

TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO DE ÁGUA DE LAVAGEM, SINTÉTICA E REAL,
DE SOLO CONTAMINADO COM ÁCIDO ETILENODIAMINO-N, N'-DISSUCCÍNICO
(EDDS), COBRE E ZINCO

Suéllen Satyro Ferreira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Márcia Walquíria de
Carvalho Dezotti

Renato Falcão Dantas

Rio de Janeiro

Março de 2015

TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO DE ÁGUA DE LAVAGEM, SINTÉTICA E REAL,
DE SOLO CONTAMINADO COM ÁCIDO ETILENODIAMINO-N, N'-DISSUCCÍNICO
(EDDS), COBRE E ZINCO

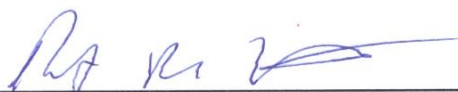
Suéllen Satyro Ferreira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:



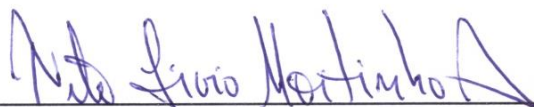
Prof.ª Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.



Prof. Renato Falcão Dantas, D.Sc.



Prof. Sambasiva Rao Patchineelam, D.Sc.



Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.



Prof. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2015

Ferreira, Suéllen Satyro

Tratamento Fotocatalítico de Água de Lavagem, Sintética e Real, de Solo Contaminado com Ácido Etilenodiamino-N,N'-Dissuccínico (EDDS), Cobre e Zinco/ Suéllen Satyro Ferreira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XXIII, 126 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Renato Falcão Dantas

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 91-126.

1. TiO₂ Fotocatálise. 2. Foto-Fenton. 3. Remediação de solo. 4. Cobre. 5. Zinco. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“O futuro não é um lugar onde estamos indo, mas um lugar que estamos criando. O caminho para ele não é encontrado, mas construído e o ato de fazê-lo muda tanto o realizador quando o destino.”

Antoine de Saint-Exupéry

À Baduia (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e a CAPES pelo financiamento da minha bolsa no país. E em especial ao CNPq por ter me proporcionado a realização do doutorado Sandwich, período mais importante da minha formação.

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE, professores e funcionários, por colaborarem com minha formação.

Aos professores Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, Sambasiva Rao Patchineelam e Tito Lívio Moitinho Alves pela disponibilidade em participar na minha última avaliação durante o período de doutoramento e por todas as contribuições dadas.

Aos professores Roberto Andreozzi e Rafaelle Marotta por terem me acolhido e guiado profissionalmente por quase dois anos e com grande paciência terem me passado suas experiências e conhecimento.

Ao professor Renato por ter aceitado fazer parte desse projeto de doutorado.

A minha orientadora Márcia, pela paciência, dedicação e apoio a mim dados durante os quatro anos de parceria. Por seu cuidado e confiança depositados em mim, me mostrando que com calma e paciência tudo é possível.

A Bianca por ter me iniciado no LabPol, com todo seu conhecimento, seriedade e serenidade, e por sua amizade.

A Cinzia, Luca, Danilo, Ilaria, Giovanna, Gabriela, Miriam e Giovanni, por terem feito o dia-a-dia ser mais fácil e leve. Ao Marco por toda sua ajuda com os solos.

A Imma e sua família por terem me recebido como parte de sua família.

Aos amigos Laura, Sara, Teresa, Mariano e Diana por terem me apoiado e ajudado em um período de grande dificuldade pessoal e profissional. Tendo se tornado extensão da minha família. "Vi voglio bene"!

A minha família, e principalmente meus pais por terem acreditado que a educação era a solução para que eu tivesse um futuro melhor.

Ao meu namorado, Caique, pelo enorme incentivo independente das consequências. Por estar ao meu lado sempre acreditando no meu sucesso sem pestanejar.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO DE ÁGUA DE LAVAGEM, SINTÉTICA E REAL, DE SOLO CONTAMINADO COM ÁCIDO ETILENODIAMINO-N, N'-DISSUCCÍNICO (EDDS), COBRE E ZINCO

Suellen Satyro Ferreira

Março/2015

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Renato Falcão Dantas

Programa: Engenharia Química

A contaminação do solo por metais é um problema global. Uma das formas de resolver esse problema é a lavagem do solo usando um agente quelante biodegradável (EDDS). No entanto, o resíduo líquido deve ser submetido a um novo tratamento para garantir seu descarte seguro. Em solução sintética com EDDS e Cu(II), foi possível a completa oxidação por fotocatalise do EDDS e a fotoredução do Cu(II) com TiO₂, sendo a última prejudicada pela presença de O₂. A presença de contra-íons (exceto Cl⁻) não afetou o processo fotocatalítico. A remoção simultânea de EDDS, Cu, Fe e Zn em soluções de lavagem sintéticas e reais de solos contaminados foi investigada com o uso de TiO₂/hv/N₂, TiO₂/hv/ar, Fe(III)-EDDS/hv/ar e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar. Para as soluções de lavagem sintéticas, o sistema TiO₂/hv/N₂ teve o grau máximo de remoção (26%) após 120 min, enquanto que a remoção completa ou quase do EDDS ocorrem em 30 min nos sistemas aerados. O sistema TiO₂/hv/N₂ foi o único capaz de remover espécies de Cu (>40%). O Fe teve graus de remoção maiores de 90% em sistemas aerados. Observou-se um aumento dos graus de remoção de Zn a partir do sistema TiO₂/hv/ar (85%), para o Fe(III)-EDDS/hv/O₂ (98%), para Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/O₂ (99,2%). Já nas soluções reais de lavagem, os processos de remoção de EDDS mais eficientes foram TiO₂/hv/N₂ (85%) e TiO₂/hv/ar (72%). O sistema TiO₂/hv/N₂ foi o único eficaz para remoção de Cu(II) (99%). No caso dos íons de Fe, após 180 min de tratamento, foram removidos 21%, 41%, 72% e 94% para o TiO₂/hv/N₂, TiO₂/hv/ar, Fe(III)-EDDS/hv/ar e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar, respectivamente. Já os graus de remoção de Zn foram baixos, os melhores resultados foram obtidos com TiO₂/hv/ar (19%, t = 180 min) e Fe (III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar (15% , t = 180 min).

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PHOTOCATALYTIC TREATMENT OF SYNTHETIC AND REAL SOIL WASHING
WATER POLLUTED WITH ETHYLENE DIAMINE-N,N'-DISUCCINATE (EDDS),
COPPER , IRON AND ZINC

Suéllen Satyro Ferreira

March/2015

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Renato Falcão Dantas

Department: Chemical Engineering

Soil metal contamination is a global problem. One of the ways of solving it is by soil washing using a chelating biodegradable agent (EDDS). However, the resulting liquid waste has to be submitted to further treatments for a complete detoxification before being discharged. In a synthetic solution containing only EDDS and Cu(II), it was possible achieve a complete EDDS oxidation and Cu(II) photoreduction with a TiO₂ photocatalytic system. The presence of O₂ decreased the Cu(II) photoreduction, whereas the Cu(II) initial concentration and the counter ion (excepted Cl⁻) did not affect the photocatalytic process. Furthermore, the simultaneous EDDS, Cu, Fe and Zn removal from synthetic and real contaminated soil washing mixtures has been investigated using TiO₂/hv/N₂, TiO₂/hv/air, Fe(III)-EDDS/hv/air and Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/air systems. In the synthetic soil washing solutions case, the TiO₂/hv/N₂ system had the higher removal degree (26%) achieved at 120 min, while the complete or almost complete EDDS removal was reached with the aerated systems within 30 min. The TiO₂/hv/N₂ was the only one capable of removing Cu(II) (>40%). The Fe removal degree was over 90% when the aerated photocatalytic processes were performed. There was a progressive increase of the Zn removal degree from the system TiO₂/hv/ar (85%), to Fe(III)-EDDS/hv/O₂ (98%), and then to Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/O₂ (99,2%). In the real soil washing solutions, the most efficient EDDS removal processes were TiO₂/hv/N₂ (85%) and TiO₂/hv/air (72%). Only the TiO₂/hv/N₂ was effective for the Cu (II) removal (99%). In the case of Fe, the removal degrees were 21%, 41%, 72% and 94% for TiO₂/hv/N₂, TiO₂/hv/air, Fe(III)-EDDS/hv/air and Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/air, respectively, after 180 min of treatment. The best results for Zn removal were obtained using TiO₂/hv/air (19%, t = 180 min) and Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/air (15%, t = 180 min).

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	JUSTIFICATIVA.....	2
3	OBJETIVOS.....	4
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4.1	Solo.....	5
4.1.1	Definição	5
4.1.2	Classificação do solo.....	5
4.1.2.1	Classificação granulométrica.....	6
4.1.2.2	Textura	6
4.1.2.2.1	Areia	7
4.1.2.2.2	Silte.....	8
4.1.2.2.3	Argila	8
4.2	Poluição do solo.....	9
4.2.1	Tipo de poluição	9
4.2.1.1	Poluição pontual.....	9
4.2.1.2	Poluição difusa	10
4.2.2	Tipos de contaminantes.....	11
4.2.3	Fontes de contaminação	11
4.2.3.1	Descarga de substâncias no subsolo	12
4.2.3.2	Disposição de resíduos	13
4.2.3.3	Unidades de transporte subterrâneo.....	13

4.2.3.4	Descarregamento de substâncias como parte de atividade planejada..	14
4.3	Técnicas de tratamento do solo.....	16
4.3.1	Tratamento físico.....	18
4.3.1.1	Substituição.....	18
4.3.1.2	Dessorção Térmica	19
4.3.2	Tratamento Biológico.....	19
4.3.2.1	Fitoremediação.....	19
4.3.2.2	Bioremediação.....	20
4.3.3	Tratamento químico.....	20
4.3.3.1	Fixação.....	20
4.3.3.2	Remediação Eletrocinética	21
4.3.3.3	Vitrificação.....	22
4.3.3.4	Lavagem ou “Soil Washing”.....	22
4.3.3.4.1	Lavagem com EDDS	24
4.4	Processos Oxidativos Avançados.....	25
4.4.1	Processos fotoquímicos.....	27
4.4.1.1	Radiação UV	28
4.4.1.1.1	Lâmpadas Geradoras de UV	29
4.4.1.1.2	Limitações do Uso da Radiação UV em POA	30
4.4.1.1.3	Radiação UV solar e POAS	30
4.4.1.2	Fotocatálise	31
4.4.1.2.1	Fotocatálise homogênea.....	31

4.4.1.2.1.1	H ₂ O ₂ /UV.....	31
4.4.1.2.1.2	Foto-Fenton (Fe/H ₂ O ₂ /UV).....	33
4.4.1.2.1.3	Fe ³⁺ /UV.....	36
4.4.1.2.2	Fotocatálise heterogênea.....	36
4.4.1.2.2.1	O semicondutor dióxido de titânio (TiO ₂).....	38
4.4.2	Tratamentos com a utilização de POA combinados.....	41
4.5	Tratamento de soluções de lavagem de solo	42
5	MATERIAIS E MÉTODOS	46
5.1	Materiais.....	46
5.2	Caracterização do TiO ₂	46
5.3	Amostras superficiais de solo	47
5.3.1	Coleta.....	47
5.3.2	Caracterização	49
5.4	Lavagem do solo	49
5.5	Fotocatálise: configuração e operação	50
5.5.1	Experimento para avaliação do efeito dos intermediários de reação	51
5.6	Análise das soluções sintéticas e de lavagem do solo antes e depois do tratamento fotocatalítico.....	52
5.6.1	Análise do EDDS.....	52
5.6.2	COT e subprodutos da fotocatálise.....	53
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
6.1	Caracterização do solo.....	54
6.2	Lavagem do solo com EDDS.....	55

6.3	Tratamento fotocatalítico	57
6.3.1	Solução sintética de EDDS e Cu(II)	58
6.3.1.1	Influência de diferentes variáveis operacionais.....	58
6.3.1.1.1	Efeito da presença de O ₂	58
6.3.1.1.2	Efeito do pH da solução.....	61
6.3.1.1.3	Efeito do tipo de TiO ₂	63
6.3.1.1.4	Efeito da concentração de TiO ₂	64
6.3.1.1.5	Efeito da concentração inicial de Cu(II).....	66
6.3.1.1.6	Efeito do contra íon.....	70
6.3.1.1.7	Efeito do tipo de radiação	72
6.3.1.2	Investigação da participação dos radicais hidroxila (*OH) e vacâncias (h ⁺) do TiO ₂	73
6.3.1.3	Efeito dos intermediários de reação.....	74
6.3.2	Solução sintética e real da lavagem do solo	76
6.3.2.1	Espectro de absorção UV/Vis	77
6.3.2.2	Tratamento fotocatalítico	78
6.3.2.2.1	Solução sintética da lavagem do solo	78
6.3.2.2.2	Solução real da lavagem do solo	83
6.3.2.2.3	Soluções sintéticas <i>versus</i> soluções reais da lavagem do solo.	86
7	CONCLUSÃO	88
8	BIBLIOGRAFIA	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama triangular simplificado para a classificação textural do solo adaptado de EMPRAPA (2006).	7
Figura 2 – Representação dos diversos tipos de radiações eletromagnéticas existentes (ZUMDAHL e ZUMDAHL, 2013; BELTRÁN, 2003).	27
Figura 3 – Esquema representativo do processo de fotocatalise na presença de semicondutor.	38
Figura 4 – Ponto de coleta de amostra de solo entre as províncias de Nápoles e Caserta (Itália) (N 40°96'05", E 14°11'84").	48
Figura 5 – Esquema representativo do reator utilizado nos experimentos fotocatalíticos.	51
Figura 6 – Curva de calibração para análise de EDDS.	53
Figura 7 – Extração de metais por EDDS em solo contaminado em diferentes tempos de extração: (a) SS _A , (b) SS _B . (●) Cu, (◆) Fe, (■) Zn. pH 7,8, T=25°C. EDDS/metais: 0,53 para SS _A , 0,66 para SS _B	56
Figura 8 – Efeito do gás de purga na fotodegradação do EDDS. [EDDS] ₀ = 0,2 mM, [CuSO ₄] ₀ = 1,0 mM, [TiO ₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, T = 25°C. (●) N ₂ , (■) O ₂ , (▲) CO ₂	58
Figura 9 – Efeito do gás de purga na fotoredução do Cu(II). [EDDS] ₀ = 0,2 mM, [CuSO ₄] ₀ = 1,0 (mM), [TiO ₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg. (●) N ₂ , (■) O ₂ , (▲) CO ₂	59
Figura 10 – Solução aquosa de EDDS, Cu(II) e o catalisador antes (a) e depois (b) do processo fotocatalítico em presença de N ₂ ou CO ₂ , além do catalisador após filtração antes (c) e após 1 h de oxidação (d).	60

Figura 11 – Efeito do pH inicial na fotodegradação do EDDS. [EDDS] ₀ = 0,2 mM, [CuSO ₄] ₀ = 1,0 (mM), [TiO ₂ anat.] = 50 mg/L, lâmpada de vapor de Hg, N ₂ , T = 25°C. (●) pH 2,0, (■) pH 3,0, (◆) pH 3,8.	61
Figura 12 – Efeito do pH inicial na fotoredução do Cu(II). [EDDS] ₀ = 0,2 mM, [CuSO ₄] ₀ = 1,0 (mM), [TiO ₂ anat.] = 50 mg/L, lâmpada de vapor de Hg, N ₂ , T = 25°C. (●) pH 2,0, (■) pH 3,0, (◆) pH 3,8.	62
Figura 13 – Efeito do tipo de TiO ₂ na degradação do EDDS. [EDDS] ₀ = 0,2 mM, [CuSO ₄] ₀ = 1,0 (mM), [TiO ₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N ₂ , T = 25°C. (●) anatase, (■) rutilo, (◆) P25 aerioxide.	63
Figura 14 – Efeito do tipo de TiO ₂ na fotoredução do Cu(II). [EDDS] ₀ = 0,2 mM, [CuSO ₄] ₀ = 1,0 (mM), [TiO ₂] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N ₂ , T = 25°C. (●) anatase, (■) rutilo, (◆) P25 aerioxide.	64
Figura 15 – Efeito da concentração de TiO ₂ degradação do EDDS. [EDDS] ₀ = 0,2 mM, [CuSO ₄] ₀ = 1,0 (mM), TiO ₂ anat., pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N ₂ , T = 25°C. [TiO ₂] mg/L = (◆) 25, (●) 50, (▲) 75, (■) 100, (+) 500.	65
Figura 16 – Efeito da concentração de TiO ₂ na fotoredução do Cu(II). [EDDS] ₀ = 0,2 mM, [CuSO ₄] ₀ = 1,0 (mM), TiO ₂ anat., pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N ₂ , T = 25°C. [TiO ₂] mg/L = (◆) 25, (●) 50, (▲) 75, (■) 100, (+) 500.	65
Figura 17 – Efeito da concentração inicial de Cu(II) na degradação do EDDS. [EDDS] ₀ = 0,2 mM, [TiO ₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N ₂ , T = 25°C. [CuSO ₄] ₀ (mM) = (●) 0,2, (◆) 0,3, (▼) 0,5, (■) 0,8, (▲) 1,0, (+) 1,2, (×) 1,4.	66
Figura 18 – Efeito da concentração inicial de Cu(II) na fotoredução do Cu(II). [EDDS] ₀ = 0,2 mM, [TiO ₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N ₂ , T = 25°C. [CuSO ₄] ₀ (mM) = (●) 0,2, (◆) 0,3, (▼) 0,5, (■) 0,8, (▲) 1,0, (+) 1,2, (×) 1,4.	67
Figura 19 – Concentração dos complexos CuHEDDS ⁻ (●) e CuH ₂ EDDS (□) confrontada com as taxas de remoção de Cu(II) (■) em diferentes concentrações	

iniciais de Cu(II). [EDDS]₀ = 0,2 mM, [TiO₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N₂, T = 25°C. 69

Figura 20 – Efeito do tipo de contra íon: Fotodegradação do EDDS. [EDDS]₀ = 0,2 mM, [Cu(II)]₀ = 1,0mM, [TiO₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N₂, T = 25°C. (●) CuSO₄, (◆) CuCl₂, (■) Cu(ClO₄)₂, (▲)Cu(OH)₂, (▼) Cu(CH₃COO)₂..... 70

Figura 21 – Efeito do tipo de contra íon na fotoredução do Cu(II). [EDDS]₀ = 0,2 mM, [Cu(II)]₀ = 1,0mM, [TiO₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N₂, T = 25°C. (●) CuSO₄, (◆)CuCl₂, (■) Cu(ClO₄)₂, (▲)Cu(OH)₂, (▼) Cu(CH₃COO)₂..... 71

Figura 22 – Efeito da fonte de radiação na fotodegradação do EDDS (●, ○), fotoredução do Cu(II) (■, □). [EDDS]₀ = 0,2 mM, [CuSO₄]₀ = 1,0 (mM), [TiO₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, N₂, T = 25°C. Lâmpada de vapor de Hg (●, ■). Luz solar (○, □), latitude 37°N em Julho, céu limpo, (I_{280-315nm} = 21.40μW/cm²; I_{315-400nm} = 316μW/cm²; I_{400-1000nm} = 660W/m²). 72






Figura 23 – Remoção fotocatalítica de EDDS sob condições deaeradas. [EDDS]₀ = 0,2 mM; [CuSO₄]₀ = 1,0 mM; [TiO₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N₂, T = 25°C, t = 60 min.  Sem agente sequestrante;  KI (3,0 mM);  KI (10 mM);  t-BuOH (3,0 mM);  t-BuOH (10 mM). 73






Figura 24 – Remoção fotocatalítica de Cu(II) sob condições deaeradas. [EDDS]₀ = 0,2 mM; [CuSO₄]₀ = 1,0 mM; [TiO₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N₂, T = 25°C, t = 60 min.  Sem agente sequestrante;  KI (3,0 mM);  KI (10 mM);  t-BuOH (3,0 mM);  t-BuOH (10 mM). 74

Figura 25 – Perfis das concentrações normalizadas de EDDS, Cu(II) e COT com lâmpada acesa e purga de N₂ ou lâmpada apagada e purga de O₂. [EDDS]₀ = 0,23 mM; [CuSO₄]₀ = 1,02 mM; [TiO₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, T = 25°C. Lâmpada acesa/N₂ (área amarela) t = 60 min; lâmpada apagada/O₂ (área

cinza claro); lâmpada apagada/N₂ (área cinza escuro). (●) EDDS; (■) Cu(II); (●) COT.
..... 75

Figura 26 – Espectro de absorção UV/Vis: solução sintética (—), solução real de lavagem do solo com EDDS (—), solução real de lavagem do solo sem EDDS (—). Solução sintética: [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,10 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM (pH 7,5). Solução real de lavagem do solo sem EDDS: [Cu(II)]₀ = 0,001mM, [Fe(III)]₀ = 0,045 mM, [Zn(II)]₀ < 7.6 × 10⁻⁴ mM (pH 7,8). Solução real de lavagem do solo com EDDS: [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,07 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM (pH 7,8). 77

Figura 27 – Remoção de EDDS de uma solução aquosa sintética por TiO₂/hv/N₂ (●), TiO₂/hv/ar (▲), Fe(III)-EDDS/hv/ar (◆) e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar (■). [EDDS]₀ = 0,36mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,1 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM. [TiO₂ anat.] = 100 mg/L, [H₂O₂]₀ = 5,0 mM (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 °C. 79

Figura 28 – Remoção de Cu(II) de uma solução aquosa sintética por TiO₂/hv/N₂ (●), TiO₂/hv/ar (▲), Fe(III)-EDDS/hv/ar (◆) e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar (■). [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,1 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM. [TiO₂ anat.] = 100 mg/L, [H₂O₂]₀ = 5,0 mM (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 °C. 80

Figura 29 – Remoção de Fe de uma solução aquosa sintética por TiO₂/hv/N₂ (●), TiO₂/hv/ar (▲), Fe(III)-EDDS/hv/ar (◆) e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar (■). [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,1 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM. [TiO₂ anat.] = 100 mg/L, [H₂O₂]₀ = 5,0 mM (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 °C. 81

Figura 30 – Remoção de Zn de uma solução aquosa sintética por TiO₂/hv/N₂ (●), TiO₂/hv/ar (▲), Fe(III)-EDDS/hv/ar (◆) e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar (■). [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,1 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM. [TiO₂ anat.] = 100 mg/L, [H₂O₂]₀ = 5,0 mM (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 °C. 82

Figura 31 – Remoção de EDDS de uma solução real de lavagem de solo contaminado por $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{N}_2$ (●), $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{ar}$ (▲), $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{hv}/\text{ar}$ (◆) e $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{hv}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ar}$ (■). $[\text{EDDS}]_0 = 0,36 \text{ mM}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,08 \text{ mM}$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Zn(II)}]_0 = 0,08 \text{ mM}$. $[\text{TiO}_2 \text{ anat.}] = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,0 \text{ mM}$ (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 °C.... 84

Figura 32 – Remoção de Cu de uma solução real de lavagem de solo contaminado por $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{N}_2$ (●), $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{ar}$ (▲), $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{hv}/\text{ar}$ (◆) e $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{hv}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ar}$ (■). $[\text{EDDS}]_0 = 0,36 \text{ mM}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,08 \text{ mM}$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Zn(II)}]_0 = 0,08 \text{ mM}$. $[\text{TiO}_2 \text{ anat.}] = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,0 \text{ mM}$ (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 °C..... 84

Figura 33 – Remoção de Fe de uma solução real de lavagem de solo contaminado por $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{N}_2$ (●), $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{ar}$ (▲), $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{hv}/\text{ar}$ (◆) e $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{hv}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ar}$ (■). $[\text{EDDS}]_0 = 0,36 \text{ mM}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,08 \text{ mM}$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Zn(II)}]_0 = 0,08 \text{ mM}$. $[\text{TiO}_2 \text{ anat.}] = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,0 \text{ mM}$ (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 °C..... 85

Figura 34 – Remoção de Zn de uma solução real de lavagem de solo contaminado por $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{N}_2$ (●), $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{ar}$ (▲), $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{hv}/\text{ar}$ (◆) e $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{hv}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ar}$ (■). $[\text{EDDS}]_0 = 0,36 \text{ mM}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,08 \text{ mM}$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Zn(II)}]_0 = 0,08 \text{ mM}$. $[\text{TiO}_2 \text{ anat.}] = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,0 \text{ mM}$ (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 °C..... 86

Figura 35 – Sequência de fototratamento para remoção simultânea de EDDS, Cu, Fe e Zn. 90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Técnicas relacionadas ao método de remediação, <i>in situ</i> , <i>ex situ</i> e <i>on site</i> . Frequência de aplicação: aplicação usual (✓); aplicação excepcional (☒); aplicação não usual (✱) (adaptado de MEUSER, 2012).....	18
Tabela 2 – Potenciais de oxidação de alguns compostos (KOPPENOL e LIEBMAN, 1984).	26
Tabela 3 – Alguns POA classificados pela presença ou ausência de luz (DOMÈNECH <i>et al.</i> , 2012).....	27
Tabela 4 – Classificação pelo comprimento de onda dos raios UV	28
Tabela 5 – Propriedades das amostras comerciais usadas de TiO ₂	47
Tabela 6 – Caracterização das amostras de solo retirado da “Terra dei Fuochi” na Campania (Itália).	54
Tabela 7 – Valores limites (mg/kg) de Cu e Zn legislados no Brasil e na Itália de acordo com o uso da área.	55
Tabela 8 – Concentrações médias de metais (mg/L) nas soluções de lavagem em presença ou ausência de EDDS. pH 7,8. T=25°C.....	57
Tabela 9 – Valores limites Cu, Fe e Zn em ppm para efluentes no Brasil e para águas da Itália.	57
Tabela 10 – Taxa de remoção (%) de EDDS, Cu(II), Fe(III) e Zn(II) em 30 e 120 min de tratamento com diferentes processos fotocatalíticos em soluções sintéticas e reais. [TiO ₂ anat.] = 100mg/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 5,0mM, T = 25°C. Solução sintética: [EDDS] ₀ = 0,36 mM, [Cu(II)] ₀ = 0,08 mM, [Fe(III)] ₀ = 0,1 mM, [Zn(II)] ₀ = 0,08 mM. Solução real: [EDDS] ₀ = 0,36 mM, [Cu(II)] ₀ ~ 0,08 mM, [Fe(III)] ₀ ~ 0,07 mM, [Zn(II)] ₀ ~ 0,08 mM.	87

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Coeficiente angular
A	Constante dependente da temperatura e da constante dielétrica do solvente.
AAS	Espectrometria de absorção atômica
AASHTO	American Association of State Highway and Transportation Officials
Abs	Absorbância
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
Ag	Prata
APC	Aminopolicarboxilato
As	Arsênio
ASTDR	Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças
B	Caminho ótico
BC	Banda de condução
bpmCD	Metil- β -ciclodextrina
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos
<i>t</i> -BuOH	Álcool terc-butílico
BV	Banda de valência
C	Concentração
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
COT	Carbono orgânico total
COV	Composto orgânico volátil

Cr	Cromo
CTC	Capacidade de troca catiônica
Cu	Cobre
CuCl	Cloreto de cobre
Cu(OH) ₂	Hidróxido de cobre
<i>p,p'</i> -DDT	1,1,1-Tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano
DNOM	Matéria orgânica natural dissolvida
DQO	Demanda química de oxigênio
DTPA	Diatilenotriaminopenta-acetato pentapotássico
ϵ	Coefficiente de absorvidade molar
E°	Potencial padrão de redução
e ⁻	Elétron
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EDDS	Ácido etilenodiamino disuccínico
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
E _g	Energia de <i>bandgap</i>
EK-Fenton	Eletrocinética/Fenton
eV	Elétron volt
FAAS	Espectrometria de absorção atômica de chama
Fe	Ferro
γ	Coefficiente de atividade
GFASS	Espectrometria de absorção atômica de forno de grafite
GLDA	Ácido DL-2-(2-carboximetil) nitriltriácético
H ₂	Hidrogênio
h ⁺	Lacuna
HBR	<i>Highway Research Board</i>
Hg	Mercúrio

HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPCD	Hidroxiopropil-beta-ciclodextrina
HTP	Hidrocarbonetos totais de petróleo
IDSA	Ácido imunodissuccínico
I	Força iônica
IP	Índice de plasticidade
λ	Comprimento de onda
K	Potássio
K _i	Constante de formação do complexo Cu-EDDS
K _{ai}	Constante de complexação do EDDS
KI	Iodeto de potássio
K _{ps}	Produto de solubilidade
K _w	Constante de equilíbrio da água
MCT	Miniatura, Compactado, Tropical
Mg	Magnésio
mmHg	Milímetros de mercúrio
Mn	Manganês
MP	Material particulado
MTBE	Éter metil terc-butílico
N ₂	Nitrogênio
Na	Sódio
Ni	Níquel
NO	Óxido de nitrogênio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NTT	Nanotubos de titanato

O ₂	Oxigênio
O ₃	Ozônio
·OH	Radical hidroxila
OTA	<i>Office Technology Assessment</i>
Pb	Chumbo
PCB	Bifenila policlorada
Pcz	Ponto de carga zero
Pd	Paládio
PMI	Perda massa por ignição
POA	Processos oxidativos avançados
Pt	Platina
R ²	Coeficiente de determinação
Rcf	Força centrífuga relativa
RDX	Trimetilenotrinitramina
ROS	Espécies oxidantes reativas
SC	Semicondutor
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SiO ₂	Dióxido de silício
SO ₂	Dióxido de enxofre
SVOC	Compostos orgânicos semi-voláteis
TiO ₂	Dióxido de titânio
TNT	Trinitrotolueno
USCS	<i>Unified Soil Classification System</i>
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
V _{útil}	Volume útil
W	Watts
WHO	World Health Organization

Z	Carga iônica
Zn	Zinco

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de solos com metais é uma preocupação em todo o mundo por conta do efeito negativo que estes podem causar aos seres vivos (JÄRUP, 2003). Para enfrentar o problema, várias técnicas de remediação com base em processos biológicos, físicos e químicos, foram propostas (MULLIGAN *et al.*, 2001; CHEN *et al.*, 2000). Dentre essas técnicas, a lavagem do solo tem um papel primordial devido a sua eficiência comprovada para remediação de diferentes tipos de solo com metais (ABUMAIZAR e SMITH, 1999; PETERS, 1999).

A lavagem do solo é um tratamento *ex situ*, ou seja, é realizado fora da área contaminada, na qual a remoção de contaminantes do solo é feita utilizando uma solução de lavagem adequada.

Apesar de nos últimos anos muitos compostos terem sido testados como agentes de lavagem, os mais utilizados hoje são os que pertencem aos grupos quelantes aminopolicarboxilatos (APC) (MULLIGAN *et al.*, 2001; BEGUM *et al.*, 2012). A maioria dos estudos sobre a utilização de processos com APC foi efetuada com soluções aquosas contendo ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), devido à sua disponibilidade no mercado e custo relativamente baixo (PARK *et al.*, 2006; MADDEN *et al.*, 1997). Infelizmente, o EDTA é um contaminante persistente no meio ambiente, uma vez que é pouco biodegradável (FABBRICINO *et al.*, 2013). Assim, o ácido etileno diaminodisuccínio (EDDS) vem sendo proposto como um substituto seguro ambientalmente para o EDTA em processos de lavagem de solo (ZHANG *et al.*, 2008; TANDY *et al.*, 2006; MANCINI *et al.*, 2011).

2 JUSTIFICATIVA

Apesar da forma estereoisomérica S-S do EDDS ser considerada biodegradável, a biodegradabilidade dos complexos formados entre S,S-EDDS e os metais pesados extraídos durante o processo de lavagem é ainda discutida (VANDEVIVERE *et al.*, 2001). Com isso, é necessário o tratamento do rejeito líquido, contendo o EDDS e os metais extraídos, para garantir o seu descarte seguro (VOGLAR e LESTAN, 2012). Dessa forma, é importante encontrar uma técnica adequada para degradação do EDDS presente na solução de lavagem. Neste contexto, deve-se considerar que essas soluções, geralmente, não podem ser tratadas por métodos físicos convencionais, tais como filtração, floculação ou precipitação (VOHRA e DAVIS, 2000; HONG *et al.*, 1999).

Em solução aquosa, o EDDS forma vários complexos estáveis mono- e bis-hidroxil- complexos com o cobre, ferro e zinco. Tais complexos têm suas concentrações fortemente afetadas pelo pH da solução.

Os complexos predominantes a valores de pH próximos de 7,0, são: $[\text{CuEDDS}]^{2-}$, $[\text{ZnEDDS}]^{2-}$, $[\text{FeEDDS}]^{-}$ e $[\text{Fe(OH)EDDS}]^{2-}$, conforme relatado por ORAMA *et al.* (2002). A formação desses complexos estáveis melhora a dissolução dos metais, mesmo a valores de pH neutro, e impede a sua remoção da água através da formação e precipitação como hidróxidos. Por outro lado, tem sido relatado que alguns complexos metálico-aminopolicarboxílico são fotossensíveis à irradiação solar, e a sua fotodecomposição, resultante da transferência de carga do metal para o ligante, pode levar à redução do metal (KOCOT *et al.*, 2006).

Entre os complexos formados com ligantes aminocarboxílicos e metais, os de Fe(III) são os mais fotossensíveis. Em particular, complexos Fe(III)/EDDS sofrem reações fotoquímicas rápidas pela transferência de carga entre o ligante e o metal,

levando à formação de espécies oxidativas, tais como os radicais hidroxila (METSÄRINNE *et al.*, 2001). Em outras palavras, a presença de complexos Fe(III)/EDDS permite a ocorrência de um foto-Fenton em fase homogênea, mas à pH neutro, podendo aumentar a degradação oxidativa dos ligantes orgânicos e promover a precipitação de alguns íons metálicos presentes na solução.

Há ainda a possibilidade do uso da fotocatalise heterogênea com TiO_2 , já que tem sido reportada a remoção de íons de Cu(II) de modo eficiente de soluções aquosas por fotocatalise com a utilização de um agente de sacrifício (TiO_2 -sacrificial) (CANTERINO *et al.*, 2008; PARK *et al.*, 2006; YANG e DAVIS, 2001). A fotocatalise com um agente de sacrifício combina a redução do íon metálico ao estado de valência zero com a oxidação das espécies orgânicas.

Entretanto, pouca atenção tem sido dada para o tratamento da solução de lavagem utilizando processos fotoquímicos, que pode oferecer vantagens e soluções para o tratamento desse resíduo líquido, principalmente considerando-se a grande utilização do processo de lavagem do solo para a recuperação de locais contaminados com metais.

Este estudo foi motivado pela necessidade de se tratar o resíduo gerado na remediação do solo quando se utiliza um processo de lavagem e pelo pouco que se encontra na literatura sobre o uso de tratamentos fotocatalíticos para esse tipo de rejeito.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho foi a investigação dos processos fotocatalíticos, tanto heterogêneos como homogêneos, para degradação do agente quelante EDDS e remoção de Cu, Fe e Zn de soluções sintéticas e também das soluções provenientes do processo de lavagem para remediação de solo contaminado.

O trabalho foi dividido em duas fases, sendo a primeira fase com soluções sintéticas e uma segunda fase com soluções provenientes da lavagem de um solo. Os objetivos específicos são apresentados a seguir:

- determinar a possibilidade da degradação de EDDS e remoção de íons Cu(II) de soluções sintéticas pelo processo de fotocatalise sacrificial variando-se os seguintes parâmetros: presença ou não de O₂, pH da solução, tipo e concentração de TiO₂, concentração inicial de Cu(II), contra íon, e tipo de radiação;

- investigar a participação dos radicais hidroxila e vacâncias do TiO₂ na degradação do EDDS e redução do Cu(II), além dos efeitos dos intermediários de reação em soluções sintéticas;

- determinar o processo fotocatalítico mais eficiente para remoção do EDDS e de cada metal, Cu(II), Fe(III) e Zn(II), em solução sintética e real de lavagem de solo.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Solo

4.1.1 Definição

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, NBR06502), solo é o material proveniente da decomposição das rochas pela ação de agentes físicos ou químicos, podendo ou não conter matéria orgânica. De modo mais completo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) diz que solo é uma coleção de corpos naturais, constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, formados por materiais minerais e orgânicos que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do nosso planeta, contém matéria viva e podem ser vegetados na natureza onde ocorrem e, eventualmente, terem sido modificados por interferências antrópicas (EMBRAPA, 2006).

As propriedades do solo variam de lugar para lugar, dependendo do tipo de rocha da qual o solo é originado e também do clima (SHAYLER *et al.*, 2009).

4.1.2 Classificação do solo

À medida que o cultivo de terras foi se desenvolvendo, passou-se a classificar os solos para diferenciar suas características e relacioná-las a produtividade. Assim, vários métodos surgiram. Entre eles o “*Unified Soil Classification System*” (USCS) e o “*Highway Research Board*” (HBR), ambos baseados nos Limites de Atterberg, que considera a granulometria dos solos e a quantidade de matéria orgânica contida neles

(SANTOS, 2006). O USCS é usado como base para a classificação de solos segundo a ASTM D2487-11, denominada “*Standart Test Method for Classification of Soils for Engineering Purposes*”, sendo o HBR base da ASTM D3282-09.

Na década de 1970 foi desenvolvido no Brasil o método MCT (Miniatura, Compactado, Tropical), este voltado para solos tropicais (SILVA *et al.*, 2010).

4.1.2.1 Classificação granulométrica

Como dito anteriormente, o solo é formado por diversas partículas provenientes da decomposição de rochas. Essas partículas são classificadas de acordo com seu tamanho: cascalho, areia, silte e argila. No ANEXO 1 são relacionados os diâmetros de partículas com sua classificação segundo diferentes instituições.

4.1.2.2 Textura

A textura do solo é relacionada à proporção de areia, silte e argila presentes no solo. Cada uma dessas partículas confere ao solo uma característica diversa.

A textura do solo pode ser determinada por um diagrama triangular que relaciona a quantidade de areia, silte e argila no solo (Figura 1).

Com o diagrama é possível classificar o solo de acordo com a textura:

- muito argilosa - >60% de argila
- argilosa - entre 35 e 60% de argila
- média - <35% de argila e >15% de areia
- siltosa - >65% de silte e <15% de areia
- arenosa - <15% de argila

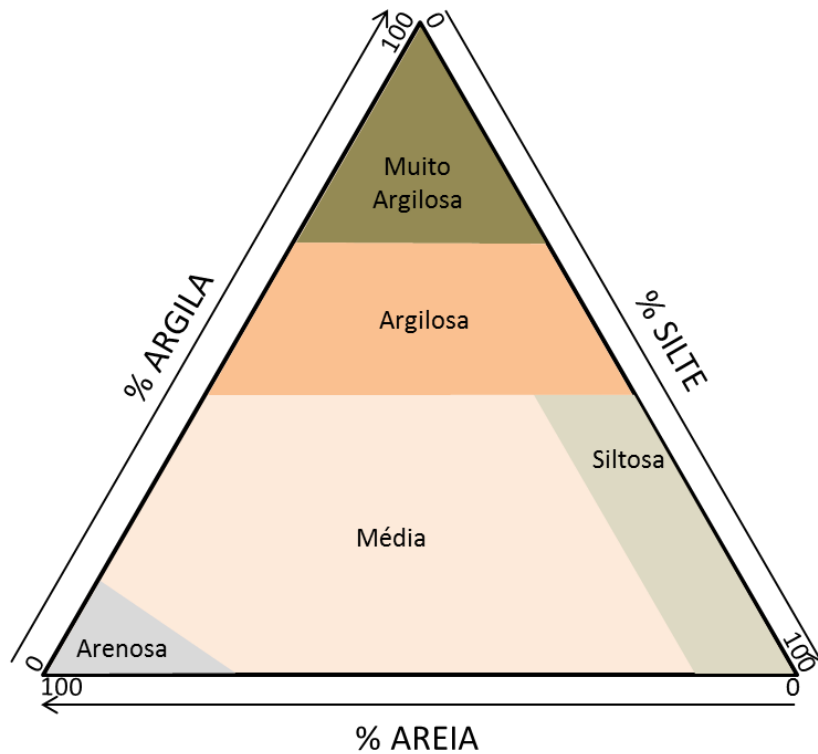


Figura 1 – Diagrama triangular simplificado para a classificação textural do solo adaptado de EMPRAPA (2006).

A textura do solo é uma característica importante porque permite inferir sobre outras características determinantes para avaliar a contaminação do solo, como a capacidade de troca catiônica (CTC); a capacidade de retenção de água; a porosidade; o estágio de intemperismo, informação dada pela fração de silte, relação silte/argila e a superfície específica.

A CTC corresponde à soma das cargas negativas nas partículas microscópicas do solo (argila e matéria orgânica) que podem reter ou trocar cátions, tais como cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+), sódio (Na^+), alumínio (Al^{3+}) e hidrogênio (H^+) (SOUZA *et al.*, 2009).

4.1.2.2.1 Areia

A maioria dos grãos de areia é constituída por um só mineral, normalmente quartzo (SiO_2), tem cor marrom, amarela, ou vermelha devido a presença de óxidos de

ferro ou alumínio. As partículas de areia são ásperas ao tato e são relativamente grandes, o que faz com que os espaços entre elas também sejam grandes, facilitando então a entrada de água e de ar no solo. Sua superfície específica é baixa, possuindo pequena capacidade de retenção de água. Além disso, são não coesivas, ou seja, não se unem a outras partículas (BRADY & WEIL, 2002). A predominância de areia no solo normalmente indica pouca ou nenhuma presença de nutrientes.

4.1.2.2.2 Silte

Diferente da areia, o silte é sedoso ao tato, e por ser menor, o espaço entre partículas também o é, assim retém água e nutrientes. Possui baixa plasticidade, viscosidade e capacidade de adsorção (BRADY & WEIL, 2002). As partículas de silte são mais coesas devido a seu diâmetro reduzido, são mais dispostas à ação do intemperismo, desse modo liberam nutrientes para as plantas.

4.1.2.2.3 Argila

A argila e a matéria orgânica são as principais responsáveis pelas propriedades químicas do solo. Diferentemente da maior parte das partículas de areia e silte, as de argila possuem forma de pequenas lâminas ou placas planas. São tão pequenas que se comportam como colóides, e assim os poros entre partículas são muito pequenos e irregulares. A argila é constituída por minerais dos grupos da caulinite, esmectite, vermiculite, ilite ou clorite, possui ainda óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio, magnésio e manganês. A diferente razão entre os minerais diferem os diversos tipos de argila quanto às cargas, superfície específica, capacidade de fixar íons potássio e amônio, e ainda por serem ou não expansíveis (VARENNES, 2003; BRADY & WEIL, 2002).

O pequeno espaçamento entre as partículas e a apresentação de carga na superfície da argila, fazem destas partículas grandes retentoras de substâncias, tanto orgânicas como inorgânicas.

4.2 Poluição do solo

O solo foi considerado por muito tempo um receptor ilimitado de substâncias nocivas, como o lixo doméstico e os resíduos industriais, com base no suposto potencial de autodepuração. Com tal capacidade superestimada, somente a partir da década de 1970, maior atenção foi dada à proteção dos solos (CETESB, 2001).

Sabe-se que o solo atua como um “filtro”, tendo capacidade de depuração, por conta da atividade microbiana (PIRRA, 2009), e de imobilização de grande parte das impurezas nele depositadas, devido principalmente às interações entre o silte e a argila com essas impurezas (MMA, 2014). No entanto, a capacidade de depuração do solo é limitada, e se ocorre uma grande percolação de substâncias para camadas profundas no solo, tais compostos podem chegar ao lençol freático. Caso seja uma área de lavoura, há grande possibilidade dessa água ser utilizada para irrigação, assim completa-se um círculo vicioso de contaminação, compreendendo solo, água, lavoura e conseqüentemente os seres vivos consumidores daquilo que foi produzido na região afetada.

4.2.1 Tipo de poluição

A contaminação pode ser classificada como difusa ou pontual. A diferença entre elas está na localização da fonte do poluente e da área contaminada por ele.

4.2.1.1 *Poluição pontual*

É possível perceber pelo nome que a poluição pontual corresponde às fontes que podem ser relacionadas a um ponto específico de descarga. Como lançamento de esgoto, disposição de resíduos sólidos, atividades de mineração, aterros e lixões, mesmo desativados, locais de estocagem de combustíveis, entre outros (IPT, 1999).

4.2.1.2 Poluição difusa

A poluição difusa pode ser definida como aquela gerada pelo escoamento superficial da água ou pela circulação de ar na atmosfera, em área urbana ou rural, e que provém de atividades que depositam os poluentes de forma esparsa. Segundo PORTO (2005), a poluição difusa possui as seguintes características:

- lançamento intermitente de carga poluidora;
- transporte de poluentes por áreas extensas;
- complexidade no monitoramento das cargas poluidoras a partir de seu ponto de origem, já que esse não é conhecido;
- dificuldade no estabelecimento de padrões de qualidade para o lançamento de poluentes para a atmosfera, uma vez que a carga poluidora varia com a intensidade e duração de eventos meteorológicos como chuvas e ventanias, e da extensão da área considerada como fonte da poluição.

A deposição atmosférica tem importante papel na poluição difusa dos solos, seja sua fonte natural, como a atividade vulcânica que despeja grande quantidade de enxofre (MENARD *et al.*, 2014), ou antrópica como a queima de combustíveis que emite hidrocarbonetos (GUARIEIRO *et al.*, 2014) para atmosfera, por exemplo. Alguns exemplos de poluição difusa são resíduos de freios de automóveis, pneus, pinturas em geral; fezes de animais; resíduos de ferro, zinco, cobre e alumínio de materiais de construção; deposição seca e úmida de particulados de hidrocarbonetos; restos de vegetação; derramamentos; erosão; fuligem; poeira; pesticidas; cinzas, entre outras (POLIGNANO *et al.*, 2012).

4.2.2 Tipos de contaminantes

A Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ASTDR) dos Estados Unidos possui um registro de mais de 250 substâncias consideradas danosas aos seres vivos. Entre elas estão metais, compostos orgânicos, compostos radioativos, além de alguns íons. Como exemplo, pode-se citar as posições do arsênio que lidera esta lista, bifenilas policloradas (PCB) em 5º lugar, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em 9º lugar, o zinco aparece em 75º, o cobre está na 118º e o manganês, no 139º lugar (ASTDR, 2013).

Cada país possui uma legislação própria para controle de substâncias perigosas. No caso de substâncias de ocorrência natural, normalmente, os limites são diferentes já que é levado em consideração o *background* da região. No Brasil, a resolução CONAMA n.420/2009 relaciona os tipos de substâncias consideradas perigosas e que devem ter sua concentração controlada no solo. Entre elas estão metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos voláteis (BTEX e estireno), HPA, pesticidas organoclorados, PCB totais, entre outros compostos orgânicos.

No caso da Austrália, a lista é menor se comparada com a brasileira, entretanto são acrescentados fluoreto e estanho (EPATAS, 2012). No Canadá além desses é também acrescentado o pentaclorofenol (CCME, 2014).

4.2.3 Fontes de contaminação

Os contaminantes presentes no solo são física ou quimicamente ligados às partículas do solo, como o silte e principalmente à argila, ou ainda podem estar presos em pequenos espaços entre essas partículas (USEPA, 2014a).

Uma vez no solo, os contaminantes podem ter diversos destinos, como serem lixiviados e mantidos na água presente no solo, ou carregados para o lençol freático;

volatilizados (evaporados) para atmosfera; ligados fortemente às partículas do solo dependendo da sua mineralogia, textura (conteúdo de argila), acidez, conteúdo de matéria orgânica, umidade, temperatura e presença de outros componentes químicos (SHAYLER *et al.*, 2009).

Na década de 1980 foi apresentado ao congresso americano o relatório “*Protecting the Nation's Groundwater from Contamination*” produzido por pesquisadores do *Office Technology Assessment* (OTA). Nele, são exploradas de forma ampla as atividades que impactam o lençol freático e que afetam o solo. Tais atividades, segundo a CETESB (2001), podem ser divididas em grupos. Dentre esses grupos, os que podem afetar o solo de modo mais direto e severo são relacionados a seguir.

4.2.3.1 Descarga de substâncias no subsolo

Os tanques sépticos e fossas negras que descarregam efluentes de origem doméstica com vários tipos de compostos orgânicos e inorgânicos podem causar contaminação quando cheios e quando são limpos e/ou desentupidos com uso de substâncias químicas (STANFORD *et al.*, 2010). A perfuração de poços, como aqueles para exploração de petróleo ou gás ou ainda outros hidrocarbonetos, pode levar a contaminação de águas subterrâneas e do solo (DAVIES *et al.*, 2014), ou ainda a má construção do poços e falhas de projeto podem colaborar com vazamentos para o solo (MAHMOOD e MALIK, 2014; WANG *et al.*, 2013; KHAN *et al.*, 2008). Há também a contaminação causada por tanques subterrâneos de armazenamento, principalmente de combustíveis fósseis como gasolina e óleo. Tais tanques, seja por corrosão, falha estrutural, ou instalação inadequada, passam a vaziar seus produtos para o solo (HUDAK *et al.*, 1999; PINEDO *et al.*, 2014).

4.2.3.2 Disposição de resíduos

Nesta categoria, estão as áreas nas quais se dispõem resíduos. Aterros sanitários, lixões e botas-fora são considerados fontes importantes de poluição do solo. PASTOR e HERNANDEZ (2012), estudaram uma área de um aterro sanitário que havia sido selada há mais de 20 anos em Madri (Espanha), e identificaram altos índices para metais (Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd), além de altíssimos níveis de poluentes orgânicos e inseticidas. O mesmo ou pior ocorre com aterros industriais, aqui o problema é que pode haver substâncias tóxicas para as bactérias naturalmente presentes no solo e com isso a biodegradação de compostos orgânicos é retardada (TAYLOR e ALLEN, 2006).

Os depósitos ou pilhas de resíduos de mineração também trazem problemas para o solo. CAMM *et al.* (2004), relacionaram a contaminação de uma área em Cornwall (Reino Unido) à poeira liberada de tais pilhas, assim como também foi relatado por LIÉNARD *et al.* (2014), em Wallonia (Bélgica). MILEUSNIĆ *et al.* (2014), estudaram regiões na Namíbia (África) em torno de uma antiga área de mineração onde ainda permanecem pilhas de resíduos da atividade. Os autores constataram uma grande contaminação predominantemente por via atmosférica, de Cu e Pb, e chegaram inclusive a propor uma limitação no consumo de insumos ali plantados, principalmente de raízes.

4.2.3.3 Unidades de transporte subterrâneo

Os dutos são utilizados para coleta e/ou distribuição de rejeitos. Apesar de serem considerados o modo mais seguro para transporte de líquidos, em caso de vazamento entre suas seções, por exemplo, pode causar grandes danos ao solo (BONVICINI *et al.*, 2015). Um rejeito comumente transportado por dutos são efluentes domésticos e industriais.

Os sistemas de escoamento de esgoto são fontes de contaminação do solo e água, pois a tubulação muitas vezes é antiga e com a falta de manutenção a possibilidade de vazamento é alta. Como os tubos são suscetíveis a processos de corrosão, podem ter pontos de vazamento (ORAZEM, 2014).

GUÉRINEAU *et al.* (2014), analisaram indicadores como *E. coli*, cafeína, carbamazepina, teofilina e acetaminofeno na área de dutos em uma região urbana e industrial do Canadá para detecção pontos de vazamento e consequente contaminação. ITURBE *et al.* (2007), avaliaram uma área contendo 6 linhas de oleodutos, e 1/3 dos pontos amostrados foram caracterizados como contaminados com hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). Em uma área industrial da cidade de Palermo (Itália), RICCARDI e colaboradores (2013), relacionaram a contaminação de solo por fenantreno a vazamentos de oleodutos da região.

4.2.3.4 Descarregamento de substâncias como parte de atividade planejada

Grande parte desta categoria está relacionada à agricultura. A simples ação da irrigação causa impacto devido a percolação para as camadas inferiores do solo de fertilizantes e pesticidas. SIYAL *et al.* (2012) e JONES (2011) estudaram um modo de evitar a lixiviação de nitratos contidos em fertilizantes para camadas mais profundas do solo, visto que a irrigação de lavouras de milho já chegou a ser maior causa de lixiviação de nitratos para o solo e lençóis freáticos (WYLIE *et al.*, 1994). Alguns fertilizantes oriundos de rochas fosfáticas ricas em arsênio são também fontes de contaminação do solo (HARTLEY *et al.*, 2013). O arsênio também causa problemas ao solo em locais nos quais as águas subterrâneas são naturalmente enriquecidas com esse metal e são usadas para irrigação. Estudos indicam que ocorre um processo de enriquecimento com o tempo, além de também contaminar plantas cultivadas na área (NEIDHARDT *et al.*, 2012; BUSTINGORRI e LAVADO, 2014).

Outro contribuinte para contaminação do solo é utilização de lodo proveniente de estações de tratamento de esgoto na preparação do solo para plantio (JOSHUA *et al.*, 1998). No entanto, esse tipo de resíduo geralmente contém grandes quantidades de metais pesados e sua ampla aplicação em terras agrícolas pode levar ao acúmulo desses metais nos solos (DOWDY *et al.*, 1991). LATARE e colaboradores (2014), observaram o aumento na concentração de metais pesados (Cd, Cr, Ni e Pb) no solo após a aplicação do lodo proveniente de estação de tratamento de esgoto como adubo em plantação de arroz. Já CHEN *et al.* (2006), verificaram que o processo de lixiviação de metais pesados, como Cu e Zn, provenientes do mesmo lodo pode se agravar dependendo da razão usada entre a rocha fosfática e o lodo.

Outro problema é a lixiviação para o solo de pesticidas usados nas lavouras. STENRØD *et al.* (2008), estudaram a lixiviação do herbicida metribuzin em solo irlandês e concluíram que em períodos de clima frio em solos argilosos o processo lixiviação pode carrear o herbicida para as camadas mais profundas do solo, onde há baixa atividade biológica e uma capacidade de sorção geralmente menor devido ao baixo teor de carbono orgânico do solo. No Brasil, foi constatado por LAABS *et al.* (2000), a percolação de pesticidas usados em plantações de milho e soja em áreas do cerrado. Os autores constaram que substâncias como metolachlor (herbicida) e atrazina (herbicida) são altamente percoláveis no solo, já outras como monocrotofos (inseticida), α -endossulfan (inseticida e acaricida), chlorpyrifos (inseticida), trifluralina (herbicida) e λ -cialothrin (inseticida) são lixiviados para camadas inferiores do solo somente pela ação de fortes chuvas.

Recentemente, FENOLL *et al.* (2011), propuseram a utilização de resíduos da agroindústria para aumentar a capacidade de sorção do solo e impedir a percolação de pesticidas para camadas inferiores. Já MARÍN-BENITO *et al.* (2013), tiveram bons resultados na utilização do bagaço de uva e de um subproduto da produção cogumelos com o mesmo fim.

O tratamento de áreas impactadas deve ser bem avaliado, pois pode piorar a situação do solo contaminado. Na Espanha, em uma antiga área de mineração, foram encontradas altas concentrações de As, e testes de ecotoxicológicos indicaram alta toxicidade. Segundo a equipe de GARCÍA-GÓMEZ *et al.* (2014), os processos de remediação realizados na região podem ter agido na mobilidade do As, que passou a estar disponível para metabolização por seres vivos. O tratamento *ex situ* “*landfarming*”, é considerado um dos métodos mais eficientes para o tratamento de resíduos oleosos de refinarias (LIN *et al.*, 2010), entretanto há riscos de tais resíduos contaminarem o solo e o lençol freático (STAMFORD e AZAPAGIC, 2014)

Outra fonte de poluição desta categoria seria a percolação de poluentes atmosféricos industriais. Os grandes e principais poluentes segundo a EPA (MANAHAN, 2009; USEPA, 2011; USEPA, 2012; CLARKE *et al.* 2014) neste caso seriam o dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO₂), ozônio (O₃), Pb, material particulado (MP) que normalmente tem metais aderido a ele. Recentemente, foi detectada na Mongólia uma região onde o solo foi considerado contaminado com mercúrio, além de conter altas concentrações de SO₂, vindos da queima de carvão. A concentração de Hg chegou a 24 vezes acima daquela encontrada na área de controle (CHUNG & CHONG, 2014). Quatro áreas no Chile tiveram a contaminação de solo por As, Cu, Pb e Zn relacionada a emissão de MP oriundo da atividade de fundição do cobre (PARRA *et al.*, 2014).

4.3 Técnicas de tratamento do solo

Os processos geoquímicos e biológicos que determinam a mobilização e a transformação das diferentes substâncias químicas no solo envolvem inúmeras variáveis, o que conseqüentemente dificulta um processo de remediação.

Para realizar um processo de remediação em um determinado local, é necessário conhecer as técnicas disponíveis, suas limitações, custo-benefício, aplicabilidade de acordo com a hidrologia da área, além da natureza do contaminante (NOBRE e NOBRE, 2003). Ademais, parte do processo de remediação é a determinação da extensão da área contaminada, feito isso é possível indicar qual tipo de técnica pode ser aplicada (CASTELO-GRANDE *et al.*, 2014).

Os métodos de remediação são separados em dois grandes grupos, *in situ* e *ex situ*. A diferença está no local onde o tratamento é feito, como:

- *in situ* ou *on site*: o tratamento ocorre no local onde está o solo, sem sua remoção ou qualquer escavação (encapsulamento, barreiras, e.g.);
- *ex situ* ou *off site*: o solo contaminado é removido da área, por escavação por exemplo, para então ser tratado em uma unidade fora da região onde existe o problema;
- *on site*: nesse caso o solo é removido e transportado para pequenas distâncias, dentro da área contaminada.

De modo grosseiro, pode-se dizer que o tratamento *in situ* possui a vantagem da economia com remoção e transporte do solo, enquanto que o tempo de tratamento *ex situ* é menor. Na Tabela 1 são apresentadas algumas das técnicas mais utilizadas e como são utilizadas.

As técnicas de remediação podem ainda ser classificadas também como físicas, químicas ou biológicas.

Tabela 1 – Técnicas relacionadas ao método de remediação, *in situ*, *ex situ* e *on site*. Frequência de aplicação: aplicação usual (✓); aplicação excepcional (☑); aplicação não usual (✖) (adaptado de MEUSER, 2012).

	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>	<i>On site</i>
Escavação seguida disposição em aterro ou reuso	✖	✓	✖
Capa superficial	✓	✖	✖
Vedação	✓	✖	✖
Barreiras laterais	✓	✖	✖
Encapsulação	✓	✖	✖
Solidificação com cimento	✓	☑	✓
Asfaltamento	✖	☑	✓
Vitrificação	✓	☑	☑
Estabilização	✓	✖	✖
Lavagem ou extração	☑	✓	✓
Bioremediação (biopilha, biorreator, <i>landfarming</i>)	✓	✓	✓
Fitoremediação	✓	✖	✖
Tratamento térmico	☑	✓	✖
Eletroremediação	✓	☑	✖

4.3.1 Tratamento físico

O tratamento físico inclui o método de substituição ou dessorção térmica.

4.3.1.1 Substituição

Tal técnica segue o princípio de diluição. Neste caso, confia-se na degradabilidade dos poluentes pela ação de microrganismos presentes naturalmente no ambiente, e é por isso que é indicado para áreas pequenas. O solo contaminado pode ser removido e levado para um local sem contaminação; ou pode-se escavar o solo contaminado de modo que esse seja levado para locais mais profundos; ou ainda pode-se levar solo limpo para a área contaminada (YAO *et al.*, 2012). DOUAY *et al.*

(2008), questionaram o método, dizendo ser uma técnica não sustentável, pois pode ocorrer uma recontaminação de áreas vizinhas.

4.3.1.2 Dessorção Térmica

O processo de dessorção térmica baseia-se na volatilidade do contaminante, que é removido ao se elevar a temperatura do solo. Tal técnica vem sendo estudada tanto para remoção de orgânicos, como combustíveis fósseis, (FALCIGLIA *et al.*, 2011), como também para metais (CHANG e YEN, 2006).

4.3.2 Tratamento Biológico

No grupo da remediação biológica estão incluídos a fitoremediação e a bioremediação.

4.3.2.1 Fitoremediação

A fitoremediação é a utilização de plantas vasculares, algas ou fungos que metabolizam, sequestram ou induzem o colapso de contaminantes presentes no solo (SIRIVSTAVA e MUNI, 2010). É um método muito aplicado para metais pesados (LOTFY & MOSTAFA, 2014), radionuclídeos (WILLEY, 2014) solventes clorados, hidrocarbonetos derivados do petróleo (JAGTAP *et al.*, 2014; BRAMLEY-ALVES *et al.*, 2014), PCB (Passatore *et al.*, 2014), HPA (LIU *et al.*, 2014a), herbicidas, inseticidas organoclorados, explosivos (TNT, RDX, e.g.) (RICHARD & WEIDHAAS, 2014) e surfactantes (NEDUNURI *et al.* 2000; MACEK *et al.*, 2012).

A fitoremediação, apesar de ter baixo custo, possui diversas limitações, como tempo de crescimento da planta; é aplicável somente a até um metro de profundidade e a três acima do lençol freático; depende fortemente do clima e das condições hidrológicas, tais como inundações e seca, que podem restringir o crescimento e o tipo

de planta que pode ser utilizada; e por fim os contaminantes podem entrar na cadeia alimentar via animais que ingerem as plantas utilizadas nessas áreas (KHAN *et al.*, 2004).

4.3.2.2 Bioremediação

A biorremediação faz uso de micro-organismos para a realização da descontaminação. Tais organismos, após metabolização dos agentes poluentes produzem água e gases (USEPA, 2014b). Os contaminantes que podem ser tratados por esse processo são: derivados do petróleo (CERQUEIRA *et al.*, 2014), HPA (NI *et al.*, 2014) e pesticidas (CYCONÍ *et al.*, 2013; CHAURASIA *et al.*, 2013), entretanto há casos de utilização da bioremediação de solos contaminados por metais, como Cr(IV) (WANG, 2015).

4.3.3 Tratamento químico

Os processos químicos para tratamento do solo são mais vastos e baseados em diferentes princípios. Entre eles estão a fixação, eletrocinética, vitrificação e lavagem.

4.3.3.1 Fixação

A fixação ou estabilização química é a adição de reagentes no solo contaminado, que em contato com metais pesados, formam materiais insolúveis ou pouco móveis, menos tóxicos, diminuindo assim a migração de metais pesados para a água, plantas e outros compartimentos ambientais (YAO *et al.*, 2012).

Os óxidos são muito usados na fixação de metais devido as suas propriedades físico-químicas. A superfície do óxido contém vários sítios de reação que permitem a sorção de diferentes espécies inorgânicas e orgânicas (KOMÁREK *et al.*, 2013).

LOMBIA *et al.* (2003), utilizaram resíduos da produção de bauxita (lama vermelha), matéria prima de baixo custo (CHADDHA *et al.*, 2007; FILHO *et al.*, 2007), para fixar metais no solo, e verificaram que valores altos de pH diminuem fortemente a capacidade de fixação dos metais, mas também notaram que com uso lama vermelha há um menor risco da remobilização do metal com a variação do pH.

4.3.3.2 *Remediação Eletrocinética*

Eletrocinética é um processo que separa e extrai metais pesados, radionuclídeos e substâncias orgânicas de solos saturados ou insaturados, lamas e sedimentos. Nesse processo, uma corrente contínua de baixa intensidade é aplicada através de pares de eletrodos implantados no solo, causando eletro-osmose e migração de íons. Os contaminantes são transportados em direção aos respectivos eletrodos dependendo da sua carga, podendo ser extraídos ou depositados no eletrodo. Surfactantes e agentes complexantes podem ser utilizados para aumentar a solubilidade e ajudar no movimento do contaminante (USEPA, 1995).

É um processo muito utilizado em combinação com outros métodos. TSAI *et al.* (2010), utilizaram o processo de eletrocinética combinado com Fenton (EK-Fenton) em solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo. Nesse método, o H₂O₂ gerado passa pelo solo de baixa permeabilidade do anodo para o catodo por eletro-osmose e ainda produz radicais hidroxila na presença de ferro no solo (KIM *et al.*, 2006).

Já NG *et al.* (2014), acoplaram o uso da eletrocinética com a lavagem do solo, método que será tratado mais adiante. Neste caso, o contaminante em questão era o Pb presente em solo rico em ferro na Malásia. A combinação se dá com a lavagem do solo dentro da célula eletroquímica, e por fim tem-se a deposição de Pb no catodo.

4.3.3.3 *Vitrificação*

A vitrificação é um processo de estabilização semelhante a fixação, mas que funde o solo a altas temperaturas (1600–2000°C). Sendo então possível realizar a contenção de substâncias orgânicas, metais pesados e resíduos radioativos simultaneamente. Além disso, reduz-se a toxicidade, a mobilidade, e o volume de resíduos. Entretanto, é um método bastante dispendioso (HAMBLY, 1996).

NAVARRO *et al.* (2013), realizaram o processo de vitrificação com uso da energia solar em uma antiga área de mineração na Espanha. Nessa região era extraído principalmente Hg. Os autores obtiveram bons resultados para Fe, Mn, Ni, Cu e Zn, além do próprio Hg que foi volatilizado.

4.3.3.4 *Lavagem ou “Soil Washing”*

O processo de lavagem do solo contaminado usando desde fluidos ou gases, a reagentes químicos e água, pode retirar os poluentes do solo (YAO *et al.*, 2012). O objetivo é a concentração de contaminantes em um volume menor do que o original.

Deve-se atentar que para um maior sucesso do tratamento pode ser necessário um pré-tratamento e/ou uma combinação de solventes. Além disso, como não há destruição ou imobilização dos contaminantes é necessária atenção para descarte do solo e do rejeito desse tratamento, a solução de lavagem ou extração, que deve ser tratada antes da sua disposição final (KHAN *et al.*, 2004; USEPA, 1996). Os solventes são selecionados com base em sua capacidade de solubilizar contaminantes específicos e em relação a seus efeitos, tanto ambiental quanto à saúde dos seres vivos.

As vantagens desse tipo de tratamento são (TOSC, 2014; USEPA, 1996):

- realização em sistema fechado, permitindo o controle das condições (tais como pH e temperatura);

- retirada do solo que contem resíduos perigosos;
- remoção de uma ampla variedade de contaminantes químicos de solos;
- bom custo-benefício, pois pode ser utilizado como um passo de pré-processamento, e reduzir significativamente a quantidade de material que exigiriam tratamento por outra tecnologia.

No processo de lavagem, o solo inicialmente é seco e depois peneirado, e somente as menores partículas sofrem a lavagem, já que se considera que as maiores, cascalho e areia, não são capazes de reter substâncias químicas (HAMBY, 1996).

Os grupos de contaminantes em que se aplica a lavagem do solo incluem compostos orgânicos semi-voláteis (SVOC), petróleo e resíduos de combustíveis, metais pesados, PCB, HPA, pesticidas, entre outros (KHAN *et al.*, 2004)

BIELSKÁ *et al.* (2014), usaram fluido super crítico para remover contaminantes como PCB-153, fenantreno, pireno, lindano e p,p'-DDT de solo artificialmente contaminado. Os autores concluíram que o processo depende da quantidade de COT, além do tempo de tratamento. No caso do fenantreno, GÓMEZ *et al.* (2008), utilizaram ciclodextrina como agente quelante, e além de alcançarem bons resultados na extração, também conseguiram a recuperação do solvente.

YE *et al.* (2014), usaram uma combinação de carboximetil- β -ciclodextrina e carboximetilquitosano para extração de HPA, Pb, Cd, Cr e Ni, além de fluoreto, de um solo pertencente a uma antiga área de mineração. Após três lavagens, o grupo verificou que os HPA residuais ficaram em frações com características de baixa e lenta dessorção, enquanto que os metais restantes ficaram sob forma de óxidos de Fe-Mn estáveis ou ligados a frações não-lábeis do solo. GUSIATIN & KLIMIUK (2012), usaram o biosurfactante saponina na extração de Cd, Cu e Zn de solos contaminados em laboratório, também foram necessárias três lavagens para obter resultado

satisfatório, principalmente no caso do Cu e Cd, que se redistribuem. Alguns surfactantes foram testados por TORRES *et al.* (2012), para remoção de As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn de solos localizados em região industrial com atividades metalúrgicas, os pesquisadores chegaram a alcançar 90% de remoção em alguns casos.

No caso dos metais, há grande utilização de agentes quelantes, como, diatilenotriaminopenta-acetato pentapotássico (DTPA) (REYHANITABAR e GILKES, 2010) e ácido etilendiaminotetracético (EDTA) (YANG *et al.*, 2012; POCHIECHA e LESTAN, 2012; EFLIGENIR *et al.*, 2013).

4.3.3.4.1 Lavagem com EDDS

Apesar de o EDTA ser largamente usado devido à sua eficácia na extração de metais, é tóxico, persistente e pode contribuir significativamente para a dispersão de metais pesados no ambiente (KNEPPER, 2002; Oviedo & RODRÍGUEZ, 2003; Xie *et al.*, 2013). Há também indícios da toxicidade e dispersão de metais pelo DTPA (MEHMOOD *et al.*, 2013). Com isso tem-se procurado alternativas ao seu uso, como o ácido DL-2-(2-carboximetil) nitrilitriacético (GLDA) (BEGUM *et al.*, 2012;), ácido iminodissuccínico (IDSA) (KOŁODYŃSKA, 2009; MOHAMED *et al.*, 2013) e etileno diaminodissuccínio (EDDS) (KOŁODYŃSKA, 2011; HARTLEY *et al.*, 2014).

Mesmo com a utilização de complexantes biodregradáveis ainda existem preocupações quanto ao destino do rejeito produzido após a lavagem do solo, já que mesmo que os complexantes sejam biodegradáveis, o complexo formado com metais pode não ser. É o caso do EDDS que forma complexos não biodegradáveis com Cu, Ni, Co e Hg (DAVIS & GREEN, 1999; MADDEN *et al.*, 1997). Ou seja, o descarte da solução de lavagem de solo sem tratamento pode causar a redistribuição de metais no ambiente. Além disso, biodegradabilidade é diferente de toxicidade, pode ser que uma substância seja biodegradada e que seus subprodutos apresentem uma toxicidade que o componente de partida não apresenta.

Uma solução para o tratamento do resíduo gerado pela lavagem do solo é a utilização de processos oxidativos avançados (POA). Uma vez que o uso de técnicas tradicionais para remoção de metais em solução, como a precipitação, geralmente não são ideais devido a estabilidade dos complexos organo-metálicos formados (VOHRA e DAVIS, 2000).

4.4 Processos Oxidativos Avançados

O aumento da exigência e controle da qualidade de água pressiona o desenvolvimento de tecnologias cada vez mais eficientes e capazes de tratar os mais variados efluentes, principalmente aqueles que contêm substâncias químicas de maior dificuldade de degradação. Contudo, não é suficiente desenvolver tecnologias para qualificar, quantificar, controlar e tratar os efluentes. Os processos devem ser “limpos”, com a menor geração de resíduo possível, evitando a produção de um novo efluente ou resíduo a ser tratado (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Com isso, já há alguns anos os POA têm sido o foco das atenções quando se fala em tratamento de água e efluentes.

Os POA são baseados na produção *in situ* de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), como o principal agente oxidante (LANDY *et al.*, 2012).

A oxidação é definida como a transferência de um ou mais elétrons a partir de um doador (reduzidor) para um receptor (oxidante), o qual tem uma maior afinidade pelos elétrons. Esta transferência resulta em uma transformação química dos compostos envolvidos, além da formação de espécies químicas com um número ímpar de elétrons na camada de valência, estas são conhecidas como radicais. Os radicais tendem a ser muito instáveis, logo altamente reativos já que possuem um elétron desemparelhado.

A capacidade de um oxidante iniciar reações químicas é medida pelo seu potencial padrão de redução. A Tabela 2 contém algumas espécies com os maiores

potencias de oxidação, nela observa-se que o radical hidroxila possui potencial menor apenas que o do Flúor.

Tabela 2 – Potenciais padrão de redução (E°) de alguns compostos (KOPPENOL e LIEBMAN, 1984).

Elemento		E° (V)
Flúor	$F^{2+} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$	3,05
Radical hidroxila	$\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,81
Oxigênio atômico	$O + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,42
Ozônio	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,07
Peróxido de hidrogênio	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	1,77
Permanganato	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,68
Cloro	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36

Pode-se dizer que nos POA há duas etapas, primeiro há a formação de um forte oxidante e posteriormente a reação com os contaminantes orgânicos presentes na água.

O termo processo de oxidação avançada refere-se especificamente a processos em que a oxidação de contaminantes orgânicos ocorre através de reações com radical hidroxila ($\cdot OH$).

Na Tabela 3 estão relacionados alguns POA classificados pela presença (processo fotoquímico) ou não (processo não fotoquímico) de luz.

Tabela 3 – Alguns POA classificados pela presença ou ausência de luz (DOMÈNECH et al., 2012).

Método	Processo
Processos fotoquímicos	UV/ peróxido de hidrogênio
	UV/ ozônio
	Foto-Fenton
	Fotocatálise Heterogênea
Processos não fotoquímicos	Ozonização em meio alcalino (O_3/OH^-)
	Ozonização com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2)
	Processos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)
	Radiação e tratamento com feixes de elétrons
	Plasma não térmico
	Descarga Eletrohidráulica – Ultrassom

4.4.1 Processos fotoquímicos

A fotoquímica é o estudo dos efeitos químicos da luz, assim, os processos fotoquímicos são reações químicas causadas pela incidência de radiação eletromagnética. (PIERRE, 2012).

A Figura 2 mostra a divisão em classes das radiações de acordo com as faixas de comprimento de onda (λ). Quanto menor o λ , mais energética é a radiação.

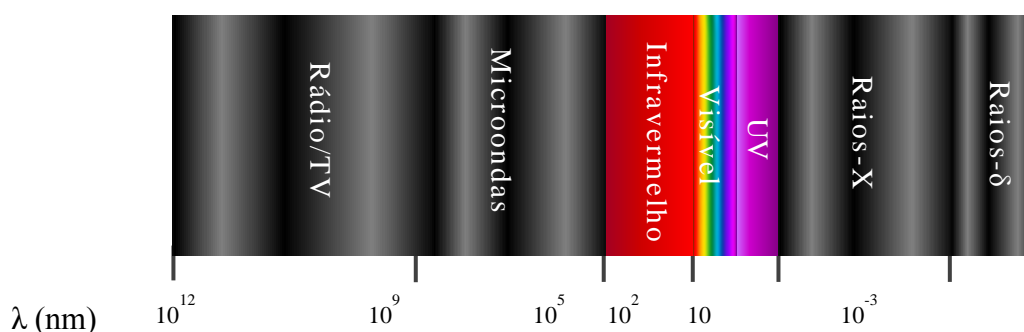


Figura 2 – Representação dos diversos tipos de radiações eletromagnéticas existentes (ZUMDAHL e ZUMDAHL, 2013; BELTRÁN, 2003).

4.4.1.1 Radiação UV

J. W. Ritter descobriu a existência dos raios ultravioleta (UV) em 1801. Sua principal fonte é o Sol, que emite quase 9% de sua radiação eletromagnética na forma UV. Essa radiação está envolvida em diversos processos naturais, desde a formação da camada de ozônio, o envelhecimento precoce da pele humana e até como agente promotor da produção de vitamina D que é essencial para o organismo humano (LLUV, 2010).

Uma propriedade importante da radiação UV que a separa do espectro visível é sua capacidade de excitar moléculas e estas por sua vez desencadear reações químicas. A luz UV é um mutagênico ambiental e as reações que ela induz na pele podem precipitar ou agravar doenças autoimunes, ou ainda, causar um câncer. No entanto, nem todas as reações induzidas por UV são patogênicas (MAVERAKIS *et al.*, 2010).

A Tabela 4 mostra como a Comissão Internacional de Iluminação (ICI, 1987), citada por WHO (1992), divide o espectro UV, além de sua emissão solar. A classificação é baseada no comprimento de onda.

Tabela 4 – Classificação pelo comprimento de onda dos raios UV

Radiação	λ (nm) ^a	% da emissão solar ^a	% de radiação que chega a superfície da Terra ^b
UVC	100 – 280	0,56	~0
UVB	280 – 320	1,36	5
UVA	320 – 400	6,80	95

^aICI, 1987. ^bWHO, 1992

Nem todos os raios chegam à superfície terrestre, pois são filtrados pela camada de ozônio e pelo vapor d'água da atmosfera. Praticamente nenhuma radiação

UVC penetra na atmosfera. Entretanto, estes valores podem variar dependendo da localização geográfica e horário do dia nos quais é medido.

Uma das aplicações mais interessantes dos raios UV é o uso da radiação UVC como germicida. O UVC tem seu máximo de emissão em 254 nm. Essa radiação, ao penetrar a parede celular, é absorvida por proteínas, DNA e RNA da célula, danificando sua estrutura, impedindo os processos de metabolização e de reprodução, resultando na morte celular (MOAN, 1989).

A radiação UV também pode ser utilizada na degradação de poluentes por fotólise direta. Entretanto, quando se compara a fotólise direta com os processos que envolvem a produção de radicais $\cdot\text{OH}$, tem-se que este último é bem mais eficiente. Com isso, a radiação UV normalmente é utilizada em conjunto com outros compostos, como semicondutores, e oxidantes como H_2O_2 , O_3 ou ainda $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, gerando radicais, processo chamado de fotólise indireta (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

4.4.1.1.1 Lâmpadas Geradoras de UV

Existem diversos tipos de lâmpadas no mercado, as mais utilizadas para o tratamento de efluentes são as lâmpadas de vapor de mercúrio pressurizado. Existem lâmpadas de baixa, média e alta pressão, contudo as de baixa e média pressão são mais comuns.

As lâmpadas de baixa pressão possuem um tubo de quartzo, dois filamentos de tungstênio e 60 mg de mercúrio a 10 mmHg. Funcionam com 5 – 60 W e são essencialmente monocromáticas (254 nm). Existem também as lâmpadas com amálgama de mercúrio, que tem maior vida útil do que a lâmpada comum de baixa pressão (AQUAAMBIENTE, 2004; TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Já as de média pressão tem consumo de energia bastante elevado (125 – 400 W), são policromáticas. Seu espectro de emissão começa em 200 nm e chega até quase o visível, além disso, sua temperatura pode chegar até 800°C. Por fim, as de

alta pressão consomem ainda mais energia chegando a 5kW, e são policromáticas (AQUAAMBIENTE, 2004).

As lâmpadas UV têm sua vida útil afetada de diversas formas. Como pelo próprio composto a ser tratado, que pode danificar a superfície da lâmpada; outro fator é o modo de operação do reator, se é em batelada ou de forma contínua, já que a ação de ligar e desligar a lâmpada compromete seu tempo de vida. Além disso, quanto maior a pressão da lâmpada menor é a sua vida útil e quantidade de energia convertida em radiação UV.

4.4.1.1.2 Limitações do Uso da Radiação UV em POA

A utilização da radiação UV possui algumas restrições (BELGIORNO *et al.*, 2011; LIANG *et al.*, 2014; FRTR, 2014). Entre elas estão:

- a solução tratada deve prover boa transmissão da radiação, ou seja, soluções de alta turbidez interferem na eficiência do processo;
- a presença de óleos insolúveis ou gorduras pode afetar o desempenho da oxidação já que se depositam no quartzo que envolve a lâmpada e limitam a passagem de radiação.

Além disso, deve-se atentar aos custos, pois podem ser mais altos do que outras tecnologias disponíveis devido a demanda energética do processo.

4.4.1.1.3 Radiação UV solar e POAS

Sabendo que um dos problemas do uso da radiação UV é o custo, considera-se a utilização da luz do sol que, além do baixo custo, tem alta disponibilidade em grande parte do globo terrestre (ENTERIA e AKBARZADEH, 2013).

A grande questão no uso da energia solar nos POA é a coleta da radiação, que deve ser eficiente.

Uma questão importante quanto a sua utilização em processos catalíticos é a necessidade de um comprimento de onda ou faixa de comprimento de onda específico para que ocorra ativação do catalisador. Como dito anteriormente, 95% dos raios UVA chegam à superfície, entretanto somente 5% dos raios são UVB (280-320nm). Ou seja, se o catalisador necessita de radiação dentro da faixa UVB, dificilmente o processo via energia solar será viável. Já, se for necessário radiação na faixa UVC, muito pouco ou nada estará disponível.

Apesar de parecer tarefa simples e ordinária a utilização da luz solar diretamente processos fotoquímicos ainda demanda muita pesquisa.

4.4.1.2 Fotocatálise

A fotocatálise (fotoquímica + catálise) pode ser definida com uma fotoreação na presença de um catalisador. Caso o catalisador esteja na fase sólida, o sistema constitui-se então em duas fases e o processo passa a ser chamado de fotocatálise heterogênea, e caso contrário, ou seja, quando o catalisador está dissolvido na fase líquida o processo é chamado de fotocatálise homogênea.

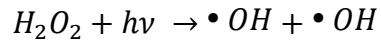
4.4.1.2.1 Fotocatálise homogênea

A fotocatálise homogênea pode ser considerada como um processo cíclico em uma única fase homogênea, normalmente líquida, onde os substratos reagem sob a influência de luz, levando à regeneração espontânea do catalisador (BURROWS *et al.*, 2008).

Os processos mais comuns são $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

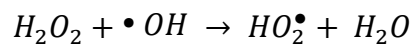
4.4.1.2.1.1 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

A fotólise do peróxido de hidrogênio ocorre com a dissociação da molécula de peróxido em radicais hidroxila, como pode ser visto na Reação 1.

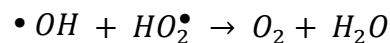


Reação 1

O radical hidroxila produzido é não seletivo e pode oxidar compostos orgânicos e inorgânicos. Entretanto, o peróxido pode também funcionar como um sequestrador de radicais quando em excesso (Reações 2 e 3).



Reação 2



Reação 3

O emprego do peróxido de hidrogênio em presença de luz tem tido muito sucesso na remoção de poluentes como MTBE (éter metil terc-butílico), pesticidas, 1,4-dioxano, micropoluentes emergentes, corantes, entre outros (ALEBOYEH *et al.*, 2012; SHU *et al.*, 2013; USEPA, 2014c)

RUBIO *et al.* (2013), alcançaram bons resultados no uso de UV/H₂O₂ para desinfecção de água desativando a *E. coli*, usando luz solar simulada.

Desreguladores endócrinos também são alvo de estudo. ZHANG e LI (2014), estudaram seis deles (estrona, 17β-estradiol, 17α-etinil-estradiol, o estriol, bisfenol A, 4-nonilfenol) presentes em efluente doméstico. Os autores obtiveram remoção de mais de 90% de cinco deles, exceto para o 4-nonilfenol, cujo valor foi de 67%. Constatou-se também que os metais presentes na matriz tiveram papel importante no processo. A degradação do bisfenol A por UV/H₂O₂ também foi estudada por OLMEZ-HANCI *et al.* (2014), que obtiveram bons resultados.

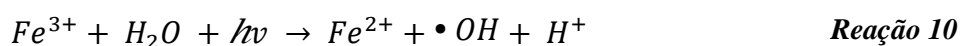
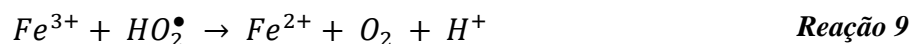
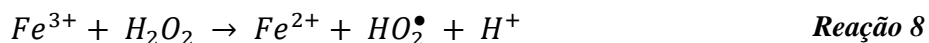
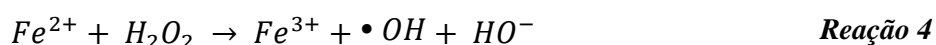
ZUORRO *et al.* (2014), degradaram completamente o antibiótico cloranfenicol, usado frequentemente em aquicultura, com 60 minutos de reação. Para tal estudaram diferentes proporções de H₂O₂ e a intensidade de raios UV.

BUSTILLO-LECOMPTE *et al.* (2014), combinaram o tratamento biológico com UV/H₂O₂ para oxidação de componentes orgânicos de rejeito produzido em matadouros. Tal rejeito é altamente complexo, com grande concentração de matéria orgânica constituída por gorduras, proteínas e fibras. Com a combinação dos processos alcançaram uma remoção de 99 % do COT.

Pode-se dizer que o processo de oxidação com radiação UV e peróxido de hidrogênio cumpre com bons rendimentos a degradação de diversos tipos de compostos orgânicos.

4.4.1.2.1.2 Foto-Fenton (Fe/H₂O₂/UV)

O processo conhecido por Fenton envolve a oxidação de Fe(II) pelo H₂O₂, formando radicais hidroxila que desencadeiam uma série de reações capazes de formar mais radicais hidroxila (Reações 4 - 9). A adição da radiação UV promove a redução de Fe(III) acumulado (Reação 10), gerando mais radicais hidroxila e Fe(II), o que regenera o processo (AMETA *et al.*, 2013; BILA *et al.*, 2008; SYCHEV e ISAK, 1995). Assim, pode dizer que o foto-Fenton é a combinação do processo Fenton com a radiação UV.

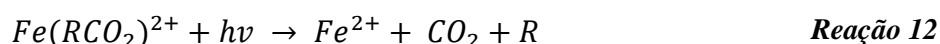
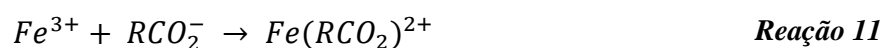


O processo foto-Fenton tem sido utilizado para degradação de pesticidas, herbicidas, corantes, hidrocarbonetos halogenados, além dos contaminantes emergentes como antibióticos, anti-inflamatórios e outros.

KARALE *et al.* (2013), avaliaram a oxidação da 3-aminopiridina e obtiveram que foi muito mais veloz usando o foto-Fenton do que o processo Fenton. Os autores comentam que foi necessário usar menos da metade do tempo para degradar a mesma concentração do anti-inflamatório, quando o processo foto-Fenton foi aplicado.

EBRAHIEM *et al.* (2013), usaram foto-Fenton para o tratamento de rejeito de uma indústria de cosméticos, contendo silicone, trietanolamina, glicerol, EDTA, metilparabeno, propilparabeno, e alguns corantes como o óxido de ferro amarelo e óxido de ferro vermelho. Após 40 min de tratamento a pH=3 houve uma diminuição de 95% da demanda química de oxigênio (DQO), chegando a valores bem menores do que os legislados.

Durante a oxidação de compostos orgânicos presentes na solução ocorre a formação de radicais orgânicos passíveis de complexação com Fe(III) (Reações 11 e 12).



Tal complexação traz a vantagem de trabalhar com pHs mais elevados já que o ferro estando complexado não precipita. Ao contrário do que ocorre no processo Fenton, que é inoperável a pH menor que 4,5, já que nessas condições o íon férrico pode ser hidrolisado e então precipitado. Uma vez precipitado o ferro não pode ser reduzido, e assim o processo perde sua capacidade catalítica (BENJAMIN e LAWLER, 2013).

Uma desvantagem do processo Fenton é a produção de lodo, composto de matéria orgânica adsorvida em óxido de ferro (BILA *et al.*, 2008), sendo um rejeito produzido pelo processo que deve ter tratamento e/ou destino adequado.

O foto-Fenton se sobrepõe à oxidação por H_2O_2/UV , já que a produção de radicais $\cdot OH$ é maior além de ocorrer regeneração do reagente, entretanto as desvantagens estão relacionadas ao pH, que deve ser mantido baixo durante o processo e deve ser elevado no final para retirada do ferro. Ou seja, há um custo elevado relacionado às necessárias alterações do pH. Além disso, é produzido um rejeito sólido, que como dito antes deve ter destino adequado, o que não acontece no processo de H_2O_2/UV .

Com a utilização do foto-Fenton é possível a degradação de diferentes substâncias, e hoje existem trabalhos que tentam contornar os problemas relacionados ao pH. SOUZA *et al.* (2014), estudaram a degradação do anti-inflamatório diclofenaco a pH neutro, sendo que para manter o ferro em solução foi usado um complexante, o oxalato. Os autores obtiveram degradação completa do diclofenaco e mineralização de em torno de 63% em 90 min de tratamento usando radiação solar. KLAMERTH *et al.* (2013), usaram o EDDS como complexante do ferro (para evitar a formação do óxido de ferro em pH neutro) na degradação de contaminantes emergentes como cafeína, ibuprofeno, nicotina, 4-AAA (metabólito da dipirona) entre outros, utilizando a luz solar como fonte de energia. Os resultados foram animadores, pois foram os mesmos quando comparados com o processo tradicional a baixo pH. DEL CAMPO e colaboradores (2014), usaram o ferro suportado em argila para degradação de clorofenóis, para tal não acidificaram a solução, sendo o pH inicial em torno de 5. No fim do processo a oxidação alcançou valores acima de 85% e uma mineralização de 50%.

4.4.1.2.1.3 Fe³⁺/UV

Entre os POA, o sistema assistido com Fe³⁺/UV, sem adição de outro receptor de elétrons além do O₂, recebe atenção especial como um potencial processo de tratamento de águas residuais. O interesse vem da ausência da necessidade da adição de peróxido de hidrogênio, como ocorre no foto-Fenton (Reação 13).



Este processo tem sido eficaz na degradação de diversas substâncias orgânicas em solução aquosa. XU (2001), comparou esse e outros POA para a degradação do corante vermelho X-3B e apesar desse processo perder em velocidade para o foto-Fenton, o autor afirma que sua utilização é possível. YANG *et al.* (2010), usaram esse sistema na degradação de ácido acético com produção de hidrogênio e de metano, gerando um sistema capaz de tratar resíduos e produzir combustíveis. A equipe de pesquisadores verificou que a taxa de decomposição de ácido acético aumentou com o aumento da temperatura, concentração de Fe(II) e de ácido acético.

4.4.1.2.2 Fotocatálise heterogênea

O catalisador utilizado na fotocatalise heterogênea é normalmente um semicondutor (SC), que deve ser ativado através de luz solar ou artificial. Essa ativação é causada pela absorção da energia necessária para um elétron passar da banda de valência para a banda de condução, essa quantidade de energia é chamada de “band gap energy” (E_g). Logo, quanto menor o *gap*, mais fácil de promover um elétron de uma banda para a outra. A promoção de um elétron da BV para a BC gera de modo concomitante uma lacuna (h⁺) na BV. Estas lacunas possuem potenciais positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 eV. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais •OH a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do

semicondutor (Reações 14 e 15) e radicais superóxidos ($O_2^{\bullet-}$) a partir do oxigênio dissolvido, na banda de condução (Reações 16, 17 e 18).



Esta dinâmica de movimentação dos elétrons é representada na Figura 3. A eficiência da fotocatalise depende do comportamento dessa dinâmica, ou seja, da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do SC e do processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor.

Uma estratégia para lidar com o processo de recombinação é dispor de um componente que se comprometa com a retirada do elétron na BC e outro que doe um elétron para a BV, assim o processo de fotocatalise ocorre até que um dos dois acabe e a recombinação passe a sobrepôr o processo de separação de cargas.

Essa estratégia é muito conveniente para o tratamento de rejeitos aquosos que possuem tanto substâncias orgânicas como também íons metálicos que podem sequestrar os e^- na BC.

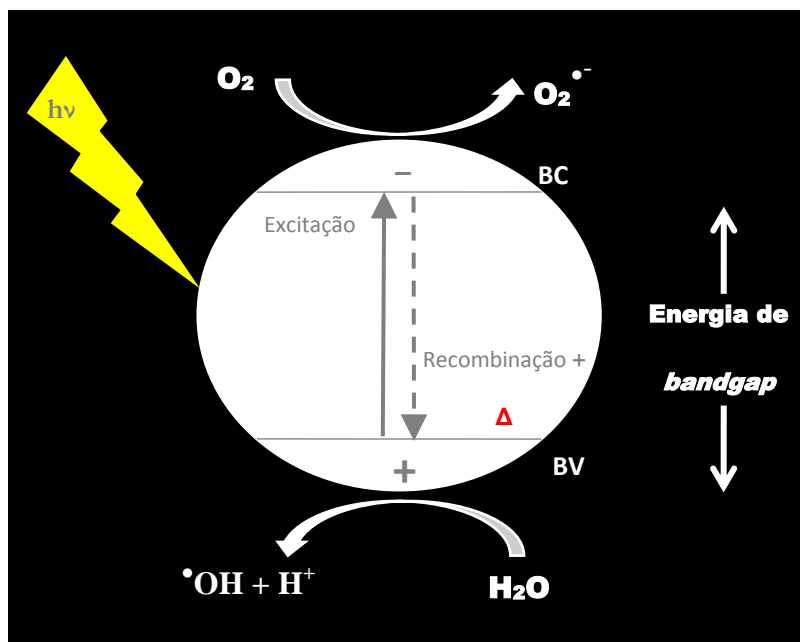


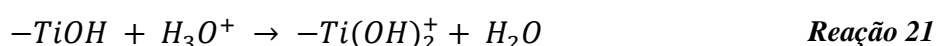
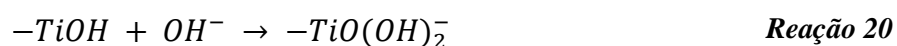
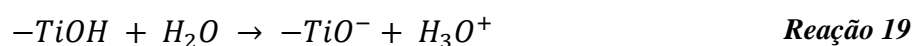
Figura 3 – Esquema representativo do processo de fotocatalise na presença de semicondutor.

4.4.1.2.2.1 O semicondutor dióxido de titânio (TiO₂)

Entre os semicondutores, o dióxido de titânio (TiO₂) é o mais amplamente estudado principalmente devido à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em ampla faixa de pH (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). O TiO₂ existe em três diferentes formas cristalinas: anatase, rutilo e brookita. As formas rutilo e anatase são as mais usadas na fotocatalise. Ambas possuem estruturas tetragonais, mas com empacotamento de átomos diferentes, sendo 3,89 para a forma anatase e 4,25 para a forma rutilo (RIBEIRO *et al.*, 2010). A transformação da fase anatase para rutilo acontece a partir 600°C em presença de ar (LI *et al.*, 2005; SANSIVIERO e FARIA, 2015).

Uma importante característica a ser levada em conta na utilização do TiO₂ é a sua carga superficial. Sabe-se que óxidos metálicos em água são anfóteros, ou seja, em meio ácido se comportam como base e em meio básico se comportam como ácido. O principal grupo anfótero do TiO₂ é o “titanol” (-TiOH) (BILA *et al.*, 2008).

O processo de solvatação da superfície do óxido precede a transferência de prótons e os grupos hidroxílicos se modificam com a hidratação do titanol. Em presença de água, estes se dissociam e reagem com íons OH^- ou H^+ (Reações 19 - 21) (STUMM *et al.*, 1970).

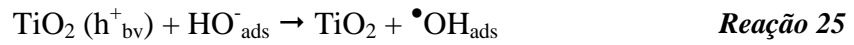
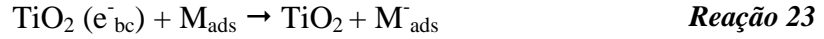


Por esse comportamento o TiO_2 pode ter a superfície carregada positivamente ou negativamente. E com isso o efeito do pH além de influenciar no equilíbrio de protonação do substrato, influencia nas propriedades superficiais do catalisador. Sendo assim, é muito importante avaliar se no pH escolhido para a reação entre o substrato e a superfície do catalisador tenham cargas contrárias, para que seja possível o processo de adsorção, caso contrário não haverá reação.

Deve-se ainda acrescentar que há uma condição de equilíbrio onde a carga superficial do catalisador é zero, ou seja, não apresenta carga, conhecido como ponto de carga zero (pcz). Assim em pH acima do pH_{pcz} , a interação com espécies catiônicas é favorecida, já em pH abaixo do pH_{pcz} , a interação com espécies aniônicas é beneficiada.

A remoção de metais em paralelo a oxidação de matéria orgânica usando o TiO_2 é possível. Segundo LITTER (1999) este seria o conjunto de reações (Reações 22 - 27) que ocorrem neste tipo de suspensão, sendo TiO_2 o semicondutor, M o metal e ORG a substância orgânica.





LIU *et al.* (2014), utilizaram o TiO_2 pra remoção de cromo. O processo se dá pela redução de Cr(IV) a Cr(III), esse é então adsorvido em camadas de nanotubos de titanato (NTT). Depois de adsorvido é formado o NTT-Cr(III), e esse composto tem um *band gap* menor do que do NTT puro, 2,6 eV, e em presença de um sequestrador de vacâncias (OH^-), dificulta o processo de recombinação do elétron com a vacância, o que causa a maior remoção de Cr(III). PARK *et al.* (2006), oxidaram EDTA em presença de Cu(II) e Fe(III) usando o TiO_2 , e observaram que a eficiência da decomposição do componente orgânico depende do tipo de metal complexado, e ao final do processo obtiveram óxidos de ferro e cobre, além de Cu(0). LÓPEZ-MUÑOZ *et al.* (2011), usaram a fotocatalise com TiO_2 para remoção de Hg, e como agente de sacrifício foram usados metanol, ácido fórmico e oxálico. Os autores constataram então que esse processo é fortemente dependente do pH, devido a sua importância nas espécies de mercúrio presentes e também na carga superficial do TiO_2 .

Como dito anteriormente a utilização da luz solar é conveniente por muitos fatores e muitos trabalhos têm mostrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de TiO_2 iluminado com luz solar (MATTHEWS, 1991; ALBERICI *et al.*, 1995; SOUSA *et al.*, 2012). Entretanto, devido ao seu “*bandgap*” de 3,2 eV, maiores rendimentos do processo são limitados pela absorção por este semicondutor de radiações até 385 nm (região UV), que corresponde a aproximadamente 3% do espectro solar ao nível do mar. Novos

fotocatalisadores, que apresentem maior absorção na região do visível, são necessários para o desenvolvimento da fotocatalise utilizando luz solar (ALBERICI & JARDIM, 1994). Perseguindo este objetivo várias estratégias estão sendo adotadas, como por exemplo, através da modificação da superfície por sensibilizantes, pelo acoplamento com outros semicondutores, e pela dopagem com metal ou espécies não metálicas (PAOLA *et al.*, 2012; TRIANTIS *et al.*, 2012; HE *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2014).

Com o objetivo de produzir um catalisador que seja ativado por radiação na região do visível, HOU *et al.* (2010), estudaram a degradação do alaranjado de metila fotocatalise com um filme de TiO₂ depositado com diferentes metais (Pd, Pt e Ag). A eficiência do processo fotocatalítico aumentou em todos os casos quando comparados somente com a utilização do filme de TiO₂ sem a deposição. Alcançando ganhos na eficiência de 4,1 para a Pt, 3,4 para o Pd e 3,8 vezes para a Ag.

4.4.2 Tratamentos com a utilização de POA combinados

Os POA são considerados tecnologias de tratamento de água altamente competitivas para a remoção de poluentes orgânicos, principalmente aqueles que não são tratáveis por meio de técnicas convencionais, ou por conta da sua estabilidade química e/ou por sua baixa biodegradabilidade. E mesmo assim, às vezes pode ser necessária a combinação de outros processos. Essa combinação ocorre comumente por uma simples questão de diminuição de custos, mas também pode ser realizada para haver viabilidade técnica.

A combinação de POA com tratamento biológico é bastante comum (MARTÍN *et al.*, 2010; OLLER *et al.*, 2011; CESARO *et al.*, 2013). A fase biológica pode ocorrer antes como forma de diminuir a concentração de matéria orgânica para que o POA seja somente aplicado nos compostos mais recalcitrantes. Outro fator importante a ser

considerado é a biodegradabilidade dos compostos presentes no rejeito, além da sua toxicidade, já que estes afetam a eficiência da etapa biológica, assim o POA pode ser feito anteriormente.

Na combinação entre POA e tratamento biológico no tratamento de águas residuais, é muito importante considerar as características de cada tratamento individual (COMNINELLIS *et al.*, 2008; KLAVARIOTI *et al.*, 2009; JONES *et al.*, 1985; LEE e CARBERRY, 1992; WANG, 1992), tais como:

- se o oxidante químico a ser utilizado pode melhorar a destruição de um contaminante persistente;
- a capacidade de oxidação química;
- o potencial para a formação de intermediários tóxicos.

Já a combinação entre processos POA não é algo comum de ser feito, pouco ou nada se encontra na literatura. Isso pode ser relacionado ao possível custo elevado do tratamento. Entretanto, é uma possibilidade a ser considerada com rejeitos tóxicos e de difícil degradação.

4.5 Tratamento de soluções de lavagem de solo

A tecnologia mais utilizada no tratamento de soluções de lavagem de solo é a biodegradação (SCOTT e JONES, 2000; TORRES *et al.*, 2006), contudo não é muito eficiente para casos nos quais a presença de poluentes com alta toxicidade e persistência (BANDALA *et al.*, 2008; SARRIA *et al.* 2003). Uma alternativa é o uso dos POA, contudo pouco se tem publicado a respeito, e grande parte é voltada na aplicação de processos eletroquímicos.

FINZGAR e LESTAN (2008), avaliaram o POA conjugado com um processo eletroquímico usando um anodo de diamante boro-dopado para tratar uma solução de

lavagem de solo contendo Cd, Pb, Zn e EDTA. Nesse caso, o EDTA é oxidado por radicais hidroxila formados pela quebra da molécula de H₂O enquanto que os metais são precipitados por elétrons liberados pelo anodo. Os pesquisadores alcançaram altas taxas de remoção e ainda calculam que o tratamento seria de baixo custo.

POCIECHA e LESTAN (2009), também usaram o processo oxidativo avançado eletroquímico, com o mesmo anodo que FINZGAR e LESTAN (2008) utilizaram, para tratar uma solução de lavagem de solo rica em EDTA e Cu. 70% do Cu presente na solução foi removido por deposição no catodo ou por precipitação como hidróxido e posterior filtração. Também POCIECHA e LESTAN (2012), conseguiram reciclar o EDTA usado na lavagem do solo para remoção de As, Pb, Cd e Zn. Para isso, os pesquisadores acidificaram a solução de lavagem do solo a pH 1 – 2, nesta etapa o EDTA foi precipitado e, então, a solução remanescente foi tratada eletroquimicamente. Ao fim do tratamento, todo o EDTA, As e Pb foram removidos, além de 98% do Cd e 97 % do Zn.

VOGLAR e LESTAN (2013), também recorreram para o POA conjugado com o processo eletroquímico para remoção de Cd, Pb e Zn, sem degradação de EDTA com o objetivo de reutilizá-lo no processo de remediação do solo. Para aumentar a remoção dos metais, no fim do processo aumentaram o pH. Chegaram a remover cada metal em perto de 90%, e recuperam cerca de 70% do EDTA utilizado.

BANDALA *et al.* (2008), usaram o foto-Fenton para tratamento da solução de lavagem do solo com objetivo de degradar o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) utilizado na remediação do solo e os compostos orgânicos extraídos e ou carreados. Os autores conseguiram diminuir a DQO em perto de 70% e o surfactante foi completamente degradado. Também testaram o processo de fotólise, sem sucesso, e fotólise em presença de H₂O₂, no qual alcançaram 28% de remoção de SDS. ROSAS *et al.* (2013), aplicaram o processo Fenton no tratamento da solução remanescente da

lavagem de solo contaminado com *p*-Cresol, o qual foi extraído usando uma ciclodextrina, o Tween 80. Os pesquisadores obtiveram altas taxas de conversão para o *p*-Cresol, mas baixa mineralização, contudo a solução final possuía menor toxicidade que a solução inicial, indicando que não são produzidos intermediários de maior toxicidade que o *p*-Cresol. HUGUENOT *et al.* (2015), também usaram o eletro-Fenton para degradação de hidrocarbonetos presentes em solução de lavagem do solo com Tween 80, e obtiveram uma mineralização maior que 99% em 32 h de tratamento.

MOUSSET *et al.* (2014), aplicaram o processo eletro-Fenton no tratamento de solução sintética de lavagem de solo rica em fenantreno com recuperação dos reagentes de extração hidroxipropil-beta-ciclodextrina (HPCD) e Tween 80. O processo eletro-Fenton usa menos H₂O₂ do que o processo Fenton, pois o peróxido é produzido *in situ* (Reação 28), além de ser necessária pouca quantidade de íons de ferro para catalisar o processo, já que os íons ferrosos são eletro-regenerados no catodo (Reação 29) (BRILLAS *et al.*, 2009; SIRÉS e BRILLAS, 2012). Assim, com contínua produção de reagente Fenton, há grande disponibilidade de radicais hidroxila.



Os pesquisadores constataram que a degradação do poluente orgânico é mais efetiva quando o HPCD é utilizado. Segundo os autores, a formação do complexo Fe²⁺-HPCD-PHE permite a degradação direta do fenantreno pelos radicais hidroxila. Diferente do que ocorre na presença de Tween 80, que sendo um surfactante, forma micelas com o poluente orgânico, dificultando a ação do radical hidroxila, que deve degradar a micela primeiro para posteriormente atacar o fenantreno.

A dificuldade na degradação do poluente quando ciclodextrinas são utilizadas, também foi observada por PETITGIRARD *et al.* (2009), que utilizaram metil-β-

ciclodextrina (bpmCD) na remediação de solo contaminado com HPA. A aplicação da fotocatalise com TiO_2 foi ineficiente, devido a estabilização dos HPA dentro da micela do bpmCD.

Pouco se encontra na literatura diferente do que foi reportado anteriormente sobre o tratamento de soluções oriundas da remediação de solo por lavagem. Menos ou nada sobre a utilização da fotocatalise para tal fim.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados sulfato de cobre (II) anidro (> 99% p/p), perclorato de cobre (II) hexa-hidrato (98% p/p), carbonato de cobre (II) (> 98% p/p), cloreto de zinco (II) (> 98% p/p), cloreto de Fe (III) hidratado (98 % p/p), sal trissódico de S,S-EDDS (35%), ácido nítrico (> 67% v/v), peróxido de hidrogênio (30%), ácido perclórico (70%) e ácido sulfúrico (95-98%), sendo que todos esses reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Cloreto de cobre (II) hidratado da marca BHD, acetato de cobre (II) mono-hidratado e os padrões de Cd, Cr, Cu, Fe, Pb e Zn foram adquiridos da Carlo Erba Reagents. Os padrões de Mn e Ni foram fornecidos pela Fluka Reagents. Os padrões dos íons metálicos foram utilizados na calibração das análises de metais.

Os pós microcristalinos de dióxido de titânio foram: TiO₂ anatase (99,8%), TiO₂ *aeroxide* P25 (80% anatase e 20% rutilo) e TiO₂ rutilo (99,99%) também foram obtidos da Sigma Aldrich.

5.2 Caracterização do TiO₂

As amostras de TiO₂ comerciais (Tabela 5) tiveram suas áreas superficiais específicas medidas pelo método BET utilizando um Micrometrics Flow Sorb 2020. O tamanho das partículas foi determinado com um analisador de tamanho de partícula por difração a laser (Malvern Instruments Mastersizer 2000).

Tabela 5 – Propriedades das amostras comerciais usadas de TiO₂.

Tipo de TiO ₂	Anatase	Rutilo	P25 (80% anatase e 20% rutilo)
Área superficial específica (m ² /g)	9,5	2,5	50
Faixa de tamanho de partícula (µm)	0,16-1,78	0,22-56,4	0,32-63,2
Tamanho médio de partícula (µm)	0,50±5,3	2,52±0,31	2,24±0,27
pH _{pcz}	4,2 ^a	4,8 ^a	6,3 ^a

^aRYU e CHOI, (2008).

5.3 Amostras superficiais de solo

5.3.1 Coleta

Para realização dos experimentos com soluções de lavagem reais, foram feitas lavagens de amostras de solo retiradas em Giugliano na Campania, província de Nápoles (sul da Itália), no centro de uma grande área geográfica conhecida pela disposição ilegal de resíduos perigosos e conhecida como *Terra dei Fuochi* ou Terra do Fogo (Figura 4). Esta região abrange uma área de 1076 km² e tem 57 municípios: 33 deles estão localizados na província de Nápoles e 24 municípios estão na província de Caserta, onde cerca de 2,5 milhões de pessoas vivem em risco potencial à saúde (GREYL *et al.*, 2012).



Figura 4 – Ponto de coleta de amostra de solo entre as províncias de Nápoles e Caserta (Itália) (N 40°96′05″, E 14°11′84″).

Foram coletadas duas amostras do solo superficial a uma distância de 10 m entre si, (SSA e SSB). A coleta foi realizada manualmente utilizando uma pá em uma área de cerca de 1 m², e as amostras armazenadas em recipientes herméticos. Em laboratório as amostras foram secas em estufa a 40°C (Argolab, TCN115), peneiradas (2 mm) e mantidas à temperatura ambiente. Apenas a fração menor do que 2 mm foi utilizada nos experimentos, já que se assume ser a fração com maior concentração de contaminantes (GALLEGO *et al.*, 2002).

5.3.2 Caracterização

O tamanho das partículas do solo após peneiramento foi determinado de acordo com o protocolo ASTM D422-63 (ASTM, 2014). A determinação da matéria orgânica foi realizada pela perda de massa por ignição (PMI), assim as amostras foram aquecidas em mufla a 105°C e, sucessivamente, a 550°C. O pH foi medido usando o método USEPA 9045C (USEPA, 2003).

A concentração total de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foi determinada após digestão ácida de acordo com o método USEPA 3051 (USEPA, 2001). Para tal, 2 g de uma amostra de solo seco peneirado (2 mm) e a ela foram adicionados HNO₃ e H₂O₂ (10:1). Em seguida as amostras foram levadas ao forno de micro-ondas (Milestone INICIAR D). A temperatura foi elevada para 175°C em 5,5 min, e mantida entre 170-180°C durante pelo menos 10 min. Após o arrefecimento, a amostra foi filtrada e diluída em água destilada e deionizada.

A concentração de metais foi determinada por espectrometria de absorção atômica (AAS), usando um espectrômetro Varian Modelo 55B SpectrAA (FAAS), equipado com chama (acetileno/ar) e correção de fundo de deutério, ou um GBC Avanta AAS de forno de grafite (GFAAS).

5.4 Lavagem do solo

Os experimentos de lavagem do solo foram realizados em frascos de polietileno de 50 ml. O EDDS (0,36 mM) foi utilizado como agente quelante em uma razão líquido/sólido (L/S) de 10:1 (BEGUM *et al.*, 2012; CONTE *et al.*, 2005; TANDY *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2012). Não foi realizada qualquer alteração no pH (pH = 7 – 8) para extração.

A concentração de EDDS na solução de lavagem, 0,36 mM, corresponde a uma deficiência de EDDS em relação à concentração dos metais presentes na solução, tal como proposto por YAN *et al.* (2010). Além disso, foi conduzido um experimento no qual a lavagem do solo foi realizada apenas com água, experimento chamado de branco.

As amostras foram agitadas num agitador mecânico (Edmund Buhler, Kombischüttler KL2) a 190 rpm durante 96 h à 25 °C. Todos os ensaios experimentais foram realizados em triplicata.

5.5 Fotocatálise: configuração e operação

Todos os experimentos foram realizados em um reator de vidro cilíndrico anular encamisado ($V_{\text{útil}} = 280$ mL) e equipado com uma lâmpada de UV de alta pressão (UV-12F Helios Italquartz, potência nominal de 125 W, e emissão principal em 305, 313 e 366 nm). O sistema é refrigerado, e a temperatura é mantida à 25°C. O equipamento é representado na Figura 5.

Antes de ligar a lâmpada, a solução a ser tratada, sintética ou proveniente do processo de lavagem do solo, contendo EDDS, podendo ter os metais Cu, Fe e Zn, e eventualmente TiO_2 , foi borbulhado um gás inerte (N_2 ou CO_2) para experimentos em ausência de O_2 , ou o próprio O_2 caso sua presença fosse necessária (0,2 L/min) durante 30 min. A injeção de gás foi mantida após o acendimento da lâmpada, ou seja, durante todo o experimento. As amostras foram recolhidas em diferentes tempos de reação e filtradas em filtros de celulose regenerada ($\Phi = 0,45$ μm , Teknokroma).

Os experimentos solares foram realizados utilizando o mesmo reator, exposto à luz solar direta, em Nápoles (37° de latitude norte), no final de Julho de 2013, sob condições de céu claro. As irradiâncias solares foram medidas com um fotoradiômetro (DeltaOhm, HD 2102.1) equipado com uma sonda LP471UVA.

Todos os experimentos fotocatalíticos foram reproduzidos três vezes, sendo os resultados apresentados o valor médio obtido.

As soluções reais de lavagem submetidas ao tratamento fotocatalítico foram provenientes da mistura das soluções de lavagem dos solos amostrados (SSA e SSB).

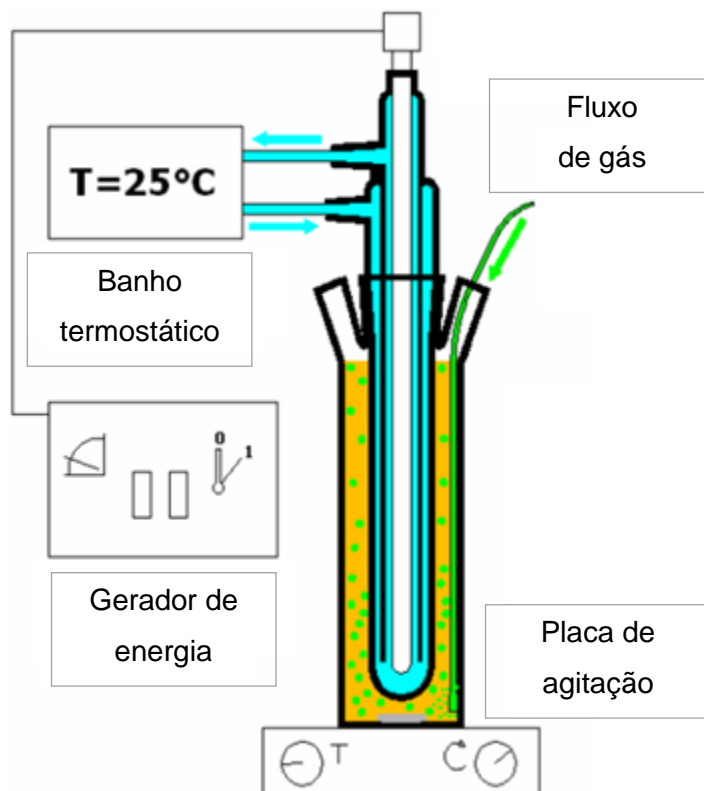


Figura 5 – Esquema representativo do reator utilizado nos experimentos fotocatalíticos.

5.5.1 Experimento para avaliação do efeito dos intermediários de reação

Nesse experimento foram realizados três processos fotocatalíticos com TiO_2 em uma mesma solução, contendo EDDS e Cu(II) . Para cada processo fotocatalítico foi realizado um ciclo com uma série de procedimentos para garantir o sucesso da fotocatalise. Cada ciclo foi iniciado com o borbulhamento de N_2 , para que o processo ocorresse em ausência de O_2 , e na ausência de luz por 30 min. Em seguida a lâmpada

foi acesa e o processo fotocatalítico foi iniciado, após 60 min a lâmpada foi desligada. Como última etapa do ciclo, a solução foi aerada, por 90 min na ausência de luz. E em seguida iniciou-se um novo ciclo.

5.6 Análise das soluções sintéticas e de lavagem do solo antes e depois do tratamento fotocatalítico

No caso das soluções provenientes da lavagem do solo, as amostras foram centrifugadas a 4800 rpm (8000 rcf) por 15 min. em uma centrífuga IEC Centra GP8R e então filtradas com uma membrana de 0,45 µm. As amostras filtradas foram mantidas em frascos de polietileno.

5.6.1 Análise do EDDS

As análises de EDDS foram realizadas utilizando uma versão modificada do método colorimétrico descrito por VANDEVIVERE *et al.* (2001). Depois do ajuste de pH para 2, 3,3 ml da solução foram colocados em um balão volumétrico de 5,00 ml e por fim foi adicionada a solução reagente de sulfato de cobre (2 mM). O complexo azul Cu(II)/EDDS é formado e a sua concentração foi quantificada através de análise espectrofotométrica a 670 nm (ATI-Unicam UV/VIS).

A curva de calibração (Figura 6), na qual A é a absorbância e C representa a concentração de EDDS (Equação 1), apresentou um $R^2 = 0,9995$.

$$\text{Abs} = 0,4108 \cdot C$$

Equação 1

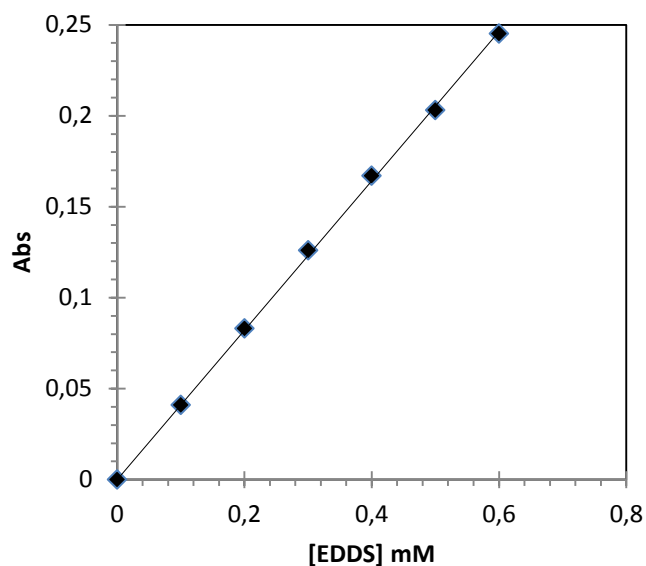


Figura 6 – Curva de calibração para análise de EDDS.

Com a curva de calibração foi possível calcular o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) para o EDDS, já que:

$$\epsilon \cdot b = \alpha \quad \text{Equação 2}$$

Sendo b o caminho ótico (5 cm) e α o coeficiente angular da reta. Assim $\epsilon = 0,0826$ L/mol·cm.

As análises de EDDS apresentaram um desvio padrão médio de em torno de 1,0 %.

5.6.2 COT e subprodutos da fotocatalise

As análises de COT foram realizadas em um analisador de carbono Shimadzu 5000A. Para a identificação de ácidos orgânicos, como produtos intermediários e produtos de reação, algumas amostras foram analisadas por cromatografia utilizando um HPLC Agilent 1100, equipado com um detector fotodiodo UV/Vis e uma coluna para os ácidos orgânicos (Alltech OA-1000), usando solução aquosa de ácido sulfúrico (2,5 M) como fase móvel.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização do solo

Na Tabela 6 é apresentada a caracterização das amostras de solo, SS_A e SS_B, usadas para produção da água de lavagem utilizada nos experimentos.

Tabela 6 – Caracterização das amostras de solo retirado da “Terra dei Fuochi” na Campania (Itália).

	SS _A	SS _B	Limite de detecção	
			FAAS	GFAAS
pH	7,48	7,53	-	-
PMI (%)	7,35	7,82	-	-
Areia (%)	45,9	43,7	-	-
Silte (%)	39,8	37,2	-	-
Argila (%)	14,3	19,1	-	-
Cd (mg/kg)	0,53±0,10	0,28±0,01	0,05	0,0005
Cu (mg/kg)	1900±10,4	1400±10,3	0,2	0,005
Cr (mg/kg)	40,3±8,0	16,8±2,5	0,5	0,005
Fe (mg/kg)	1,2×10 ⁴ ±940	1,1×10 ⁴ ±1,4×10 ³	0,25	0,005
Mn (mg/kg)	540±38,1	530±26,5	0,1	0,001
Ni (mg/kg)	7,6±0,49	8,9±1,0	0,3	0,005
Pb (mg/kg)	32,2±2,6	21,1±0,3	1,0	0,005
Zn (mg/kg)	170±12	170±2	0,05	0,0002

Observa-se que a fração de silte e argila, nas duas amostras coletadas, representa em torno de 55% do total. Dentre os metais analisados, Cu, Fe, Mn e Zn foram encontrados com os mais elevados níveis de concentração. As concentrações

de Fe e Mn foram menores do que os valores médios encontrados para solos não poluídos, enquanto que os níveis para Cu e Zn foram bem maiores do que aqueles normalmente reportados, segundo LINDSAY (1979).

De acordo com as legislações italiana e brasileira, Tabela 7, pode-se dizer que há contaminação por parte do cobre. E para lei italiana há um enriquecimento de Zn na região, proibindo o local de ser utilizado como área residencial.

Tabela 7 – Valores limites (mg/kg) de Cu e Zn legislados no Brasil e na Itália de acordo com o uso da área.

	Agrícola		Residencial		Industrial	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
Brasil ^a	200	300	400	450	600	1000
Itália ^b	-	-	120	150	600	1500

^aCONAMA (2009). ^bMATTM (2006).

Com base nestes resultados pode-se dizer então, que o solo em questão está contaminado, principalmente por Cu e Zn.

6.2 Lavagem do solo com EDDS

A Figura 7 mostra a percentagem de remoção de cobre, zinco e ferro a partir das amostras de solos contaminados usando EDDS como agente quelante para diferentes tempos de extração.

A eficiência de remoção dos metais de ambas as amostras foi muito semelhante. Em particular, a remoção de Cu foi de 45% e 52% para o SS_A e SS_B respectivamente, enquanto que a remoção de Zn foi em torno 45% em ambas as amostras. A remoção de ferro, que está naturalmente presente nos solos, foi inferior a 1%, já que a proporção molar de EDDS-metal usada foi menor que 1, como sugerido por TSANG *et al.* (2009).

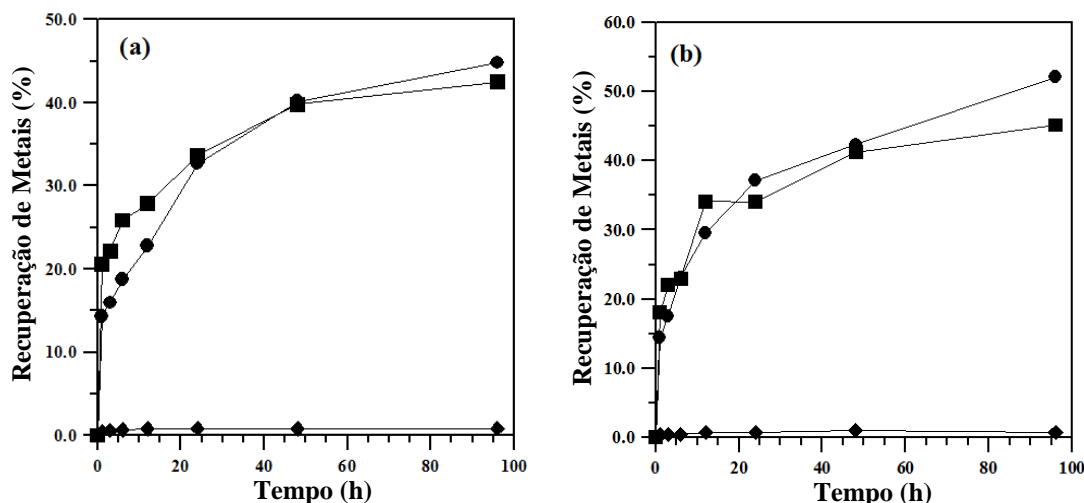


Figura 7 – Extração de metais por EDDS em solo contaminado em diferentes tempos de extração: (a) SS_A, (b) SS_B. (●) Cu, (◆) Fe, (■) Zn. pH 7,8, T=25°C. EDDS/metais: 0,53 para SS_A, 0,66 para SS_B.

A remoção de Cu e Zn tem um aumento mais acentuado com 24 h de extração, a remoção passa a ser mais lenta após esse tempo, e ao chegar em 96 h de extração passa a ter valores constantes. A maior parte da extração de Fe ocorreu dentro 12 h. Aumentando-se o tempo de extração não se observou um aumento na remoção dos metais. Desta forma, optou-se pelo tempo de extração de 96 h para obtenção das soluções de lavagem contaminadas para serem avaliadas pelo processo fotocatalítico, a fim de remover Cu, Fe e Zn.

A eficiência de remoção do Cu foi semelhante à encontrada em pesquisas anteriores utilizando EDDS em baixa razão de agente quelante e metais. Já a remoção de Zn foi maior do que a obtida por TANDY *et al.* (2004).

As concentrações médias de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn encontradas nas soluções de lavagem (SW) das amostras de solo contaminado (SS_A e SS_B) com e sem EDDS estão na Tabela 8. O pH de ambas soluções é 7,8.

Tabela 8 – Concentrações médias de metais (mg/L) nas soluções de lavagem em presença ou ausência de EDDS. pH 7,8. T=25°C.

EDDS/ Metais	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
0	<0,0005	<0,005	0,07 ±0,006	2,51 ±0,66	<1,0	<0,5	<0,005	<0,05
0,59	<0,0005	<0,005	6,84 ±0,48	3,55 ±0,54	<1,0	<0,5	<0,05	6,20 ±0,4

De acordo com a Tabela 8 observa-se que as concentrações de Cu, Fe e Zn estão acima dos valores legislados no Brasil e Itália descarte de efluentes (Tabela 9), o que evidencia a necessidade de tratamento antes de ser liberado no ambiente.

Tabela 9 – Valores limites Cu, Fe e Zn (mg/L) para efluentes no Brasil e para águas da Itália.

		Cu	Fe	Zn
Brasil ^a	Classe I	0,009	0,3	0,18
	Classe III	0,013	5,0	5,0
Itália ^b	Água superficial	0,1	2,0	0,5
	Esgoto	0,4	4,0	1,0

^aCONAMA (2005). ^bMATTM (1999).

6.3 Tratamento fotocatalítico

Inicialmente, foi estudada uma solução sintética contendo somente EDDS e Cu(II). Nesses experimentos foram estudadas diferentes variáveis que poderiam influenciar no tratamento fotocatalítico com TiO₂, como por exemplo tempo de tratamento.

Posteriormente, uma solução sintética de maior complexidade, mimetizando uma solução de lavagem do solo, contendo além de EDDS e Cu, também Fe e Zn, foi tratada com diferentes processos fotocatalíticos e posteriormente estes mesmos processos foram aplicados a solução real de lavagem do solo.

6.3.1 Solução sintética de EDDS e Cu(II)

6.3.1.1 Influência de diferentes variáveis operacionais

6.3.1.1.1 Efeito da presença de O₂

Experimentos preliminares com TiO₂ (anatase) foram realizados para avaliar a influência nas conversões de EDDS e Cu(II) na presença de O₂. No caso da ausência de O₂, foram usados N₂ e CO₂. Os resultados mostraram que a presença ou ausência de O₂ não influenciou na taxa de oxidação de EDDS (Figura 8).

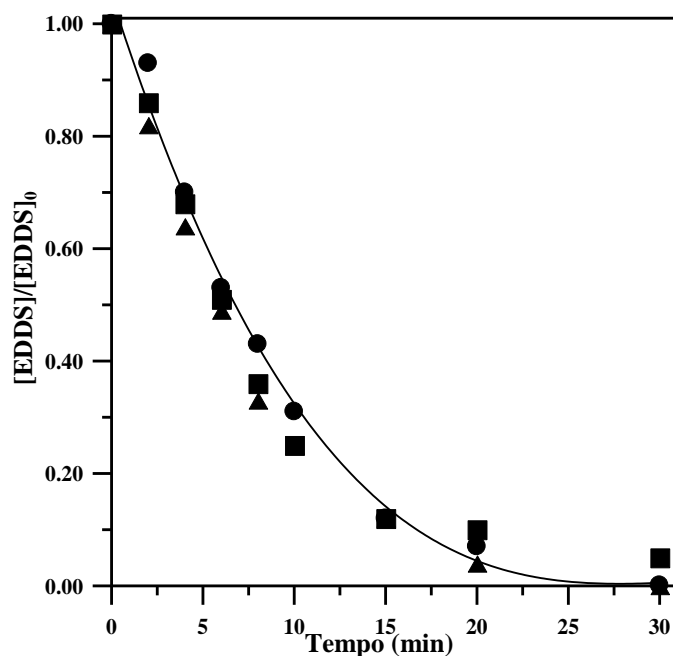


Figura 8 – Efeito do gás de purga na fotodegradação do EDDS. [EDDS]₀ = 0,2 mM, [CuSO₄]₀ = 1,0 mM, [TiO₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, T = 25°C. (●) N₂, (■) O₂, (▲) CO₂.

Já em relação aos íons cúpricos não foi registrada nenhuma diferença se borbulhado N₂ ou CO₂, contudo na presença de O₂ puro observou-se que não houve remoção dos íons de Cu (II) (Figura 9).

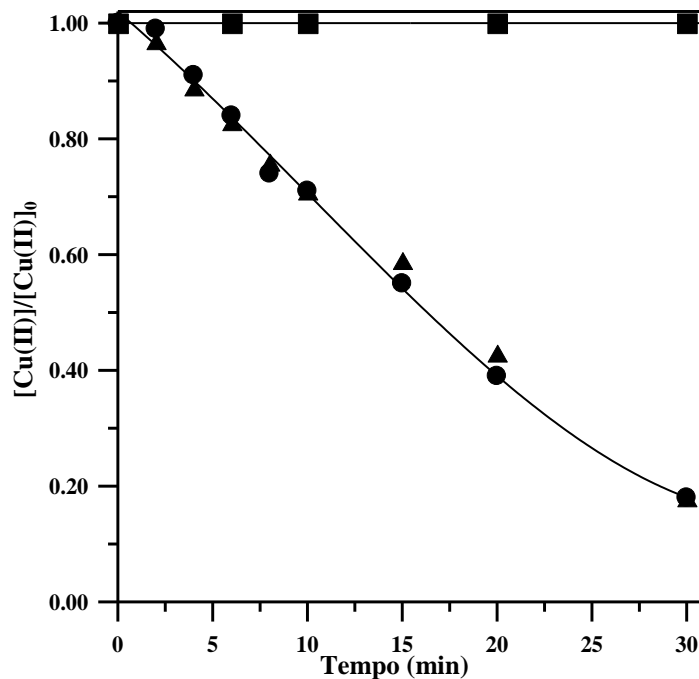
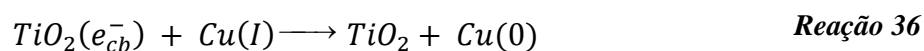
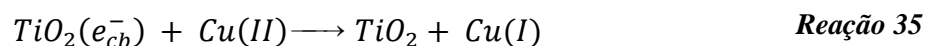
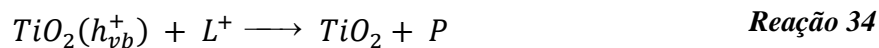
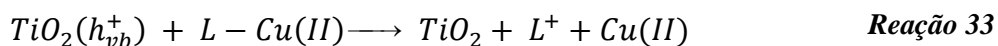
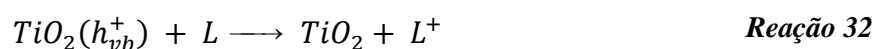


Figura 9 – Efeito do gás de purga na fotoredução do Cu(II). [EDDS]₀ = 0,2 mM, [CuSO₄]₀ = 1,0 (mM), [TiO₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg. (●) N₂, (■) O₂, (▲) CO₂.

Os resultados obtidos nos experimentos realizados quando N₂ ou CO₂ foram borbulhados no reator podem ser explicados com base nas Reações 30 - 36, onde L representa espécies EDDS⁴⁻, e P subproduto do EDDS (SATYRO *et al.*, 2014a).



Na ausência de O₂, o complexo L – Cu(II) reage com a vacância gerada na superfície do TiO₂ pela presença de luz (Reação 33), assim o ligante L é oxidado e o

Cu(II) fica disponível para então reagir com o elétron disponível na BC do TiO₂ (Reações 35 e 36).

Na ausência de O₂ é possível verificar a transformação do Cu(II) pela observação visual da evolução do processo. A solução que no início é azulada, por conta da formação do complexo Cu/EDDS que é azul, passa a adquirir coloração cinza com aumento do tempo do processo fotocatalítico (Figura 10).

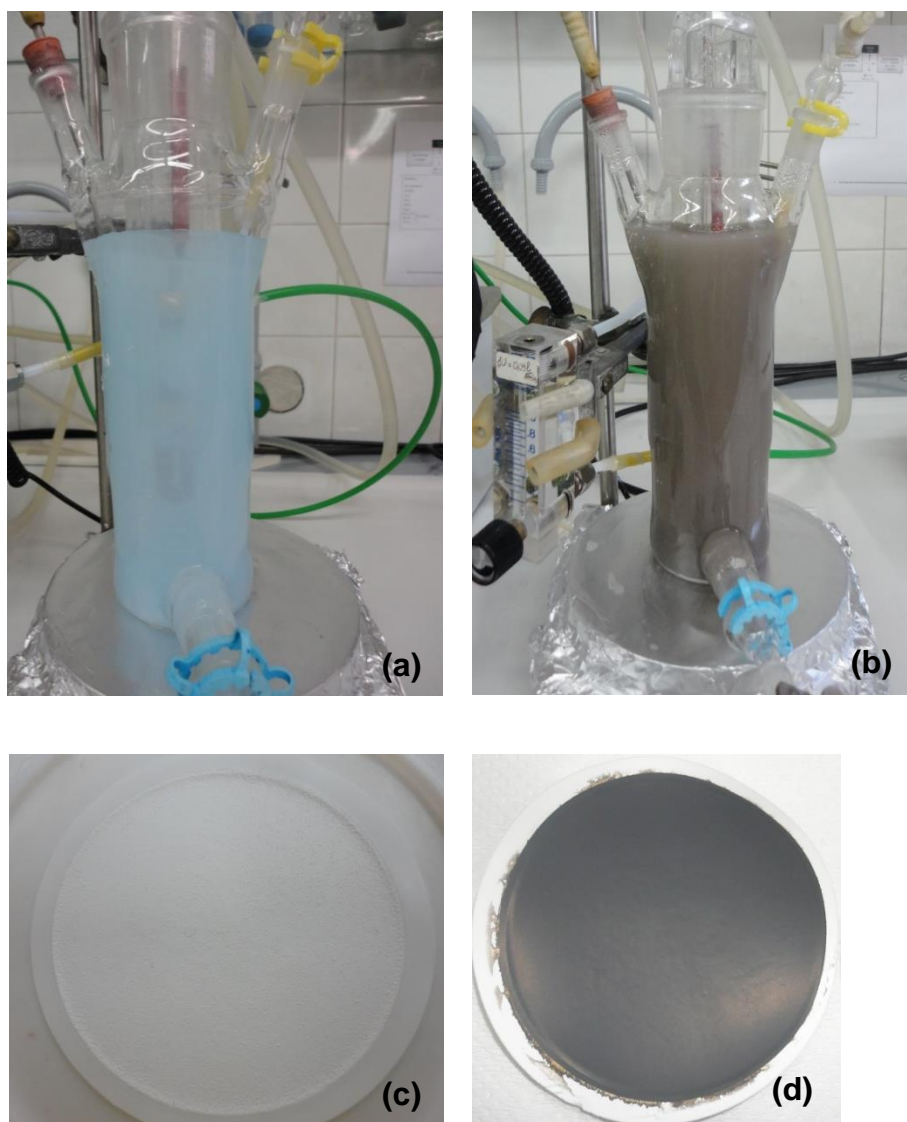
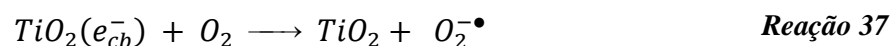


Figura 10 – Solução aquosa de EDDS, Cu(II) e o catalisador antes (a) e depois (b) do processo fotocatalítico em presença de N₂ ou CO₂, além do catalisador após filtração antes (c) e após 1 h de oxidação (d).

Já em condições aeradas, a reação do O₂ com os elétrons foto gerados (Reação 37) é mais favorável que a redução dos íons de Cu(II) (Reação 35), sendo assim em presença de O₂ a remoção de Cu(II) não acontece.



É importante ressaltar que a presente investigação foi realizada utilizando o mais comum gás inerte, o N₂. No entanto, para futuras aplicações em maior escala, a utilização de CO₂ é mais recomendada, uma vez que é de menos custo.

6.3.1.1.2 Efeito do pH da solução

Dependendo do pH da solução, diferentes complexos de Cu(II)-EDDS podem ser formados (WHITBURN *et al.*, 1999; ORAMA *et al.*, 2002). Com isso, um conjunto de experimentos com o pH inicial regulado entre 2,0-3,8 foi realizado com o objetivo de verificar a influência desta variável no processo fotocatalítico (Figuras 11 e 12).

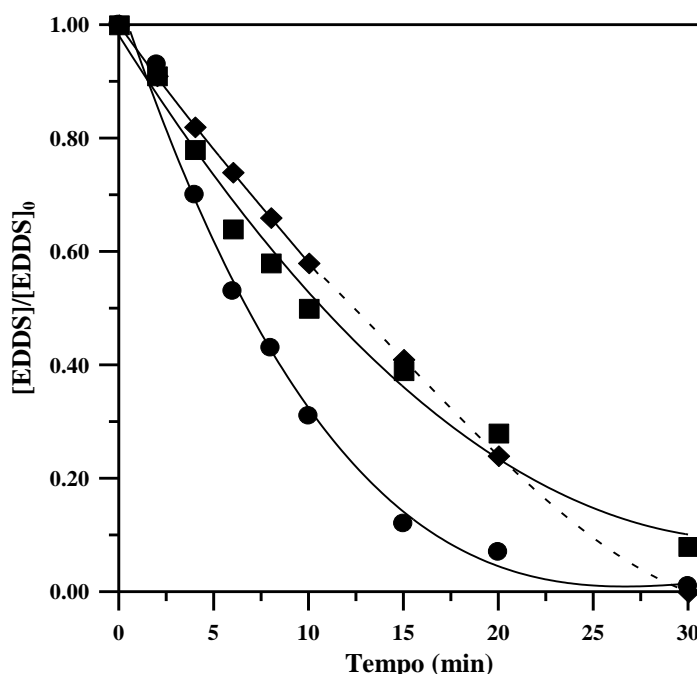


Figura 11 – Efeito do pH inicial na fotodegradação do EDDS. [EDDS]₀ = 0,2 mM, [CuSO₄]₀ = 1,0 (mM), [TiO₂ anat.] = 50 mg/L, lâmpada de vapor de Hg, N₂, T = 25°C. (●) pH 2,0, (■) pH 3,0, (◆) pH 3,8.

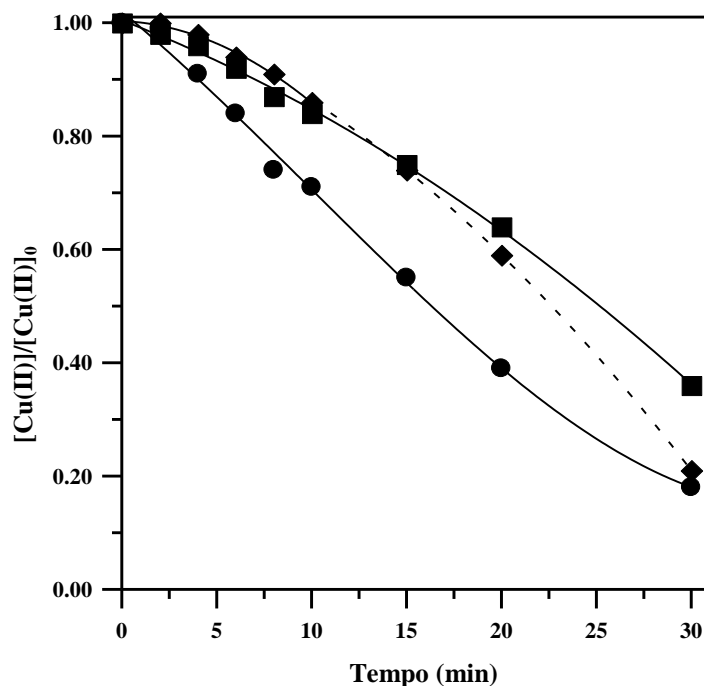


Figura 12 – Efeito do pH inicial na fotoredução do Cu(II). $[EDDS]_0 = 0,2 \text{ mM}$, $[CuSO_4]_0 = 1,0 \text{ (mM)}$, $[TiO_2 \text{ anat.}] = 50 \text{ mg/L}$, lâmpada de vapor de Hg, N_2 , $T = 25^\circ\text{C}$. (●) pH 2,0, (■) pH 3,0, (◆) pH 3,8.

Maiores remoções de EDDS e Cu(II) ocorrem em pH inicial 2,0. Diferentemente dos testes realizados em pH 2,0 e 3,0, não foi possível concluir o experimento em pH 3,8, já que após 10 min de tratamento há uma queda acentuada do pH, chegando a 3,1 (linhas tracejadas). Tal fato pode ser atribuído à presença de ácidos orgânicos formados durante o processo fotocatalítico (YANG e DAVIS, 2001; SATYRO *et al.*, 2014a). Para evitar essa diminuição do pH durante o experimento, seria necessário trabalhar com um sistema de tamponado, contudo, a introdução dessas espécies dificultaria qualquer extrapolação experimental em condições naturais. Por esta razão, decidiu-se pela não utilização de qualquer espécie de tampão, realizando todos os demais experimentos a pH 2,0, no qual há predominância dos complexos CuH_2EDDS e $CuHEDDS^-$ (ORAMA *et al.*, 2002).

Os resultados obtidos nesse trabalho concordam com trabalhos encontrados na literatura, que mostram que maior oxidação de complexos de Cu(II)-EDTA usando TiO_2 e raios UV é atingida a baixos valores de pH na oxidação de complexos de Cu(II)-

EDTA usando TiO_2 e raios UV (YANG e DAVIS, 2000). Por outro lado, os estudos realizados por AMAN e colaboradores (2011) demonstraram que a taxa de fotoredução do cobre aumenta com a elevação do pH quando o ácido fórmico é usado como sequestrador de vacâncias do fotocatalisador TiZr10 .

6.3.1.1.3 Efeito do tipo de TiO_2

O estudo da influência do tipo de TiO_2 na degradação do EDDS e na fotoredução de Cu(II) foi realizado com uma concentração constante do TiO_2 de 50 mg/L. Os resultados obtidos com diferentes amostras comerciais de TiO_2 são mostrados nas Figuras 13 e 14.

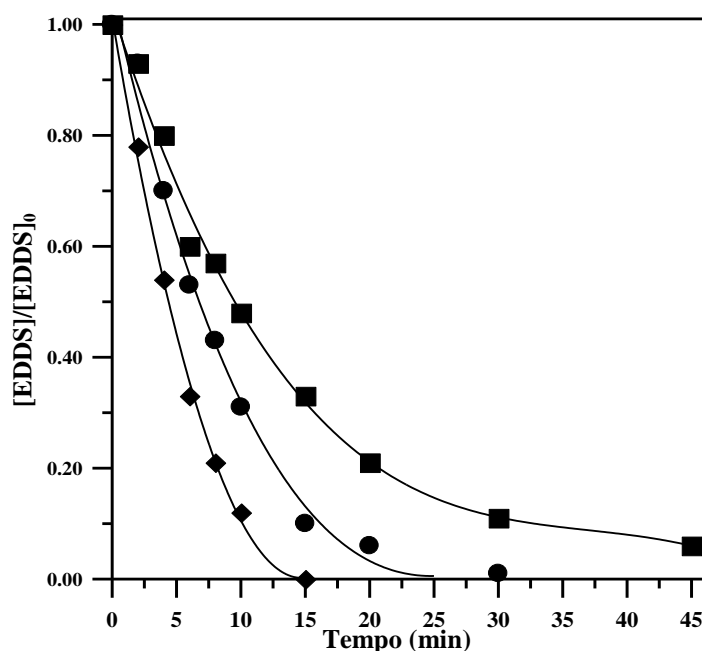


Figura 13 – Efeito do tipo de TiO_2 na degradação do EDDS. $[\text{EDDS}]_0 = 0,2 \text{ mM}$, $[\text{CuSO}_4]_0 = 1,0 \text{ (mM)}$, $[\text{TiO}_2 \text{ anat.}] = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2,0$, lâmpada de vapor de Hg, N_2 , $T = 25^\circ\text{C}$. (●) anatase, (■) rutilo, (◆) P25 aeróxido.

Observa-se que a degradação do EDDS (Figura 13) e a fotoredução do Cu(II) (Figura 14) são afetadas com a mudança da forma cristalina do TiO_2 . Os melhores resultados em termos de conversão do EDDS e do Cu(II) foram obtidos com o P25 Aeróxido, seguido das formas anatase e rutilo, respectivamente.

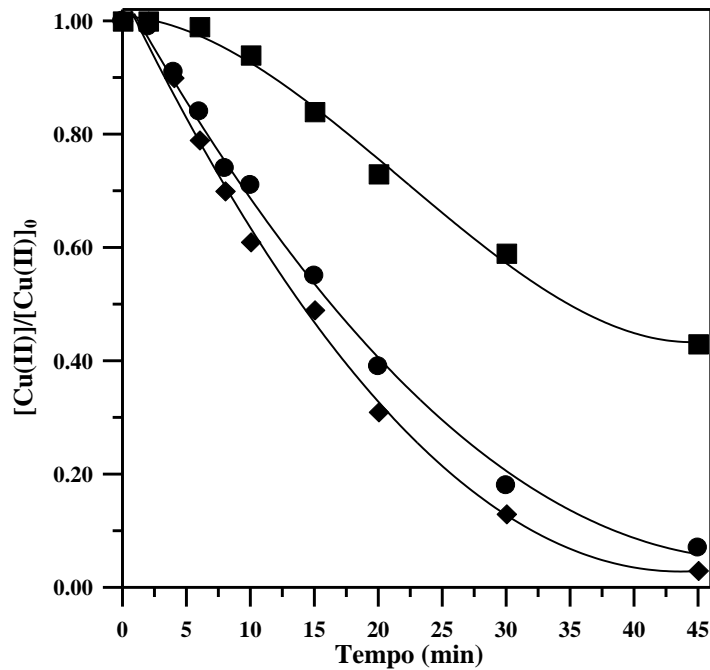


Figura 14 – Efeito do tipo de TiO_2 na fotoredução do Cu(II) . $[\text{EDDS}]_0 = 0,2 \text{ mM}$, $[\text{CuSO}_4]_0 = 1,0 \text{ (mM)}$, $[\text{TiO}_2] = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2,0$, lâmpada de vapor de Hg , N_2 , $T = 25^\circ\text{C}$. (●) anatase, (■) rutilo, (◆) P25 aeróxido.

Sob a hipótese de que o EDDS ou complexos Cu(II) -EDDS são adsorvidos sobre a superfície de TiO_2 , de modo semelhante ao relatado para os complexos de Cu-EDTA (YANG e DAVIS, 2001), os resultados obtidos podem ser explicados pelas diferenças entre os valores de área superficial específica dos diferentes TiO_2 (Tabela 5) (SATYRO *et al.*, 2014a). Na verdade, as taxas de conversão do Cu(II) e EDDS aumentam quanto maior a área superficial do TiO_2 usado (P25 aeróxido > anatase > rutilo). Contudo, não se pode descartar uma influência devido às diferenças da estrutura cristalina dos fotocatalisadores utilizados.

6.3.1.1.4 Efeito da concentração de TiO_2

O estudo da concentração de TiO_2 foi realizado com a forma anatase do TiO_2 , já que é uma forma pura e apresentou um dos melhores resultados. Os resultados estão reportados nas Figuras 15 e 16.

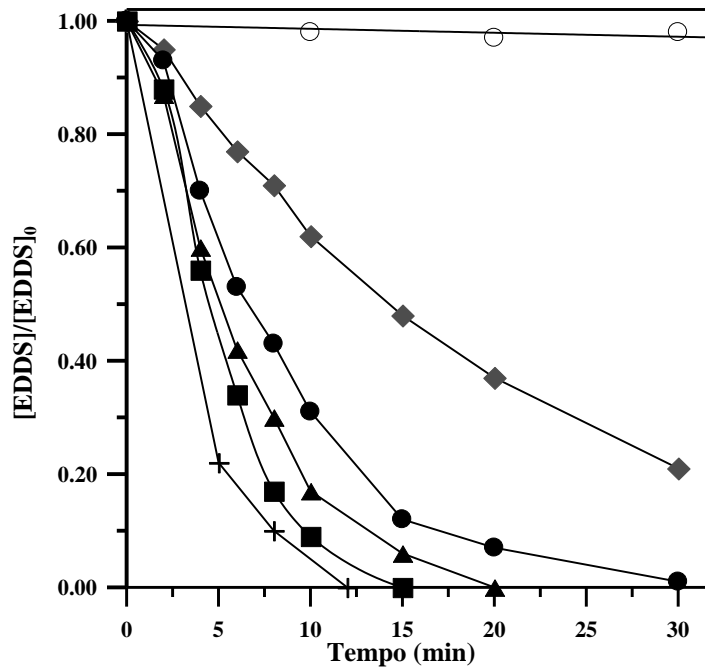


Figura 15 – Efeito da concentração de TiO_2 na degradação do EDDS. $[\text{EDDS}]_0 = 0,2 \text{ mM}$, $[\text{CuSO}_4]_0 = 1,0 \text{ (mM)}$, TiO_2 anat., $\text{pH} = 2,0$, lâmpada de vapor de Hg, N_2 , $T = 25^\circ\text{C}$. $[\text{TiO}_2]$ mg/L = (◆) 25, (●) 50, (▲) 75, (■) 100, (+) 500.

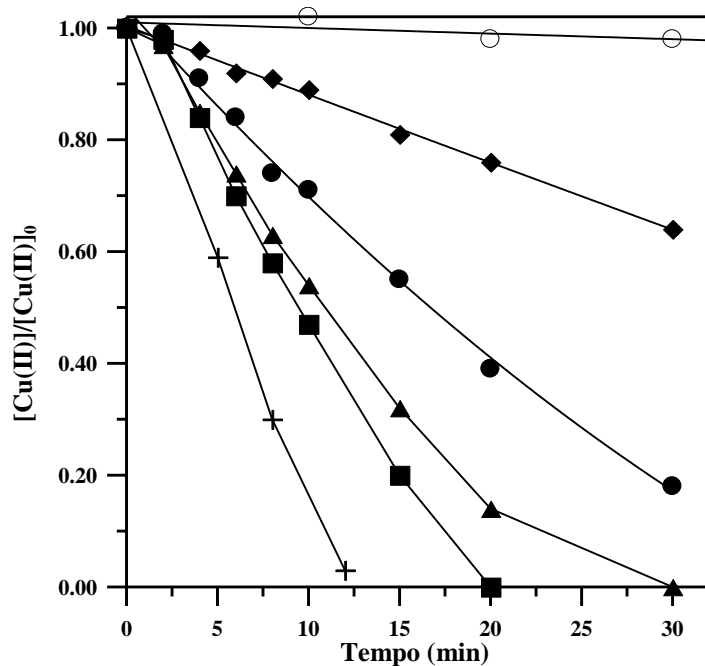


Figura 16 – Efeito da concentração de TiO_2 na fotoredução do Cu(II) . $[\text{EDDS}]_0 = 0,2 \text{ mM}$, $[\text{CuSO}_4]_0 = 1,0 \text{ (mM)}$, TiO_2 anat., $\text{pH} = 2,0$, lâmpada de vapor de Hg, N_2 , $T = 25^\circ\text{C}$. $[\text{TiO}_2]$ mg/L = (◆) 25, (●) 50, (▲) 75, (■) 100, (+) 500.

Na ausência de catalisador, não foi observada a remoção do EDDS ou das espécies de Cu(II) . O aumento da concentração do catalisador de 25 mg/L para 500

mg/L resultou em um grande aumento na degradação do EDDS, alterando o os tempos de meia-vida de reação para a oxidação do EDDS de 15 para 3 min, respectivamente.

Notou-se que o aumento da reatividade não foi tão grande para as mais elevadas concentrações de TiO_2 , o que pode ser relacionado ao efeito da dispersão de luz pelo excesso de partículas de TiO_2 (HERMANN, 2005; SATYRO *et al.*, 2014a).

6.3.1.1.5 Efeito da concentração inicial de Cu(II)

A Figura 17 apresenta os resultados da degradação do EDDS em função de diferentes concentrações de Cu(II). Observa-se que para razões quase equimolares de reagentes (\bullet e \blacklozenge), ou seja, EDDS:Cu(II) 1:1, o EDDS não foi totalmente removido.

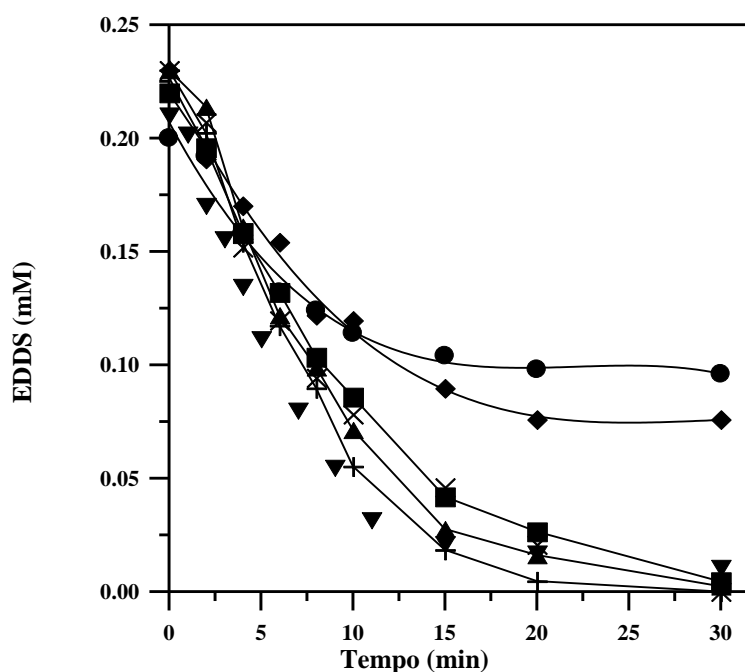
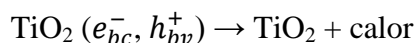


Figura 17 – Efeito da concentração inicial de Cu(II) na degradação do EDDS. $[\text{EDDS}]_0 = 0,2$ mM, $[\text{TiO}_2 \text{ anat.}] = 50$ mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N_2 , T = 25°C. $[\text{CuSO}_4]_0$ (mM) = (\bullet) 0,2, (\blacklozenge) 0,3, (\blacktriangledown) 0,5, (\blacksquare) 0,8, (\blacktriangle) 1,0, (+) 1,2, (\times) 1,4.

Ao contrário do que ocorreu com as espécies de Cu(II), ou seja, quando foram utilizadas razões quase equimolares (EDDS:Cu(II) 1:1), as espécies de Cu(II) foram

completamente reduzidas em menos de 20 min de reação (Figura 18). Portanto, para tempos de reação mais longos de irradiação, já não existiam mais espécies químicas, no caso o Cu(II), capazes de capturar os elétrons fotogerados, prevalecendo a recombinação entre h^+ e e^- no TiO_2 (Reação 36) (SATYRO *et al.*, 2014a).



Reação 36

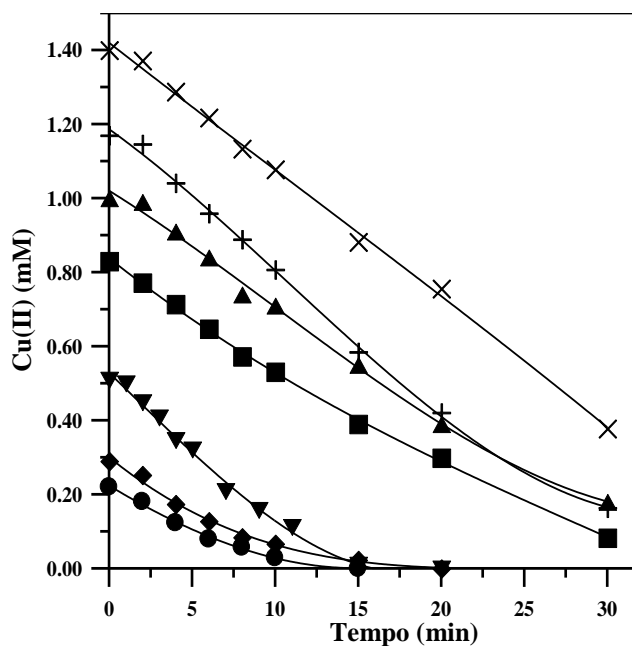


Figura 18 – Efeito da concentração inicial de Cu(II) na fotoredução do Cu(II). $[EDDS]_0 = 0,2$ mM, $[TiO_2 \text{ anat.}] = 50$ mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N_2 , T = 25°C. $[CuSO_4]_0$ (mM) = (●) 0,2, (◆) 0,3, (▼) 0,5, (■) 0,8, (▲) 1,0, (+) 1,2, (×) 1,4.

Observa-se ainda que a concentração de cobre inicial influenciou pouco a sua taxa inicial consumo. Para explicar esse comportamento, as taxas iniciais de redução de Cu(II) foram derivadas para qualquer condição inicial e reportadas contra as concentrações de $Cu(II)_0$, CuH_2EDDS e $CuHEDDS^-$ (Figura 19).

As concentrações de CuH_2EDDS e $CuHEDDS^-$ foram estimadas por tentativa e erro em um modelo construído por um sistema de equações (Equações 3 - 17) constituído por: constante de equilíbrio da água (K_w) (Equação 3), constantes de complexação do EDDS (K_{a1} - K_{a4}) (Equações 4 - 7), constante de formação do

complexo Cu-EDDS ($K_1 - K_4$) (Equações 8 - 11), balanço de massas (Equações 12 - 15), balanço de cargas (Equação 16) e a força iônica pela equação de Davies (Equação 17).

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \quad \text{Equação 3}$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [H_3EDDS^-]}{[H_4EDDS]} \quad \text{Equação 4}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [H_2EDDS^{2-}]}{[H_3EDDS^-]} \quad \text{Equação 5}$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+] \cdot [HEDDS^{3-}]}{[H_2EDDS^{2-}]} \quad \text{Equação 6}$$

$$K_{a4} = \frac{[H^+] \cdot [EDDS^{4-}]}{[HEDDS^{3-}]} \quad \text{Equação 7}$$

$$K_1 = \frac{[CuEDDS^{2-}]}{[Cu^{2+}] \cdot [EDDS^{4-}]} \quad \text{Equação 8}$$

$$K_2 = \frac{[CuHEDDS^-]}{[CuEDDS^{2-}] \cdot [H^+]} \quad \text{Equação 9}$$

$$K_3 = \frac{[CuH_2EDDS]}{[CuHEDDS^-] \cdot [H^+]} \quad \text{Equação 10}$$

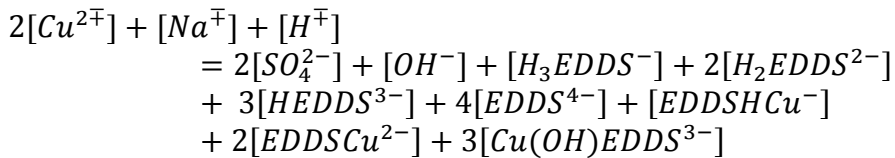
$$K_4 = \frac{[CuEDDS^{2-}]}{[Cu(OH)EDDS^{3-}] \cdot [H^+]} \quad \text{Equação 11}$$

$$\begin{aligned} [HNa_3EDDS]_0 &= [H_4EDDS] + [H_3EDDS^-] + [H_2EDDS^{2-}] \\ &+ [HEDDS^{3-}] + [EDDS^{4-}] + [EDDSCu^{2-}] \\ &+ [EDDSHCu^-] + [Cu(OH)EDDS^{3-}] \\ &+ [CuH_2EDDS] \end{aligned} \quad \text{Equação 12}$$

$$[Na^+] = 3[HNa_3EDDS]_0 \quad \text{Equação 13}$$

$$\begin{aligned} [CuSO_4]_0 &= [Cu^{2+}] + [EDDSCu^{2-}] + [EDDSHCu^-] \\ &+ [Cu(OH)EDDS^{3-}] + [CuH_2EDDS] \end{aligned} \quad \text{Equação 14}$$

$$[SO_4^{2-}] = [CuSO_4]_0 \quad \text{Equação 15}$$



Equação 16

$$-\log_{10} \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \right) - 0,2I$$

Equação 17

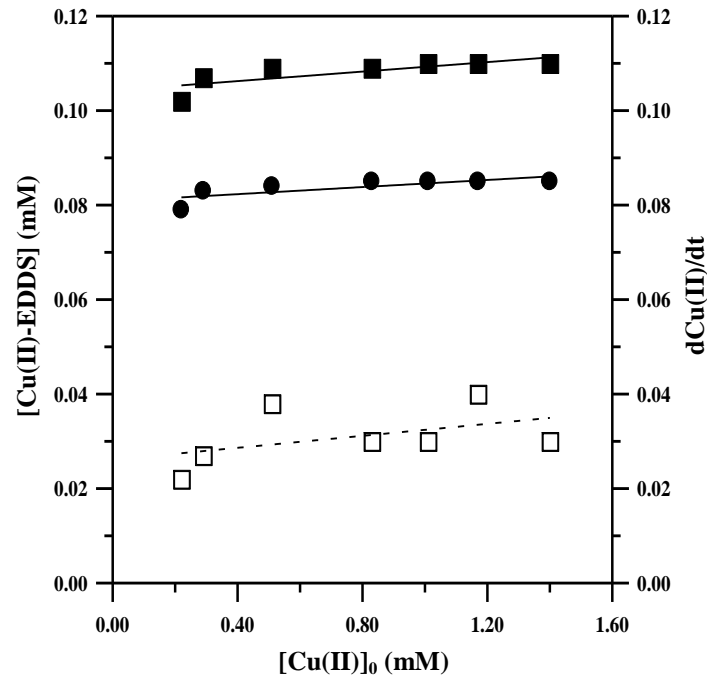


Figura 19 – Concentração dos complexos CuHEDDS⁻ (●) e CuH₂EDDS (□) confrontada com as taxas de remoção de Cu(II) (■) em diferentes concentrações iniciais de Cu(II). [EDDS]₀ = 0,2 mM, [TiO₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N₂, T = 25°C.

É interessante notar que as concentrações iniciais de ambas as espécies são mantidas quase constantes para todas as concentrações iniciais de Cu(II), formando perfis paralelos da taxa inicial de redução do Cu(II). Em outras palavras, existe uma forte relação entre as concentrações das espécies de CuH₂EDDS e CuHEDDS⁻ e as taxas de redução de Cu(II), indicando que somente íons cúpricos complexados são capazes de reagir com os elétrons fotogerados na superfície do TiO₂ (SATYRO *et al.*, 2014a).

6.3.1.1.6 Efeito do contra íon

O efeito do contra íon foi estudado adicionando os íons Cu(II) na forma de diferentes sais, entre eles sulfato, cloreto, perclorato, hidróxido e acetato. Os resultados são apresentados nas Figuras 20 e 21.

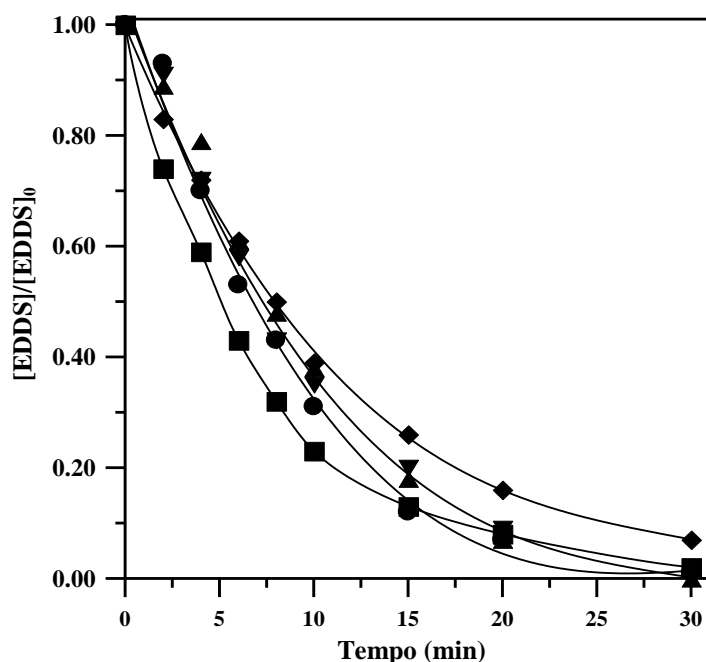
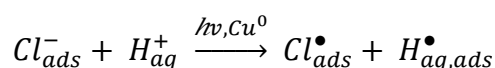


Figura 20 – Efeito do tipo de contra íon: Fotodegradação do EDDS. $[EDDS]_0 = 0,2 \text{ mM}$, $[Cu(II)]_0 = 1,0\text{mM}$, $[TiO_2 \text{ anat.}] = 50 \text{ mg/L}$, $pH = 2,0$, lâmpada de vapor de Hg, N_2 , $T = 25^\circ\text{C}$. (●) $CuSO_4$, (◆) $CuCl_2$, (■) $Cu(ClO_4)_2$, (▲) $Cu(OH)_2$, (▼) $Cu(CH_3COO)_2$.

A natureza do contra íon parece não exercer qualquer efeito nos perfis de remoção de EDDS (Figura 20) e do Cu(II) (Figura 21), com exceção dos íons cloreto. Na presença de cloreto há uma diminuição da taxa de fotoredução dos íons de Cu(II), principalmente. Tal resultado pode ser explicado pela possível adsorção, sob radiação, dos íons cloreto na superfície do Cu(0) formado durante o processo fotocatalítico, que então reagem com prótons solvatados (Reação 38) (EISEL e TAUSCH, 1999; SATYRO *et al.*, 2014a).



Reação 38

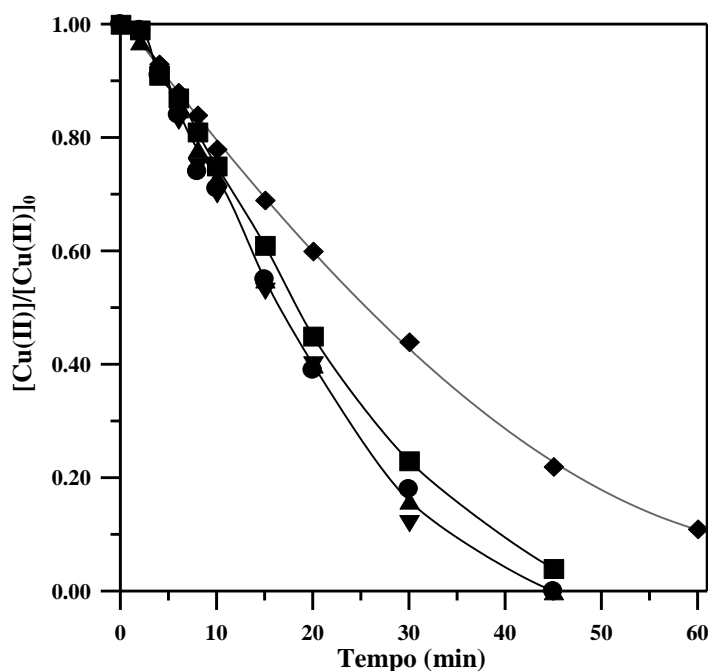
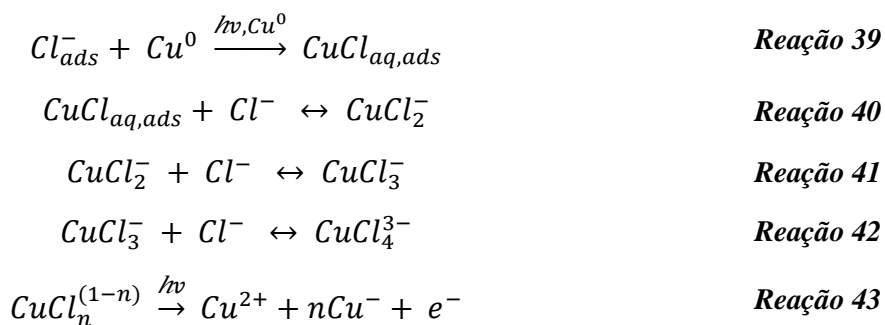


Figura 21 – Efeito do tipo de contra íon na fotoredução do Cu(II). [EDDS]₀ = 0,2 mM, [Cu(II)]₀ = 1,0mM, [TiO₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N₂, T = 25°C. (●) CuSO₄, (◆)CuCl₂, (■) Cu(ClO₄)₂, (▲)Cu(OH)₂, (▼) Cu(CH₃COO)₂.

As espécies cloreto adsorvidas reagem com o Cu(0), formando cloreto de cobre (CuCl) (Reação 39), este então se complexa com íons cloretos gerando complexos bi e tri-coordenados (Reação 40 - 42) (SHARMA e MILLERO, 1990) capazes de absorver luz UV e ejetarem elétrons na solução, regenerando então íons de Cu(II) (Reação 43) (HORVATH, 1994; STEVENSON *et al.*, 1994). Assim a presença de Cl⁻ retarda o processo de redução de Cu(II) (SATYRO *et al.*, 2014a).



6.3.1.1.7 Efeito do tipo de radiação

O efeito causado pela fonte de radiação utilizada foi investigado comparando os resultados obtidos com o mesmo reator sob radiação artificial e solar (Figura 22).

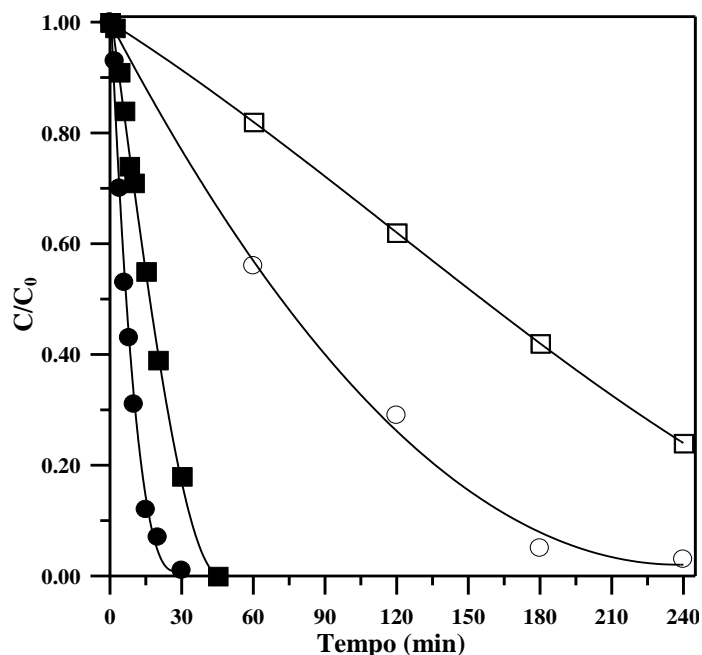


Figura 22 – Efeito da fonte de radiação na fotodegradação do EDDS (●, ○), fotoredução do Cu(II) (■, □). $[\text{EDDS}]_0 = 0,2 \text{ mM}$, $[\text{CuSO}_4]_0 = 1,0 \text{ (mM)}$, $[\text{TiO}_2 \text{ anat.}] = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2,0$, N_2 , $T = 25^\circ\text{C}$. Lâmpada de vapor de Hg (●, ■). Luz solar (○, □), latitude 37°N em Julho, céu limpo, ($I_{280-315\text{nm}} = 21.40\mu\text{W/cm}^2$; $I_{315-400\text{nm}} = 316\mu\text{W/cm}^2$; $I_{400-1000\text{nm}} = 660\text{W/m}^2$).

Os resultados indicam que o processo pode ser realizado sob a luz do sol (□ e ○), embora que para os mesmos tempos de reação, as conversões são significativamente inferiores as obtidas utilizando iluminação artificial. Mesmo assim os resultados indicam a possibilidade do uso do TiO_2 em sistema fotoassistido, em condições exteriores de aeradas, para a remoção simultânea de EDDS e espécies cúpricas (SATYRO *et al.*, 2014a).

6.3.1.2 Investigação da participação dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e vacâncias (h^+) do TiO_2

A oxidação fotocatalítica intermediada por $\text{TiO}_2/\text{Cu(II)}$ sob condições deaeradas pode envolver competições entre as diferentes reações promovidas pelas vacâncias fotogeradas ($\text{TiO}_2(h^+_{bv})$) e os radicais $\bullet\text{OH}$ (MAROTTA *et al.*, 2012). Para esclarecer a contribuição de ambos, foram realizados alguns experimentos fotocatalíticos usando o álcool terc-butílico (*t*-BuOH) como sequestrador de radicais hidroxila (LV e XU, 2006) e iodeto de potássio (KI) como sequestrador de h^+ (ISHIBASH *et al.*, 2000) (Figuras 23 e 24).

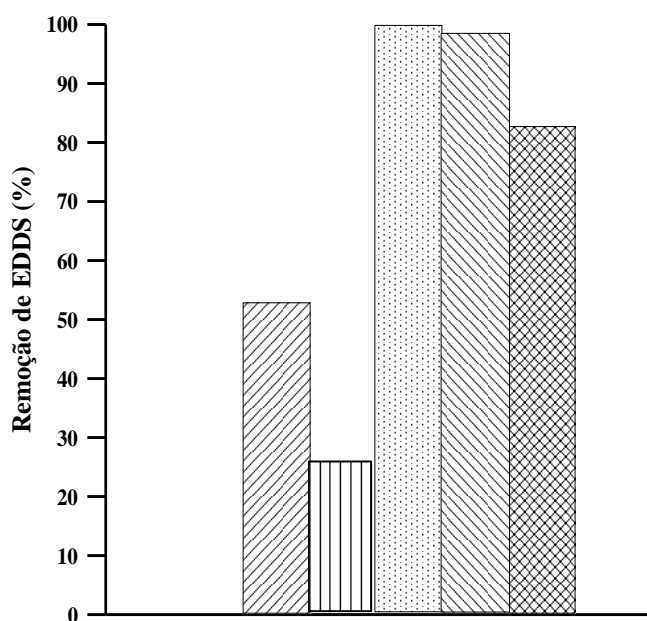


Figura 23 – Remoção fotocatalítica de EDDS sob condições deaeradas. $[\text{EDDS}]_0 = 0,2 \text{ mM}$; $[\text{CuSO}_4]_0 = 1,0 \text{ mM}$; $[\text{TiO}_2 \text{ anat.}] = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2,0$, lâmpada de vapor de Hg, N_2 , $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min.}$ Sem agente sequestrante; KI (3,0 mM); KI (10 mM); t-BuOH (3,0 mM); t-BuOH (10 mM).

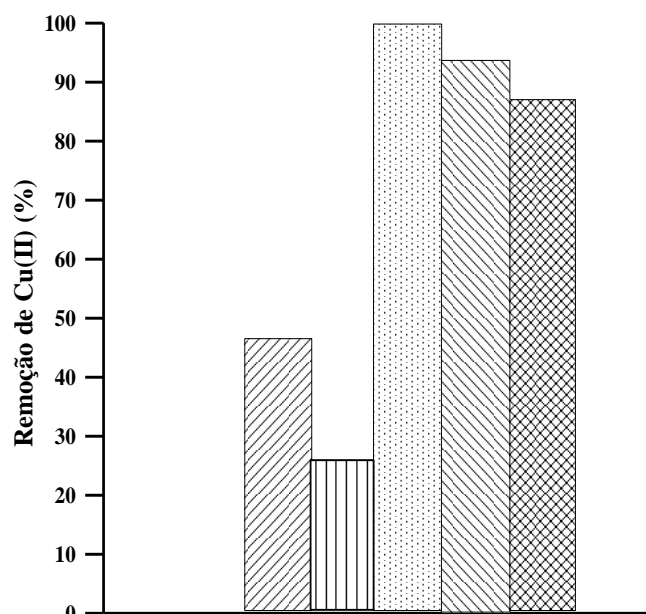







Figura 24 – Remoção fotocatalítica de Cu(II) sob condições deaeradas. [EDDS]₀ = 0,2 mM; [CuSO₄]₀ = 1,0 mM; [TiO₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, N₂, T = 25°C, t = 60 min.  Sem agente sequestrante;  KI (3,0 mM);  KI (10 mM);  t-BuOH (3,0 mM);  t-BuOH (10 mM).

Na presença de *t*-BuOH, o processo mostrou altas taxas de degradação (~85%) do EDDS, apenas um pouco menor do que aquelas alcançadas sem agentes sequestrantes, mesmo usando altas concentrações do álcool. Ao contrário do que ocorreu em presença do KI, que quanto maior sua concentração na solução menor a remoção de EDDS e Cu(II), chegando a valores de apenas 26% quando a concentração de KI foi aumentada. Pode-se concluir por esses resultados que a oxidação do EDDS ocorre principalmente pela reação com TiO₂(h_{bv}^+) e minimamente pelo ataque de \bullet OH (SATYRO *et al.*, 2014a).

6.3.1.3 Efeito dos intermediários de reação

Para avaliar possíveis efeitos dos intermediários formados durante processo de degradação do EDDS e na redução de íons de Cu(II), foi realizado um tratamento fotocatalítico por três vezes consecutivas, ou seja, três ciclos, reoxidando a cada ciclo o Cu(0) a Cu(II) na ausência de luz e presença de O₂ (Figura 25).

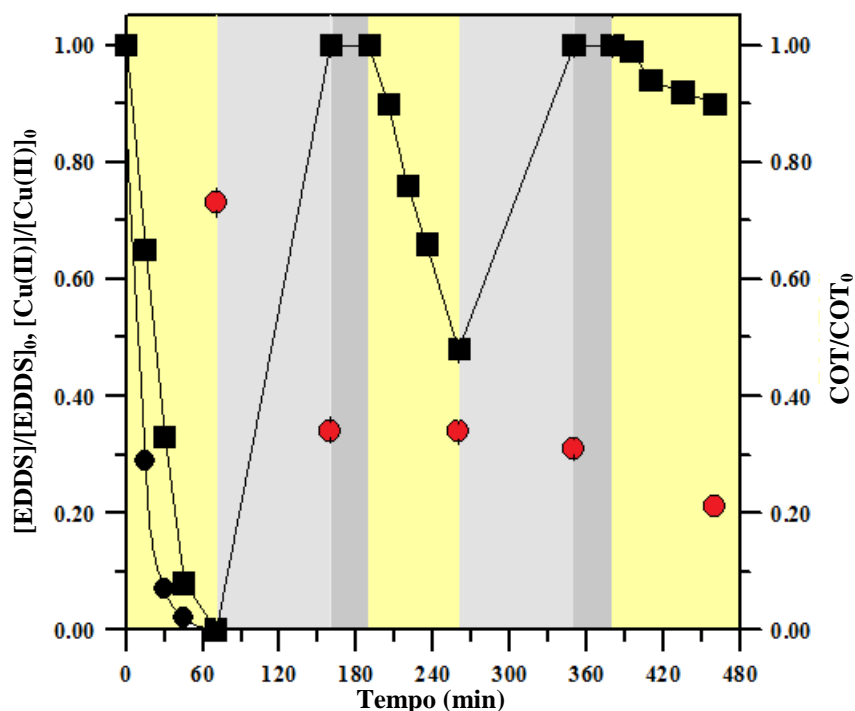
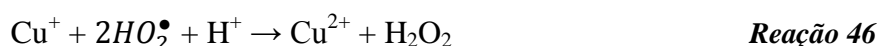
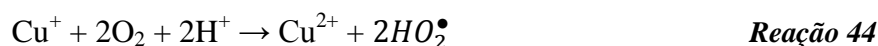


Figura 25 – Perfis das concentrações normalizadas de EDDS, Cu(II) e COT com lâmpada acesa e purga de N₂ ou lâmpada apagada e purga de O₂. [EDDS]₀ = 0,23 mM; [CuSO₄]₀ = 1,02 mM; [TiO₂ anat.] = 50 mg/L, pH = 2,0, lâmpada de vapor de Hg, T = 25°C. Lâmpada acesa/N₂ (área amarela) t = 60 min; lâmpada apagada/O₂ (área cinza claro); lâmpada apagada/N₂ (área cinza escuro). (●) EDDS; (■) Cu(II); (●) COT.

Na primeira hora de fototratamento (zona amarela) todo o EDDS e os íons de Cu(II) foram consumidos, havendo uma redução de 27% do COT. Em seguida o Cu(0) foi reoxidado a Cu(II) pelo borbulhamento de O₂ na ausência de luz (zona cinza claro). Durante esse passo há um decréscimo adicional do COT de 28%. Na última etapa do primeiro ciclo a solução foi deareada com N₂, removendo todo O₂ residual (zona cinza escuro). Assim, foram realizados mais dois ciclos como os descrito anteriormente, na mesma sequência.

Durante o segundo ciclo, na fase de irradiação, a concentração do Cu(II) reduziu em torno de 52%, mesmo na ausência de EDDS, enquanto que o COT pouco diminuiu. Esse comportamento indica a presença de intermediários de reação que são capazes de reagir com TiO₂(h_ν⁺). Já no terceiro ciclo, as variações na concentração de Cu(II) e COT na etapa fotocatalítica foram baixas.

A diminuição da COT durante o borbulhamento de O₂ na ausência de luz no primeiro ciclo pode ser explicada pela produção de H₂O₂ com a participação de íons de cobre (Reações 44 a 47) (STEMMLER e VON GUNTEN, 2000; SATYRO *et al.*, 2014a).



O H₂O₂ formado é capaz de reagir com as espécies de Cu(I) formando radicais hidroxila (Reação 48), reação tipo Fenton (EBERHARDT *et al.*, 1989), que destrói os compostos orgânicos presentes na solução. Sendo então responsável pela mineralização observada na ausência de luz durante o primeiro ciclo do experimento (SATYRO *et al.*, 2014a).



Observou-se também que a remoção de COT passa a ser muito pequena, ou seja, a matéria orgânica residual não foi removida por fotocatalise e nem pelo processo Fenton. Portanto, os intermediários formados são muito resistentes à oxidação. Análises cromatográficas indicaram a formação dos ácidos glioxálico, oxalacético e acético no final do processo fotocatalítico (SATYRO *et al.*, 2014a).

6.3.2 Solução sintética e real da lavagem do solo

À luz do conhecimento gerado pelos experimentos anteriores, que utilizaram uma solução sintética com somente EDDS e Cu(II), fez-se o tratamento de uma solução sintética de maior complexidade. Essa solução sintética foi produzida baseada

na solução real de lavagem do solo amostrado, contendo as mesmas concentrações de EDDS, Cu(II), Fe(III) e Zn(II).

6.3.2.1 Espectro de absorção UV/Vis

Em um primeiro momento, tendo em mente que o objetivo final é o tratamento de uma solução real, fez-se uma análise do espectro de absorção no UV/Vis (Figura 26) para avaliar o quanto essas soluções diferem entre si, em relação à absorbância no UV/Vis.

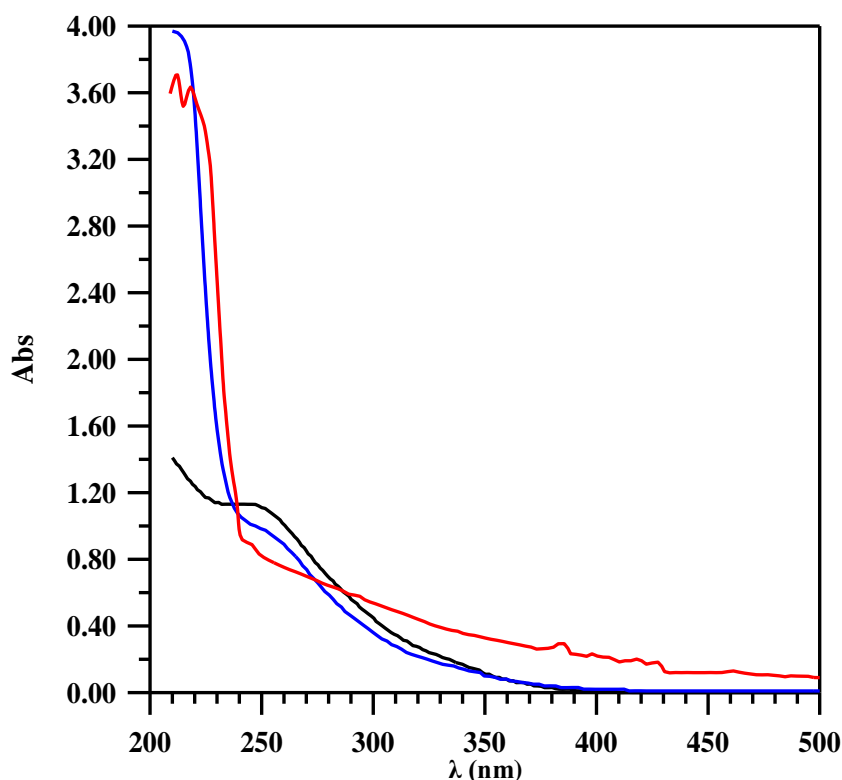


Figura 26 – Espectro de absorção UV/Vis: solução sintética (—), solução real de lavagem do solo com EDDS (—), solução real de lavagem do solo sem EDDS (—). Solução sintética: [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,10 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM (pH 7,5). Solução real de lavagem do solo sem EDDS: [Cu(II)]₀ = 0,001mM, [Fe(III)]₀ = 0,045 mM, [Zn(II)]₀ < 7.6 × 10⁻⁴ mM (pH 7,8). Solução real de lavagem do solo com EDDS: [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,07 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM (pH 7,8).

Os espectros das três amostras apresentaram uma diminuição na absorvância total com o aumento do comprimento de onda. No entanto, as soluções reais, uma sem EDDS e com baixa concentração de metais (vermelho) e a outra com EDDS (azul) apresentaram uma absorção total entre 210-230 nm muito maior do que a mistura sintética (preto). Esses resultados sugerem que as soluções reais de lavagem do solo contêm uma fração relativamente alta de matéria orgânica natural dissolvida (DNOM), liberada durante o processo de lavagem do solo (DILLING e KAISER, 2002; SATYRO *et al.*, 2014b). A DNOM é caracterizada por massas moleculares muito elevadas e, geralmente, possui compostos fenólicos, cetônicos e grupos carboxílicos capazes de se complexar com íons de metais solúveis (CHOROVER e AMISTADI, 2001), e que absorvem na região UV. Em particular, dependendo das condições experimentais, alguns complexos Metal/DNOM, como Fe(III)/DNOM, sofrem uma rápida reação fotoquímica sob irradiação solar gerando espécies oxidantes reativas (ROS) (FAUST e ZEPP, 1993).

6.3.2.2 Tratamento fotocatalítico

Experimentos fotocatalíticos como $\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{N}_2$, $\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{ar}$, Fe(III)-EDDS/ $\text{h}\nu/\text{ar}$ e Fe (III)-EDDS/ $\text{h}\nu/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ar}$ foram testados na remoção simultânea de EDDS, Cu (II), Fe (III) e Zn (II).

6.3.2.2.1 Solução sintética da lavagem do solo

Em relação ao EDDS (Figura 27) há uma diferença acentuada nos graus de remoção alcançados por meio do sistema $\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{N}_2$ quando comparado aos outros sistemas utilizados $\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{ar}$, Fe(III)-EDDS/ $\text{h}\nu/\text{ar}$ ou Fe(III)-EDDS/ $\text{h}\nu/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ar}$. No sistema $\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{N}_2$ que é realizado em ausência de O_2 , o grau máximo de remoção, de 25,7%, foi alcançada após 120 min de tratamento, enquanto a remoção completa ou quase completa do EDDS foi alcançada nos sistemas fotocatalíticos com presença

de O₂ dentro de 30 min. A alta eficiência de remoção do EDDS com TiO₂/hv/ar, Fe(III)-EDDS/hv/ar e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂ pode ser atribuída à geração de radicais hidroxila, que são espécies oxidantes poderosas e capazes de destruir rapidamente um grande número de moléculas orgânicas. Em vez disso, quando o sistema TiO₂/hv/N₂ é adotado, o EDDS é principalmente removido, como descrito no caso das soluções sintéticas de EDDS e Cu, através da reação com as vacâncias foto geradas (SATYRO *et al.*, 2014b). O que muda é a presença de DNOM, que passa a competir com EDDS também pelas vacâncias.

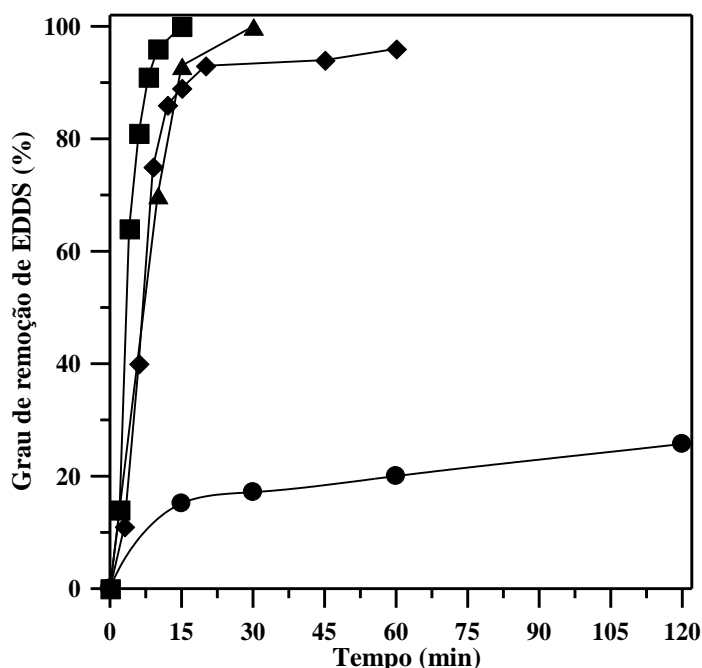


Figura 27 – Remoção de EDDS de uma solução aquosa sintética por TiO₂/hv/N₂ (●), TiO₂/hv/ar (▲), Fe(III)-EDDS/hv/ar (◆) e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar (■). [EDDS]₀ = 0,36mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,1 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM. [TiO₂ anat.] = 100 mg/L, [H₂O₂]₀ = 5,0 mM (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 °C.

No entanto, o sistema de TiO₂/hv/N₂ provou ser o único capaz de remover espécies de Cu (●, Figura 28). De fato, em condições de aeradas, como visto na primeira etapa deste trabalho, os íons de cobre são reduzidos a Cu(0) pela redução pelos e⁻ foto gerados no TiO₂.

A remoção de Cu(II) insignificante nos processos aerados, como TiO₂/hv/ar, Fe(III)-EDDS/hv/ar e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂, mesmo para tempos de reação prolongados, nos quais o EDDS é completamente destruído, mostra que nas condições adotadas o cobre não precipita como Cu(OH)₂, apesar de seu baixo valor K_{ps} ($4,8 \times 10^{-20} \text{ M}^3$ - T 25 ° C, MARTELL e SMITH, 1976) (SATYRO *et al.*, 2014b).

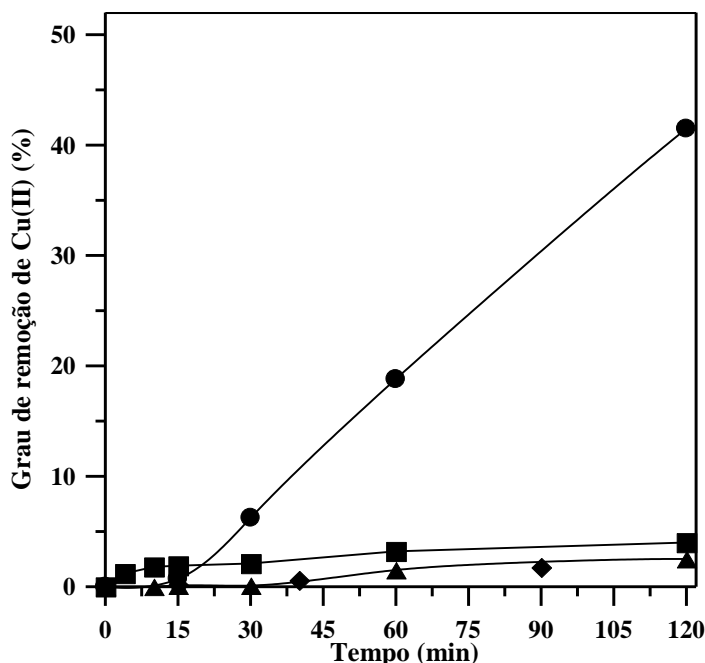


Figura 28 – Remoção de Cu(II) de uma solução aquosa sintética por TiO₂/hv/N₂ (●), TiO₂/hv/ar (▲), Fe(III)-EDDS/hv/ar (◆) e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar (■). [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,1 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM. [TiO₂ anat.] = 100 mg/L, [H₂O₂]₀ = 5,0 mM (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 ° C.

O ferro não pode ser removido da solução por meio de foto-redução usando o sistema TiO₂/hv/N₂, (●, Figura 29), ao passo que, graus de remoção quase completos foram atingidos nos processos fotocatalíticas aerados. Tais processos são capazes de destruir os complexos Fe(II)/EDDS e do tipo Fe(III)/EDDS. As altas remoções de Fe são atribuídas à precipitação de Fe (OH)₃ (K_{ps} = $1,6 \times 10^{-39} \text{ M}^4$ - T 25°C, MARTELL e SMITH, 1976) (SATYRO *et al.*, 2014b).

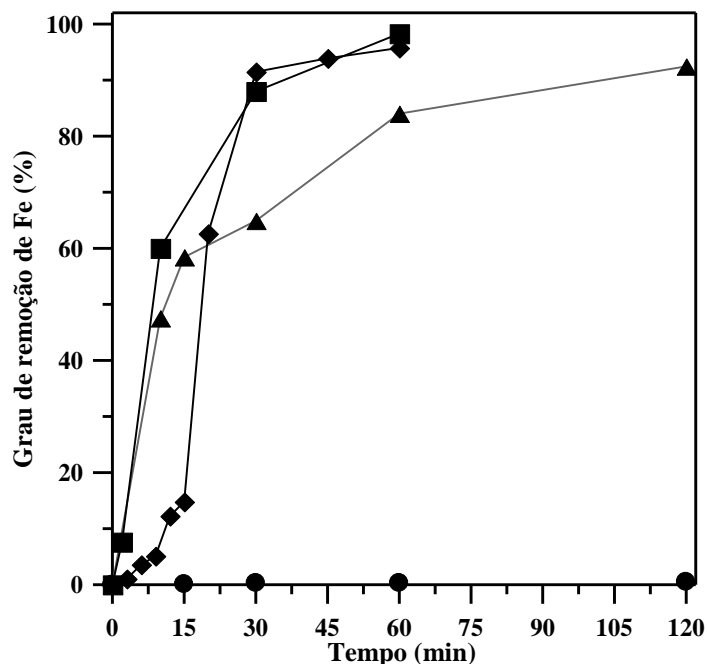


Figura 29 – Remoção de Fe de uma solução aquosa sintética por TiO₂/hv/N₂ (●), TiO₂/hv/ar (▲), Fe(III)-EDDS/hv/ar (◆) e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar (■). [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,1 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM. [TiO₂ anat.] = 100 mg/L, [H₂O₂]₀ = 5,0 mM (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 °C.

Assim como no caso do Fe, não é possível remover as espécies de Zn solúveis pela fotocatalise sacrificial sem O₂ (●, Figura 30), como também relatado por LITTER (1999). Isso porque a redução direta de Zn(II) para Zn(0) pelos elétrons foto gerados em TiO₂ é termodinamicamente desfavorável (CHENTHAMARAKSHAN *et al.*, 2000).

Por outro lado, observa-se um aumento progressivo dos graus de remoção de Zn a partir do sistema TiO₂/hv/ar (▲, Figura 30) para o Fe(III)-EDDS/hv/ar (◆, Figura 30) e, para Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar (■, Figura 30). O valor do K_{ps} do Zn(OH)₂ (3,0 × 10⁻¹⁶ M³ a T 25°C, MARTELL e SMITH, 1976) é muito alto em comparação com o relatado anteriormente para o Cu(OH)₂, para permitir a precipitação sob as mesmas condições experimentais adotadas (SATYRO *et al.*, 2014b).

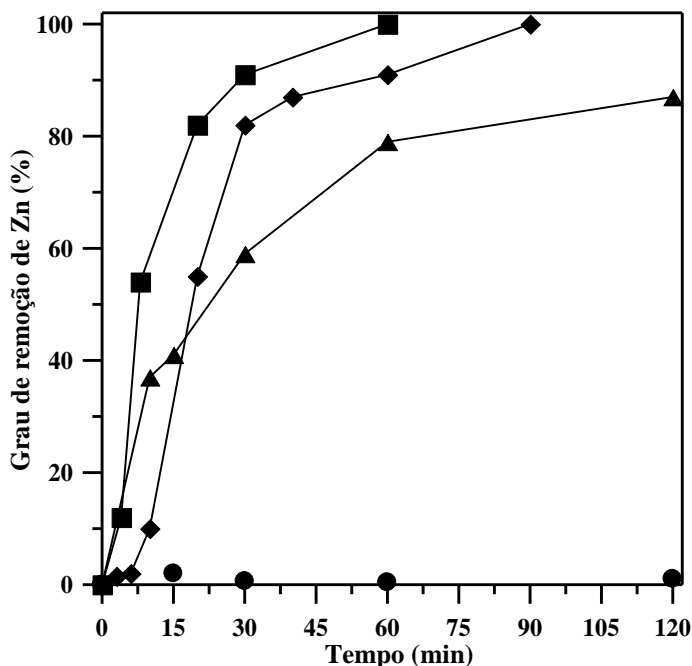


Figura 30 – Remoção de Zn de uma solução aquosa sintética por TiO₂/hv/N₂ (●), TiO₂/hv/ar (▲), Fe(III)-EDDS/hv/ar (◆) e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar (■). [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,1 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM. [TiO₂ anat.] = 100 mg/L, [H₂O₂]₀ = 5,0 mM (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 °C.

SOMASUNDARAM *et al.* (2004) e KABRA *et al.* (2008), sugerem que a redução de Zn ocorre por radicais orgânicos intermediários, que são normalmente fortes redutores (WARDMAN, 1989). Tais radicais seriam gerados pelo ataque dos radicais $\bullet\text{OH}$ ao EDDS e os seus subprodutos de oxidação (Reações 49 e 50) (SATYRO *et al.*, 2014b).



É importante salientar que ensaios preliminares, realizadas na ausência de radiação e com 100 mg/L de TiO₂, não mostraram a adsorção de EDDS ou das espécies metálicas investigadas na superfície do catalisador (SATYRO *et al.*, 2014b).

6.3.2.2.2 Solução real da lavagem do solo

A solução proveniente da lavagem do solo com EDDS foi caracterizada inicialmente logo após a lavagem do solo Tabela 8.

Os processos de remoção do EDDS mais eficientes foram $\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{N}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{ar}$ (▲ e ●, Figura 31). A recombinação entre vacância e elétron é promovida em situações de elevados graus de remoção de íons de cobre, diminuindo assim a oxidação de EDDS pelas vacâncias foto geradas (SATYRO *et al.*, 2014b). Menores graus de remoção foram alcançados nos sistemas com $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{h}\nu/\text{ar}$ e $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{h}\nu/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ar}$, devido, provavelmente, à presença de complexos mais estáveis Fe(III)-Ligantes e menos fotoativos ou não-fotoativos. Tais complexos podem ser criados entre as espécies geradas pela oxidação do EDDS e da DNOM por radicais $\bullet\text{OH}$ e entre Fe(III) (SATYRO *et al.*, 2014b).

Tem sido relatado (XIAO *et al.*, 2014; ABRAHAMSON *et al.*, 1994) que alguns ácidos carboxílicos, como o ácido oxálico, malônico, fórmico e ácidos formados normalmente durante os processos fotoassistidos Fenton e tipo Fenton, são capazes de formar complexos estáveis com Fe(III) e tais complexos podem apresentar uma baixa eficiência de degradação por absorção de luz, ou ainda a não degradação, como é o caso de complexos tipo Fe(III)-acetato (SATYRO *et al.*, 2014b).

Tal como observado para as soluções sintéticas, $\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{N}_2$ foi o único eficaz para a remoção de Cu(II) (●, Figura 32).

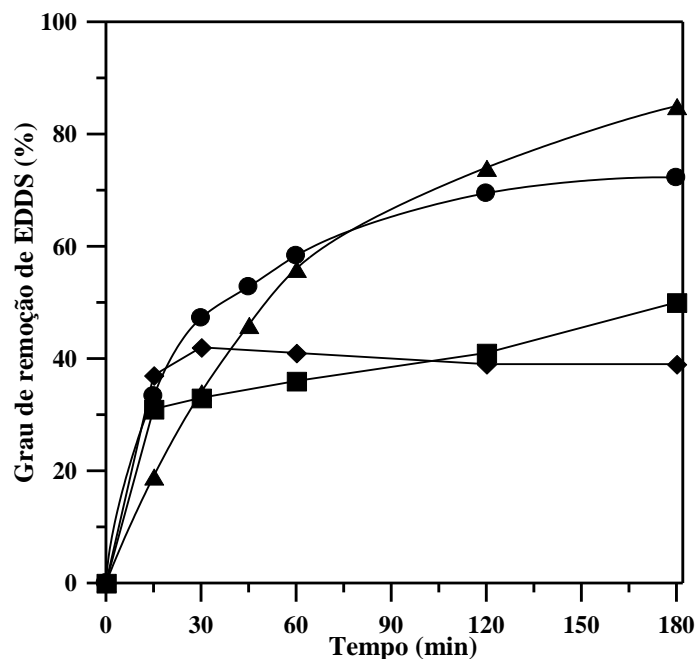


Figura 31 – Remoção de EDDS de uma solução real de lavagem de solo contaminado por TiO₂/hv/N₂ (●), TiO₂/hv/ar (▲), Fe(III)-EDDS/hv/ar (◆) e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar (■). [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,1 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM. [TiO₂ anat.] = 100 mg/L, [H₂O₂]₀ = 5,0 mM (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 °C.

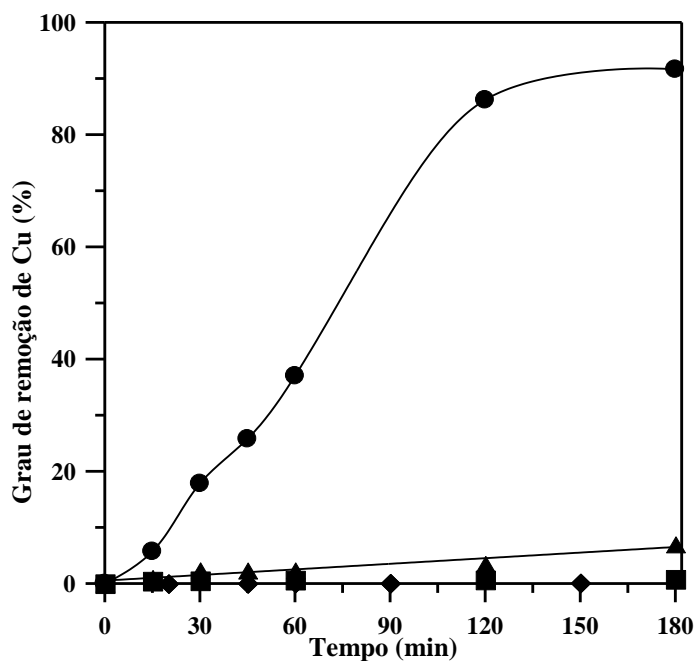


Figura 32 – Remoção de Cu de uma solução real de lavagem de solo contaminado por TiO₂/hv/N₂ (●), TiO₂/hv/ar (▲), Fe(III)-EDDS/hv/ar (◆) e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar (■). [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,1 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM. [TiO₂ anat.] = 100 mg/L, [H₂O₂]₀ = 5,0 mM (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 °C.

No caso dos íons Fe (Figura 33), os graus de remoção, após 180 min de tratamento, foram de 21,5%, 41%, 71,6% e 94,4% para o $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{N}_2$, $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{ar}$, $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{hv}/\text{ar}$ e $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{hv}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ar}$, respectivamente.

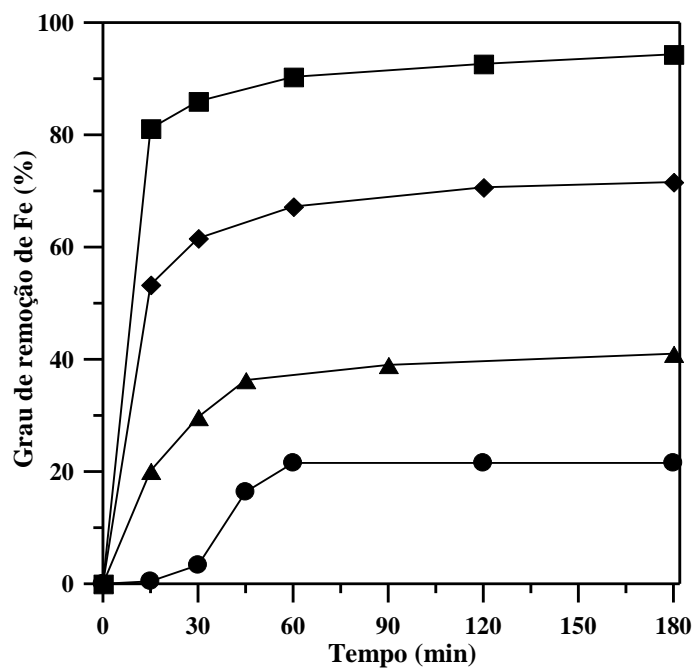


Figura 33 – Remoção de Fe de uma solução real de lavagem de solo contaminado por $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{N}_2$ (●), $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{ar}$ (▲), $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{hv}/\text{ar}$ (◆) e $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{hv}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ar}$ (■). $[\text{EDDS}]_0 = 0,36 \text{ mM}$, $[\text{Cu(II)}]_0 = 0,08 \text{ mM}$, $[\text{Fe(III)}]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Zn(II)}]_0 = 0,08 \text{ mM}$. $[\text{TiO}_2 \text{ anat.}] = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,0 \text{ mM}$ (quando adicionada), $\text{pH } 7,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Já os graus de remoção de Zn foram muito baixos, mesmo para tempos de reação prolongados (Figura 34). De todos os sistemas fotocatalíticos investigados, os melhores resultados foram obtidos utilizando $\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{ar}$ (19%, $t = 180 \text{ min}$) e $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{hv}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ar}$ (15,3%, $t = 180 \text{ min}$), sistemas provavelmente capazes de gerar radicais orgânicos intermediários que podem reduzir íons Zn(II) , como explanado anteriormente (SATYRO *et al.*, 2014b).

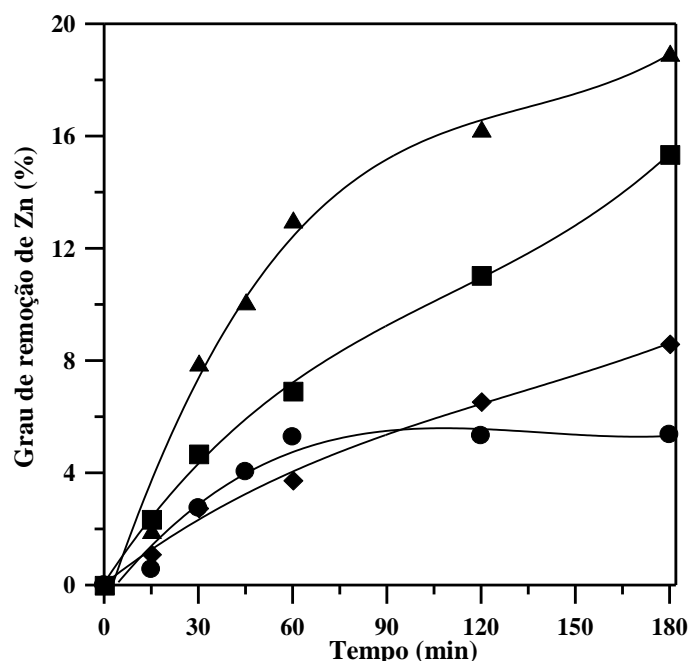


Figura 34 – Remoção de Zn de uma solução real de lavagem de solo contaminado por TiO₂/hv/N₂ (●), TiO₂/hv/ar (▲), Fe(III)-EDDS/hv/ar (◆) e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar (■). [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,1 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM. [TiO₂ anat.] = 100 mg/L, [H₂O₂]₀ = 5,0 mM (quando adicionada), pH 7,5, T = 25 °C.

6.3.2.2.3 Soluções sintéticas *versus* soluções reais da lavagem do solo

Uma comparação entre os conjuntos de dados obtidos (Tabela 10) indica que os graus de remoção alcançados para as soluções sintéticas foram maiores do que aqueles obtidos para a solução de lavagem real, comparando os mesmos processos fotocatalíticos, à exceção da fotocatalise heterogênea em ausência de O₂ (TiO₂/hv/N₂).

Para soluções reais de lavagem do solo, a eficácia dos tratamentos TiO₂/hv/ar, Fe(III)-EDDS/hv/ar e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar, que se baseiam principalmente na produção de radicais hidroxila, foi provavelmente reduzida pela presença da DNOM, uma vez que essa atua como um sequestrador de •OH (STAEHELIN e HOIGNE, 1985, SATYRO *et al.*, 2014b). Outra explicação pode ser dada para a fotocatalise sacrificial (TiO₂/hv/N₂), no qual o EDDS é removido principalmente pela reação com as vacâncias fotogeradas. Neste caso a DNOM poderia aumentar o grau de remoção de EDDS, atuando como um "fotossensibilizador" na geração de espécies de radicais

orgânicos reativos capazes de atacar os complexos de metal-EDDS (KAMIYA e KAMEYAMA, 2001; SATYRO *et al.*, 2014b).

No entanto, no caso das soluções reais de lavagem do solo, a remoção eficiente de EDDS foi obtida com tempos de tratamento muito longos (>3 h) para qualquer um dos processos investigados. O Cu é removido apenas por TiO₂/hv/N₂, ao passo que o melhor processo para a remoção de Fe(III) é o Fenton (Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar). No que se refere à remoção de Zn (II), os melhores processos foram TiO₂/hv/ar e Fe(III)-EDDS/hv/H₂O₂/ar, embora com uma eficiência mais baixa (SATYRO *et al.*, 2014b).

Tabela 10 – Taxa de remoção (%) de EDDS, Cu(II), Fe(III) e Zn(II) em 30 e 120 min de tratamento com diferentes processos fotocatalíticos em soluções sintéticas e reais. [TiO₂ anat.] = 100mg/L, [H₂O₂]₀ = 5,0mM, T = 25°C. Solução sintética: [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ = 0,08 mM, [Fe(III)]₀ = 0,1 mM, [Zn(II)]₀ = 0,08 mM. Solução real: [EDDS]₀ = 0,36 mM, [Cu(II)]₀ ~ 0,08 mM, [Fe(III)]₀ ~ 0,07 mM, [Zn(II)]₀ ~ 0,08 mM.

		Solução Sintética		Solução Real	
		30'	120'	30'	120'
TiO ₂ /hv/N ₂	EDDS	17	26	47	69
	Cu	6	41	18	86
	Fe	<1	<1	3	21
	Zn	1	1	3	5
TiO ₂ /hv/ar	EDDS	100	100	34	74
	Cu	<1	2,5	2	3
	Fe	65	92	30	40
	Zn	59	87	8	16
Fe(III)-EDDS/hv/ar	EDDS	93	100	42	39
	Cu	<1	2	<1	<1
	Fe	91	100	61	71
	Zn	82	100	3	6
Fe(III)-EDDS/hv/H ₂ O ₂ /ar	EDDS	100	100	33	41
	Cu	2	4	0,5	1
	Fe	88	100	86	93
	Zn	91	100	4	11

7 CONCLUSÃO

Os resultados da primeira etapa de experimentos dessa pesquisa mostraram a possibilidade de usar EDDS como agente de sacrifício no processo fotocatalítico em presença de TiO_2 sob atmosfera inerte para a redução de Cu(II) . Os dados mostraram uma conversão de 100% para ambas as espécies, porém com baixo grau de mineralização (24%).

Também se verificou que os intermediários formados durante o processo são capazes de contribuir para a redução completa de íons cúpricos presentes na solução.

Além disso, constatou-se que diferentes tipos de TiO_2 podem ser utilizados com pequenas diferenças, à exceção do rutilo.

As concentrações iniciais de Cu(II) e a natureza do contra íon, excluindo os íons Cl^- , parecem não afetar a reatividade do sistema. Foi também demonstrada a possibilidade de remoção do Cu(II) em presença de luz natural ao invés de artificial, apesar das taxas de remoção de EDDS e de Cu(II) serem cerca de quatro vezes menores.

Pode-se afirmar que a degradação do EDDS ocorre principalmente por sua interação direta com as vacâncias positivas geradas na superfície do catalisador, e que somente quando complexados os íons Cu(II) são capazes de serem reduzidos pelos fotoelétrons gerados na banda de valência.

Já na segunda etapa desse estudo na qual além de EDDS e Cu(II) a solução a ser tratada, sintética ou não, contém outros metais e compostos orgânicos naturais, os resultados mostraram que, para a remoção de EDDS, Cu , Fe e Zn de soluções de lavagem de solo reais e sintéticas é possível pela aplicação de diferentes processos fotocatalíticos.

Os graus de remoção de EDDS utilizando $\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{N}_2$ ou $\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{ar}$ nas soluções reais ($[\text{EDDS}]_0 = 0,36 \text{ mM}$, $[\text{TiO}_2] = 100 \text{ mg/L}$), foram em torno de 70-80% após 3 h de tratamento. No entanto tempos de reação menores (10 min) foram suficientes para alcançar o mesmo grau de conversão na solução de lavagem sintética pelos processos $\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{ar}$, $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{h}\nu/\text{ar}$ e $\text{Fe(III)-EDDS}/\text{h}\nu/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ar}$.

O único processo capaz de remover os íons de Cu(II) por fotoredução, gerando Cu(0) , em ambas as soluções de lavagem, real e sintética, foi o processo $\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{N}_2$.

Finalmente como projetos futuros, além da exploração do uso direto da luz solar natural, com a realização de experimentos ao ar livre, são necessárias novas investigações usando radiação solar artificial em soluções reais de lavagem de solo contaminado, a fim de escolher a melhor sequência fotocatalítica para alcançar os limites de concentração estabelecidos pelas agências governamentais locais. Isso porque como visto nos resultados, cada componente do resíduo da lavagem do solo, requer determinadas condições para ser eliminado. Assim é necessário aplicar uma sequência inteligente na qual os reagentes sejam aproveitados ao máximo, ao passo que cada contaminante seja removido da forma mais eficiente possível, de modo que a solução ao fim do tratamento atenda os limites legais exigidos. A Figura 35 mostra a sequência considerada, até então, ideal para remoção de EDDS, Cu, Fe e Zn. Contudo, estudos ainda estão sendo conduzidos de modo a esclarecer alguns dados.

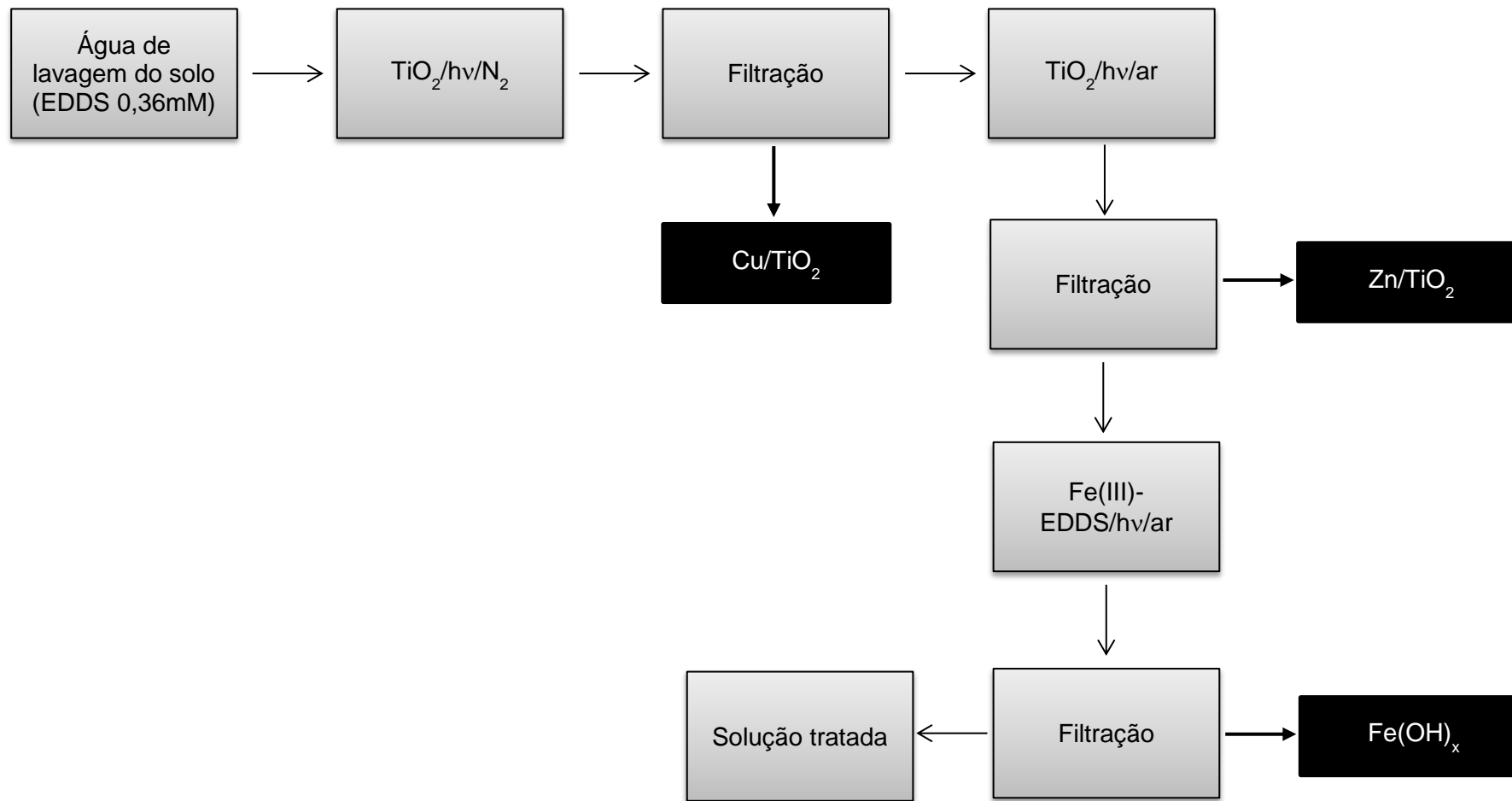


Figura 35 – Sequência de fototratamento para remoção simultânea de EDDS, Cu, Fe e Zn.

8 BIBLIOGRAFIA

- AASHTO. American Association of State Highway and Transportation Officials. **Soil Mechanics - Level 1**, Washington, United States Department of Agriculture - Soil Conservation Service, 1987.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 6502 – Rochas e solos**, Rio de Janeiro, 1995.
- ABRAHAMSON, H.B.; REZVANI, A.B.; BRUSHMILLER, J.G. “Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids”, **Inorganica Chimica Acta**, v. 226, n. 1–2, pp. 117–127, Nov. 1994.
- ABUMAIZAR, R.J.; SMITH, E.H. “Heavy metal contaminants removal by soil washing”, **Journal of Hazardous Material**, v. 70, n. 1–2, pp. 71–86, Dez. 1999.
- ALBERICI, R.M.; JARDIM, W.F. “Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using Ag/TiO₂ in a slurry reactor”, **Water Research**, v. 28, n. 28, pp. 1845–1849, Ago. 1994.
- ALBERICI, R.M.; NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. “Utilização da energia solar em processos de detoxificação”, **Ciência Hoje (Tecnologia)**, v. 19, pp. 4–7, 1995.
- ALEBOYEH, A.; KASIRI, M.B.; ALEBOYEH, H. “Influence of dyeing auxiliaries on AB74 dye degradation by UV/H₂O₂ process”, **Journal of Environmental Management**, v. 113, n. 30, pp. 426–431, Dez. 2012
- AMETA, C.; AMETA, K.L.; SHARMA, B.K.; AMETA, R. “Photo-fenton Reactions: A Green Chemical Route”. In: Ameta, C.S.; Ameta, R (eds.), *Green Chemistry:*

Fundamentals and Applications, Oakville, EUA, CRC Press & Apple Academic Press, 2013.

AQUAAMBIENTE. Mário Rebola Consultoria Ambiental. *Tratamento de águas por Ultravioleta*, 2004. Disponível em: <<http://mariorebola.com/home/wp-content/uploads/2011/09/AquaAmbiente-Tratamento-de-%C3%81guas-por-Ultravioleta.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2012.

ASTDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Priority List of Hazardous Substances, 2013 Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html>>. Acesso em: 8 out. 2014.

ASTM American Society for Testing and Materials. **Standard test method for particle size analysis of soils – ASTM D422-63**. In: Annual Book of ASTM Standards, vol. 04.08ASTM, Philadelphia, 2014.

BANDALA, E.R.; VELASCO, Y.; TORRES; L.G. “Decontamination of soil washing wastewater using solar driven advanced oxidation processes”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2–3, pp. 402–407, Dez. 2008.

BEGUM, Z.A.; RAHMAN, I.M.M.; TATE, Y.; SAWAI, H.; MAKI, T.; HASEGAWA, H. “Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable aminopolycarboxylate chelants”, **Chemosphere**, v. 87, pp. 1161–1170, Mar. 2012.

BELGIORNO, V.; NADDEO, V.; RIZZO, L. **Water, Wastewater and Soil Treatment by Advanced Oxidation Processes (AOP)**, 13 ed. Fisciano, ASTER onlus Editore, 2011.

- BELTRÁN, F.J. "Ozone-UV Radiation Hydroden Peroxide Oxidation Technologies". In: Tarr, M.A. (ed), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*, CRC Press, USA, 2003.
- BENJAMIN, M.M.; LAWLER, D.F. **Water Quality Engineering: Physical/Chemical Treatment Processes**. New Jersey, John Wiley & Sons, 2013.
- BIELSKÁ, L.; SMÍDOVÁ, K.; HOFMAN, J. "Supercritical fluid extraction of persistent organic pollutants from natural and artificial soils and comparison with bioaccumulation in earthworms", **Environmental Pollution**, v. 176, pp. 48–54, Mai. 2013.
- BILA, D.M.; AZEVEDO, E.B.; DEZOTTI, M. "Ozonização e Processos Oxidativos Avançados". In: Dezotti, M. (ed.), *Processos e Técnicas para Controle Ambiental de Efluentes Líquidos*, Rio de Janeiro, Brasil, E-papers, 2008.
- BONVICINI, S.; ANTONIONI, G.; MORRA, P.; COZZANI, V. "Quantitative assessment of environmental risk due to accidental spills from onshore pipelines", **Process Safety and Environmental Protection**, v. 93, pp. 31–49, Jan. 2015.
- BRADY, N.C.; WEIL, R.R. **The Nature And Properties of Soils**. 13 ed. New Jersey, Pearson Education, 2002.
- BRAMLEY-ALVES, J.; WASLEY, J.; KING, C.K.; POWELL, S.; ROBINSON, S.S. "Phytoremediation of hydrocarbon contaminants in subantarctic soils: An effective management option", **Journal of Environmental Management**, v. 142, pp. 60–69, Set. 2014.
- BRILLAS, E.; SIRÈS, I.; OTURAN, M.A. "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry", **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, pp. 6570–6631, Out. 2009.

- BURROWS, H.D.; AZENHA, M.E.; MONTEIRO, C.J.P. “Homogeneous Photocatalysis”. In: Figueiredo, J.L.; Pereira, M.M.; Faria, J. (eds.), *Catalysis from Theory to Application – An integrated Course*, Coimbra, Portugal, Imprensa da Universidade de Coimbra, 2008.
- BUSTILLO-LECOMPTE, C.F.; MEHRVAR, M.; QUIÑONES-BOLAÑOS, E. “Cost-effectiveness analysis of TOC removal from slaughterhouse wastewater using combined anaerobic–aerobic and UV/H₂O₂ processes”, **Journal of Environmental Management**, v.134, pp. 145–152, Fev. 2014.
- BUSTINGORRI, C.; LAVADO, R.S. “Soybean as affected by high concentrations of arsenic and fluoride in irrigation water in controlled conditions”, **Agricultural Water Management**, v. 144, pp. 134–139, Out. 2014.
- CAMM, G.S.; GLASSA, H.J.; BRYCEB, D.W; BUTCHERC, A.R. “Characterization of a mining-related arsenic-contaminated site, Cornwall, UK”, **Journal of Geochemical Exploration**, v. 82, n. 1–3, pp. 1–15, Abr. 2004.
- CANTERINO, M.; DI SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. “Kinetic investigation of Cu(II) ions photoreduction in presence of titanium dioxide and formic acid”, **Water Research**, v. 42, n. 17, pp. 4498–4506, Ago. 2008.
- CASTELO-GRANDE, T.; AUGUSTO, P.A.; BARBOSA, D. “Técnicas de Descontaminação dos Solos: uma revisão”, *Dossier Comunicações – Química*, 2014.
- CCME. Canadian Consul of Ministers of the Environment. *Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health*, 2014. Disponível em: <<http://st-ts.ccme.ca/en/>>. Acesso em: 08 out. 2014.

- CERQUEIRA, V.S.; PERALBA, M.C.R.; CAMARGO, F.A.O. BENTO, F.M. "Comparison of bioremediation strategies for soil impacted with petrochemical oily sludge", **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 95, part B, pp. 338–345, Nov. 2014.
- CESARO, A.; NADDEO, V.; BELGIORNO, V. "Wastewater Treatment by Combination of Advanced Oxidation Processes and Conventional Biological Systems", **Journal of Bioremediation and Biodegradation** v. 4, n. 8, pp. 1–8, Out. 2013.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas*, 2001. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-degerenciamento-de-areas-contaminadas/7-manual-de-gerenciamento-das--acs>>. Acesso em: 10 set. 2014.
- CHADDHA, M.J.; RAI, S.B.; GOYAL, R.N. "Characteristics of Red Mud of Indian Alumina Plants and their Possible Utilization". In: ENVICON - National seminar on environmental concern and remedies in Alumina Industry at NALCO, pp. 41–44, Damanjodi, 2007.
- CHANG, T.C. & YEN, J.H. "On-site mercury-contaminated soils remediation by using thermal desorption technology", **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, n. 2–3, pp. 208–217, Fev. 2006.
- CHAURASIA, A.K.; ADHYA, T.K.; APTE, S.K. "Engineering bacteria for bioremediation of persistent organochlorine pesticide lindane (γ -hexachlorocyclohexane)", **Bioresource Technology**, v. 149, pp. 439–445, Dez. 2013.
- CHEN, G.C.; HE, Z.L.; STOFFELLA, P.J.; YANG, X.E.; YU, S.; YANG, J.Y.; CALVERT, D.V. "Leaching potential of heavy metals (Cd, Ni, Pb, Cu and Zn) from acidic

- sandy soil amended with dolomite phosphate rock (DPR) fertilizers”, **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 20 n. 2, pp. 127–133, Jul. 2006.
- CHEN, H.M.; ZHENG, C.R.; TU, C.; SHEN, Z.G. “Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals”, **Chemosphere**, n. 41, n. 1–2, pp. 229–234, Jul. 2000.
- CHENTHAMARAKSHAN, C.R.; YANG, H.; MING, Y.; RAJESHWAR, K. “Photocatalytic reactivity of zinc and cadmium ions in UV-irradiated titania suspensions”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 494, pp. 79–86, Set. 2000.
- CHOROVER, J.; AMISTADI, M.K. “Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 1, pp. 95–109, Jul. 2001.
- CHUNG, S.; CHON, H.T. “Assessment of the level of mercury contamination from some anthropogenic sources in Ulaanbaatar, Mongolia”, **Journal of Geochemical Exploration**, v. 147, Part B, pp. 237–244, Dez. 2014.
- CLARKE, K.; KWON, H.O.; CHOI, S.D. “Fast and reliable source identification of criteria air pollutants in an industrial city”, **Atmospheric Environment**, v. 95, pp. 239–248, Out. 2014.
- COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S.A.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. “Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Advances and Trends for R&D”, **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 6, pp. 769–776, Fev. 2008.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Publicado no DOU nº 053 de 18/03/2005, p. 58–63.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Publicado no DOU nº 249 de 30/12/2009, p. 81–84.

CONTE, P.; AGRETTO, A.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. “Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils”, **Environmental Pollution**, v. 135, pp. 515–522, Out. 2005.

CYCOŃ, M. ŻMIJOWSKA, A.; WÓJCIK, M.; PIOTROWSKA-SEGET, Z. “Biodegradation and bioremediation potential of diazinon-degrading *Serratia marcescens* to remove other organophosphorus pesticides from soil”, **Journal of Environmental Management**, v. 117, pp. 7–16, Mar. 2013.

DAVIES, R.J.; ALMOND, S.; WARD, R.S.; JACKSON, R.B.; ADAMS, C.; WORRALL, F.; HERRINGSHAW, L.G.; GLUYAS, J.G.; WHITEHEAD, M.A. “Oil and gas wells and their integrity: Implications for shale and unconventional resource exploitation”, **Marine and Petroleum Geology**, v. 56, pp. 239–254, Set. 2014.

DAVIS, A.P.; GREEN, D.L. “Photocatalytic oxidation of cadmium-EDTA with titanium dioxide”, **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 4, pp. 609–619, Mai. 1999.

DEL CAMPO, E.M.; ROMERO, R.; ROA, G.; PERALTA-REYES, E.; ESPINOVALENCIA, J.; NATIVIDAD, R. “Photo-Fenton oxidation of phenolic compounds catalyzed by iron-PILC”, **Fuel**, v. 138, pp. 149–155, Dez. 2014.

DILLING, J.; KAISER, K. “Estimation of the hydrophobic fraction of dissolved organic matter in water samples using UV photometry”, **Water Research**, v. 36, pp. 5037–5044, Jun. 2002.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*, 2012. Disponível em:

<<http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2012.

DOUAY, F.; ROUSSEL, H.; PRUVOT, C.; LORIETTE, A.; FOURRIER, H. "Assessment of a remediation technique using the replacement of contaminated soils in kitchen gardens nearby a former lead smelter in Northern France", **Science of the Total Environment**, v. 401, n. 1–3, pp. 29–38, Ago. 2008.

DOWDY, R.H.; LATTERELL, J.J.; HINESTLY, T.D.; GROSSMAN, R.B.; SULLIVAN, D.L. "Trace metal movement in an aeric ochraqualf following 14 years of annual sludge applications", **Journal of Environmental Quality**, v. 20, n. 1, pp. 119–123, Jun. 1991.

EBERHARDT, M.K.; RAMIREZ, G.; AYALA, E." Does the reaction of copper(I) with hydrogen peroxide give hydroxyl radicals? A study of aromatic hydroxylation", **Journal of Organic Chemistry**, v. 54, n. 25, pp. 5922–5926, Dez. 1989.

EBRAHIEM, E.E.; AL-MAGHRABI, M.N.; MOBARKI, A.R. "Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology", **Arabian Journal of Chemistry**, In Press, Corrected Proof, Jun. 2013.

EFLIGENIR, A.; MOHAMED, M.A.; FIEVET, P.; FATIN-ROUGE, N. "Reusing chelating agents to wash metal-contaminated soils", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, pp. 448–452, Set. 2013.

EISEL, C.; TAUSCH, M.W. "Molecular hydrogen from hydrochloric acid and copper under UV light irradiation", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 128, n. 1–3, pp. 151–154, Nov. 1999.

EMPRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2 ed. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, Rio de Janeiro, 1997.

EMPRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2 ed. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SPI, 2006.

ENTERIA, N.; AKBARZADEH, A. **Solar Energy Sciences and Engineering Applications**. Leiden, CRC Press, 2013.

EPATAS. Environment Protection Authority in Tasmania. "Classification and Management of Contaminated Soil for Disposal", **Information Bulletin** n.105, pp. 1–11, Nov. 2012.

FABBRICINO, M.; FERRARO, A.; DEL GIUDICE, G.; D'ANTONIO, L. "Current views on EDDS use for ex situ washing of potentially toxic metal contaminated soils", **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 12, n. 4, pp. 391–398, Dez. 2013.

FALCIGLIA, P.P.; GIUSTRA, M.G., VAGLIASIND, F.G.A. "Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics", **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, pp. 392–400, Jan. 2011.

FAUST, B.C.; ZEPP, R.G. "Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters", **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 12, pp. 2517–2522, 1993.

FENOLL, J.; RUIZ, E.; FLORES, P.; HELLÍN, P.; NAVARRO, S. "Reduction of the movement and persistence of pesticides in soil through common agronomic practices", **Chemosphere**, v. 85, n. 8, pp. 1375–1382, Nov. 2011.

- FILHO, E.B.S.; ALVES, M.C.M.; DA MOTTA, M. “Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas”, **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, pp. 322–338, 2007.
- FINZGAR, N.; LESTAN, D. “The two-phase leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and electrochemical treatment of the washing solution”, **Chemosphere**, v. 73, n. 9, pp. 1484–1491, Nov. 2008.
- FRTR. Federal Remediation Technologies Roundtable. *Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide: Advanced Oxidation Processes*, 2014. Disponível em: <[http://www.frtr.gov/matrix2 /section 4/4-45.html](http://www.frtr.gov/matrix2/section%204/4-45.html)>. Acesso em: 15 out. 2014.
- GALLEGO, J.L.; ORDÓÑEZ, A.; LOREDO, J. “Investigation of trace element sources from an industrialized area (Avilés, northern Spain) using multivariate statistical methods”, **Environment International**, v. 27, pp. 589–596, Out. 2002.
- GARCÍA-GÓMEZ, C.; SÁNCHEZ-PARDO, B.; ESTEBAN, E.; PEÑALOSA, J.M.; FERNÁNDEZ, M.D. “Risk assessment of an abandoned pyrite mine soil in Spain based on direct toxicity assays”, **Science of Total Environment**, v. 470–471, pp. 390–399, Fev. 2014.
- GÓMEZ, J.; ALCÁNTARA, T.; PAZOS, M.; SANROMÁN, A. “Soil washing using cyclodextrins and their recovery by application of electrochemical technology”, **Chemical Engineering Journal**, v. 159, n. 1–3, pp. 53–57, Mai. 2010.
- GREYL, L.; VEGNI, S.; NATALICCHIO, M.; CURE, S.; FERRETT, J. “The waste crisis in Campania”. In: Healy, H.; Martinez-Alier, J.; Temper, L.; Walter, M.; Gerber, J.F. (eds.), *Ecological Economics from the Ground Up*, Londres, Reino Unido, Routledge, 2012.

- GUARIEIRO, A.L.N.; SANTOS, J.V.S.; EIGUREN-FERNANDEZ, A.; TORRES, E.A.; ROCHA, G.O.; ANDRADE, J.B. “Redox activity and PAH content in size-classified nanoparticles emitted by a diesel engine fuelled with biodiesel and diesel blends”, **Fuel**, v. 116, n. 15, pp. 490–497, Jan. 2014.
- GUÉRINEAU, H.; DORNER, S.; CARRIÈRE, A.; MCQUAID, N.; SAUVÉ, S.; ABOULFADL, K.; HAJJ-MOHAMAD, M.; PRÉVOST, M. “Source tracking of leaky sewers: A novel approach combining fecal indicators in water and sediments”, **Water Research**, v. 58, pp. 50–61, Jul. 2014.
- GUSIATIN, Z.M.; KLIMIUK, E. “Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin”, **Chemosphere**, v. 86, n. 4, pp. 383–391, Jan. 2012.
- HAMBY, D.M. “Site Remediation Techniques Supporting Environmental Restoration Activities: A Review”, **Science of The Total Environment**, v. 191, n. 3, pp. 203–204, Nov. 1996.
- HARTLEY, N.R.; TSANG, D.C.W.; OLDS, W.E.; WEBER, P.A. “Soil Washing Enhanced by Humic Substances and Biodegradable Chelating Agents”, **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 23, n. 6, pp. 599–613, Feb. 2014.
- HARTLEY, T.N.; MACDONALD, A.J.; MCGRATH, S.P.; ZHAO, F.J. “Historical arsenic contamination of soil due to long-term phosphate fertilizer applications”, **Environmental Pollution**, v. 180, pp. 259–264, Set. 2013.
- HE, Z.; XIAO, J.; XIA, F.; KAJIYOSHI, K.; SAMART, C.; ZHANG, H. “Enhanced solar water-splitting performance of TiO₂ nanotube arrays by annealing and quenching”, **Applied Surface Science**, v. 313, pp. 633–639, Set. 2014.

- HERMANN, J.M. "Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications", **Topic in Catalysis**, v. 34, n. 1–4, pp. 49–65, Mai. 2005.
- HONG, P.K A.; LI, C.; BANERJI, S.K.; REGMI, T. "Extraction, recovery, and biostability of EDTA for remediation of heavy metal-contaminated soil", **Journal of Soil and Sediment**, v. 8, n. 1, pp. 81–103, Jan. 1999.
- HORVATH, O. "Photochemistry of copper(I) complexes", **Coordination Chemistry Reviews**, v. 135–136, pp. 303–324, Nov. 1994.
- HOU, X.G.; MA, J.; LIU, A.D., LI, D.J.; HUANG, M.D.; DENG, X.Y. "Visible light active TiO₂ films prepared by electron beam deposition of noble metals", **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 268, n. 6, pp.550–554, Mar. 2010.
- HUDAK, P.F.; WACHAL, D.J.; HUNTER, B.A. "Managing subsurface property hazards: reactive soils and underground storage tanks", **Urban Water**, v. 1, n. 3, 237–241, Set. 1999.
- HUGUENOT, D.; MOUSSET, E.; VAN HULLEBUSCH, E.D.; OTURAN, M.A. "Combination of surfactant enhanced soil washing and electro-Fenton process for the treatment of soils contaminated by petroleum hydrocarbons", **Journal of Environmental Management**, v. 153, pp. 40–47, Abr. 2015.
- ICI. International Commission on Illumination. *International lighting vocabulary*. International Electrotechnical Commission [S.I.]. 1987.
- IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. **Plano de Bacia Hidrográfica**. In: Relatório nº 40.674, São Paulo, 1999.

- ITURBE, R.; FLORES, C.; CASTRO, A.; TORRES, L.G. "Sub-soil contamination due to oil spills in six oil-pipeline pumping stations in northern Mexico", **Chemosphere**, v. 68, n. 5, pp. 893–906, Jun. 2007.
- ISHIBASHI, K.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T.; K. HASHIMOTO, K. "Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 134, n. 1–2, pp. 139–142, Jun. 2000.
- JAGTAP, S.S.; WOO, S.M.; KIM, T.S.; DHIMAN, S.S.; KIM, D.; LEE, J.K. "Phytoremediation of diesel-contaminated soil and saccharification of the resulting biomass", **Fuel**, v. 116, pp. 292–298, Jan. 2014.
- JÄRUP, L. "Hazards of heavy metal contamination", **British Medical Bulletin**, v. 68, n. 1, pp. 167–182, 2003.
- JONES, B.M.; SAKAJI, R.H.; DAUGHTON, C.G. "Effects of ozonation and ultraviolet irradiation on biodegradability of oil shale wastewater organic solutes", **Water Research**, v. 19, n. 11, pp. 1421–1428, Mar. 1985.
- JONES, C., OLSON-RUTZ, K. **Crop and fertilizer management practices to minimize nitrate leaching**. In: Agriculture and Natural Resources (Fertilizers), Montana State University, MontGuide MT201103AG New 1/11, Montana, 2011
- JOSHUA, W.D.; MICHALK, D.L.; CURTIS, I.H.; SALT, M.; OSBORNE, G.J. "The potential for contamination of soil and surface waters from sewage sludge biosolids in a sheep grazing study, Australia", **Geoderma**, v. 84, n. 1–3, pp. 135–156, Jun. 1998.

- KARALE, R.S.; MANU, B.; SHRIHARI, S. "Fenton and photo-Fenton oxidation processes for degradation of 3-aminopyridine from water", **APCBEE Procedia**, v. 9, pp. 25-29, Set. 2014.
- KAMIYA, M.; KAMEYAMA, K. "Effects of selected metal ions on photodegradation of organophosphorus pesticides sensitized by humic acids", **Chemosphere**, v. 45, n. 3, pp. 231–235, 2001.
- KLAMERTH, N.; MALATO, S.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. "Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison", **Water Research**, v. 47, n. 2–1, pp. 833–840, Fev. 2013.
- KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes", **Environment International**, v. 35, n. 2, pp. 402–417, Fev. 2009.
- KHAN, F.I.; HUSAIN, T.; HEJAZ, R. "An overview and analysis of site remediation technologies", **Journal of Environmental Management**, v. 71, n.2, pp. 95–122, Jun. 2004.
- KHAN, S.; CAO, Q.; ZHENG, Y.M.; HUANG, Y.Z.; ZHU, Y.G. "Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China", **Environmental Pollution**, v. 152, n. 3, pp. 686–692, Abr. 2008.
- KIM, J.H.; HAN, S.J.; KIM, S.S.; YANG, J.W. "Effect of soil chemical properties on the remediation of phenanthrene-contaminated soil by electrokinetic Fenton process", **Chemosphere**, v. 63, n.10, pp. 1667–1676, Jun. 2006.

- KNEPPER, T.P. "Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment", **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n.10, pp. 708–724, Nov. 2003.
- KOCOT, P.; KAROCKI, A.; STASICKA, Z. "Photochemistry of the Fe(III)-EDTA complexes. A mechanistic study", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 179, n. 1–2, pp. 176–183, Set. 2006.
- KOŁODYŃSKA, D. "Polyacrylate anion exchangers in sorption of heavy metal ions with the biodegradable complexing agent", **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2–3, pp. 280–288, Ago. 2009.
- KOŁODYŃSKA, D. "Green complexing agent — EDDS in removal of heavy metal ions on strongly basic anion exchangers", **Desalination**, v. 280, n. 1–3, pp. 44–57, Out. 2011.
- KOMÁREK, M.; VANĚK, A.; ETTLER, V. "Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review", **Environmental Pollution**, v. 172, pp. 9–22, Jan. 2013.
- KOPPENOL, W.H.; LIEBMAN, J.F. "The Oxidizing Nature of the Hydroxyl Radical. A Comparison with the Ferryl Ion (FeO^{2+})", **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 1, pp. 99–101, Jan. 1984.
- LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ALTSTAEDT, A.; ZECH, W. "Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados", **Chemosphere**, v. 41, n. 9, pp. 1441–1449, Nov. 2000.
- LANDY, D.; MALLARD, I.; PONCHEL, A.; MONFLIER, E.; FOURMENTIN, S. "Cyclodextrins for Remediation Technologies". In: Lichtfouse, E.; Schwarzbauer, J.; Robert, D. (eds.), *Environmental Chemistry for a Sustainable*

World: Volume 1 - Nanotechnology and Health Risk, Dordrecht, Holanda, Springer Science & Business Media, 2011.

LATARE, A.M.; KUMAR, O.; SINGH, S.K.; GUPTA, A. "Direct and residual effect of sewage sludge on yield, heavy metals content and soil fertility under rice–wheat system", **Ecological Engineering**, v. 69, pp. 17–24, Ago. 2014.

LEE, S.H.; CARBERRY, J.B. "Biodegradation of PCP enhanced by chemical oxidation pre-treatment", **Water Environment Research**, v. 64, n. 5, pp. 682–690, Nov. 1992.

LI, G.; LI, L.; BOERIO-GOATES, J.; WOODFIELD, B.F. "High purity anatase TiO₂ nanocrystals: near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry", **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 24, pp 8659–8666, Mai. 2005.

LIANG, R.; HU, A.; HATAT-FRAILE, M.; ZHOU, N. "Fundamentals on Adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Process for Water Treatment". In: Servos, M.R. (ed.), *Nanotechnology for Water Treatment and Purification*, Dordrecht, Holanda, Springer, 2014.

LIÉNARD, A.; BROSTAU, Y.; COLINET, G. "Soil contamination near a former Zn–Pb ore-treatment plant: Evaluation of deterministic factors and spatial structures at the landscape scale", **Journal of Geochemical Exploration**, v. 147, Part B, pp. 107–116, Dez. 2014.

LIN, T.C.; PAN, P.T.; CHENG, S.S. "Ex situ bioremediation of oil-contaminated soil", **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1–3, pp. 27–34, Abr. 2010.

LINDSAY, W.L. **Chemical Equilibria in Soils**. New York, John Wiley and Sons, 1979.

- LITTER, M.I. "Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, n. 2–3, pp. 89–114, Nov. 1999.
- LIU, R.; XIAO, N.; WEI, S.; ZHAO, L.; AN, J. "Rhizosphere effects of PAH-contaminated soil phytoremediation using a special plant named Fire Phoenix", **Science of the Total Environment**, v. 473–474, pp. 350–358, Mar. 2014a.
- LIU, W.; NI, J.; YIN, X. "Synergy of photocatalysis and adsorption for simultaneous removal of Cr(VI) and Cr(III) with TiO₂ and titanate nanotubes", **Water Research**, v. 53, n. 15, pp. 12–25, Abr. 2014b.
- LLUV. PUC Minas - Laboratório de Luz Ultravioleta. *Previsão de Índice UV*, 2010. Disponível em: <<http://www.dfq.pucminas.br/PUV/icone1.html>>. Acesso em: 21 Abr. 2012.
- LOMBIA, E.; ZHAOA, F.J.; ZHANGA, G.; SUNA, B.; FITZA, W.; ZHANG, H.; MCGRATHA, S.P. "In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment", **Environmental Pollution**, v. 118, n. 3, pp. 435–443, Ago. 2002.
- LÓPEZ-MUÑOZ, M.J.; AGUADO, J.; ARENCIBIA, A.; PASCUAL, R. "Mercury removal from aqueous solutions of HgCl₂ by heterogeneous photocatalysis with TiO₂", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 3–4, pp. 220–228, Mai. 2011.
- LOTFY, S.M.; MOSTAFA, A.Z. "Phytoremediation of contaminated soil with cobalt and chromium", **Journal of Geochemical Exploration**, v. 144, Part B, pp. 367–373, Set. 2014.
- LV, K.; XU, Y. "Effects of polyoxometalate and fluoride on adsorption and photocatalytic degradation of organic dye X3B on TiO₂: the difference in the

production of reactive species”, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 12, pp. 6204–6212, Mar. 2006.

MACEK, T.; NOVAKOVA, M.; KOTRBA, P.; VIKTOROVA, J.; LOVECKÁ, P.; FISER, J.; VRBOVÁ, M.; TEJKLOVÁ, E.; NAJMANOVA, J.; DEMNEROVA, K.; MACKOVA, M. “Genetically Modified Plants Designed for Phytoremediation of Toxic Organic and Inorganic Contaminants”. In: Anjum, N.A.; Pereira, M.E.; Ahmad, I.; Duarte, A.C.; Umar, S.; Khan, N.A. (eds.), *Phytotechnologies: Remediation of Environmental Contaminants*, Boca Raton, EUA, CRC Press, 2012.

MADDEN, T.H.; DATYE, A.K.; FULTON, M.; PRAIRIE, M.R.; MAJUMDAR, S.A.; STANGE, B.M. “Oxidation of metal-EDTA complexes by TiO₂ photocatalysis”, **Environmental Science Technology**, v. 31, n. 12, pp. 3475–3481, Nov. 1997.

MAHMOOD, A.; MALIK, R.N. “Human health risk assessment of heavy metals via consumption of contaminated vegetables collected from different irrigation sources in Lahore, Pakistan”, **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 1, pp. 91–99, Jan. 2014.

MANAHAN, S.E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. 3 ed. Boca Raton, CRC Press, 2009.

MANCINI, G.; BRUNO, M.; POLETTINI, A.; POMI, R. “Chelant-assisted pulse flushing of a field Pb-contaminated soil”, **Chemistry and Ecology**, v. 27, n. 3, pp. 251–262, Abr. 2011.

MARÍN-BENITO, J.M.; BROWN, C.B.; HERRERO-HERNÁNDEZ, E.; ARIENZO, M.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M.J.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M.S. “Use of raw or incubated organic wastes as amendments in reducing pesticide leaching through soil

columns”, **Science of Total Environment**, v. 463–464, pp. 589–599, Out. 2013.

MAROTTA, R.; SPASIANO, D.; DI SOMMA, I.; ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V. “Kinetic modeling of benzyl alcohol and/or benzaldehyde selective oxidation in water by means of TiO₂/Cu(II)/hv process”, **Chemical Engineering Journal**, v. 209, pp. 69–78, Out. 2012.

MARTELL, A.E.; SMITH, R.M. **Critical Stability Constants**, New York, Plenum Press, 1976.

MARTÍN, M.M.B.; LÓPEZ, J.L.C.; OLLER, I.; MALATO, S.; PÉREZ, J.A.S. “A comparative study of different tests for biodegradability enhancement determination during AOP treatment of recalcitrant toxic aqueous solutions”, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, n. 6, pp. 1189–1195, Set. 2010.

MATTHEWS, R. W. “Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysis TiO₂ on sand”, **Water Research**, v. 25. N. 10, pp. 1169–1176, Out. 1991.

MATTM. Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare della Italia. **Norme in materia ambientale**. In: D.Lgs n. 152. Pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale n. 124 del 29/05/1999 - Supplemento Ordinario n. 101/L.

MATTM. Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare della Italia. **Norme in materia ambientale**. In: Decreto ministeriale n. 152. Publicado alla Gazzetta Ufficiale n. 88 de 14/04/2006 - Supplemento Ordinario n. 96.

- MAVERAKIS, E.; MIYAMURAA, Y.; BOWEN, M.P.; CORREA, G.; ONO, Y.; GOODARZI, H. "Light, including ultraviolet", **Journal of Autoimmunity**, v. 34, n. 3, pp. J247–J257, Mai. 2010.
- MEHMOOD, F.; RASHID, A.; MAHMOOD, T.; DAWSON, L. "Effect of DTPA on Cd solubility in soil – Accumulation and subsequent toxicity to lettuce", **Chemosphere**, v. 90, n. 6, pp. 1805–1810, Fev. 2013.
- MENARD, G.; MOUNE, S.; VLASTÉLIC, I.; AGUILERA, F.; VALADE, S.; BONTEMPS, M.; GONZÁLES, R. "Gas and aerosol emissions from Lascar volcano (Northern Chile): insights into the origin of gases and their links with the volcanic activity", **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 287, pp. 51–67, Out. 2014.
- METSÄRINNE, S.; TUHKANEN, T.; AKSELA, R. "Photodegradation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and ethylenediamine disuccinic acid (EDDS) within natural UV radiation range", **Chemosphere**, v. 45, n. 6–7, pp. 949–955, Jan. 2001.
- MEUSER, H. **Soil Remediation and Rehabilitation: Treatment of Contaminated and Disturbed Land**. Dordrecht, Springer, 2012
- MILEUSNIĆ, M.; MAPANI, M.S.; KAMONA, A.F.; RUŽIČIĆ, S.; MAPAURE, I.; CHIMWAMUROMBE, P.M. "Assessment of agricultural soil contamination by potentially toxic metals dispersed from improperly disposed tailings, Kombat mine, Namibia", **Journal of Geochemical Exploration**, v. 144, Part C, pp. 409–420, Set. 2014.
- MMA. Ministério do Meio Ambiente. *Áreas Contaminadas*, 2014. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/areas-contaminadas>>. Acesso em: 10 set. 2014.

- MOAN, J. "Effects of UV radiation on cells", **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 4, n. 1, pp. 21–34, Oct. 1989.
- MOHAMED, M.A.; EFLIGENIR, A.; HUSSON, J.; PERSELLO, J.; FIEVET, P.; FATIN-ROUGE, N. "Extraction of heavy metals from a contaminated soil by reusing chelating agent solutions", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, pp. 363–368, Set. 2013.
- MOUSSET, E.; OTURAN, N.; VAN HULLEBUSCH, E.D.; GUIBAUD, G.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M.A. "Treatment of synthetic soil washing solutions containing phenanthrene and cyclodextrin by electro-oxidation. Influence of anode materials on toxicity removal and biodegradability enhancement", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160–161, pp. 666–675, Nov. 2014.
- MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N.; GIBBS, B.F. "Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation", **Engineering Geology**, v. 60, n.1–4, pp. 193–207, Jun. 2001.
- NAVARRO, A.; CARDELLACH, E.; CAÑADAS, I.; RODRÍGUEZ, J. "Solar thermal vitrification of mining contaminated soils", **International Journal of Mineral Processing**, v. 119, pp. 65–74, Mar. 2013.
- NEDUNURI, K.V.; GOVINDARAJU, R.S.; BANKS, M.K.; SCHWAB, A.P.; CHEN, Z. "Evaluation of phytoremediation for field-scale degradation of total petroleum hydrocarbons", **Journal of Environmental Engineering**, v. 126, n. 6, pp. 483–490, Jun. 2000.
- NEIDHARDT, H.; NORRA, S.; TANG, X.; GUO, H.; STÜBEN, D. "Impact of irrigation with high arsenic burdened groundwater on the soil–plant system: Results from a case study in the Inner Mongolia, China", **Environmental Pollution**, v. 163, pp. 8–13, Jan. 2012.

- NG, Y.S.; SEN GUPTA, B.; HASHIM, M.A. "Performance Evaluation of Two-Stage Electrokinetic Washing as Soil Remediation Method for Lead Removal using Different Wash Solutions", **Electrochimica Acta**, v. 147, pp. 9–18, Nov. 2014.
- NI, H.; ZHOU, W.; ZHU, L. "Enhancing plant-microbe associated bioremediation of phenanthrene and pyrene contaminated soil by SDBS-Tween 80 mixed surfactants", **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 5, pp. 1071–1079, Mai. 2014.
- NOBRE, M.M.; NOBRE, R.C.M. "Remediação de solos – Técnicas alternativas melhoram o desempenho", **Revista Química e Derivados**, v. 417, 2003.
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F.A. "Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental", **Química Nova**, v. 21, n. 1, pp. 69–72, Jul. 1998.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review", **Science of Total Environment**, v. 15 n. 20, pp. 41–66, Set. 2011
- OLMEZ-HANCI, T.; DURSUN, D.; AYDIN, E.; ARSLAN-ALATON, I.; GIRIT, B.; MITA, L.; DIANO, N.; MITA, D.G.; GUID, M. " $S_2O_8^{2-}$ /UV-C and H_2O_2 /UV-C treatment of Bisphenol A: Assessment of toxicity, estrogenic activity, degradation products and results in real water", **Chemosphere**, v. 119, pp. S115–123, Jan. 2015.
- ORAMA, M.; HYVÖNEN, H.; SAARINEN, H.; AKSELA, R. "Complexation of [S,S] and mixed stereoisomers of N,N'-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) with Fe(III), Cu(II), Zn(II) and Mn(II) ions in aqueous solution", **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 24, pp. 4644–4648, Nov. 2002.
- ORAZEM, M.E. **Underground Pipeline Corrosion**. Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2014.

- OTA. Office of Technology Assessment. Protecting the Nation's Groundwater From Contamination: Volume II. In: OTA-O-276 U.S. Congress. Washington, 1984.
- OVIEDO, C.; RODRÍGUEZ, J. "EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny", **Química Nova**, v. 26, n. 6, Nov./Dec. 2003.
- PAOLA, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; MARCÌ, G.; Palmisano, L. "A survey of photocatalytic materials for environmental remediation", **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, pp. 3–29, Abr. 2012.
- PARK, E.H.; JUNG, J.; CHUNG, H.H. "Simultaneous oxidation of EDTA and reduction of metal ions in mixed Cu(II)/Fe(III)–EDTA system by TiO₂ photocatalysis", **Chemosphere**, v. 64, n. 3, pp. 432–436, Jun. 2006.
- PARRA, S.; BRAVO, M.A.; QUIROZ, W.; MORENO, T.; KARANASIOU, A.; FONT, O.; VIDAL, V.; CERECEDA, F. "Distribution of trace elements in particle size fractions for contaminated soils by a copper smelting from different zones of the Puchuncaví Valley (Chile)", **Chemosphere**, v. 111, pp. 513–521, Mai. 2014.
- PASSATORE, L.; ROSSETTI, S.; JUWARKARD, A.A.; MASSACCI, A. "Phytoremediation and bioremediation of polychlorinated biphenyls (PCBs): State of knowledge and research perspectives", **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, pp. 189–202, Ago. 2014.
- PASTOR, J. & HERNÁNDEZ, A.J. "Heavy metals, salts and organic residues in old solid urban waste landfills and surface waters in their discharge areas: Determinants for restoring their impact", **Journal of Environmental Management**, v. 95, pp. S42–S49, Mar. 2012.
- PETERS, R.W. "Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils", **Journal of Hazardous Materials**, v. 66, n. 1–2, pp. 151–210, Abr. 1999.

- PETITGIRARD, A.; DJEHICHE, M.; PERSELLO, J.; FIEVET, P.; FATIN-ROUGE, N. "PAH contaminated soil remediation by reusing an aqueous solution of cyclodextrins", **Chemosphere**, v. 75, n. 6, pp. 714–718, Mai. 2009.
- PIERRE, T.D.S. *Reações fotoquímicas*, 2012. Disponível em: <<http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/>>. Acesso em: 21 Abr. 2012.
- PINEDO, J.; IBÁÑEZ, R.; PRIMO, Ó.; GÓMEZ, P.; IRABIEN, Á. "Preliminary assessment of soil contamination by hydrocarbon storage activities: Main site investigation selection", **Journal of Geochemical Exploration**, v.147, Part B, pp. 283–290, Mar. 2014.
- PIRRA, A.J.D. "Distribuição de lamas e efluentes vinícolas no solo: uma alternativa eco-eficiente para o seu tratamento", **Revista de Ciências Agrárias**, v. 32, n. 2, 67-84, Dez. 2009.
- POCIECHA, M.; LESTAN, D. "EDTA leaching of Cu contaminated soil using electrochemical treatment of the washing solution", **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, pp. 533–539, Jun. 2009.
- POCIECHA, M.; LESTAN, D. "Recycling of EDTA solution after soil washing of Pb, Zn, Cd and As contaminated soil", **Chemosphere**, v. 86, n. 8, pp. 843–846, Fev. 2012.
- POLIGNANO, M.V.; IBRAHIM, E.; ALVES, G.; VIEIRA, N. *Meta 2014: Revitalização da Bacia do Rio das Velhas*, 2012. Disponível em: <http://www.manuelzao.ufmg.br/assets/files/Biblioteca_Virtual/DIAGNOSTICO%20PRELIMINAR%20POLUICAO%20DIFUSA%20-%20META2014.pdf>. Acesso em: 08 out. 2014.

- PORTO, M.F.A. “Aspectos qualitativos do escoamento superficial em áreas urbanas”.
- In: Tucci, C.E.M.; Porto, R.L.L.; Barros, M.T. (eds.), *Drenagem Urbana*. 1 ed. Porto Alegre, Brasil, ABRH, 1995.
- REYHANITABAR, A.; GILKES, R.J. “Kinetics of DTPA extraction of zinc from calcareous soils”, **Geoderma**, v. 154, n. 3–4, pp. 289–293, Jan.2010
- RIBEIRO, P.C.; ALMEIDA, E.P.; TAVARES, M.M.; SASAKI, J.M.; KIMINAMI, R.H.G.A.; DA COSTA, A.C.F.M.; LIRA, H.L. “TiO₂ Sintetizado pelo Método Pechini: Caracterização Estrutural e Morfológica”. *VI Congresso Nacional De Engenharia Mecânica, ABSM – Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas*, Campina Grande, Brasil, 2010.
- RICCARDI, C.; DI FILIPPO, P.; POMATA, D.; DI BASILIO, M.; SPICAGLIA, S.; BUIARELLI, F. “Identification of hydrocarbon sources in contaminated soils of three industrial areas”, **Science of The Total Environment**, v. 450–451, pp. 13–21, Abr. 2013.
- RICHARD, T.; WEIDHAAS, J. “Dissolution, sorption, and phytoremediation of IMX-101 explosive formulation constituents: 2,4-dinitroanisole (DNAN), 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), and nitroguanidine”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, pp. 561–569, Set. 2014.
- ROSAS, J.M.; VICENTE, F.; SANTOS, A.; ROMERO, A. “Soil remediation using soil washing followed by Fenton”, **Chemical Engineering Journal**, v. 220, pp. 125–132, Mar. 2013.
- RUBIO, D.; NEBOT, E.; CASANUEVA, J.F.; PULGARIN, C. “Comparative effect of simulated solar light, UV, UV/H₂O₂ and photo-Fenton treatment (UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺,³⁺) in the *Escherichia coli* inactivation in artificial seawater”, **Water Research**, v. 47, n. 16, pp. 6367–6379, Out. 2013.

- RYU, J.; CHOI, W. "Substrate-specific photocatalytic activities of TiO₂ and multiactivity test for water treatment application", **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 1, pp. 294–300, Nov. 2008.
- SANSIVIERO, M.T.C.; FARIA, D.L.A. "Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂", **Química Nova**, v.38, n. 1, pp. 55–59, Jan. 2015.
- SANTOS, E.F. 2006. *Estudo comparativo de diferentes sistemas de classificações geotécnicas aplicadas aos solos tropicais*. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, USP. São Carlos, Brasil.
- SARRIA, V.; KENFACK, S.; GUILLOD, O.; PULGARIN, C. "An innovative coupled solar–biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 159, n. 1, pp. 89–99, Jun. 2003.
- SATYRO, S.; MAROTTA, R.; CLARIZIA, L.; DI SOMMA, I., VITIELLO, G.; DEZOTTI, M.; PINTO, G.; DANTAS, R.F.; ANDREOZZI, R. "Removal of EDDS and copper from waters by TiO₂ photocatalysis under simulated UV–solar conditions", **Chemical Engineering Journal**, v. 251, pp. 257-268, , Set. 2014a.
- SATYRO, S.; RACE, M.; MAROTTA, F.; DEZOTTI, M.; SPASIANO, D.; MANCINI, G.; FABBRICINO, M. "Simulated solar photocatalytic processes for the simultaneous removal of EDDS, Cu(II), Fe(III) and Zn(II) in synthetic and real contaminated soil washing solutions", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, pp. 1969-1979, Dez. 2014b.
- SCOTT, M.J.; JONES, M.N. "The biodegradation of surfactants in the environment", **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes**, v. 1508, n. 1–2, pp. 235–251, Nov. 2000.

- SHARMA, V.K.; MILLERO, F.J. "Equilibrium constants for the formation Cu(I) halide complexes", **Journal of Solution Chemistry**, v. 19, n. 4, pp. 375–390, Out. 1990.
- SHAYLER, H.; MCBRIDE, M.; HARRISON, E. *Sources and Impacts of Contaminants in Soils*, Cornell Waste Management Institute, 2009. Disponível em: <http://cwmi.css.cornell.edu/source_sandimpacts.pdf>. Acesso em: 10 Set. 2014.
- SHU, Z.; BOLTON, J.R.; BELOSEVIC, M.; EL DIN, M.G. "Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process", **Water Research**, v. 47, n. 8, pp. 2881–2889, Mai. 2013.
- SILVA, T.O.; CARVALHO, C.A.B.; LIMA, D.C.; CALIJURI, M.L.; LANI, J.L.; OLIVEIRA, T.M. "Sistemas de classificações geotécnicas de solos: estudo de caso aplicado à rodovia não pavimentada VCS 346, Viçosa, MG", **Sociedade de Investigações Florestais**, v.34, n.2, pp.313-321, Mar./Abr. 2010.
- SIRÉS, I.; BRILLAS, E. "Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review", **Environment International**, v. 40, n. 1, pp. 212–229, 2012.
- SIRIVSTAVA, A.C.; MUNI, R.R.D. "Phytoremediation of Cyanide". In: Ashraf, M.; Öztürk, M.A.; Ahmad, M.S.A. (eds.), *Plant Adaptation and Phytoremediation*, Dordrecht, Holanda, Springer Science & Business Media, 2012.
- SIYAL, A.A.; BRISTOW, K.L.; ŠIMŮNEK, J. "Minimizing nitrogen leaching from furrow irrigation through novel fertilizer placement and soil surface management strategies", **Agricultural Water Management**, v. 115, pp. 242–251, Dez. 2012.

- SOUSA, M.A.; GONÇALVES, C.; VILAR, V.J.P.; BOAVENTURA, R.A.R.; ALPENDURADA, M.F. "Suspended TiO₂-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs", **Chemical Engineering Journal**, v.198–199, pp. 301–309, Ago. 2012.
- SOUZA, B.M.; DEZOTTI, M.W.C.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. "Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions", **Chemical Engineering Journal**, v. 256, pp. 448–457, Nov. 2014.
- SOUZA, T.T.; LIMA, A.B.; TEIXEIRA, W.G. "O aumento da capacidade de troca de cátions (CTC) do solo através da aplicação de carvão vegetal em um latossolo amarelo na Amazônia Central". In: 61ª Reunião Anual da SBPC – Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Manaus, 2009.
- STAEHELIN, J.; HOIGNE, J. "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions", **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 12, pp. 1206–1213, Dez. 1985.
- STAMFORD, L.; AZAPAGIC, A. "Life cycle environmental impacts of UK shale gas", **Applied Energy**, v. 134, pp. 506–518, Dez. 2014.
- STANFORD, B.D.; AMOOZEGARB, A.; WEINBERG, H.S. "The impact of co-contaminants and septic system effluent quality on the transport of estrogens and nonylphenols through soil", **Water Research**, v. 44, n. 5, pp. 1598–1606, Mar. 2010.
- STEMMLER, K.; VON GUNTEN, U. "OH radical-initiated oxidation of organic compounds in atmospheric water phases: Part 2. Reactions of peroxy radicals

with transition metals”, **Atmospheric Environment**, v. 34, pp. 4253–4264, 2000.

STENRØD, M.; PERCEVAL, J.; BENOIT, P.; ALMVIK, M.; BOLLI, R.I.; EKLO, O.M.; SVEISTRUP, T.E.; KVÆRNER, J. “Cold climatic conditions: effects on bioavailability and leaching of the mobile pesticide metribuzin in a silt loam soil in Norway”, **Cold Regions Science and Technology**, v. 53, n.1, pp. 4–15, Jun. 2008.

STEVENSON, K.L.; BELL, P.B.; DHAWALE, R.S.; HORVATH, O.; HORVATH, A. “Prompt and delayed photoejection of hydrated electrons in the UV photolysis of aqueous solutions of copper(I) complexes”, **Radiation Physics and Chemistry**, v. 55, n. 5–6, pp. 489–496, Ago. 1999.

STUMM, W.; HUANG, C.P.; JENKINS, S.R. “Specific Chemical Interaction Affecting the Stability of Dispersed Systems”, **Croatia Chemical Acta**, v. 42, pp. 223–225, 1989.

SYCHEV, A. Y. AND ISAK, V. G. “Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the activation of organic substrates”, **Russian Chemical Reviews**, v. 64, pp. 1105–1129, 1995.

TANDY, S.; AMMANN, A.; SCHULIN, R.; NOWACK, B. “Biodegradation and speciation of residual S,S-ethylenediamine disuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing”, **Environmental Pollution**, v. 142, n. 2, pp. 191–199, Out. 2006.

TANDY, S.; BOSSART, K.; MUELLER, R.; RITSCHEL, J.; HAUSER, L.; SCHULIN, R.; NOWACK, B. “Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents”, **Environmental Science and Technology**, v. 38, n.3, pp. 937–944, 2004.

TAYLOR, R., ALLEN, A.R. "Waste disposal and landfill: Information needs". In: Schmoll, O., Howard, G., Chilton, J., Chorus, I. (eds). *Protecting groundwater for health: managing the quality of drinking-water sources*, WHO, IWA Publishing, 2006.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados - Conceitos Teóricos**, Campinas, UNICAMP, 2004.

TORRES, L.G.; LOPEZ, R.B.; BELTRAN, M. "Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing", **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 37–39, pp. 30–36, Mar. 2012.

TORRES, L.G.; ORANTES, J.L.; ITURBE, R. "Biodegradation of two non-ionic surfactants used for in situ flushing of oil-contaminated soils", **Tenside Surfactants Detergents**, v. 43, n. 5, pp. 251–255, Nov. 2006.

TOSC. Technical Outreach Services for Community, *Soil Washing as a Clean Up Method*, 2014. Disponível em <<http://www.egr.msu.edu/>>. Acesso em: 14 out. 2014.

TRANTIS, T.M.; FOTIOU, T.; KALOUDIS, T.; KONTOS, A.G.; FALARAS, P.; DIONYSIOU, D.D.; PELAEZ, M.; HISKIA, A. "Photocatalytic degradation and mineralization of microcystin-LR under UV-A, solar and visible light using nanostructured nitrogen doped TiO₂", **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, pp. 196–202, Abr. 2012.

TSAI, T.T.; SAH, J.; KAO, C.M. "Application of iron electrode corrosion enhanced electrokinetic-Fenton oxidation to remediate diesel contaminated soils: A

laboratory feasibility study”, **Journal of Hydrology**, v. 380, n. 1–2, pp. 4–13, Jan. 2010.

TSANG, D.C.; YIP, T.C.; LO, I.M. “Kinetic interactions of EDDS with soils. 2. Metal–EDDS complexes in uncontaminated and metal contaminated soils”, **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 3; pp. 837–842, 2009.

U.S. Bureau of Soils. **Engineering Geology Field Manual - Volume 1**. 2 ed. Washington, 2001.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. **In Situ Remediation Technology: Electrokinetics (EPA542-K-94-007)**. In: Technology Innovation Office, Washington, 1995.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. **Microwave Assisted Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils**. In: US EPA Methods Method 3051A, EUA, 2001.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. **Soil and Waste pH – 9045C Method**. In: Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, USA, 2003.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. *Soil Contamination*, 2014a. Disponível em: <<http://www.epa.gov/superfund/students/wastsite/soilspi.html>>. Acesso em: 10 set. 2014.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. **A Citizen’s Guide to Soil Washing (EPA 542-F-96-002)**. In: National Center for Environmental Publications and Information (NCEPI), Cincinnati, 1996.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. *A Citizen's Guide to Bioremediation*, 2014b. Disponível em: <<http://www.epa.gov/superfund/remedytech/>>. Acesso em 10 out. 2014.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. *National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)*, 2011. Disponível em: <<http://epa.gov/air/criteria.html>>. Acesso em: 02 out. 2014.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. *Effects of Acid Rain – Human Health*, 2012. Disponível em: <<http://www.epa.gov/acidrain/effects/health.html>>. Acesso em: 02 out. 2014.

USEPA, U.S. Environmental Protection Agency. *Drinking Water Treatability Database - Ultraviolet Irradiation + Hydrogen Peroxide*, 2014c. Disponível em: <<http://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do?processId=-300168699>>. Acesso em: 21 out. 2014.

VANDEVIVERE, P.C.; SAVEYN, H.; VERSTRAETE, W.; FEIJTEL, T.C.J.; SCHOWANEK, D.R. “Biodegradation of metal-[S,S]-EDDS complexes”, **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 9, pp. 1765–1770, Mar. 2001.

VARENNES, A. **Produtividade dos Solos e Ambiente**. 1 ed, Algarve, Escolar Editora, 2003.

VOGLAR, D.; LESTAN, D. “Electrochemical treatment of spent solution after EDTA-based soil washing”, **Water Research**, v. 46, n. 6, pp. 1999–2008, Jan. 2012.

VOGLAR, D.; LESTAN, D. “Pilot-scale washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and process water recycling”, **Chemosphere**, v. 91, n. 1, pp. 76–82, Mar. 2013.

- VOHRA, M.S.; DAVIS, A.P. "TiO₂-assisted photocatalysis of lead-EDTA", **Water Research**, v. 34, n. 3, pp. 952–996, Fev. 2000.
- XIAO, D.; GUO, Y.; LOU, X.; FANG, C.; WANG, Z.; LIU, J. "Distinct effects of oxalate versus malonate on the iron redox chemistry: implications for the photo-Fenton reaction", **Chemosphere**, v. 103, pp. 354–358, Mai. 2014.
- XIE, C.Z.; HEALY, T.; ROBINSON, P; STEWART, K.; RUSSELL, J. "EDTA in environments subjected to disposal of dairy effluent from processing plants", **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 12, n. 3, pp. 243–263, Set. 2013.
- XU, Y. "Comparative studies of the Fe^{3+/2+}-UV, H₂O₂-UV, TiO₂-UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water", **Chemosphere** v. 43, n. 8, pp. 1103–1107, Jun. 2001.
- WANG, C.; CHEN, Y.; LIU, J.; WANG, J.; LI, X; ZHANG, Y; LIU, Y. "Health risks of thallium in contaminated arable soils and food crops irrigated with wastewater from a sulfuric acid plant in western Guangdong province, China", **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 90, pp. 76–81, Abr. 2013.
- WANG, Y.T. "Effect of chemical oxidation on anaerobic biodegradation of model phenolic compounds", **Environmental Progress**, v. 11, n. 3, pp. 210–215, Ago. 1992.
- WANG, Y.; PENG, B.; YANG, Z.; CHAI, L.; LIAO, Q.; ZHANG, Z.; LI, C. "Bacterial community dynamics during bioremediation of Cr(VI)-contaminated soil", **Applied Soil Ecology**, v. 85, pp. 50–55, Jan. 2015.

- WARDMAN, P. "Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution", **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 4, pp. 1637–1755, 1989.
- WHITBURN, J.S.; WILKINSON, S.D.; WILLIAMS, D.R. "Chemical speciation of ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid (EDDS) and its metal complexes in solution", **Chemical Speciation and Bioavailability**, v. 11, n. 3, pp. 85–93, Ago. 1999.
- WHO. World Health Organization. "Solar and Ultraviolet Radiation", **IARC - Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**, v. 55, pp. 150–154, Fev. 1992.
- WILLEY, N.J. "Soil to plant transfer of radionuclides: predicting the fate of multiple radioisotopes in plants", **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 133, pp. 31–34, Jul. 2014.
- WYLIE, B.K.; SHAFFER, M.J.; BRODAHL, M.K.; DUBOIS, D.; WAGNER, D.G. "Predicting spatial distributions of nitrate leaching in northeastern Colorado", **Journal of Soil and Water Conservation**, v. 49, n.3, pp. 288–293, Mai./Jun. 1994.
- YAN, D.Y.S.; YIP, T.C.M.; YUI, M.M.T.; TSANG, D.C.W.; LO, I.M.C. "Influence of EDDS-to-metal molar ratio, solution pH, and soil-to-solution ratio on metal extraction under EDDS deficiency", **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, pp. 890–894, Fev. 2010.
- YANG, H.; CHEN, Y.; GUO, L."Homogenous photocatalytic decomposition of acetic acid using UV-Fe²⁺/Fe³⁺ system in the absence of oxygen", **Catalysis Communications**, v. 11, n. 14, pp. 1099–1103, Ago. 2010.

- YANG, J.K.; DAVIS, A.P. "Competitive photocatalytic oxidation of Cu(II)–EDTA and Cd(II)–EDTA with illuminated TiO₂", **Environmental Science and Technology**, v. 35, pp. 3566–3570, Jul. 2001.
- YANG, R.; LUO, C.; ZHANG, G.; LI, X.; SHEN, Z. "Extraction of heavy metals from e-waste contaminated soils using EDDS", **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 11, pp. 1985–1994, Abr. 2012.
- YANG, Z.; ZHANG, S.; LIAO, Y.; LI, Q.; WU, B.; WU, R. "Remediation of heavy metal contamination in calcareous soil by washing with reagents: A column washing", **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, pp. 778 – 785, Dez. 2012.
- YAO, Z.; LI, J.; XIE, H.; YU, C. "Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals", **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, pp.722 – 729, Dez. 2012.
- YE, M.; SUN, M.; KENGARA, F.O.; WANG, J.; NI, N.; WANG, L.; SONG, Y.; YANG, X.; LI, H.; HU, F.; JIANG, X. "Evaluation of soil washing process with carboxymethyl-β-cyclodextrin and carboxymethyl chitosan for recovery of PAHs/heavy metals/fluorine from metallurgic plant site", **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 8, pp. 1661–1672, Ago. 2014.
- ZHANG, A.; LI, Y. "Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H₂O₂, and UV/H₂O₂ oxidation processes: Effects of reaction conditions and sludge matrix", **Science of the Total Environment**, v. 493, pp. 307–323, Set. 2014.
- ZHANG, L.; ZHU, Z.; ZHANG, R.; ZHENG, C.; ZHANG, H.; QIU, Y.; ZHAO, J. "Extraction of copper from sewage sludge using biodegradable chelant EDDS", **Journal of Environment Sciences**, v. 20, n. 8, pp. 970–974, Dez. 2008.

ZHANG, W.; HUANG, Y.; LIU, P.; ZHAO, Y.; WU, H.; GUAN, M.; ZHANG, H. "TiO₂ supported on bamboo charcoal for H₂O₂-assisted pollutant degradation under solar light", **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 17, pp. 124–128, Jan. 2014.

ZUMDAHL, S.; ZUMDAHL, S. **Chemistry**. 9 ed., Belmont, Cengage Learning, 2013.

ZUORRO, A.; FIDALEO, M.; FIDALEO, M.; LAVECCHIA, R. "Degradation and antibiotic activity reduction of chloramphenicol in aqueous solution by UV/H₂O₂ process", **Journal of Environmental Management**, v. 133, pp. 302–308, Jan. 2014.

ANEXO 1

Classificação granulométrica do solo de acordo com diferentes organizações e normas.

	Cascalho			Areia			Silte	Argila
	Grosso	Médio	Fino	Grossa	Média	Fina		
U.S. Bureau of Soils (2001)	75 – 19 mm	–	19 – 4,75 mm	4,75 – 2 mm	2 mm – 425 µm	425–75µm	<75µm não plástico	<75µm plástico
AASHTO (1987)	762 – 2 mm			2 – 0,42 mm	–	420–74µm	<74µm IP*≥10	<74µm IP*≤10
ABNT (1995)	60 – 20 mm	20 – 6 mm	6 – 2 mm	2 – 0,6 mm	600 – 200 µm	200–60µm	60–2 µm	<2 µm
EMPRAPA (1997)	20 – 2 mm			2 – 0,2 mm	–	200–50 µm	50–2 µm	<2 µm

*IP = índice de plasticidade.