de sódio 5 M e 76% quando a concentração foi de 16,7 M (Tabela IV.3). Nas amostras extraídas por três horas, os resultados foram semelhantes. Portanto, como para as demais variáveis, a turbidez foi menor em maiores concentrações. Entretanto, em contraste com os outros parâmetros, as diferenças em relação ao controle foram menores em maiores concentrações da solução. Uma observação geral a partir dos dados demonstra que o efeito da concentração se torna mais importante a baixas temperaturas e extrações de curta duração.

A análise da perda na ignição (LOI) para as amostras de areia mostrou que maiores concentrações levam a menores valores de LOI no solo residual e também a uma maior diferença em relação ao controle, comprovando a eficiência do NaOH. Amostras extraídas a 50 °C por uma hora e meia demonstram uma diminuição em relação ao controle de 50% quando se utiliza uma solução de 5 M e de 57% quando se utiliza uma solução de 16,7 M (Tabela IV.3). Uma observação geral também demonstra, portanto, que a concentração da solução apresentou um efeito mais significativo nas amostras extraídas por tempos mais curtos e a baixas temperaturas.

No caso do solo orgânico o comportamento foi o oposto ao das amostras de areia, as amostras extraídas com uma solução menos concentrada apresentaram menor turbidez que

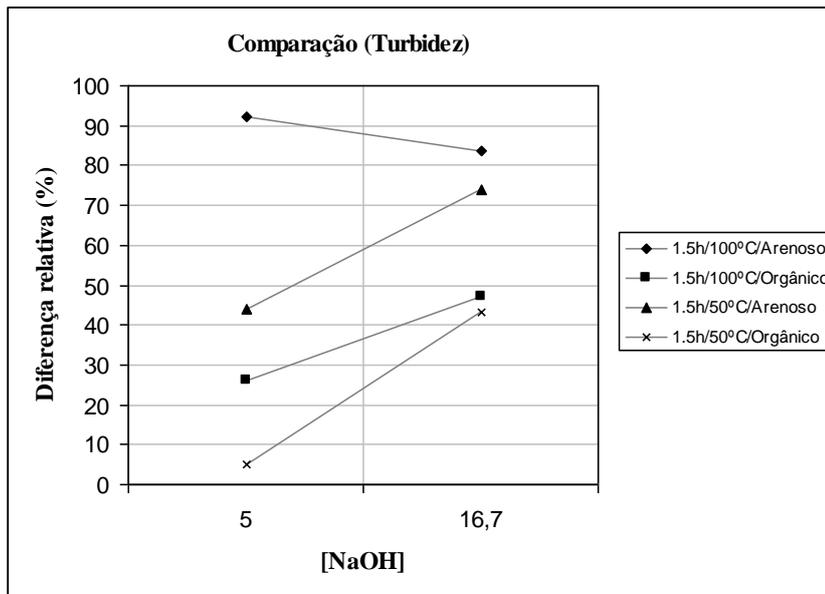
as extraídas com uma solução mais concentrada, durante o mesmo tempo e temperatura. A diferença em relação ao controle negativo seguiu a mesma tendência; maiores concentrações de solução significou maiores diferenças (Figura IV.4). Foi, no entanto, observado que quando menores concentrações de solução foram utilizadas houve uma diminuição em relação ao controle negativo e quando utilizou-se maiores concentrações de solução houve um aumento em relação ao controle negativo. Como exemplo, para as amostras extraídas a 100 °C a turbidez reduziu 26% quando extraída com hidróxido de sódio 5 M e aumentou 47% quando a concentração foi de 16,7 M (Tabela IV.4). Então, os valores de turbidez foram maiores em concentrações mais elevadas da solução e da mesma forma as diferenças em relação ao controle negativo também foram maiores nas concentrações mais elevadas da solução, porém com um comportamento único.

Os resultados de LOI também exibiram um comportamento único para amostras extraídas a 50 °C. Amostras extraídas a 50 °C apresentaram aproximadamente a mesma diminuição em relação ao controle, cerca de 22% para as duas concentrações (5 M e 16,7 M), entretanto esperava-se ter maior diferença para as amostras extraídas com 16,7 M (Tabela IV.4). A 100 °C a queda foi de aproximadamente 12% quando extraída com a solução de 5 M e 27% quando a concentração foi 16,7 M, apresentando uma maior diferença em relação ao controle negativo nas concentrações mais elevadas. Portanto, como apenas amostras a uma temperatura apresentaram resultados úteis, nenhuma tendência significativa pôde ser observada com relação à análise de LOI para essas amostras.

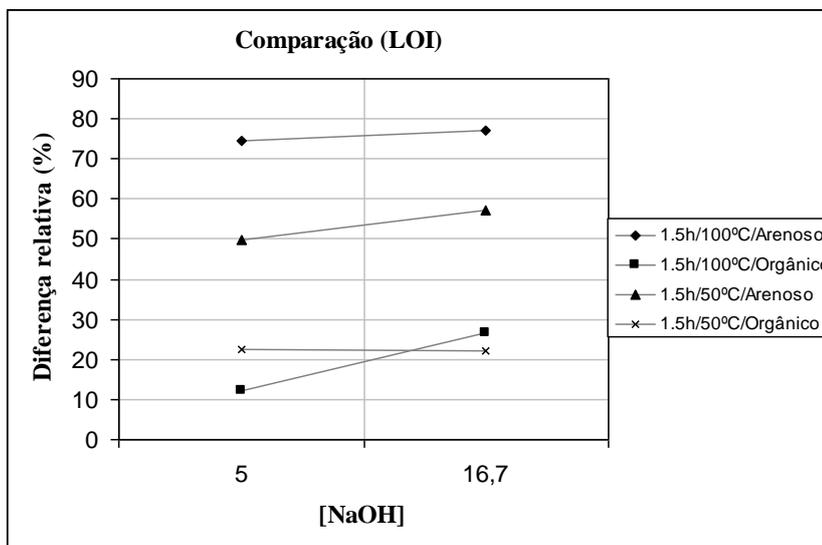
Em conclusão, a areia e o solo orgânico apresentaram tendências opostas em relação aos resultados de turbidez e os efeitos da concentração. A análise da turbidez do solo orgânico apresentou correlação positiva com a concentração de hidróxido de sódio, enquanto que para o solo arenoso apresentou uma correlação negativa para a maioria, com uma exceção para a amostra de areia extraída a 50 °C (Figura IV.8).

Da mesma forma que na análise da temperatura, a turbidez mostrou que o processo de extração afetou mais as amostras de areia que as amostras do solo orgânico, uma vez que a diferença em relação ao controle negativo foi maior.

É notável que quase todas as amostras apresentaram uma correlação positiva entre LOI e concentração. A exceção foi o solo orgânico extraído a 50°C para o qual a concentração não pareceu ter efeito (Figura IV.9). Além disso, a eficiência da extração foi maior para o solo arenoso que para as amostras orgânicas. Portanto, de acordo com as análises de perdas na ignição, a variável concentração de hidróxido de sódio influenciou o solo arenoso mais que o solo orgânico.



**Figura IV.8. Comparação entre os solos orgânico e arenoso em relação à concentração da solução e turbidez, comparados com controle.**



**Figura IV.9. Comparação entre os solos orgânico e arenoso em relação à concentração da solução e LOI, comparados com controle.**

#### **IV.4. Importância Relativa das Variáveis**

A fim de melhor analisar o efeito do tempo, temperatura e concentração da solução no processo de extração, uma comparação entre esses diferentes parâmetros foi realizada. A primeira observação foi o comportamento diferente dos dois solos utilizados na análise dos parâmetros, sendo o solo arenoso, mais afetado. No entanto, de uma forma geral, a concentração da solução e a temperatura são os parâmetros mais importantes e mais eficientes para o processo de extração.

Uma maior turbidez também significou um maior valor de LOI, em outras palavras uma maior turbidez significou que menos matéria orgânica foi extraída gerando resultados superiores de LOI. Este é um comportamento oposto ao esperado.

#### **IV.5. Avaliação de Custos**

Esta pesquisa constitui o primeiro de dois passos principais do método de remediação global. O projeto tem como objetivo encontrar uma técnica de remediação que apresente menores custos para o tratamento de solos contaminados, porém, uma vez que apenas o primeiro passo foi analisado e aperfeiçoado até agora, ainda não é possível estimar os custos. Sabe-se que esta etapa é a mais barata e a segunda etapa, a oxidação, terá a maior participação nos custos. Portanto, o método será provavelmente o que apresentará menor custo em relação aos existentes, entretanto uma análise mais elaborada dos custos será necessária quando o projeto, na íntegra, estiver concluído.

#### **IV.6. Limitações do Estudo**

Uma limitação desta pesquisa envolve a terceira etapa deste método, a "lavagem do solo remanescente". A preocupação está no risco de perder material e nas possíveis mudanças no solo analisado. No entanto, esta pesquisa não tem a intenção de obter resultados precisos e bem definidos da perda na ignição e da turbidez, mas sim obter resultados que permitam a comparação entre os diferentes parâmetros analisados. As análises de perda na ignição (LOI) e de turbidez foram utilizadas exclusivamente para a comparação. Além disso, a LOI e a turbidez são análises simples e viáveis que necessitavam da etapa de lavagem. Sem a lavagem, não seria possível realizá-las devido à cor escura da solução apresentada após o tratamento, à propriedade corrosiva da solução de hidróxido de sódio e sua contribuição para o erro no peso total devido à cristalização.

## Capítulo V - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os parâmetros, tempo, temperatura e concentração da solução mostraram efeitos claros na extração de matéria orgânica.

A temperatura foi o parâmetro que teve um grande efeito sobre os resultados. Este efeito pode ser explicado pela teoria DLVO, que descreve a presença de uma barreira de energia para a etapa de liberação de colóides. Quanto mais energia disponível no processo, melhor é a etapa de liberação. Conseqüentemente, sob temperaturas mais altas, maior quantidade de partículas (partículas minerais de maior granulometria, bem como partículas menores de matéria orgânica) podem ser extraídas. As partículas menores extraídas do solo foram removidas na lavagem através do dispositivo de sucção e as maiores provavelmente não. Este fato está refletido nos resultados da sedimentação, turbidez e LOI. Como as partículas maiores também foram extraídas a altas temperaturas, a sedimentação foi mais rápida e fácil para estas amostras, apresentando maiores diferenças durante o processo. Com isso, a turbidez foi menor em temperaturas mais altas pois menor quantidade de partículas coloidais, tanto de matéria orgânica quanto partículas minerais, estavam em suspensão. Devido à extração eficiente da matéria orgânica do solo a altas temperaturas e sua remoção da solução, a análise de LOI apresentou menor quantidade de matéria orgânica remanescente no solo. Portanto, as três análises confirmam a extração eficiente de partículas a altas temperaturas.

O segundo parâmetro citado, “tempo de extração”, não apresentou um efeito expressivo sobre os resultados. Entre os três parâmetros, o tempo foi o que apresentou menor efeito sobre a eficiência da extração. Este resultado, provavelmente deve estar relacionado à barreira de energia existente para liberação das partículas coloidais. Conforme descrito na teoria DLVO, a liberação de colóides pode ser extremamente lenta sob perturbações químicas. Conseqüentemente, o tempo de duração escolhido para realizar o experimento pode não ter sido suficiente para mostrar uma influência significativa na sedimentação, turbidez e análise de LOI.

Como no caso da temperatura, a concentração da solução também se mostrou uma variável importante para a eficiência da extração. De acordo com Ryan and Elimelech (1996), o pH elevado devido à adição de hidróxido de sódio e a elevada concentração de íons de sódio são os responsáveis pela geração e dispersão coloidal. Na análise do processo de sedimentação, mesmo obtendo mais partículas extraídas com alta concentração, o comportamento não seria o mesmo da temperatura, devido à alta dispersão coloidal em

solução. Logo, utilizando concentrações mais baixas a diferença entre as várias temperaturas e tempos de extração foram evidentes mesmo antes de sedimentação e utilizando altas concentrações da solução de hidróxido de sódio a dispersão coloidal foi maior, mesmo após a lavagem, sendo a diferença entre as soluções maior somente após a sedimentação.

Correlacionando concentração da solução de hidróxido de sódio e turbidez, o comportamento após a sedimentação foi semelhante ao da correlação entre temperatura e turbidez. A turbidez foi menor quando utilizadas maiores concentrações da solução de hidróxido de sódio, pois nestas condições mais partículas foram extraídas do solo, e após a separação sólido/líquido menor quantidade de partículas permaneceram em suspensão. Os resultados da LOI também foram menores nas maiores concentrações da solução de hidróxido de sódio, mostrando que elevada concentração de hidróxido de sódio resulta na extração de maior parcela de matéria orgânica, como explicado por Ryan and Elimelech (1996).

A característica do solo também foi um importante parâmetro a ser considerado no processo de extração de matéria orgânica. O solo arenoso foi mais afetado pela variação dos parâmetros que o solo orgânico, o qual apresentou uma baixa eficiência geral de extração. Esse comportamento pode estar associado à presença de partículas de maior dureza presentes no solo orgânico, muito mais difíceis de serem afetadas pela solução, e no solo arenoso a matéria orgânica é mais facilmente dissolvida.

Portanto, a fim de otimizar a extração da matéria orgânica, a temperatura e a concentração da solução são os parâmetros mais importantes. À altas temperaturas e altas concentrações de solução de NaOH, a extração é mais eficiente. No entanto, como a eficiência da extração não aumentou significativamente com aumento da temperatura e da concentração de NaOH ao mesmo tempo, temperaturas e concentrações médias devem ser utilizadas. Assim, a extração otimizada pode ser realizada tanto a altas temperaturas e concentrações medianas ou em temperaturas medianas e concentrações altas. No contexto desta pesquisa, isso significa que a extração poderia ser realizada a 100 °C com a concentração da solução 5 M ou a 80 °C com concentração da solução 16,7 M.

## Capítulo VI - PESQUISAS FUTURAS

Uma série de perguntas foram feitas durante o desenvolvimento do projeto como um todo e algumas delas ainda não foram respondidas. Devido à isso, pesquisas futuras devem ser realizadas a fim de alcançar um entendimento completo do método:

- Analisar o processo de remoção das dioxinas adsorvidas na matéria orgânica;
- Analisar formas de reaproveitamento dos resíduos como, por exemplo, em indústrias de branqueamento de papel e celulose, onde soluções de NaOH já são utilizadas no processo;
- Analisar a forma de tratar os resíduos produzidos pelo experimento;
- Analisar os locais prováveis em que as dioxinas são adsorvidas no solo, para se certificar que estas estão na forma extraível de NaOH;
- Analisar a viabilidade do método para o tratamento de solos argilosos;
- Analisar o uso da eletricidade como opção para a extração da matéria orgânica do solo;
- Analisar os custos e a operacionalidade do método global.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahn, C.; Kim, Y.; Woo, S.; Park, J. Selective adsorption of phenanthrene dissolved in surfactant solution using activated carbon. *Chemosphere*, v. 69, p. 1681-1688, 2007.

Baccarelli, A.; Mocareli, P.; Patterson, D.G.; Bonzini, M.; Pesatori, A.C.; Caporaso, N. Immunologic effects of dioxin: new results from Seveso and comparison with other studies. *Environmental Health Perspectives*, v. 110, p. 1169-73, 2002.

Baccarelli, A.; Giacomini, S.M.; Corbetta, C.; Landi, M.T.; Bonzini, M.; Consonni, D.; Grillo, P.; Patterson, D.G. Jr.; Pesatori, A.C.; Bertazzi, P.A. Neonatal thyroid function in Seveso 25 years after maternal exposure to dioxin. *Plos Medicine*, v. 5, p. 1133-1142, 2008.

Backhus, D.A.; Ryan, J.N.; Groher, D.M.; MacFarlane, J.K.; Gschwend, P.M. Sampling colloids and colloid-associated contaminants in groundwater. *Ground Water*, v. 31, p. 466-479, 1993.

Birke, V.; Mattik, J.; Runne, D. Mechanochemical reductive dehalogenation of hazardous polyhalogenated contaminants. *Materials Science*, v. 39, p. 5111-5116, 2004.

Brusseau, M.L.; Wang, X.; Hu Q. Enhanced transport of low-polarity organic compounds through soil by cyclodextrin. *Environmental Science Technology*, v. 28, p. 952-956, 1994.

Cerda, C.M. Mobilization of kaolinite fines in porous media. *Colloids and Surfaces*, v. 27, p. 219-241, 1987.

Chaudry, Q.; Blom-Zandstra, M.; Gupta, S.; Joner, E.J. Utilising the synergy between plants and rhizosphere microorganisms to enhance breakdown of organic pollutants in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 12, p. 34-48, 2005.

Chen, A.; Gavaskar, A.; Alleman, B.; Massa, A.; Timberlake, D.; Drescher, E. Treating contaminated sediment with a two-stage base-catalyzed decomposition (BCD) process: bench-scale evaluation. *Hazardous Materials*, v. 56, p. 287-306, 1997.

Cheng, S-F.; Chang, J-H.; Huang, C-Y. Particle separation to enhance the efficiency of soil acid washing-case study on the removal of cadmium from contaminated soil in Southwestern Taiwan. *Environmental Technology*, v. 28, p. 1163-1171, 2007.

Chiou, C.T.; Peters, L.J.; Freed, G.H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, v. 206, p. 831-832, 1979.

Chiou, C.T. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. SSSA Special publication, v. 22, p. 1-29, 1989.

Cofield, N.; Banks, M.K.; Schwab, A.P. Lability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere. *Chemosphere*, v. 70, p. 1644–1652, 2008.

Dahneke, B. Resuspension of particles. *Colloid and Interface Science*, v. 50, p. 194-196, 1975.

Fiedler, H.; Hutzinger, O.; Welsch-Pausch, K.; Schmiedinger, A. Evaluation of the occurrence of PCDD/PCDF and POP's in wastes and their potential to enter the food chain. Study on behalf of the European Commission, DGEnvironment, 2000. Disponível em: <[http://ec.europa.eu/environment/dioxin/pdf/001\\_ubt\\_final.pdf](http://ec.europa.eu/environment/dioxin/pdf/001_ubt_final.pdf)>. Acesso em: nov. 2009.

Fleicher, T.; Grunwald, A. Making nanotechnology developments sustainable: A role for technology assessment?. *Cleaner Production*, v. 16, p. 889-898, 2008.

Flotron, V.; Delteil, C.; Padellec, Y.; Camel, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge, and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, v. 59, p. 1427-1437, 2005.

Freeman, H.M.; Harris, E.F. Hazardous waste remediation Innovative treatment technologies. Technomic Publishing Company, Inc, USA, p. 342, 1995.

Ferrarese, E.; Andreottola, G.; Oprea, I. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Hazardous Materials*, v. 152, p. 128-139, 2008.

Gan, S.; Lau, E.V.; Ng, H.K. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Hazardous Materials*, v. 172, p. 532-549, 2009.

Goi, A.; Kulik, N.; Trapido, M. Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil. *Chemosphere*, v. 63, p. 1754-1763, 2006.

Govers, H.; Krop, H. Partition constants of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins. *Chemosphere*, v. 37, p. 2139-2152, 1998.

Grolimund, D.; Borkovec, M.; Barmettler, K.; Sticher, H. Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: a laboratory column study. *Environmental Science and Technology*, v. 30, p. 3118-3123, 1996.

Haglund, P. Methods for treating soils contaminated with polychlorinated-p-dioxins, dibenzofurans, and other polychlorinated aromatic compounds. *AMBIO*, v. 36, p. 467-474, 2007.

Hashimoto, S.; Watanabe, K.; Nose, K.; Morita, M. Remediation of soil contaminated with dioxins by subcritical water extraction. *Chemosphere*, v. 54, p. 89-96, 2004.

Huang, X.-D.; El-Alawi, Y.; Penrose, D.M.; Glick, B.R.; Greenberg, B.M. A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. *Environmental Pollution*, v. 130, p. 465-476, 2004.

Huang, W.; Peng, P.; Yu, Z.; Fu, J. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*, v. 18, p. 955-972, 2003.

Hunter, R.J. Zeta potential in colloid science: principles and applications. *Colloid Science Series*. Academic Press, p. 386, 1981.

Isosaari, P.; Tuhkanen, T.; Vartiainen, T. Use of olive oil for soil extraction and ultraviolet degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environmental Science Technology*, v. 35, p. 1259-1265, 2001.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, ISCO-2. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, In Situ Chemical Oxidation Team, 2005.

Jackson, J.; Diliberto, J.; Birnbaum, L. Estimation of octanol-water partition coefficients and correlations with dermal absorption for several polyhalogenated aromatic hydrocarbons. *Fundamental and Applied Toxicology*, v. 21, p. 334-344, 1993.

Kallay, N.; Matijevic, E. Particle adhesion and removal in model systems. *Colloid and Interface Science*, v. 83, p. 289-300, 1981.

Kallay, N.; Biskup, B.; Tomic, M.; Matijevic, E. Particle adhesion and removal in model systems: X The effect of electrolytes on particle detachment. *Colloid and Interface Science*, v. 114, p. 357-362, 1986.

Kao, C.; Wu, M. Enhanced TCDD degradation by Fenton's reagent preoxidation. *Hazardous Materials*, v. 74, p. 197-211, 2000.

Kaplan, D.I.; Bertsch, P.M.; Adrlano, D.C.; Millert, W.P. Soil-Borne Mobile Colloids As Influenced by Water Flow and Organic Carbon. *Environmental Science Technology*, v. 27, p. 1193-1200, 1993.

Khodadoust, A.; Bagchi, R.; Suidan, M.; Brenner, R.; Sellers, N. Removal of PAHs from highly contaminated soils found at prior manufactured gas operations. *Hazardous Materials*, v. 80, p. 159-174, 2000.

Khodadoust, A.; Reddy, K.; Maturi, K. Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil. *Hazardous Materials B*, v. 117, p. 15-24, 2005.

Kim, J-H.; Tratnyek, P.; Chang, Y-S. Rapid dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins by bimetallic and nanosized zerovalent iron. *Environmental Science Technology*, v. 42, p. 4106-4112, 2008.

Kretzschmar, R.; Borkovec, M.; Grolimund, D.; Elimelech, M. Mobile surface colloids and their role in contaminant transport. *Advances in Agronomy*, v. 66, p. 121-193, 1999.

Kulkarni, P.S.; Crespo, J.G.; Afonso, C.A.M. Dioxins sources and current remediation technologies - A review. *Environment International*, v. 34, p. 139-153, 2008.

Kuo, Y-M.; Lin, T-C.; Tsai, P-J.; Lin, H-Y. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during vitrification of incinerator in a coke bed furnace. *Chemosphere*, v. 51, p. 313-319, 2003.

Lead, J.R.; Balnois, E.; Hosse, M.; Menghetti, R.; Wilkinson, K.J. Characterization of Norwegian natural organic matter: Size, diffusion coefficients, and electrophoretic mobilities. *Environment International*, v. 25, p. 245-258, 1999.

Lee, B-D.; Okutsu, S.; Nakai, S.; Hosomi, M. Remediation of dioxins-contaminated soil by successive ethanol washing-photodegradation. *Chemical Engineering of Japan*, v. 38, p. 360-365, 2005.

Lee, S.-H.; Lee, W.-S.; Lee, C.-H.; Kim, J.-G. Degradation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere of grasses and legumes. *Hazardous Materials*, v. 153, p. 892-898, 2008.

Lewtas, J. Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects. *Mutation Research*, v. 636, p. 95-133, 2007.

Liang, L.; Morgan, J.J. Chemical aspects of iron oxide coagulation in water: Laboratory studies and implications for natural systems. *Aquatic Sciences*, v. 52, p. 32-35, 1990.

Liste, H.-H.; Alexander, M. Plant-promoted pyrene degradation in soil. *Chemosphere*, v. 40, p. 7-10, 2000.

Mai, T.A.; Doan, T.V.; Tarradellas, J.; de Alencastro, L.F.; Grandjean, D. Dioxin contamination in soils in southern Vietnam. *Chemosphere*, v. 67, p. 1802-1807, 2007.

Maturi, K.; Reddy, K.R. Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with amodified cyclodextrin. *Chemosphere*, v. 63, p. 1022–1031, 2006.

McCarthy, J.F.; Degueudre, C. Sampling and characterization of colloids and particles in groundwater for studding their role in contaminant transport. *Buffle and H.P. van leeuwen*, v. 2, p. 247-315, 1993.

Means, J.C.; Wijayaratne, R. Role of natural colloids in the transport of hydrophobic pollutants. *Science*, v. 215, p. 968-970, 1982.

Muecke, T.W. Formation fines and factors controlling their movement in porous media. *Petroleum Technology*, v. 31, p. 144-150, 1979.

Mueller, K.E.; Shann, J.R. PAH dissipation in spiked soil: impacts of bioavailability, microbial activity and trees. *Chemosphere*, v. 64, p. 1006–1014, 2006.

Napola, A.; Pizzigallo, M.; Di Leo, P.; Spagnuolo, M.; Ruggiero, P. Mechanochemical approach to remove phenanthrene from a contaminated soil. *Chemosphere*, v. 65, p. 1583-1590, 2006.

Nelligan, J.D.; Kallay, N.; Matijevic, E. Particle adhesion and removal in model systems: V. Interpretation of the kinetics of particle detachment. *Colloid and Interface Science*, v. 89, p. 9-15, 1982.

Newman, L.A.; Reynolds, C.M. Photodegradation of organic compounds. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 15, p. 225–230, 2004.

Nomura, Y.; Nakai, S.; Hosomi, M. Elucidation of degradation mechanism of dioxins during mechanochemical treatment. *Environmental Science Technology*, v. 39, p. 3799-3804, 2005.

O'Melia, C.R. Particle-particle interactions in aquatic systems. *Colloids and Surfaces*, v. 39, p. 255-271, 1989.

Orazio, C.E.; Kapila, S.; Puri, R.K.; Yanders, A.F. Persistence of chlorinated dioxins and furans in the soil environment. *Chemosphere*, v. 25, p. 1469-74, 1992.

Palmroth, M.; Langwaldt, J.; Aunola, T.; Goi, A.; Münster, U.; Puhakka, J.; Tuhkanen, T. Effect of modified Fenton's reaction on microbial activity and removal of PAHs in creosote oil contaminated soil. *Biodegradation*, v. 17, p. 29-39, 2006.

Parrish, Z.D.; Banks, M.K.; Schwab, A.P. Assessment of contaminant liability during phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon impacted soil. *Environmental Pollution*, v. 137, p. 187-197, 2005.

Pérez, M.; Torrades, F.; García-Hortal, J.; Domènech, X.; Peral, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis, B*, v. 36, p. 63-74, 2002.

prEN 15934:2009:E. Soil, sludge, waste and treated biowaste—Determination of dry matter—Gravimetric method. 2009.

prEN 15935:2009:E. Soil, sludge, waste and treated biowaste—Determination of loss on ignition. 2009.

Rappe, C. Dioxin, patterns and source identification. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v. 348, p. 63-75, 1994.

Reddy, K.R.; Ala, P.R.; Sharma, S.; Kumar, S.N. Enhanced electrokinetic remediation of contaminated manufactured gas plant soil. *Engineering Geology*, v. 85, p. 132-146, 2006.

Rengasamy, P.; Olsson, K.A. Sodicity and soil structure. *Australian Journal of Soil Research*, v. 29, p. 935-952, 1991.

Rezek, J.; Wiesche, C.; Mackova, M.; Zadrazil, F.; Macek, T. The effect of ryegrass (*Lolium perenne*) on decrease of PAH content in long term contaminated soil. *Chemosphere*, v. 70, p. 1603-1608, 2008.

Rivas, F.J.; Calle, R.G.; Álvarez, P.; Acedo, B. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorption on soils: Some anomalous isotherms. *Hazardous Materials*, v. 158, p. 375-383, 2008.

Ronen, D.; Magaritz, M.; Weber, U.; Amiel, A.J. Characterization of suspended particles collected in groundwater under natural gradient flow conditions. *Water Resources Research*, v. 28, p. 1279-1291, 1992.

Roy, S.B.; Dzombak, D.A. Chemical factors Influencing colloid-facilitated transport of contaminants in porous media. *Environmental Science and Technology*, v. 31, p. 656-664, 1997.

Ryan, J.N.; Gschwend, P.M. Colloid mobilization in two Atlantic coastal plain aquifers: field studies. *Water Resources Research*, v. 26, p. 307-322, 1990.

Ryan, J.N.; Gschwend, P.M. Effects of Ionic Strength and Flow Rate on Colloid Release: Relating Kinetics to Intersurface Potential Energy. *Colloid and Interface Science*, v. 164, p. 21-34, 1994.

Ryan, J.N.; Elimelech, M. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A*, v. 107, p. 1-56, 1996.

Saichek, R.E.; Reddy, K.R. Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere*, v. 51, p. 273-287, 2003.

Savage, N.; Diallo, M. Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *Nanoparticle Research*, v. 7, p. 331-342, 2005.

Scullion, J. Remediating polluted soils. *Naturwissenschaften*, v.93, p. 51-65, 2006.

Smith, M.J.; Flowers, T.H.; Duncan, H.J.; Alder, J. Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on germination and subsequent growth of grasses and legumes in freshly contaminated soil and soil with aged PAHs residues. *Environmental Pollution*, v. 141, p. 519-525, 2006.

Sreethawong, T.; Chavadej, S. Color removal of distillery wastewater by ozonation in the absence and presence of immobilized iron oxide catalyst. *Hazardous Materials*, v. 155, p. 486-493, 2008.

Suarez, D.L.; Rhoades, J.D.; Lavado, R.; Grieve, C.M. Effect of pH on Saturated Hydraulic Conductivity and Soil Dispersion. *Soil Science Society of America*, v. 48 p. 50-55, 1984.

Tang, W.; Huang, C. 2, 4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's Reagent. *Environmental Technology*, v. 17, p. 1371-1378, 1996.

Thomason, T.; Modell, M. Supercritical water destruction of aqueous wastes. *Hazardous Waste*, v. 1, p. 453-467, 1984.

Tiller, C.L.; O'Melia, C.R. Natural organic matter and colloidal stability: models and measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 73, p. 89-102, 1993.

Tipping, E.; Higgins, D.C. The effect of adsorbed humic substances on the colloid stability of haematite particles. *Colloids and Surfaces*, v. 5, p. 85-92, 1982.

Tsai, T.T.; Kao, C.M.; Yeh, T.Y.; Liang, S.H.; Chien, H.Y. Application of surfactant enhanced permanganate oxidation and biodegradation of trichloroethylene in groundwater. *Hazardous Materials*, v. 161, p. 111-119, 2009.

Verwey, E.J.W. Theory of the stability of lyophobic colloids. *Physical Chemistry*, v. 51, p. 631-636, 1947.

Vidali, M. Bioremediation, an overview. *Pure and Applied Chemistry*, v. 73, p. 1163-1172, 2001.

Wait, S.; Thomas, D. The Characterization of Base Oil Recovered From the Low Temperature Thermal Desorption of Drill Cuttings. *SPE/EPA, Exploration and Production Environmental Conference*, Texas, p. 151-158, mar 2003.

Watts, R.J.; Udell, M.D.; Kong, S.; Leung, S.W. Fenton- like soil remediation catalysed by naturally occurring iron minerals, *Environmental Engineering Science*, v. 16, p. 93-103, 1999.

Weber, R.; Gaus, C.; Tysklind, M.; Johnston, P.; Forter, M.; Hollert, H.; Heinisch, E.; Holoubek, I.; Lloyd-Smith, M.; Masunaga, S.; Moccarelli, P.; Santillo, D.; Seike, N.; Symons, R.; Machado, J.P.T.; Verta, M.; Varbelow, G.; Vijgen, J.; Watson, A.; Costner, P.; Woelz, J.; Wycisk, P.; Zennegg, M. Dioxin- and POP-contaminated sites-contemporary and future relevance and challenges. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 15, p. 363-393, 2008.

Weisbrodn, N.; Ronen, D.; Nativ, R. New method for sampling groundwater colloids under natural gradient flow conditions. *Environmental Science Technology*, v. 30, p. 3094-3101, 1996.

Whitesides, G. The right size in nanobiotechnology. *Nature Biotechnology*, v. 21, p. 1161-1165, 2003.

Wiberg, K.; Rappe, C.; Haglund, P. Analysis of bromo-, chloro- and mixed bromo/chloro-dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in salmon, osprey and human milk. *Chemosphere*, v. 24, p. 1431-1439, 1992.

Wilson, D.C. Lessons from Seveso. *Chemistry in Britain*, v. 18, p. 499-504, 1982.

Wilson, S.; Jones, K. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Environmental Pollution*, v. 81, p. 229-249, 1993.

Yeom, I.; Ghosh, M.; Cox, C. Kinetic aspects of surfactant solubilization of soilbound polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science Technology*, v. 30, p. 1589-1595, 1996.

Zheng, X-J.; Blais, J-F.; Mercier, G.; Bergeron, M.; Drogui, P. PAH removal from spiked municipal wastewater sewage sludge using biological, chemical and electrochemical treatments. *Chemosphere*, v. 68, p. 1143-1152, 2007.

Zhang, W-W.; Wang, C-B.; Lien, H-S. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today*, v. 40, p. 387-395, 1998.

Zhang, W-W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Nanoparticle Research*, v. 5, p. 323-332, 2003.