

**Universidade de São Paulo**

**Programa de Pós Graduação em Ciência Ambiental  
PROCAM**

**A influência das características dos solos na  
remediação de solos contaminados através de processos  
oxidativos avançados com persulfato e reagente de  
Fenton**

**Carlos Paulino Mendez Rodriguez**

**Orientadora: Dra Sonia Maria Barros de Oliveira  
Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo**

**São Paulo, junho de 2006**

## **Agradecimentos**

Inicialmente gostaria de agradecer a Comissão de Pós-Graduação em Ciência Ambiental (CPGCA) do Procam, a Coordenação de Mestrado e ao Comitê de orientação composto pelos Professores Waldir Mantovani, João Dias T. Arruda Neto e Sonia Maria Barros de Oliveira pelo apoio que recebi durante as varias etapas deste estudo. Agradeço a Luciano de Souza pelos sempre benvindos alertas sobre os agendamentos e prazos de revisão do comitê de orientação bem como pela excelente comunicação de todos os eventos ligados diretamente ou indiretamente ao Procam .

Também gostaria de agradecer imensamente ao Instituto de Geociências e ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica através do Professor Dr.Cláudio Oller Nascimento coordenador do CEPEMA que prontamente percebendo a característica interdisciplinar do projeto não só ouviu inicialmente, mas concedeu espaço e disponibilização dos laboratórios e equipamentos sem os quais na seria possível gerar os dados experimentais deste estudo.

Agradeço particularmente o período que compartilhei com muitas pessoas que me ajudaram com idéias, críticas, apoio físico e intelectual sobre tudo demonstrando uma atitude de interesse e contribuição digna desta Universidade que não vou esquecer.

Sou grato a Claudia Larini do Cepema pelo suporte e tolerância durante o desenvolvimento dos métodos e procedimentos analíticos de GCMS, a Flavio (IG) pelas análises de DFRX, Sandra Andrade e Paulo Ernesto Mori do Laboratorio Químico do IG onde as análises químicas (FRX) dos solos foram realizadas e especial agradecimento aos técnicos Sueli e Samuel.

Tenho muito a agradecer aos colegas Orlinda Azevedo do Bloco 18, Carminha, Douglas Nascimento, Jose Ermírio F Moraes, Nara Policarpo, Marilda Viana, Paulo Firmino, Adriana Guimarães e Antonio Carlos Teixeira pelo suporte em alguns momentos, pela observação inteligente e experiente em outros, mas sobretudo por uma iniciativa solidária em trocar conhecimento e manter um debate sempre desafiador sobre o meio ambiente.

Finalmente agradeço a minha orientadora Professora Dra Sonia Maria B. de Oliveira do Instituto de Geociências pela capacidade de transferir conhecimento, assertividade em momentos cruciais, por sua maneira de estimular e provocar a reflexão e sobretudo tolerância e simplicidade ao ouvir e encorajar.

Sem o apoio e suporte através de muita compreensão e encorajamento de minha família não seria possível realizar mais este desafio.

Marisa , Otavio e Victor, grato pelo amor de vocês .

“ Tudo vale a pena se a alma não é pequena”

“ Fernando Pessoa “

## **SUMÁRIO**

Agradecimentos

1. Introdução

2. Objetivos e justificativa

3. Revisão bibliográfica

4. O problema da pesquisa. Hipóteses

5. Materiais e métodos

5.1 Materiais

5.1.1 Amostras de solo

5.1.2 O contaminante

5.2 Métodos

5.2.1 Análise granulométrica

5.2.2 Difração de raios X

5.2.3 Fluorescência de raios X

5.2.4 Determinação de  $\text{Fe}^{2+}$

5.2.5 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa-GSMS

5.2.6 Experimentos de bancada

5.2.6.1 Oxidação com persulfato de sódio

5.2.6.2 Oxidação com reagente de Fenton

## 6. Resultados

### 6.1 Características dos solos

#### 6.1.1 Granulometria

#### 6.1.2 Composição mineralógica

#### 6.1.3 Composição química

### 6.2 Experimentos

#### 6.2.1 Oxidação com persulfato de sódio

##### 6.2.1.1 Oxidação com persulfato de sódio + quelante e adição de $\text{Fe}^{2+}$

##### 6.2.1.2 Oxidação com persulfato de sódio + quelante sem adição de $\text{Fe}^{2+}$

#### 6.2.2 Oxidação com reagente de Fenton

### 6.3 Desempenho comparativo das reações nos dois diferentes tipos de solo

#### 6.3.1 Comparação entre as técnicas de oxidação

#### 6.3.2 Comparação entre os solos

## 7. Discussão

## 8. Considerações finais

Referências bibliográficas

Figuras e tabelas

## **1. Introdução**

Áreas contaminadas representam risco à saúde pública por diversas razões. As substâncias tóxicas presentes podem entrar em contato direto com a pele ou serem ingeridas por crianças ou ainda se fixar em partículas sólidas e serem inaladas. Odores e gases nocivos podem ser liberados de terrenos contaminados, as substâncias tóxicas podem ser transferidas para as águas subterrâneas, atingir aquíferos essenciais para a população humana, infiltrando-se em redes de distribuição de água potável. Além disso, essas substâncias podem ser tóxicas para a vegetação e influenciar negativamente o crescimento de plantas, chegando até a eliminar espécies presentes no meio.

A classificação da poluição pode ser feita segundo o meio afetado: o ar, a água e o solo. As substâncias poluentes circulam de um meio para outro, e destes para organismos vivos, incluindo o homem. A poluição de origem industrial manifesta-se em todos esses meios e, no caso dos solos, estas contaminações tendem a ser localizadas, afetando principalmente as regiões industrializadas, e as grandes concentrações urbanas.

O reconhecimento de que a qualidade do solo também pode significar um problema de saúde pública e representar riscos para os ecossistemas só se consolidou muito depois que a poluição da água e do ar fosse objeto de vasta e detalhada legislação e que órgãos governamentais especializados tivessem sido criados para aplicá-la.

Duas das principais características da poluição do solo são seu caráter cumulativo e a baixa mobilidade dos poluentes. Quando uma indústria deixa de emitir efluentes líquidos ou poluentes do ar, seus efeitos imediatos cessam; o rio segue fluindo e suas águas diluem os poluentes remanescentes ou os transporta para longe; suspendendo-se as emissões

atmosféricas, o ar torna-se limpo. Mas as substâncias nocivas acumuladas no solo ali permanecem e lentamente podem poluir as águas subterrâneas ou superficiais e afetar a biota (Sanchez 2001).

O termo *poluição do solo* usualmente se refere à presença de substâncias tóxicas de classes químicas tais como: VOC (Volatile Organic Compounds), hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos como BTX (benzeno, tolueno e xileno), óleos pesados, sub-produtos do craqueamento dos derivados petroquímicos, elementos inorgânicos radionuclídeos, metais pesados, solventes e compostos clorados, PAHs (Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares), fenóis, pesticidas halogenados, aminas nitrogenadas, ésteres, álcoois e produtos intermediários. Todos eles alteram negativamente a qualidade do solo e podem, por conseguinte, afetar a vegetação que dele depende, a qualidade da água subterrânea, ou ainda representar um risco para a saúde das pessoas que com ele entrem em contato direto ou indiretamente. Vários estudos têm sido realizados sobre esse tema, visando a determinação da fonte e do alcance da pluma contaminada, e de possíveis técnicas de remediação. Entre esses, podem ser citados os trabalhos de Goulden & Anthony (1978), Benitez *et al.* (1999), Cozzarelli *et al.* (1999), Bhandari *et al.* (2000), Pousen *et al.* (2000), Cozzarelli *et al.* (2001), Day *et al.* (2001), Kim *et al.* (2001), Adeniyi & Afolabi (2002), Kakarla *et al.* (2002), Sanberg (2003), Sracek (2003), Kang & Hua (2005), Siegrist (2002).

A proteção dos solos e aquíferos através da prevenção e correção imediata, evitando a extensão da contaminação espacial e temporal deve ser objetivo permanente das políticas públicas, principalmente nas grandes cidades, onde a população pode diretamente ser atingida.

Solos contaminados apresentam um dos mais complexos desafios para equipes interdisciplinares, onde especialistas como geólogos,

químicos, biólogos, engenheiros atuam conjuntamente em projetos de remediação.

Há um grande número de técnicas disponíveis para remediação de solos contaminados por compostos orgânicos, mas seu efeito é incerto, pois depende das interações entre os reagentes utilizados e os solos, que apresentam características muito variáveis. Embora a literatura especializada como Goulden & Anthony (1978), Benitez *et al.* (1999), Cozzarelli *et al.* (1999), Bhandari *et al.* (2000), Pousen *et al.* (2000), Cozzarelli *et al.* (2001), Day *et al.* (2001), Kim *et al.* (2001), Adeniyi & Afolabi (2002), Kakarla *et al.* (2002), Sanberg (2003), Sracek (2003), Kang & Hua (2005), Siegrist, R.L (2002) e muitos outros seja bastante rica na discussão da eficiência e eficácia dos diferentes tipos de reagentes em relação aos diferentes tipos de contaminantes, estudos mais sistemáticos usando como variável o tipo de solo ainda são muito restritos, apesar dessa variável poder ser crítica para o resultado da remediação.

## **2. Objetivos e justificativa**

Há, nas grandes cidades, como na área metropolitana de São Paulo, inúmeros locais com solos contaminados por hidrocarbonetos, em decorrência de vazamento dos tanques de armazenagem em indústrias, postos de serviços, terminais de distribuição de produtos químicos a granel como, por exemplo, tanques de gasolina em postos de abastecimento, oleodutos, vazamentos acidentais e tubulações de resfriamento de cabos de alta tensão que utilizam óleos térmicos.

As técnicas de remediação por oxidação *in situ* de solos contaminados com compostos orgânicos visam essencialmente a mineralização dos contaminantes, reduzindo-os, em última instância, a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.



Para atingir esse objetivo são utilizadas substâncias oxidantes que reagem com os poluentes mais ou menos eficientemente. A escolha de uma técnica para remediar uma área contaminada dependerá de um grande número de variáveis, incluindo os tipos de poluentes no solo, os tipos de solo, as condições de circulação das águas subterrâneas, e a natureza e as características do risco à saúde humana e aos ecossistemas decorrentes da presença desses poluentes.

O objetivo deste projeto é o de investigar até que ponto algumas características do solo, tais como, a granulação, o teor e a natureza dos minerais argilosos e o teor da matéria orgânica influem na eficiência e eficácia do uso de determinados reagentes de oxidação na mineralização dos contaminantes do solo. A proposta desta investigação justifica-se pelo fato de que, normalmente, na escolha da técnica de remediação não se leve tanto em conta ou minimizem-se as características dos solos em relação ao poluente e às variáveis definidas para os reagentes. É possível que o conhecimento das características do solo e de seu efeito sobre as reações de mineralização dos poluentes possa subsidiar uma escolha mais acertada da tecnologia de remediação *in situ* com processos oxidativos avançados.

### **3. Revisão bibliográfica**

A presente revisão abrange a literatura disponível, sobre as reações químicas envolvidas na oxidação de compostos orgânicos por processos oxidativos avançados, sobretudo pelas reações de Fenton e suas variações, e também das reações dos persulfatos. Em vista da extensão da bibliografia sobre esse tema, foram selecionadas algumas das mais fundamentais referências. Por outro lado, estudos sobre a interação dos reagentes considerados com diferentes tipos de solo são muito recentes e ainda muito limitados na literatura científica disponível.

## **Processos oxidativos avançados**

Os processos oxidativos avançados constituem uma tecnologia não térmica, em base aquosa, sob pressão atmosférica, que vem sendo desenvolvida para destruir ou mineralizar contaminantes orgânicos ou misturas de contaminantes altamente tóxicos.

Os benefícios da descontaminação de solos através dos processos oxidativos avançados têm sido demonstrados em recentes publicações científicas. Embora a química da oxidação tenha sido estudada por mais de 50 anos, sua aplicabilidade aos problemas de solos contaminados é recente. Utilizam-se sistemas empregando as reações de Fenton e outros oxidantes, tais como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ) e persulfatos ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ). A principal característica do peróxido de hidrogênio e ozônio é que possuem tempos de decaimento relativamente curtos quando comparados aos dos persulfatos.

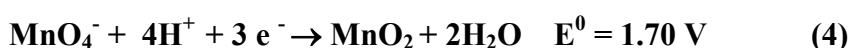
### **A química dos persulfatos**

As reações dos íons persulfato (também conhecidos com peroxidisulfatos) com vários compostos orgânicos e inorgânicos têm sido extensivamente estudadas, inclusive quanto à cinética (Huang *et al.* 2002, Kolthoff & Miller 1951, House 1962, Berlin 1986). A oxidação por persulfatos é geralmente conduzida sob condições de temperatura, foto-catálise, ou catálise metálica que aceleram as taxas de oxidação.

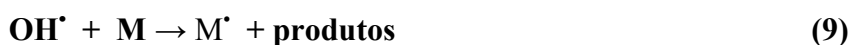
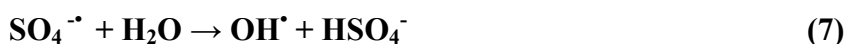
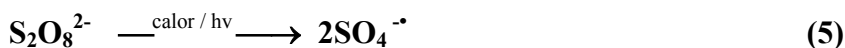
Espécies altamente reativas como o radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) e o radical hidroxila ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) são geradas a partir de foto-catálise ou decomposição térmica dos íons persulfatos em fase aquosa (Wilmarth & Haim 1962, Nosov 1966, DoGliotti & Hayon 1967, Hayon & McGarvey 1967, Berlin 1986, Tanner & Osman 1987).

Os íons persulfatos na presença de luz ultravioleta, calor e alguns catalisadores metálicos podem oxidar muitas substâncias orgânicas em CO<sub>2</sub>. Este fato conduziu ao uso de oxidação por ultravioleta ou oxidação termo-acelerada para a determinação de carbono orgânico total (TOC) em água e águas de esgotos sanitários (Clesceri *et al.* 1988).

Em soluções aquosas, o potencial-padrão de óxi-redução (E<sub>0</sub>) para a semi-reação do persulfato é 2,01 V (equação 1), o qual é comparável à do ozônio (E<sub>0</sub> = 2,07 V, equação 2), do peróxido de hidrogênio (E<sub>0</sub> = 1,78 V, equação 3) e o permanganato (E<sub>0</sub> = 1,70 V, equação 4).



Persulfatos são normalmente utilizados com luz ultravioleta ou altas temperaturas com o objetivo de acelerar/incrementar o mecanismo do radical de oxidação. Os radicais sulfato formados a partir de foto-catálise ou a partir de decomposição térmica do persulfato (equação 5) podem iniciar uma série de reações de radical em cadeia: equações 5 – 16 (Berlin 1986), onde os compostos orgânicos (exemplo M na equação 6) são usualmente degradados.





### Reações de Fenton (Fenton 1889)

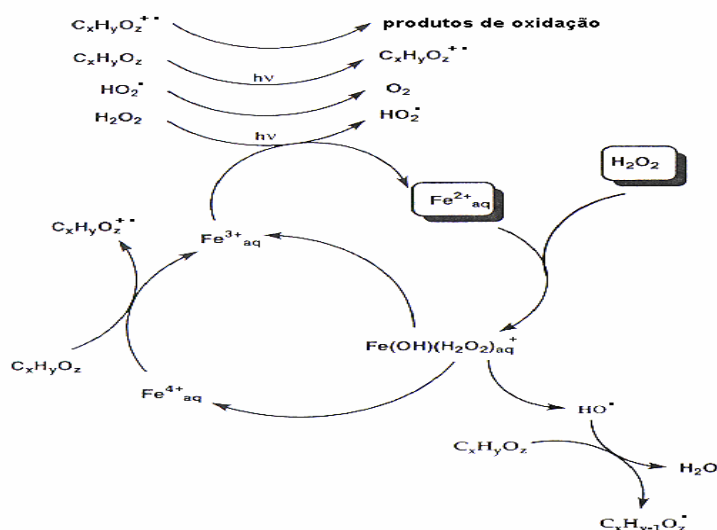
As aplicações das reações Fenton têm sido alvo de estudos recentes na literatura como sendo uma alternativa extremamente interessante e eficiente na remediação por oxidação dos hidrocarbonetos contidos nos solos e aquíferos (Watts *et al.* 2000).

Os processos Fenton, Fenton like ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ) (Walling 1975, Goldstein *et al.* 1993, Bossman *et al.* 1998, Rodriguez *et al.* 2003) e foto-Fenton constituem a fonte mais eficiente de radicais hidroxilas, gerados a partir de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e íons  $\text{Fe}^{2+}$  (Walling 1975, Oliveros *et al.* 1997) ou íons  $\text{Fe}^{3+}$  (Walling & Goosen 1973).

Os radicais  $\text{HO}^{\cdot}$  oxidam substâncias orgânicas segundo cinéticas de ordem dois (Benitez *et al.* 1999), em muitos casos até dióxido de carbono e água. A vantagem ambiental e operacional da reação Foto-Fenton é o fato de não introduzir novos poluentes durante o processamento, já que a quantidade de sal de ferro adicionada é pequena. Abaixo do pH para o qual o rendimento da reação é ótimo (em torno de 2,8-3,0 segundo Sun & Pignatello (1995) e Oliveros *et al.* (1997), a concentração das espécies foto-ativas é baixa, e para pH elevados íons  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  podem ser precipitados como hidróxidos elevando-se o pH da solução. Já o peróxido de hidrogênio, quando não consumido na oxidação do poluente, decompõe-

se facilmente. Para alguns poluentes, estudos mostram que a razão mássica catalisador/peróxido ideal é aproximadamente 1,5 (Bigda 1995).

A figura 1 mostra, num esquema simplificado, as reações envolvidas nos processos Fenton e foto-Fenton.

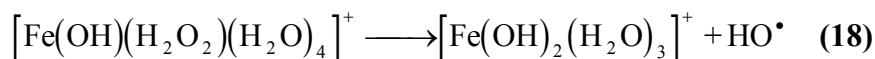


**Figura 1 : Esquema simplificado das reações envolvidas nos processos Fenton e foto-Fenton (Lei *et al.* 1998).**

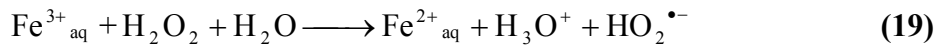
No caso da reação térmica, íons  $Fe^{2+}$  são oxidados a  $Fe^{3+}$  e  $H_2O_2$  reduzido ao íon hidroxila, gerando ao mesmo tempo o radical  $HO^{\cdot}$  :



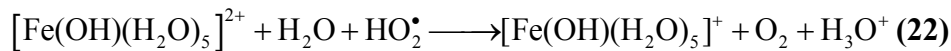
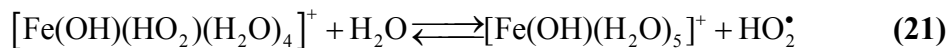
Em termos de complexos monoméricos, em solução aquosa, a equação pode ser escrita como:



A reação (17) gera radicais hidroxila eficientemente em proporção estequiométrica, sendo independente da quantidade de fótons absorvida pelo meio. Na catálise convencional Fenton, o íon  $Fe^{3+}$  produzido pela reação (17) é novamente reduzido, segundo:



A redução térmica dada pela reação (19) é muito mais lenta que a reação (17) e acaba sendo a etapa limitante da cinética global. Ela ocorre, segundo Bossmann *et al.* (1998), em três etapas: (i) formação de um complexo hidratado  $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ) em pH 3,0 (reação 20); (ii) redução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  nesse complexo (reação 21); (iii) reação de transferência de elétrons, entre um segundo complexo  $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$  ( $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ) e o radical hidroperoxil ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ) que também regenera a espécie  $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$  ( $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ) (reação 22).



## O problema da sorção de compostos orgânicos nos solos

Vários estudos experimentais foram realizados no sentido de determinar os fatores que influem na sorção de componentes orgânicos nos solos. De modo geral, conclui-se que os contaminantes orgânicos têm grande afinidade pela matéria orgânica do solo, de modo que a sorção geralmente aumenta na medida em que aumenta o conteúdo de matéria orgânica do solo (Wershaw 1986, Gaboriau & Saada 2001, Ben-Hur *et al.* 2003, Doucette 2003, Mylon *et al.* 2004, Tange *et al.* 2005). Outro elemento que parece influir decisivamente na capacidade de sorção de compostos orgânicos pelo solo é a quantidade da fração argila que o solo

contém. Entre os minerais presentes na fração argila, são os óxidos de ferro, principalmente a goethita, mas também a hematita, que apresentam a maior capacidade de sorção. A caolinita, apesar de também apresentar certa capacidade de sorção, parece menos eficiente que os óxidos de ferro. Sobre o hidróxido de alumínio, há poucos trabalhos, mas a conclusão é semelhante à dos óxidos de ferro, isto é, tem capacidade de sorção superior à da caolinita (Ou *et al.* 1996, Rhue *et al.* 1998, Benke *et al.* 1999, Kaiser & Zech 1999, Shen 1999, Bhandari *et al.* 2000, Balke *et al.* 2002, Sallun 2004). A umidade do solo também é um fator a ser considerado, pois reduz substancialmente a capacidade de sorção de orgânicos pelo solo (Thibaud *et al.* 1993).

Alguns experimentos têm sido realizados em solos com os dois oxidantes acima mencionados. Para o caso do reagente de Fenton, eles são muito mais abundantes e podem ser citados, por exemplo, os estudos de Ravikumar & Gurol (1984), Watts *et al.* (1994), Kong *et al.* (1998), Watts & Stanton (1999), Watts *et al.* (1999), Watts *et al.* (2000), Flotron *et al.* (2005), Kang & Hua (2005), Costa *et al.* (2006). No caso dos persulfatos, destacam-se os trabalhos de Cuypers *et al.* (2000) e Cuypers *et al.* (2002).

#### **4. O problema da pesquisa. Hipóteses**

Linhas elétricas subterrâneas de alta tensão são resfriadas através de tubulação externa aos cabos elétricos de transmissão contendo óleos à base de hidrocarbonetos com propriedades dielétricas adequadas. Um destes óleos empregados, no Brasil e no exterior, é baseado em linear alquil benzeno. Vazamentos ocasionais ocorrem no sub-solo de algumas galerias, atingindo diferentes profundidades, e a sua detecção e posterior remediação é um problema ainda de difícil solução. Estes sistemas de transmissão elétrica são instalados principalmente em cidades, o que dificulta uma

intervenção convencional (escavar e remover) para tratamento do solo contaminado. Johnson (2000) apresentou uma dissertação de mestrado sobre o controle por biorremediação de solo contaminado por esse mesmo tipo de óleo no País de Gales.

Em várias partes da cidade de São Paulo há sítios contaminados por esse tipo de vazamento e, no momento, a Eletropaulo está interessada em uma forma possível de solução. No caso, a solução seria o tratamento *in situ* através dos processos de oxidação avançada. Porém, não há como decidir *a priori* sobre a melhor técnica, pois ela dependerá tanto do reagente empregado como do tipo de solo contaminado. Essa resposta poderá ser cientificamente fundamentada a partir de ensaios no laboratório desenhados para investigar os fatores que controlam a eficácia do processo.

## **Hipóteses**

Os reagentes utilizados no processo de oxidação avançada, como o reagente de Fenton e suas variações, como os persulfatos, e os fatores que controlam suas reações são afetados diretamente pelas características do solo contaminado como a granulometria, o teor de matéria orgânica e o teor e a natureza dos minerais de argila contidos no solo.

Reagentes de Fenton, que são os mais utilizados, podem não ser os mais adequados para certos tipos de solo, devido à cinética de reação e a relativamente menor meia vida no subsolo, quando comparados aos persulfatos. Solos muito permeáveis, o que está relacionado com a abundância e a natureza dos minerais na fração silte e argila, devem apresentar melhores resultados na descontaminação com reagentes de cinética mais lenta, como os persulfatos. O teor de matéria orgânica do solo, por sua vez, deve influir na quantidade necessária de reagente e no número de ciclos necessários para efetuar a descontaminação.



## **5. Materiais e métodos**

### **5.1 Materiais**

#### **5.1.1 Amostras de solo**

Foram efetuadas, por empresa contratada pela Eletropaulo, sondagens a trado manual em dois tipos distintos de solos em duas localidades da Grande São Paulo (ETD rua Augusta, em São Paulo, e ETD Alvarenga, em São Bernardo do Campo), por onde passam cabos de alta tensão resfriados com óleo alquil benzeno. Na primeira, foram realizados três furos próximos entre si (AuST1, AuST2 e AuST3), que foram amostrados entre 1 e 2 m e entre 2 a 3 m, resultando em 6 amostras. Na rua Alvarenga, em São Bernardo do Campo, foram também realizados três furos próximos entre si (SBST1, SBST2 e SBST3), que foram amostrados em intervalos correspondentes a profundidades variáveis entre 0,8 e 3,0 m, totalizando 13 amostras.

No total, foram obtidas 19 amostras, que foram descritas no campo quanto à cor e textura. A Tabela 1 resume os dados relevantes da amostragem.

**Tabela 1 - Amostras de solos**

| <b>Amostra</b> | <b>Sondagem</b> | <b>Local</b>    | <b>Profundidade</b> | <b>Textura</b>  | <b>Cor</b>      |
|----------------|-----------------|-----------------|---------------------|---|-----------------|
|                |                 |                 |                     | <b>Sondagem 1</b>                                       |                 |
| 21             | SBST1           | Alvarenga-S.B.C | 0,80 a 1,82 m       | Argila arenosa  | Marron          |
| 18             | SBST1           | Alvarenga-S.B.C | 1,82 a 2,10 m       | Solo de alteração de rocha argilo arenoso               | Amarelo         |
| 15             | SBST1           | Alvarenga-S.B.C | 2,10 a 2,42 m       | Solo de alteração de rocha silto arenoso pouco argiloso | Cinza amarelado |
| 17             | SBST1           | Alvarenga-S.B.C | 2,40 a 3,0 m        | Solo proveniente de rocha silto arenoso pouco argiloso  | Esbranquiçado   |
|                |                 |                 |                     | <b>Sondagem 2</b>                                       |                 |
| 1              | SBST2           | Alvarenga-S.B.C | 1,0 a 1,5 m         | Argila arenosa  | Marron          |
| 23             | SBST2           | Alvarenga-S.B.C | 1,50 a 1,80 m       | Argila arenosa  | Marron          |
| 19             | SBST2           | Alvarenga-S.B.C | 1,80 a 2,15 m       | Solo de alteração de rocha silto arenoso pouco argiloso | Amarelo claro   |
| 14             | SBST2           | Alvarenga-S.B.C | 2,15 a 3,0 m        | Solo de alteração de rocha silto arenoso pouco argiloso | Branco          |
|                |                 |                 |                     | <b>Sondagem 3</b>                                       |                 |
| 5              | SBST3           | Alvarenga-S.B.C | 0,8 a 1,27 m        | Argila arenosa  | Marron          |
| 10             | SBST3           | Alvarenga-S.B.C | 1,27 a 1,80 m       | Argila arenosa  | Marron escuro   |
| 7              | SBST3           | Alvarenga-S.B.C | 1,80 a 2,40 m       | Silte argiloso pouco arenoso                            | Amarelo claro   |
| 22             | SBST3           | Alvarenga-S.B.C | 2,40 a 2,60 m       | Solo de alteração de rocha silto arenoso pouco argiloso | Amarelo         |
| 12             | SBST3           | Alvarenga-S.B.C | 2,60 a 3,0 m        | Solo de alteração de rocha silto arenoso pouco argiloso | Amarelo         |
|                |                 |                 |                     | <b>Sondagem 1</b>                                       |                 |
| 24             | AuST1           | Rua Augusta     | 1,0 a 2,0 m         | Argila arenosa laterítica                               | Vermelha        |
| 2              | AuST1           | Rua Augusta     | 2,0 a 3,0 m         | Argila arenosa laterítica                               | Vermelha        |
|                |                 |                 |                     | <b>Sondagem 2</b>                                       |                 |
| 9              | AuST2           | Rua Augusta     | 1,0 a 2,0 m         | Argila arenosa laterítica                               | Vermelha        |
| 25             | AuST2           | Rua Augusta     | 2,0 a 3,0 m         | Argila arenosa laterítica                               | Vermelha        |
|                |                 |                 |                     | <b>Sondagem 3</b>                                       |                 |
| 3              | AuST3           | Rua Augusta     | 1,0 a 2,0 m         | Argila arenosa laterítica                               | Vermelha        |
| 16             | AuST3           | Rua Augusta     | 2,0 a 3,0 m         | Argila arenosa laterítica                               | Vermelha        |

### 5.1.2 O contaminante

O óleo que contaminou os solos foi o óleo utilizado para refrigeração de cabos de alta tensão. A amostra recebida da Eletropaulo desse óleo foi submetida à análise (GCMS) cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (Shimatzu QP5050A) para separação e identificação dos componentes. A análise revelou tratar-se de linear alquil benzeno, contendo alquilados pesados e seus isômeros. Na Figura 2 está mostrado o cromatograma do óleo utilizado na refrigeração.

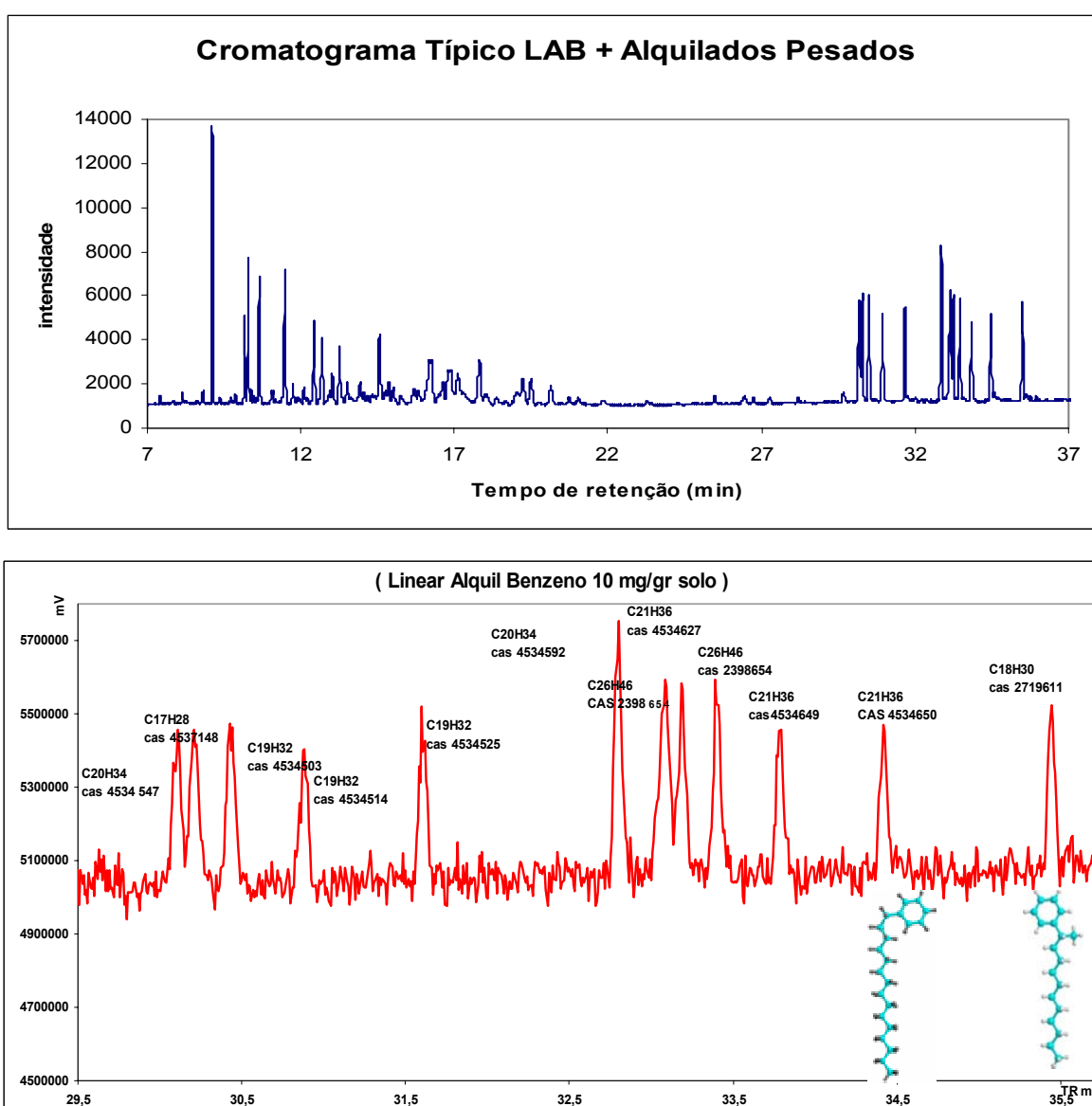
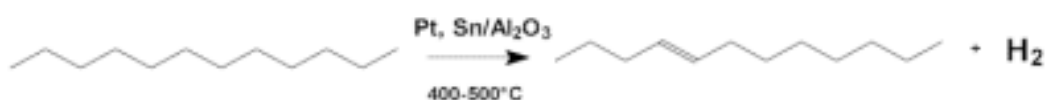


Figura 2 - Cromatograma GCMS do óleo lab+alquilados pesados e detalhe para a fração pesada

O processo de produção do LAB adotado atualmente utiliza avançadas tecnologias, e divide-se em duas reações principais:

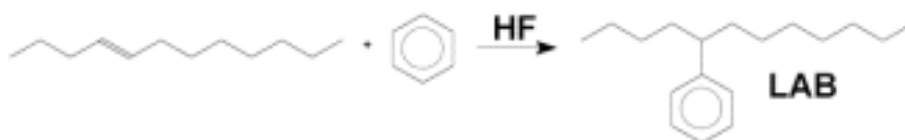
- desidrogenação de n-parafinas a monoolefinas correspondentes na faixa de corte compreendida entre C10-C13, em presença de catalisador heterogêneo (processo Pacol-Paraffin Catalytic Olefins);

#### ***Pacol-reação de desidrogenação***



- alquilação do benzeno por estas mesmas olefinas superiores, em presença de um catalisador homogêneo, o ácido fluorídrico-HF, formando assim o LAB com cadeia alquílica entre 10 e 13 átomos de carbono.

#### ***Reação de Alquilação***



A Tabela 2 mostra algumas das propriedades típicas do LAB encontrado comercialmente.

**Tabela 2 - Propriedades típicas do LAB**

| <b>PROPRIEDADE</b>                                     | <b>ESPECIFICAÇÃO</b>             | <b>MÉTODO</b>            |
|--|----------------------------------|--------------------------|
| Aparência  | Líquido<br>(livre de<br>visível) | Incolor,<br>contaminação |
| Cor Saybolt  | +29 mín.                         | ASTM D-156/94            |
| Mono Alquilbenzeno, %m (*)                             | 98,6 mín.                        | UOP - 673/88             |
| Linear Alquilbenzeno, %m                               | 92,0 mín.                        | UOP - 673/88             |
| Alquilbenzeno Ramificado +<br>DAT + Difenilalcanos, %m | 8,0 máx.                         | UOP - 673/88             |
| Dialquiltetralina/Indano (DAT), %m (*)                 | 1,0 máx.                         | ECOSOL/HPLC-90           |
| Parafinas, %m  | 0,4 máx.                         | UOP - 673/88             |
| Fenil < C10  | 1,0 máx.                         |                          |
| Fenil C10  | 5 – 16                           |                          |
| Fenil C11  | 28 – 45                          |                          |
| Fenil C12  | 25 – 40                          |                          |
| Fenil C13  | 10 - 30                          |                          |
| Fenil >= C14   | 1,0 máx.                         |                          |
| Peso Molecular Médio, g/Mol                            | 239 – 244                        |                          |
| 2-Fenil Isômeros, %m                                   | 20 máx.                          | UOP - 673/88             |
| Água ppm   | 200 máx.                         | ASTM D-1744/92           |
| Índice de Bromo, mgBr <sub>2</sub> /100g               | 10 máx.                          | ASTM D-2710/99           |
| Densidade 20/4 °C                                      | 0,855 - 0,870                    | ASTM D-1298/90           |
| Traços de Metais, ppm (*)                              |                                  | Absorção Atômica         |
| Cromo  | 1 máx.                           |                          |
| Cobalto  | 1 máx.                           |                          |
| Níquel   | 1 máx.                           |                          |
| Ferro  | 5 máx.                           | Fonte : Deten            |

### **Alquilado pesado (ALP)**

O alquilado pesado contém basicamente dialquilbenzenos. É formado por mistura complexa de peso molecular médio 350-380. Apresenta os nomes alternativos de linear alquilbenzeno pesado, alquilbenzeno pesado, misturas de alquilbenzenos.

O alquilado pesado é um produto que apresenta grande estabilidade às variações de temperatura no intervalo de 60 a 300°C, permitindo sua utilização em várias aplicações industriais, a saber, óleos lubrificantes (industriais, refrigeração, transformadores, hidráulicos), tensoativos oleofílicos, fluidos térmicos e solventes para plastificantes.

A Tabela 3 mostra as propriedades típicas dos alquilados pesados.

**Tabela 3 - Propriedades típicas dos alquilados pesados**

| <b>PROPRIEDADE</b>                           | <b>ESPECIFICAÇÃO</b>                                 | <b>MÉTODO</b>       |
|--|--|---------------------|
| Aparência                                    | Líquido amarelado<br>(livre de contaminação visível) | cristalino          |
| Cor ASTM                                     | 2,0 máx.   | ASTM D-1500/91      |
| Densidade 20/4 °C                            | 0,875 - 0,900 g/cc                                   | ASTM D-1298/90      |
| Ponto de Fulgor (VF) °C                      | 180 mín.   | UOP - 093/96        |
| Viscosidade a 40 °C                          | 18 mín.  | ASTM D-445/94       |
| Viscosidade a 100 °C (*)                     | 3 mín.   | ASTM D-445/94       |
| Água, ppm                                    | 200 máx.   | ASTM D-1744/92      |
| Linear Alquilbenzeno, %m                     | 10 máx.  | UOP - 696/86        |
| Ponto de Anilina, °C (*)                     | ***  | ASTM D-611/82       |
| Numero de Bromo, gr.Br <sub>2</sub> /100g(*) | ***  | ASTM D-2710/99      |
| Faixa de Ebulição, °C (*)<br>P.I.E – P.F.E   | ***  | ASTM D-086/82       |
| Peso Molecular Médio (*)                     | ***  | PETRESA LC 346.1-99 |

## 5.2 Métodos

As amostras de solo foram colocadas em bandejas, secas ao ar, e submetidas aos procedimentos constantes do fluxograma da Figura 4.

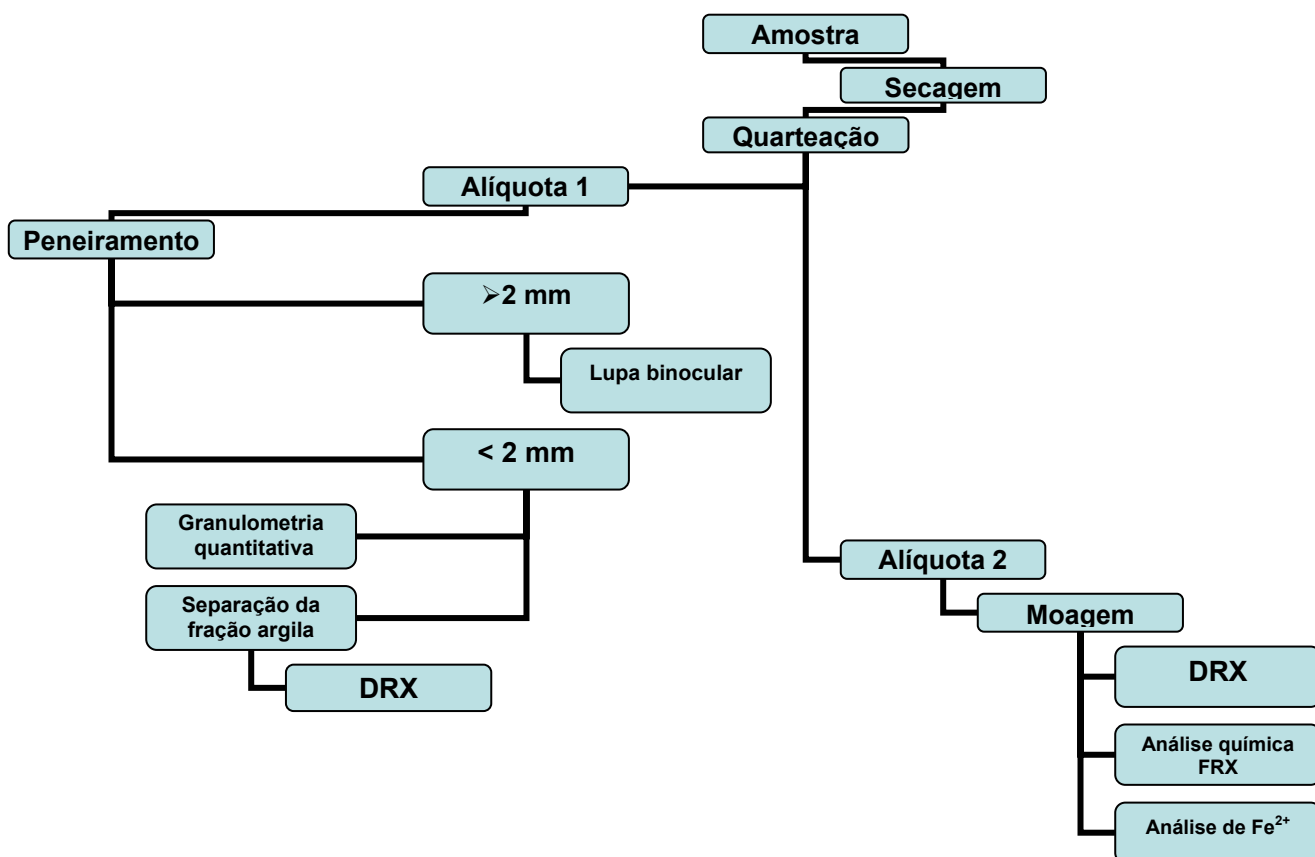


Figura 3 - Fluxograma dos testes de caracterização do solo

Após secagem em estufa a 55°C por 24 horas, as amostras foram quarteadas e duas alíquotas de cerca de 200 gramas foram peneiradas para separação da fração < 2mm. A fração > 2mm foi examinada sob lupa binocular. Uma das alíquotas da fração < 2 mm foi enviada para análise granulométrica quantitativa e para a DRX da fração argila; a outra foi



moída em moinho de tungstênio e encaminhada para DRX, análise química de elementos maiores e traços, análise de carbono total, e análise de  $\text{Fe}^{2+}$ .

### 5.2.1 Análise Granulométrica



**Figura 4 - Método de pipetagem**

As 19 amostras foram analisadas pelo o método quantitativo da pipeta de Robinson (Figura 4) no laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da USP. Excluída a fração  $> 2$  mm, a amostra é dispersada com pirofosfato de sódio por agitação, após destruição da matéria orgânica pela água oxigenada.

As frações de 0 a 0,002 mm (argila) , de 0,002 a 0,02 mm (silte fino) são retiradas após um certo tempo de sedimentação pela pipeta de Robinson segundo a lei de Stokes.

As frações de 0,02 a 0,05 mm (silte grosso), de 0,05 a 0,2 mm (areia fina) e a fração de 0,2 mm a 2 mm (areia grossa) foram separadas por peneiramento a seco. As frações argila, silte fino, silte grosso, areia fina e areia grossa foram pesadas e suas quantidades recalculadas para porcentagem.

### 5.2.2 Difração de raios X (DRX)



**Figura 5 - Equipamento de DRX Siemens D5000**

Para estas análises, conduzidas no laboratório de difração de raios X do Instituto de Geociências da USP, utilizou-se um equipamento marca Siemens, modelo D5000, acoplado a um microcomputador com software DiffracAT Plus para interpretação e o banco de dados PDA-2 (Powder Diffraction File –Release 2001) para o tratamento de dados (Figura 5).

Foram analisadas 19 amostras da fração argila, decantadas sobre lâmina delgada, e 4 amostras de solo natural moídas. Os difratogramas de raio X foram obtidos com o ângulo inicial de varredura de  $3^\circ 2\theta$  e o final de  $65^\circ 2\theta$ , com um passo de  $0.05^\circ 2\theta$  e o tempo de 1 segundo/passos. A fonte de raio X foi CuKalfa, operando a 40KW e  $40\mu\text{a}$ , Gobel Mirror (Marca registrada Siemens/Bruker).

### 5.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)



**Figura 6 - Espectrometria de Fluorescência de raios X**

A FRX pode ser classificada como uma técnica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de raios-X (tubo de raios-X, indução por partícula, radioisótopos naturais, luz síncrotron, etc.), um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas. Para estabilização desta forma excitada, elétrons das camadas eletrônicas mais externas caem rapidamente para as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia envolvidos. Como este processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica.

Desta maneira, a energia da radiação emitida pode ser diretamente utilizada na identificação da espécie em questão. Por outro lado, como a intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração da espécie, a técnica também fornece informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos. As análises dos elementos maiores e traços foram realizadas em 8 amostras. Da amostra em pó foram feitas pastilhas prensadas (análise dos traços) e fundidas (análise dos maiores). O equipamento pertence ao laboratório de FRX do Instituto de Geociências da USP (Figura 6).

#### 5.2.4 Determinação de Fe (II)

A determinação de ferro (II) com metavanadato de amônio foi o procedimento utilizado segundo técnica desenvolvida por S.Andrade, química do laboratório de química analítica do Instituto de Geociências da USP. Foram analisadas para Fe (II) 4 amostras.

Procedimento: Pesou-se 0,2000 g de amostra moída.

- a. O amostra pesada foi transferida para um frasco plástico e preparado 4 brancos .
- b. A cada frasco foi adicionado com pipeta volumétrica 5ml de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  a 1%.
- c. Foi adicionado 40 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado .
- d. A solução foi agitada suavemente e foi adicionado 10 ml de HF 48%.
- e. Os frascos foram fechados e colocados em banho maria por 5 horas até completa dissolução das amostras.
- f. Adicionou-se em cada frasco 10 ml de solução ácida ( $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ ).
- g. O conteúdo foi vertido para um frasco erlenmeyer de 400 ml contendo 100 ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  . A solução de lavagem foi juntada ao erlenmeyer de 400 ml.
- h. A mistura foi agitada e adicionou-se com pipeta volumétrica 10 ml de  $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2$  a 2%. As paredes do recipiente foram lavadas e a mistura foi agitada novamente.
- i. Adicionou-se 1 ml do indicador difenilmina sulfonato de bário 0,2% e titulou-se com solução padrão 0,05N de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

### 5.2.5 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (GSMS)

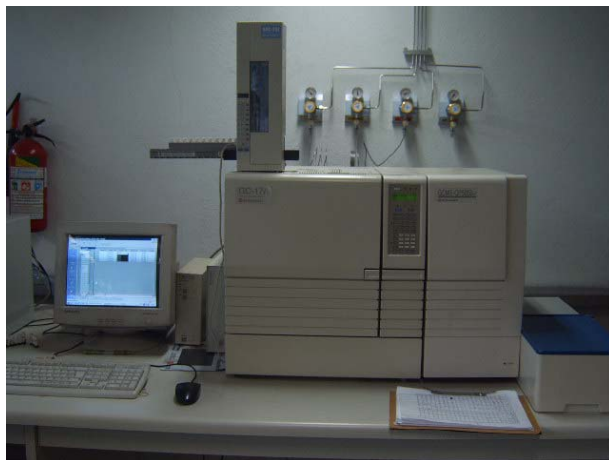


Figura 7- Equipamento GCMS - QP5050A Shimadzu

A técnica de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa é uma combinação da cromatografia gasosa (GC) e espectrometria de massa (MS). Essa técnica permite identificar e quantificar cada componente presente no contaminante.

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo a gás (GC-17A da Shimadzu, Figura 7) com analisador de massa do tipo Quadrupolo (GCMS-QP5050A) configurado para operar pelo modo de impacto de Elétrons (EI). O espectrômetro operou com energia de ionização de 70eV e varredura de 50 a 700 u.m.a. As bases de dados usadas para comparação de espectros de massa foram as da NIST (*National Institute of Standards and Technology*) de 1990, com 60.000 espectros. Foram realizadas injeções automática de líquidos (AOC-20i). Os softwares utilizados foram o *GCsolution* -Shimadzu, operando em ambiente Windows. As análises foram realizadas no laboratório semi-industrial da Engenharia Química (Escola Politécnica).

Os seguintes parâmetros foram fixados para análise: técnica de injeção "split" razão (1:10); temperatura do injetor de 280°C; temperatura do detector de 300°C; hélio como gás de arraste a pressão 16psi com fluxo

na coluna de 1mL/min; gás *make up*: nitrogênio (30mL/min). A temperatura inicial do forno foi de 50°C, e o incremento foi de 4°/min até 200°C, sendo mantida constante 10 min para se observar a presença de algum produto que poderia ficar retido na coluna e para limpeza antes do experimento seguinte. A duração de cada experimento foi de 54 minutos. A coluna utilizada foi uma DB-5 da J&W Scientific (5% fenil – 95% metil silicone), com 30 m de comprimento por 0,25mm de diâmetro interno e 0,25mm de espessura da fase estacionária.

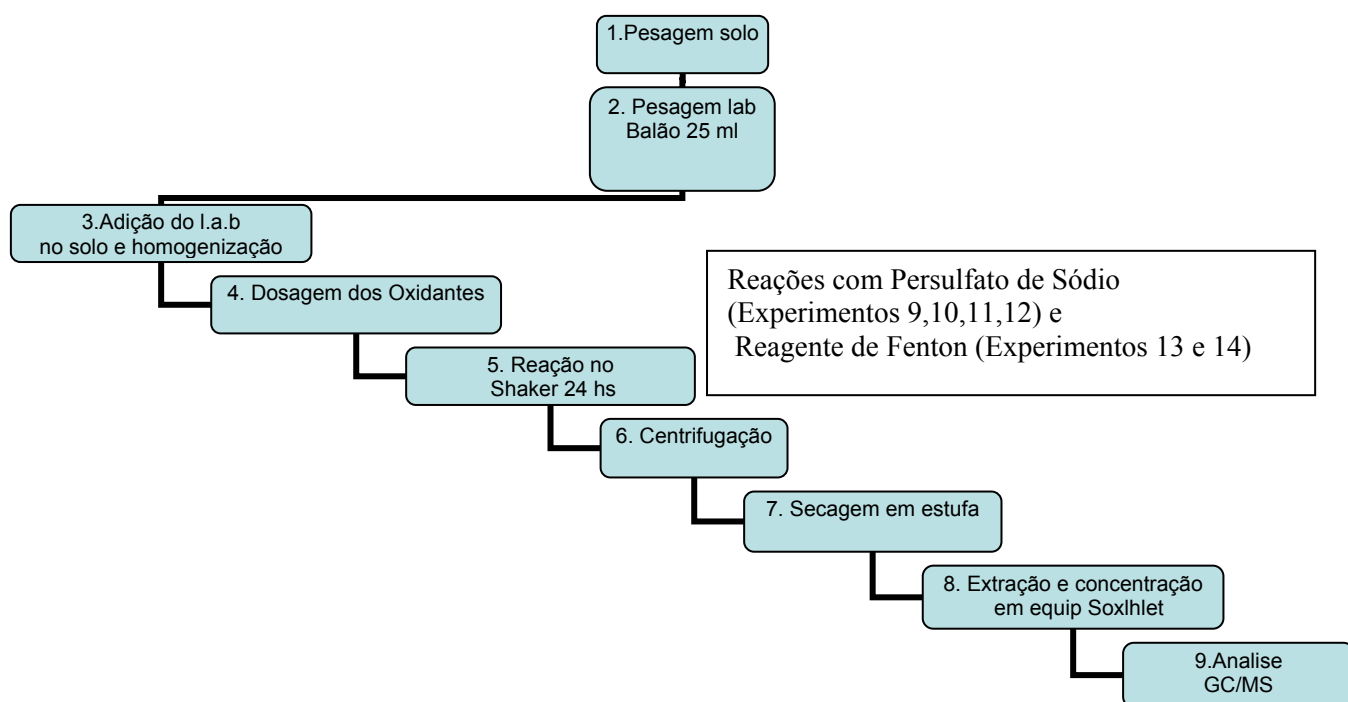
As concentrações dos componentes do contaminante foram determinadas por meio de uma curva de calibração na faixa de concentração 0,25 a 3g/L(massa). As amostras foram pesadas em uma balança analítica com quatro casas decimais e diluídas em balões volumétricos de 25 ml com n-pentano (Carlo Erba). Em todas as amostras analisadas foi utilizado padrão interno do tetradecano (C14). A caracterização dos constituintes foi baseada no índice de retenção linear (Índice de Kováts) calculado em relação aos tempos de retenção de uma série homóloga de *n*-alcanos e no padrão de fragmentação observado nos espectros de massas, por comparação destes com amostras autênticas ou dados obtidos na literatura, e com espectroscopia NIST62.

### **5.2.6 Experimentos de bancada**

Os experimentos em escala de bancada foram realizados no Laboratório Semi Industrial do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica. A metodologia baseou-se nos estudos de Liang *et al.* 2003, com as modificações descritas abaixo.

Os experimentos de contaminação e descontaminação dos solos foram efetuados segundo fluxograma abaixo (Figura 8) em 2 amostras, cada uma representativa dos solos encontrados em cada estação de amostragem.

Cada amostra contaminada com o óleo foi submetida a três experimentos de descontaminação, sendo dois com persulfato de sódio e um com reagente de Fenton. Em cada experimento a amostra foi desdobrada em 8 alíquotas (4 duplicatas) que estiveram em contato com o oxidante por períodos de 1h, 6h, 12h e 24 horas. A cada grupo de 8 amostras foram acrescentadas mais duas alíquotas que não sofreram contaminação (brancos).



**Figura 8 - Fluxo dos experimentos**

Inicialmente foram pesados cerca de 33 g de amostra de solo, que foram colocadas em becker de 800 ml. Em balão volumétrico foram dissolvidos cerca de 0,3 g de óleo contaminante em n-pentano até completar 25 ml. Acrescentaram-se os 25 ml da solução (contaminante + n-pentano) ao becker que continha o solo, de modo que foi mantida uma

relação de 10 mg de contaminante por grama de solo. Acrescentaram-se mais 100 ml de n-pentano para permitir completa homogeneização da mistura solo + contaminante + n-pentano. A mistura foi agitada por 40 minutos com agitador mecânico rotacional. Em seguida, o becker foi colocado em capela por 72 horas, seguidas de um período na estufa com temperatura fixa de 60°C para a total volatilização do n-pentano, até se obter peso constante. Do restante, foram retiradas e distribuídas em frascos de vidro de cor âmbar (para evitar a influência de radiação ultravioleta) 10 alíquotas de cerca de 3 g de solo contaminado cada uma. Adicionaram-se, em seguida, cerca de 12 ml de água destilada e desmineralizada, com a finalidade de obtenção de uma pasta aquosa. Aos frascos, excetuando dois (brancos), foi acrescentado o oxidante em diferentes misturas, conforme descrito em cada experimento abaixo.

A relação molar entre oxidante e contaminante foi de 6:1 (determinada tentativamente por experimentos preliminares) para ambos os oxidantes, para permitir comparações. Essa relação molar é bastante inferior à necessária para a completa oxidação do componente C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>, usado como referência por ser um dos de maior peso molecular do LAB. As reações que exprimem a total oxidação do C<sub>18</sub>H<sub>30</sub> com persulfato e com o reagente de Fenton estão expressas abaixo:

$39 \text{ S}_2\text{O}_8 + \text{C}_{18}\text{H}_{30} + 36 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 78 \text{ HSO}_4 + 18 \text{ CO}_2 + 24 \text{ H}$ , sendo necessários, portanto, 39 moles de persulfato para oxidar completamente um mol de C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>.

$51 \text{ H}_2\text{O}_2 + \text{C}_{18}\text{H}_{30} \rightarrow 18 \text{ CO}_2 + 66 \text{ H}_2\text{O}$ , sendo necessários, portanto 51 moles de peróxido de hidrogênio para oxidar um mol de C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>.

Com esta relação molar 6:1 não ocorre a completa e imediata mineralização do óleo, o que foi necessário para que se pudessem



acompanhar as etapas intermediárias da reação e verificar as diferenças na evolução da oxidação nos dois diferentes tipos de solo.

Os frascos foram fixados na câmara interna do equipamento Shaker (Figura 9) com controle de velocidade recíprocante mantido em 1200 rpm e temperatura de 40°C.



**Figura 9 - Equipamento Shaker (Controlled Environment Incubator Shaker – New Brunswick Scientific)**

Após intervalos de tempo de 1h, 6 hs, 12 hs e 24 hs, as amostras foram retiradas do shaker e transferidas imediatamente para refrigerador para que as reações cessassem. O conteúdo dos frascos foi transferido com ajuda de água destilada e desmineralizada para tubos de polipropileno que foram submetidos à centrifugação a 1200 rpm por 10 minutos. Após a centrifugação, a água foi decantada dos tubos e transferida para beakers de 50 ml para leitura de pH.



**Figura 10 - Tubos com solo centrifugado em equipamento Jouan MR 1812**

Os tubos de polipropileno contendo os solos centrifugados foram colocados em estufa por duas horas para evaporação total da umidade.

O restante do conteúdo foi transferido para cartuchos de celulose utilizados no extrator Soxhlet (Figura 11), onde procedeu-se à extração do contaminante residual por n-pentano por duas horas.



**Figura 11 - Extrator Soxhlet**

Após o tempo de 2 horas (10 a 12 ciclos de extração), os balões do extrator soxhlet contendo solvente mais os extratos foram colocados para evaporação controlada a 60°C durante 1 hora até atingirem um volume aproximadamente de 25 ml, quando então foram novamente transferidos

para balões volumétricos de 25ml. Foi adicionado 1 ml do padrão interno tetradecano (C<sub>14</sub>) a cada balão volumétrico e o volume foi completado com n-pentano. A partir das soluções do extrato final, uma alíquota de 1 ml foi transferida para vials para a análise GCMS.

Os detalhes de cada experimento, segundo a natureza do oxidante, estão especificados abaixo. Para efeitos comparativos, todos foram conduzidos a 40°C e foi fixada a relação molar de 6:1 entre oxidante e contaminante.

### 5.2.6.1 Oxidação com persulfato de sódio

Os experimentos com persulfato de sódio foram conduzidos em dois grupos, sendo o primeiro com adição de Fe<sup>2+</sup> e o segundo sem adição de Fe<sup>2+</sup>, para fins comparativos. As reações se deram a 40°C e em ambos foi também adicionado um quelante (ácido cítrico), com a finalidade de atuar como ligante do Fe<sup>2+</sup> adicionado e, eventualmente, do ferro disponível a partir do solo (Liang *et al.* 2004). O ferro quelado tem sido utilizado como catalisador para controlar a taxa de formação do radical livre, melhorando a eficiência da reação (Pignatello & Baer 1994, Pignatello & Day 1996).

**Experimentos 9 e 10:** Com persulfato de sódio (300g/l), ferro bivalente e quelante. A temperatura e o Fe bivalente têm o papel de acelerar a formação de radical livre SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, com um potencial de redução-oxidação  $E^0(S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}) = 2.6\text{ V}$  (Ebersson 1987) facilitando a oxidação.

As Tabelas 4 e 5 mostram os valores de dosagem dos reagentes para cada alíquota de cada solo testado.

**Tabela 4 - Experimento 9 (Solo 9) Condições Experimentais**

Excesso de persulfato de sódio(300 g/l) com adição de Fe<sup>2+</sup>  
 Relação molar oxidante:contaminante 6:1;Massa de solo 33,4810 g  
 Massa de óleo contaminante 0,3350 g  
 Concentração do contaminante no solo 9,91 mg/grama de solo

1;5 Q/Fe<sup>2+</sup>

| Aliquota          | Solo+contaminante (g) | Oleo cont L.A.B (g) | C18H30 n moles de C | n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | NPS(30%) ml | Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1ml) | Quelato (1 ml) | pH   |
|-------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---|-------------|---------------------------------------|----------------|------|
| F1S9 1h           | 3,0024                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01379   | 10,96       | 0,1375                                | 0,0275         | 2,05 |
| F2S9 1h           | 3,0024                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01379   | 10,96       | 0,1375                                | 0,0275         | 2,03 |
| F3S9(6 h)         | 3,0001                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01379   | 10,95       | 0,1375                                | 0,0275         | nd   |
| F4S9(6h)          | 3,0012                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01379   | 10,95       | 0,1375                                | 0,0275         | nd   |
| F5S9(12 h)        | 3,0014                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01379   | 10,95       | 0,1375                                | 0,0275         | 2,22 |
| F6S9(12 h)        | 3,0011                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01379   | 10,95       | 0,1375                                | 0,0275         | 2,24 |
| F7S9(24 hs)       | 3,0018                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01379   | 10,95       | 0,1375                                | 0,0275         | 2,57 |
| F8S9(24 hs)       | 3,0014                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01379   | 10,95       | 0,1375                                | 0,0275         | 2,4  |
| F9S9(Branco 24 h) | 3,0010                | 0,0297              | 0,0023              |   |             | 0,1375                                | 0,0275         | 6,47 |
| F10S9(Branco 24h) | 3,0011                | 0,0297              | 0,0022              |   |             | 0,1375                                | 0,0275         | 6,62 |

**Tabela 5 - Experimento 10 (Solo 1) Condições Experimentais**

Excesso de persulfato de sódio(300 g/l) com adição de Fe<sup>2+</sup>  
 Relação molar oxidante:contaminante 6:1; Massa de solo 33,6710 g  
 Massa de óleo contaminante 0,3356 g  
 Concentração do contaminante no solo 9,87 mg/grama de solo

1;5 Q/Fe<sup>2+</sup>

| Aliquota           | Solo+contaminante (g) | Oleo cont L.A.B (g) | C18H30 n moles de C | n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | NPS(30%) ml | Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1ml) | Quelato (1 ml) | pH   |
|--------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---|-------------|---------------------------------------|----------------|------|
| F1S1 1h            | 3,0062                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01376   | 10,93       | 0,1375                                | 0,0276         | 1,75 |
| F2S1 1h            | 3,0048                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01375   | 10,92       | 0,1375                                | 0,0276         | 2,02 |
| F3S1(6 h)          | 3,0037                | 0,0296              | 0,0023              | 0,01375   | 10,92       | 0,1375                                | 0,0276         | nd   |
| F4S1(6h)           | 3,0034                | 0,0296              | 0,0023              | 0,01374   | 10,92       | 0,1375                                | 0,0276         | nd   |
| F5S1(12 h)         | 3,0038                | 0,0296              | 0,0023              | 0,01375   | 10,92       | 0,1375                                | 0,0276         | 2,25 |
| F6S1(12 h)         | 3,0038                | 0,0296              | 0,0023              | 0,01375   | 10,92       | 0,1375                                | 0,0276         | 2,27 |
| F7S1(24 hs)        | 3,0004                | 0,0296              | 0,0023              | 0,01373   | 10,91       | 0,1375                                | 0,0276         | 2,49 |
| F8S1(24 hs)        | 3,0006                | 0,0296              | 0,0023              | 0,01373   | 10,91       | 0,1375                                | 0,0276         | 2,50 |
| F9S1(Branco 24 h)  | 3,0010                | 0,0296              | 0,0023              |   |             | 0,1375                                | 0,0276         | 5,37 |
| F10S1(Branco 24 h) | 3,0015                | 0,0296              | 0,0023              |   |             | 0,1375                                | 0,0276         | 5,36 |

**Experimentos 11 e 12:** Com persulfato de sódio (300g/l) e quelante. A ausência de adição de  $Fe^{2+}$  teve como objetivo avaliar o papel deste reagente na cinética das reações. As Tabelas 6 e 7 mostram os valores de dosagem dos reagentes para cada alíquota de cada solo testado.

**Tabela 6 - Experimento 11 (Solo 1) Condições Experimentais**

Excesso de persulfato de sódio(300 g/l) com adição de  $Fe^{2+}$   
 Relação molar oxidante:contaminante 6:1  
 Massa de solo 30,1020 g  
 Massa de óleo contaminante 0,3023 g  
 Concentração do contaminante no solo 9,94 mg/grama de solo

1:5 Q/ $Fe^{2+}$

| Alíquota           | Solo+contaminante (g) | Oleo cont L.A.B (g) | C18H30 n moles de C | n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | NPS(30%) ml | Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1ml) | Quelato(1 ml) | pH   |
|--------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---|-------------|---------------------------------------|---------------|------|
| F1S1 1h            | 3,0013                | 0,0298              | 0,0023              | 0,01383   | 10,99       | 0                                     | 0,0276        | 2.88 |
| F2S1 1h            | 3,0038                | 0,0299              | 0,0023              | 0,01384   | 10,99       | 0                                     | 0,0276        | 2.87 |
| F3S1(6 h)          | 3,0017                | 0,0298              | 0,0023              | 0,01383   | 10,99       | 0                                     | 0,0276        | 1.66 |
| F4S1(6h)           | 3,0017                | 0,0298              | 0,0023              | 0,01383   | 10,99       | 0                                     | 0,0276        | 1.64 |
| F5S1(12 h)         | 3,0027                | 0,0299              | 0,0023              | 0,01384   | 10,99       | 0                                     | 0,0276        | nd   |
| F6S1(12 h)         | 3,0038                | 0,0299              | 0,0023              | 0,01384   | 10,99       | 0                                     | 0,0276        | nd   |
| F7S1(24 hs)        | 3,0031                | 0,0299              | 0,0023              | 0,01384   | 10,99       | 0                                     | 0,0276        | 2.14 |
| F8S1(24 hs)        | 3,0018                | 0,0298              | 0,0023              | 0,01383   | 10,99       | 0                                     | 0,0276        | 1.80 |
| F9S1(Branco 24 h)  | 3,0013                | 0,0298              | 0,0023              |   |             | 0                                     | 0,0276        | 5.98 |
| F10S1(Branco 24 h) | 2,8383                | 0,0282              | 0,0022              |   |             | 0                                     | 0,0276        | 6.37 |

**Tabela 7 - Experimento 12 (Solo 9) Condições Experimentais**

Excesso de persulfato de sódio(300 g/l) com adição de  $Fe^{2+}$   
 Relação molar oxidante:contaminante 6:1  
 Massa de solo 30,2330 g  
 Massa de óleo contaminante 0,3018 g  
 Concentração do contaminante no solo 9,88 mg/grama de solo

1:5 Q /  $Fe^{2+}$

| Alíquota           | Solo+contaminante (g) | Oleo cont L.A.B (g) | C18H30 n moles de C | n Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | NPS(30%) ml | Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1ml) | Quelato (1 ml) | pH   |
|--------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---|-------------|---------------------------------------|----------------|------|
| F1S9 1h            | 3,0033                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01376   | 10,93       | 0                                     | 0,0276         | 2.88 |
| F2S9 1h            | 3,0023                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01375   | 10,92       | 0                                     | 0,0276         | 2.92 |
| F3S9(6 h)          | 3,0034                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01376   | 10,93       | 0                                     | 0,0276         | 1.66 |
| F4S9(6h)           | 3,0031                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01376   | 10,93       | 0                                     | 0,0276         | 1.64 |
| F5S9(12 h)         | 3,0045                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01376   | 10,93       | 0                                     | 0,0276         | nd   |
| F6S9(12 h)         | 3,0030                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01376   | 10,93       | 0                                     | 0,0276         | nd   |
| F7S9(24 hs)        | 3,0030                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01376   | 10,93       | 0                                     | 0,0276         | 2.14 |
| F8S9(24 hs)        | 3,0019                | 0,0297              | 0,0023              | 0,01375   | 10,92       | 0                                     | 0,0276         | 2.32 |
| F9S9(Branco 24 h)  | 3,0022                | 0,0297              | 0,0023              |   |             | 0                                     | 0,0276         | 3.43 |
| F10S9(Branco 24 h) | 2,8139                | 0,0278              | 0,0022              |   |             | 0                                     | 0,0276         | 6.69 |

### 5.2.6.2 Oxidação com reagente de Fenton

**Experimentos 13 e 14:** O reagente de Fenton like (Kang 2005, Watts 2000, Flotron 2005) utilizado foi uma mistura de peróxido de hidrogênio a 30% na relação molar oxidante / contaminante de 6:1 acrescido de solução de sulfato férrico hidratado. As Tabelas 8 e 9 mostram os valores de dosagem dos reagentes para cada alíquota de cada solo testado.

**Tabela 8: Experimento 13 Fenton like (Solo 1) Condições Experimentais**

Excesso de peróxido de hidrogênio (30%) com adição de  $Fe^{3+}$   
 Relação molar oxidante:contaminante 6:1  
 Massa de solo 31,1890 g  
 Massa de óleo contaminante 0,3019 g  
 Concentração do contaminante no solo 9,59 mg/grama de solo

1;5 Q/ $Fe^{3+}$

| Alíquota          | Solo+contaminante (g) | Oleo cont L.A.B (g) | C18H30 n moles de C | n H2O2  | H2O2(30%) ml | Fe2(SO4)5.H2O (1ml) | Quelato (1 ml) | pH   |
|-------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------|--------------|---------------------|----------------|------|
| F1S11h            | 2,5448                | 0,0244              | 0,00188             | 0,01131 | 1,28         | 0,1164              | 0,0276         | 2.56 |
| F2S11h            | 2,5496                | 0,0244              | 0,00189             | 0,01133 | 1,28         | 0,1166              | 0,0276         | 2.65 |
| F3S1(6 h)         | 3,0021                | 0,0287              | 0,00222             | 0,01334 | 1,51         | 0,1375              | 0,0276         | 2.62 |
| F4S1(6h)          | 3,0043                | 0,0288              | 0,00222             | 0,01335 | 1,51         | 0,1375              | 0,0276         | 2.62 |
| F5S1(12 h)        | 3,0026                | 0,0288              | 0,00222             | 0,01334 | 1,51         | 0,1375              | 0,0276         | 2.81 |
| F6S1(12 h)        | 3,0026                | 0,0288              | 0,00222             | 0,01334 | 1,51         | 0,1375              | 0,0276         | 2.81 |
| F7S1(24 hs)       | 3,0038                | 0,0288              | 0,00222             | 0,01335 | 1,51         | 0,1375              | 0,0276         | 2.88 |
| F8S1(24 hs)       | 3,0051                | 0,0288              | 0,00223             | 0,01335 | 1,51         | 0,1375              | 0,0276         | 2.90 |
| F9S1(Branco 24 h) | 2,6002                | 0,0249              | 0,00193             |         |              |                     | 0,0276         | 3.84 |

**Tabela 9 : Experimento 14 Fenton like (Solo 9) Condições Experimentais**

Excesso de peróxido de hidrogênio (30%) com adição de  $Fe^{3+}$   
 Relação molar oxidante:contaminante 6:1  
 Massa de solo 32,0660 g  
 Massa de óleo contaminante 0,3115 g  
 Concentração do contaminante no solo 9,62 mg/grama de solo

1;5 Q/ $Fe^{3+}$

| Alíquota          | Solo+contaminante (g) | Oleo cont L.A.B (g) | C18H30 n moles de C | n H2O2  | H2O2(30%) ml | Fe2(SO4)5.H2O (1ml) | Quelato (1 ml) | pH   |
|-------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------|--------------|---------------------|----------------|------|
| F1S91h            | 3,0018                | 0,0289              | 0,00223             | 0,01338 | 1,52         | 0,1375              | 0,0276         | 2.37 |
| F2S91h            | 3,0004                | 0,0289              | 0,00223             | 0,01337 | 1,52         | 0,1375              | 0,0276         | 2.31 |
| F3S9(6 h)         | 3,0004                | 0,0289              | 0,00223             | 0,01137 | 1,52         | 0,1375              | 0,0276         | 2.55 |
| F4S9(6h)          | 3,0020                | 0,0288              | 0,00223             | 0,01338 | 1,52         | 0,1375              | 0,0276         | 2.50 |
| F5S19(12 h)       | 3,0037                | 0,0289              | 0,00223             | 0,01339 | 1,52         | 0,1375              | 0,0276         | 2.55 |
| F6S9(12 h)        | 3,0011                | 0,0288              | 0,00223             | 0,01338 | 1,52         | 0,1375              | 0,0276         | 2.53 |
| F7S9(24 hs)       | 3,0012                | 0,0288              | 0,00223             | 0,01338 | 1,52         | 0,1375              | 0,0276         | 2.67 |
| F8S9(24 hs)       | 3,0033                | 0,0289              | 0,00223             | 0,01339 | 1,52         | 0,1375              | 0,0276         | 2.65 |
| F9S9(Branco 24 h) | 3,0011                | 0,0288              | 0,00223             |         |              |                     | 0,0276         | 2.80 |
| F10S9(Branco 24h) | 3,0020                | 0,0288              | 0,00223             |         |              |                     | 0,0276         | 2.83 |

## **6. Resultados**

### **6.1 Características dos solos**

Tendo-se avaliado as características dos solos descritas abaixo, ficou constatado que, em cada estação de amostragem, as amostras são razoavelmente homogêneas, mas que há um grande contraste entre o conjunto de solos de uma e de outra estação. Por causa desses contrastes, os solos das duas estações se prestam muito bem ao teste das hipóteses proposto neste trabalho que visa, essencialmente, verificar o impacto das diferenças nas características dos solos nos testes de contaminação e descontaminação destes, usando três combinações de oxidantes.

Em vista do grande número de dosagens previsto para cada amostra de solo, conforme esta descrito no item “Materiais e métodos”, foi tomada a decisão de trabalhar com apenas duas amostras de solo, provenientes cada uma de cada estação de amostragem. O critério de escolha baseou-se, em primeiro lugar, na abundância da fração argila, em seguida no teor de ferro total e, finalmente, na abundância do teor de carbono. As amostras escolhidas foram a Amostra 1 (Estação Alvarenga, em São Bernardo) e a Amostra 9 (Estação Augusta, em São Paulo).

São apresentados abaixo os resultados da análise granulométrica e mineralógica para o total das amostras, com base nos quais foram selecionadas 6 amostras para análise química de elementos maiores e quatro amostras para análises de  $\text{Fe}^{2+}$  e carbono total.

### 6.1.1 Granulometria

Foram realizadas análises granulométricas das 19 amostras coletadas. A Tabela 8 indica a composição granulométrica quantitativa dessas amostras e as Figuras 12 e 13 mostram a representação gráfica desses dados.

Na estação Alvarenga, há uma tendência bem marcante de aumento da fração argila para o topo do perfil, indicando grau de alteração crescente dos minerais. Complementarmente, a quantidade das frações mais grossas decresce da base para o topo dos perfis, estando a fração  $> 2\text{mm}$  em quantidades expressivas nas amostras da base dos perfis. Essa tendência na evolução granulométrica é característica de perfis de alteração desenvolvidos *in situ*, sendo as amostras da base representativas das fases iniciais da alteração, e as do topo, representativas de estágios mais evoluídos do processo. A amostra escolhida (1) representa um estágio bastante evoluído da alteração, com teor de 46,1% da fração argila e ausência da fração  $> 2\text{mm}$ .

Na estação Augusta, a tendência da evolução granulométrica com a profundidade é menos clara. Isso talvez indique que pelo menos parte do solo é transportado. Fato marcante é a ausência da fração  $> 2\text{mm}$  em todas as amostras. A amostra 9 foi escolhida pelo fato de ser a mais pobre na fração argila (20,7%).

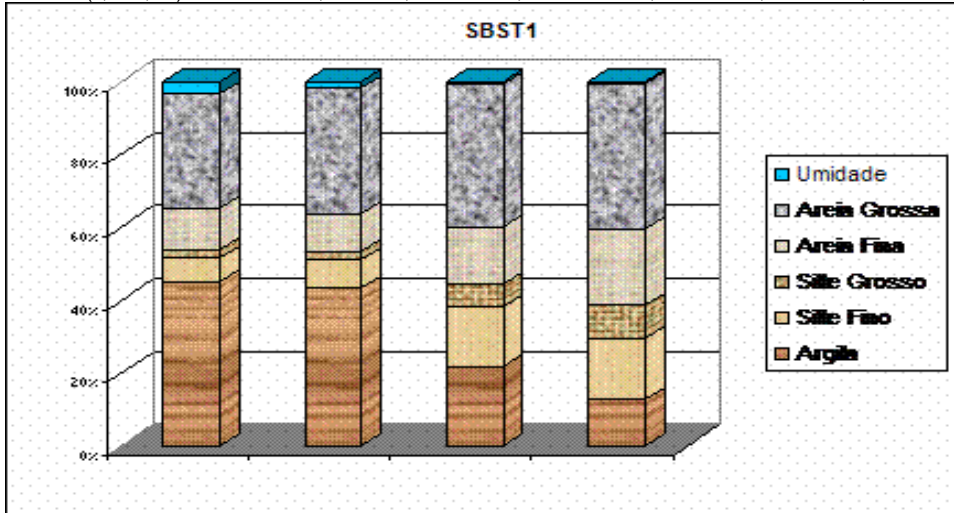


**Tabela 10 - Composição granulométrica das amostras estudadas**

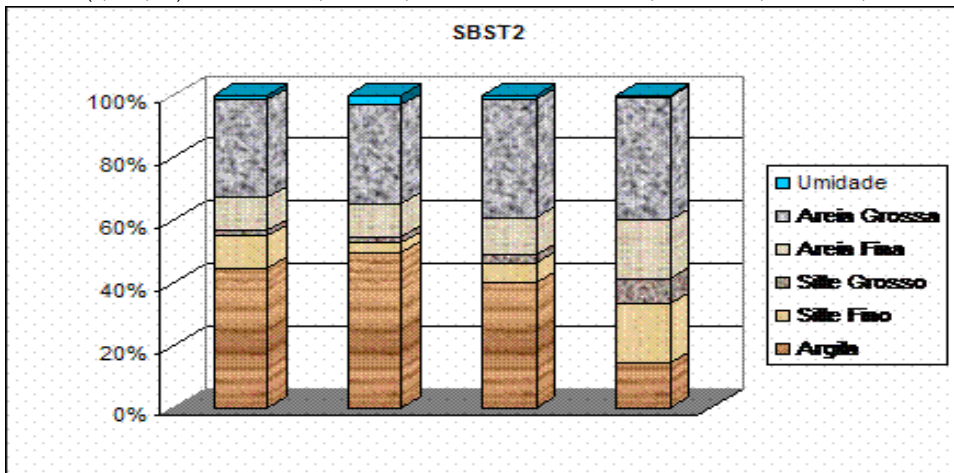
| <b>Amostra/ Profundidade</b> | <b>% &lt;2mm</b> | <b>%&gt;2mm</b> | <b>Argila %</b> | <b>Silte fino %</b> | <b>Silte grosso %</b> | <b>Areia fina %</b> | <b>Areia grossa %</b> | <b>H20 %</b> |
|------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|--------------|
| <b>SBST1</b>                 |                  |                 |                 |                     |                       |                     |                       |              |
| 21 / 0.8-1,8 m               | 98,01            | 1,99            | 45,15           | 6,47                | 2,4                   | 11,41               | 31,32                 | 3,24         |
| 18 / 1,82-2,10 m             | 98               | 2,00            | 43,32           | 7,74                | 2,47                  | 10,28               | 34,39                 | 1,79         |
| 15 / 2,1-2,42 m              | 94,41            | 5,59            | 21,59           | 16,42               | 6,3                   | 15,66               | 39,28                 | 0,74         |
| 17 / 2,4 -3,0 m              | 91,51            | 8,49            | 12,64           | 16,95               | 8,98                  | 21,04               | 39,94                 | 0,45         |
| <b>SBT2</b>                  |                  |                 |                 |                     |                       |                     |                       |              |
| <b>1 / 1,0-1,5 m</b>         | <b>100</b>       | <b>0</b>        | <b>44,70</b>    | <b>10,28</b>        | <b>1,87</b>           | <b>10,38</b>        | <b>31,27</b>          | <b>1,5</b>   |
| 23 / 1,5-1,8 m               | 100              | 0               | 49,64           | 3                   | 2,13                  | 10,65               | 31,41                 | 3,16         |
| 19 / 1,80-2,15 m             | 96,29            | 3,71            | 39,93           | 6,38                | 2,63                  | 11,88               | 37,84                 | 1,33         |
| 14 / 2,15-3,0 m              | 91,09            | 8,91            | 14,15           | 19,19               | 8                     | 18,6                | 39,51                 | 0,55         |
| <b>SBT3</b>                  |                  |                 |                 |                     |                       |                     |                       |              |
| 5 / 0.8-1,27 m               | 100              | 0               | 42,1            | 9,57                | 1,52                  | 9,68                | 32,95                 | 4,17         |
| 10 / 1,27-1,80 m             | 100              | 0               | 47,77           | 4,04                | 1,1                   | 10,5                | 34,64                 | 1,96         |
| 7 / 1,80-2,40 m              | 96,84            | 3,14            | 31,31           | 13,52               | 2,55                  | 11,31               | 40,63                 | 0,67         |
| 22 / 2,40-2,60 m             | 93,92            | 6,08            | 17,6            | 15,54               | 7,82                  | 19,32               | 39,15                 | 0,57         |
| 12 / 2,60-3,0m               | 91,83            | 8,17            | 15,78           | 5,06                | 10,39                 | 22,37               | 45,72                 | 0,67         |
| <b>AuST1</b>                 |                  |                 |                 |                     |                       |                     |                       |              |
| 24 / 1.0-2.0m                | 100              | 0               | 41,73           | 9,59                | 12,68                 | 28,76               | 5,24                  | 2            |
| 2 / 2.0-3.0 m                | 100              | 0               | 41,01           | 12,24               | 10,83                 | 22,35               | 8,51                  | 5,06         |
| <b>AuST 2</b>                |                  |                 |                 |                     |                       |                     |                       |              |
| <b>9 / 1.0-2.0 m</b>         | <b>100</b>       | <b>0</b>        | <b>20,69</b>    | <b>38,54</b>        | <b>11,06</b>          | <b>21,59</b>        | <b>5,84</b>           | <b>2,28</b>  |
| 25 / 2.0-3.0 m               | 100              | 0               | 39,89           | 10,46               | 9,28                  | 26,47               | 11,69                 | 2,2          |
| <b>AuST 3</b>                |                  |                 |                 |                     |                       |                     |                       |              |
| 3 / 1.0-2.0 m                | 100              | 0               | 36,49           | 14,96               | 11,12                 | 25,25               | 10,27                 | 1,91         |
| 6 / 1.0-2.0 m                | 100              | 0               | 48,89           | 13,14               | 10,34                 | 18,36               | 6,5                   | 2,77         |

**Figura 12**

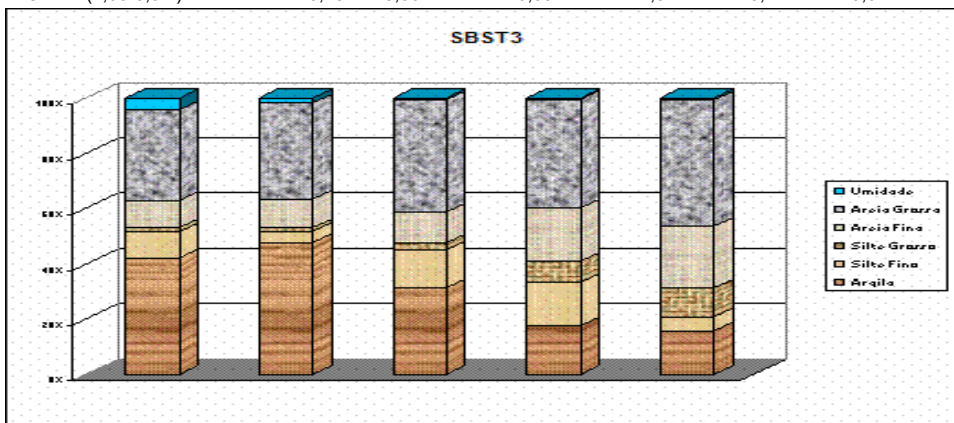
|                      | Argila | Silte Fino | Silte Grosso | Areia Fina | Areia Grossa | Umidade |
|----------------------|--------|------------|--------------|------------|--------------|---------|
| Bern 21 (0,8- 1,8m)  | 45,15  | 6,47       | 2,4          | 11,41      | 31,32        | 3,24    |
| Bern 18 (1,0 -1,50m) | 43,32  | 7,74       | 2,47         | 10,28      | 34,39        | 1,79    |
| Bern 15 (1,0-1,5m)   | 21,59  | 16,42      | 6,30         | 15,66      | 39,28        | 0,74    |
| Bern 17 (2,15-3,0m)  | 12,64  | 16,95      | 8,98         | 21,04      | 39,94        | 0,45    |



| AMOSTRA                   | Argila       | Silte Fino   | Silte Grosso | Areia Fina   | Areia Grossa | Umidade    |
|---------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| <b>Bern 1 (1,0-1,50m)</b> | <b>44,70</b> | <b>10,28</b> | <b>1,87</b>  | <b>10,38</b> | <b>31,27</b> | <b>1,5</b> |
| Bern 23 (1,50-1,80m)      | 49,64        | 3,00         | 2,13         | 10,65        | 31,41        | 3,16       |
| Bern 19 (1,80-2,15m)      | 39,93        | 6,38         | 2,63         | 11,88        | 37,84        | 1,33       |
| Bern 14 (2,15-3,0m)       | 14,15        | 19,19        | 8            | 18,6         | 39,51        | 0,55       |

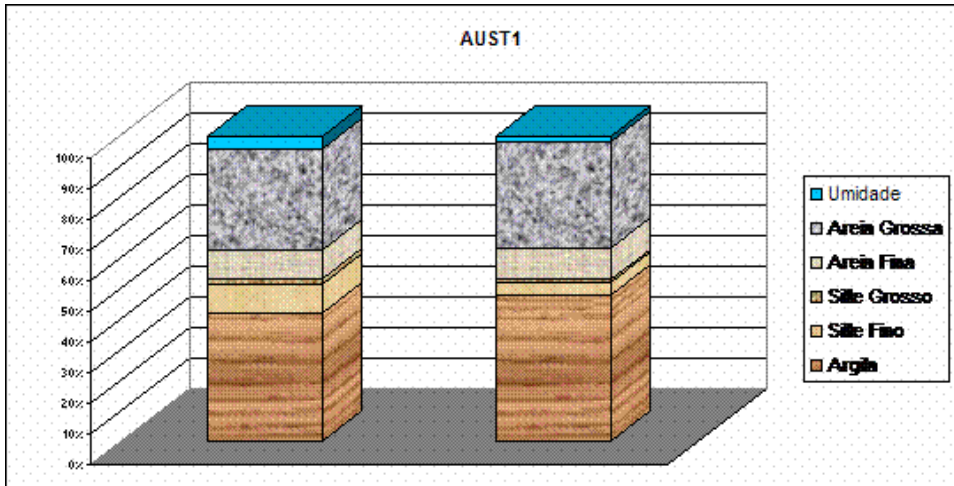


| AMOSTRA              | Argila | Silte Fino | Silte Grosso | Areia Fina | Areia Grossa | Umidade |
|----------------------|--------|------------|--------------|------------|--------------|---------|
| Bern 05 (0,8-1,27m)  | 42,1   | 9,57       | 1,52         | 9,68       | 32,95        | 4,17    |
| Bern 10 (1,27-1,80m) | 47,77  | 4,04       | 1,1          | 10,5       | 34,64        | 1,96    |
| Bern 07 (1,80-2,40m) | 31,31  | 13,52      | 2,55         | 11,31      | 40,63        | 0,67    |
| Bern 22 (2,40-2,60m) | 17,6   | 15,54      | 7,82         | 19,32      | 39,15        | 0,57    |
| Bern 12 (2,60-3,0m)  | 15,78  | 5,06       | 10,39        | 22,37      | 45,72        | 0,67    |

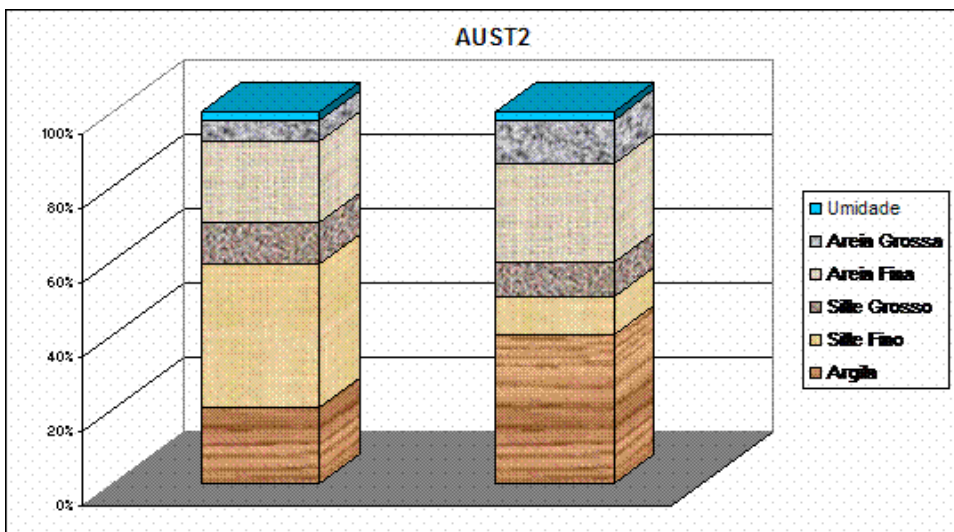


**FIGURA 13**

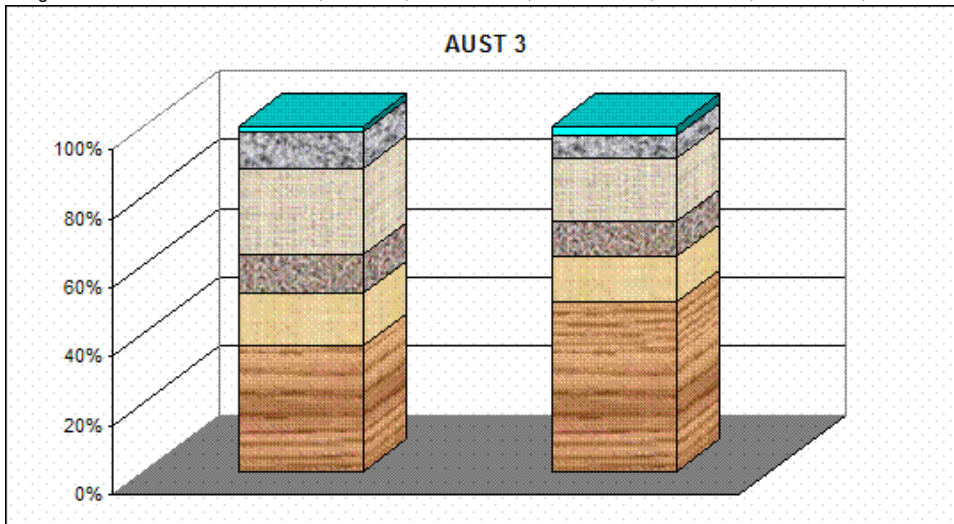
| Amostra               | Argila | Silte Fino | Silte Grosso | Areia Fina | Areia Grossa | Umidade |
|-----------------------|--------|------------|--------------|------------|--------------|---------|
| Augus 24 (1.0 - 2.0m) | 44,37  | 10,09      | 1,6          | 10,2       | 34,73        | 4,4     |
| Augus 2 (2.0 - 3.0 m) | 48,24  | 4,08       | 1,11         | 10,6       | 34,9         | 1,98    |



| Amostra            | Argila | Silte Fino | Silte Grosso | Areia Fina | Areia Grossa | Umidade |
|--------------------|--------|------------|--------------|------------|--------------|---------|
| Augus 9 /1.0-2.0 m | 20,69  | 38,54      | 11,06        | 21,59      | 5,84         | 2,28    |
| Augus 25/2.0-3.0 m | 39,89  | 10,46      | 9,28         | 26,47      | 11,69        | 2,2     |



| Amostra            | Argila | Silte Fino | Silte Grosso | Areia Fina | Areia Grossa | Umidade |
|--------------------|--------|------------|--------------|------------|--------------|---------|
| Augus 3/1.0-2.0 m  | 36,49  | 14,96      | 11,12        | 25,25      | 10,27        | 1,91    |
| Augus 16/1.0-2.0 m | 48,89  | 13,14      | 10,34        | 18,36      | 6,5          | 2,77    |



## 6.2.2 Composição mineralógica

A Tabela 9 mostra a composição mineralógica da fração argila das amostras estudadas, com uma indicação aproximada das quantidades relativas de cada mineral. Para algumas amostras, está também indicada a composição mineralógica da amostra total. Em todos os casos, nota-se ausência completa de minerais primários, com exceção do quartzo. Os difratogramas correspondentes estão no Anexo 1.

De modo geral, os difratogramas referentes às amostras da Estação Alvarenga mostram um *background* muito menos intenso que aqueles referentes à Estação Augusta, o que é devido, provavelmente, à maior quantidade de ferro nas amostras da Estação Augusta.

A análise da fração argila das amostras da Estação Alvarenga mostrou-se composta essencialmente por caolinita, e traços de goethita. Em cada perfil, nas amostras dos níveis superiores aparece também a gibbsita. Nos difratogramas da amostra natural aparece em grande quantidade o quartzo. Na observação à lupa binocular da fração areia e da fração > 2mm, este mineral é dominante.

As amostras da Estação Augusta também apresentam caolinita e gibbsita na fração argila, mas, à diferença das amostras da Estação Alvarenga, estas apresentam quantidades expressivas de óxidos de ferro, principalmente goethita. A amostra natural tem composição semelhante à da fração argila. A fração areia, analisada à lupa binocular, mostrou-se formada essencialmente por concreções ferruginosas.

Da análise mineralógica das amostras das duas estações, pode-se concluir que as da Estação Alvarenga derivam da alteração de rochas de composição granítica, nas quais o quartzo é mineral abundante, enquanto as da Estação Augusta derivam provavelmente de rochas de composição mais básica, ricas em ferro e desprovidas de quartzo.

**Tabela 11 - Composição mineralógica das amostras estudadas**

| Amostra | Caolinita | Gibbsita | Goethita | Amostra natural        |
|---------|-----------|----------|----------|------------------------|
| 21      | xxx       | xx       | x        |                        |
| 18      | xxx       | xx       | x        |                        |
| 15      | xxx       |          | x        |                        |
| 17      | xxx       |          | x        |                        |
| 1       | xxx       | xx       |          | Quartzo (caol., gibbs) |
| 23      | xxx       | x        | x        |                        |
| 19      | xxx       | xx       | x        | Quartzo (caol., gibbs) |
| 14      | xxx       |          | x        |                        |
| 5       | xxx       | xx       | x        |                        |
| 10      | xxx       | xx       | x        |                        |
| 7       | xxx       | x        | x        |                        |
| 22      | xxx       | x        | x        |                        |
| 12      | xxx       |          | x        |                        |
| 24      | xxx       | xxx      | xx       |                        |
| 2       | xxx       | xxx      | xx       |                        |
| 9       | xxx       | xxx      | xx       | Caol, gibbs, goeth.    |
| 25      | xxx       | xxx      | xx       | Caol, gibbs, goeth.    |
| 3       | xxx       | xxx      | xx       |                        |
| 16      | xxx       | xxx      | xx       |                        |

### 6.1.3 Composição química

Foi determinada a composição química de 2 amostras da Estação Augusta e 4 da Estação Alvarenga (Tabela 10).

Todas as amostras analisadas mostraram-se muito empobrecidas nos elementos alcalinos e alcalino-terrosos, o que reflete a ausência de minerais primários e indica um grau de alteração bastante elevado. As da Estação Augusta (9 e 25) caracterizam-se por seu alto teor em Fe total e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e baixo teor em  $\text{SiO}_2$ . Em contraste com estas, as da Estação Alvarenga (1, 19, 7 e 18) apresentam alto teor em  $\text{SiO}_2$ , e mais baixos teores em Fe total e em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Duas amostras de cada estação foram submetidas à análise de  $\text{Fe}^{2+}$  e de C total, com o objetivo de estudar também o efeito das variações desses elementos nos ensaios de contaminação e descontaminação. O C total exprime a quantidade de matéria orgânica contida na amostra, já que não há minerais portadores desse elemento. As amostras 1 e 19 possuem mais  $\text{Fe}^{2+}$  e C total que as amostras 9 e 25. O  $\text{Fe}^{2+}$  pode ser atribuído à presença de magnetita, que é um mineral comum nesses tipos de solo e que não apareceu nos difratogramas porque se encontra em pequena quantidade. Associando esse critério com aquele que leva em conta ao maior teor da fração argila, foram finalmente escolhidas as amostras 1 e 9.

Assim as características das amostras escolhidas são as seguintes:

**Amostra 1:** Maior quantidade da fração argila, maior teor de  $\text{SiO}_2$ , presença de quartzo, teor intermediário de caolinita, baixo teor de gibbsita, baixo teor de ferro total, mas mais alto teor de  $\text{Fe}^{2+}$ , e mais matéria orgânica.

**Amostra 9:** Menor quantidade de fração argila, menor teor de SiO<sub>2</sub>, ausência de quartzo, alto teor de caolinita e gibbsita, alto teor de ferro, mas mais baixo teor de Fe<sup>2+</sup>, e menor quantidade de matéria orgânica.

**Tabela 12 – Composição química das amostras estudadas**

| <b>Maiores</b>                      | <b>Amostra 1</b> | <b>Amostra 19</b> | <b>Amostra 9</b> | <b>Amostra 25</b> | <b>Amostra 7</b> | <b>Amostra 18</b> |
|-------------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
|                                     | %                | %                 | %                | %                 | %                | %                 |
| SiO <sub>2</sub>                    | 62,92            | 70.89             | 33.9             | 29.99             | 71.68            | 70.17             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 21.09            | 16.4              | 35.47            | 37.53             | 16.62            | 17.03             |
| MnO                                 | 0.008            | 0.007             | 0.046            | 0.036             | 0.007            | 0.005             |
| MgO                                 | 0.09             | 0.05              | 0.03             | 0.03              | 0.03             | 0.04              |
| CaO                                 | 0.03             | 0.01              | 0.08             | 0.02              | <0.01            | <0.01             |
| Na <sub>2</sub> O                   | 0.03             | 0.07              | 0.09             | 0.01              | 0.11             | 0.07              |
| K <sub>2</sub> O                    | 0.18             | 0.41              | 0.22             | 0.17              | 0.46             | 0.3               |
| TiO <sub>2</sub>                    | 0.851            | 0.523             | 2.165            | 2.236             | 0.446            | 0.482             |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>       | 0.042            | 0.012             | 0.064            | 0.071             | 0.012            | 0.011             |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*</b> | <b>2.97</b>      | <b>3.48</b>       | <b>11.86</b>     | <b>12.17</b>      | <b>3.06</b>      | <b>3.96</b>       |
| PF                                  | 11.1             | 7.63              | 15.68            | 16.91             | 7.72             | 8.01              |
| Total                               | 99.31            | 99.48             | 99.61            | 99.17             | 100.15           | 100.08            |
|                                     |                  |                   |                  |                   |                  |                   |
| <b>% C total</b>                    | <b>1.02</b>      | <b>0.24</b>       | <b>0.4</b>       | <b>0.34</b>       |                  |                   |
| <b>FeO (Fe2+)</b>                   | <b>1.38</b>      | <b>0.88</b>       | <b>0.89</b>      | <b>0.76</b>       |                  |                   |

\*Fe total calculado como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

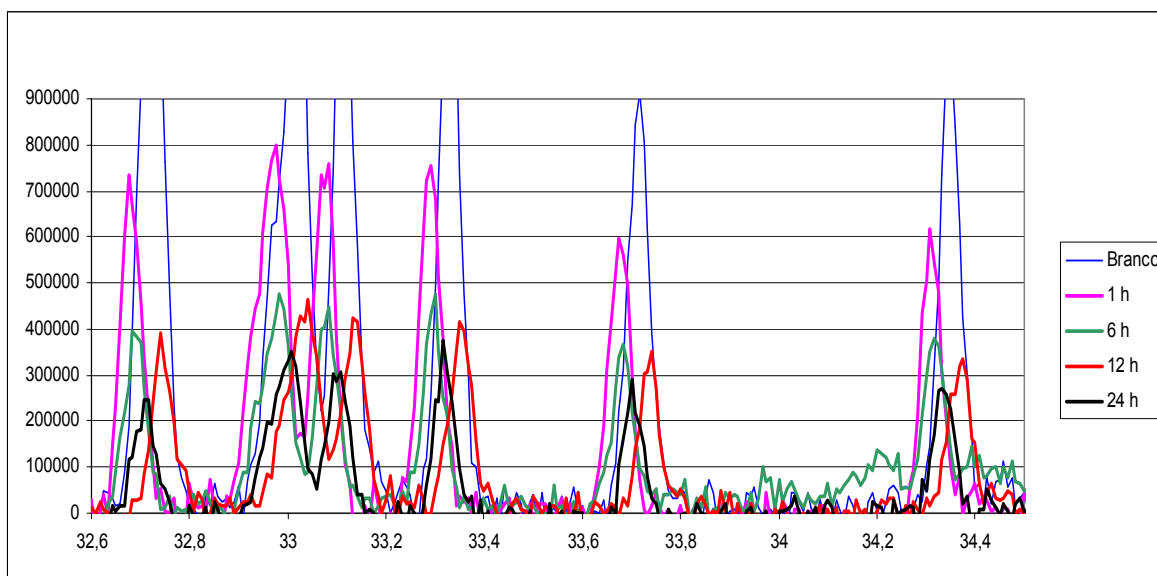
## 6.2 Experimentos

### 6.2.1 Oxidação com persulfato de sódio

#### 6.2.1.1 Oxidação com persulfato de sódio + quelante e adição de $\text{Fe}^{2+}$

#### Experimento 9: Solo 9

A



B

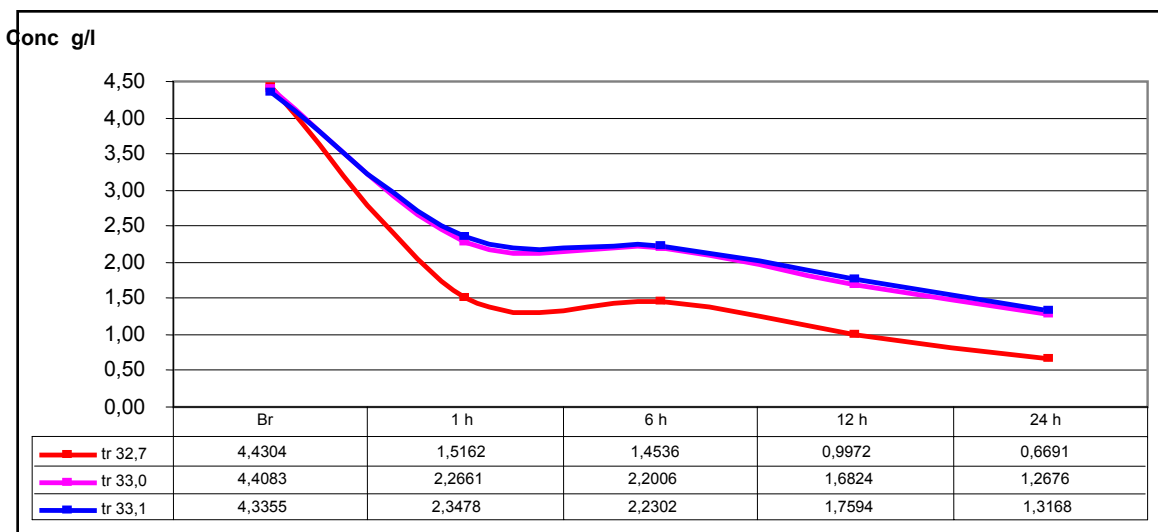
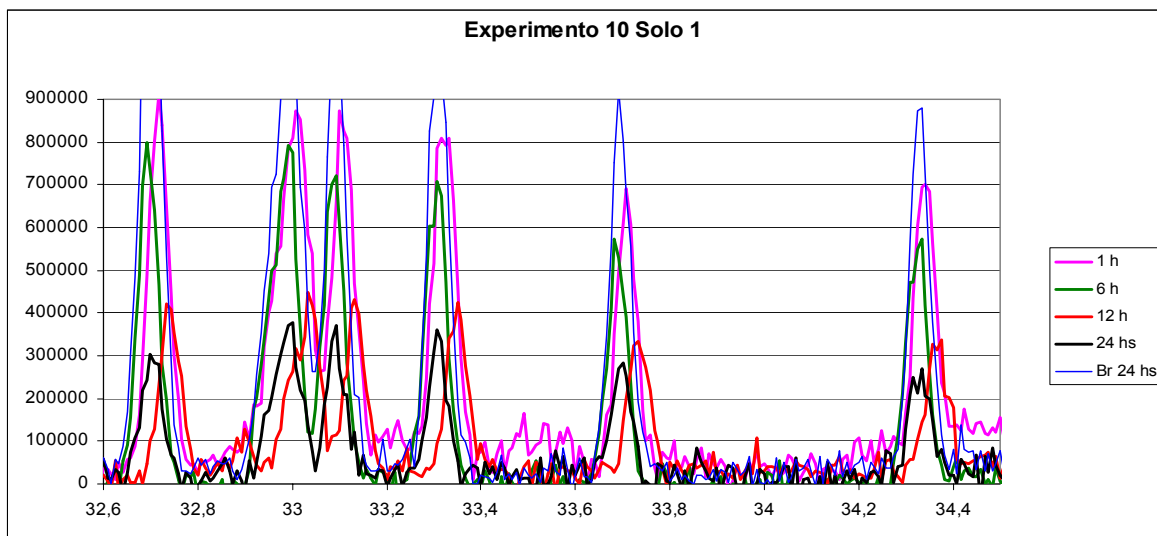


Figura 14: A. Cromatograma GCMS do extrato após reações (Exp 9 - Solo 9)  
B. Gráfico do decaimento dos contaminantes em função do tempo.

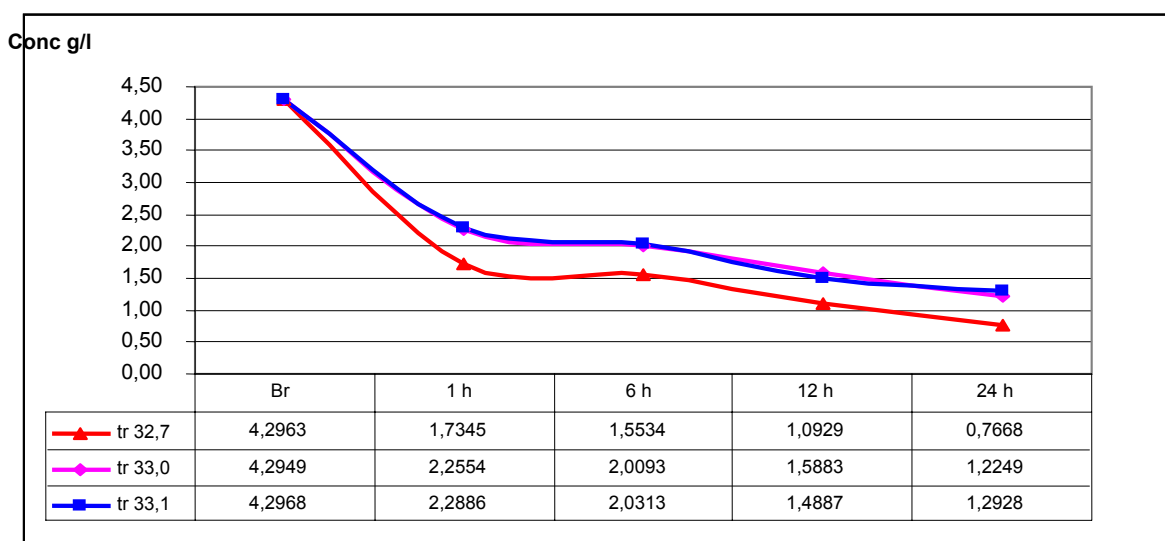


## Experimento 10 : Solo 1

**A**



**B**

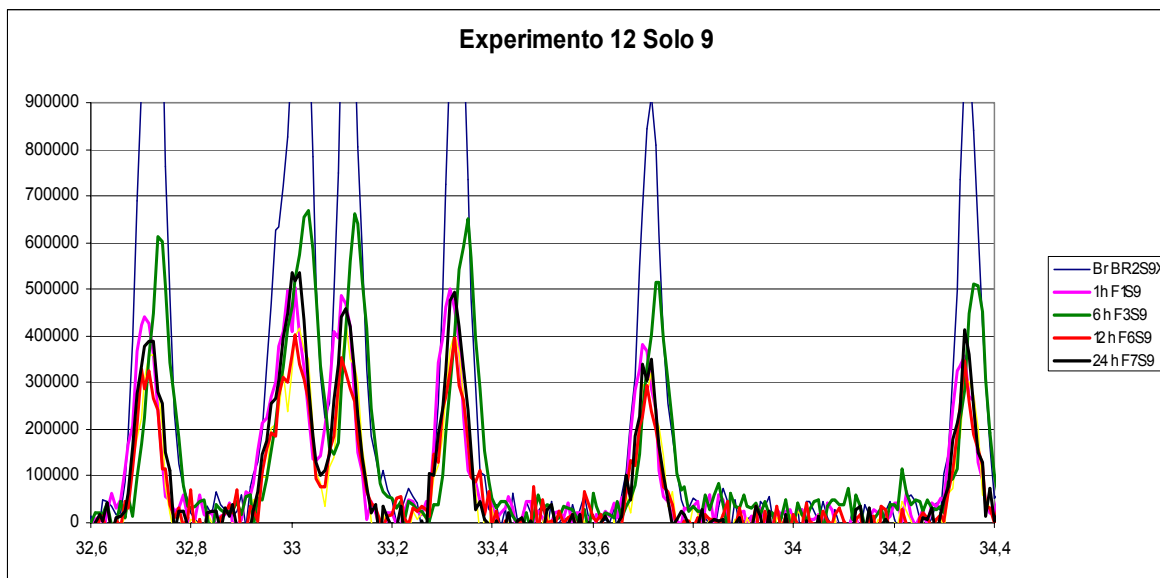


**Figura 15 : A. Cromatograma GCMS do extrato após reações (Exp 10 - Solo 1)  
B. Gráfico do decaimento dos contaminantes em função do tempo.**

## 6.2.1.2 Oxidação com persulfato de sódio + quelante sem adição de Fe<sup>2+</sup>

### Experimento 12: Solo 9

A



B

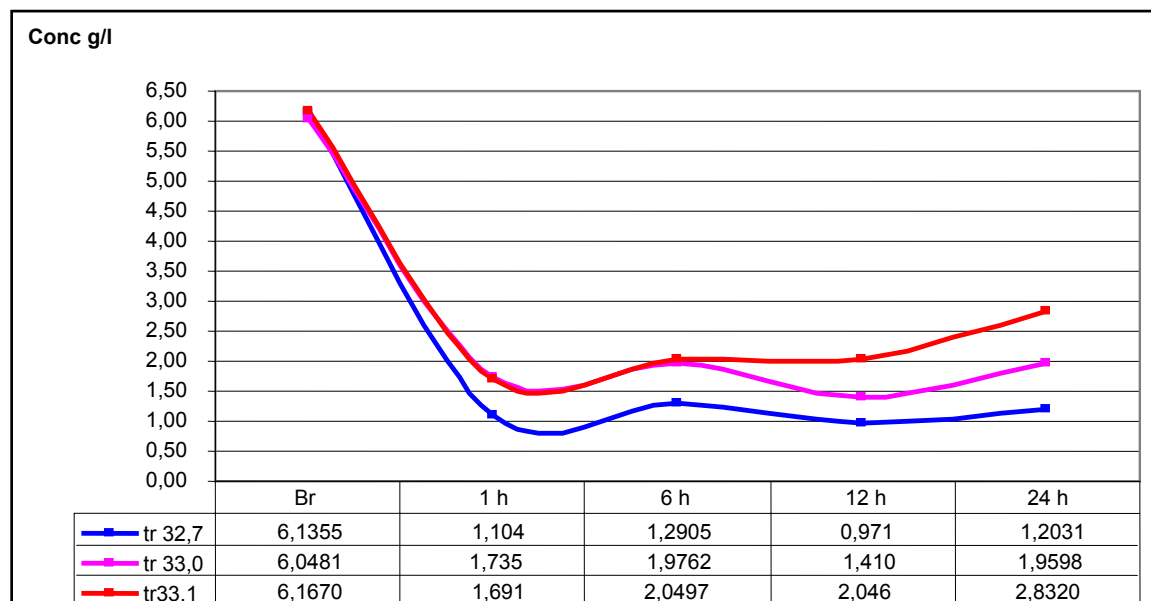
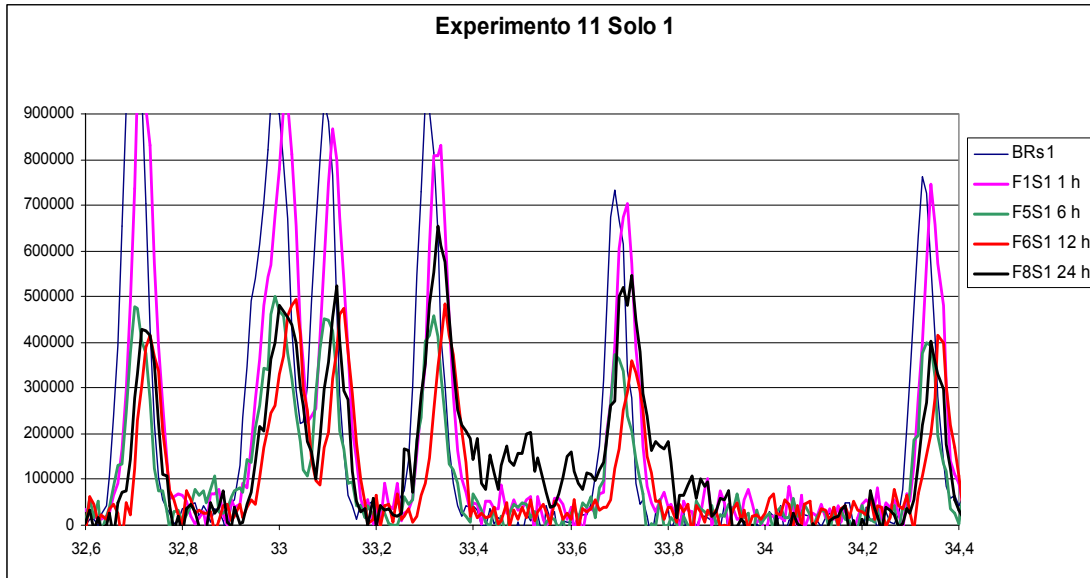


Figura 16 : A. Cromatograma GCMS do extrato após reações (Exp 12 - Solo 9)  
B. Gráfico do decaimento dos contaminantes em função do tempo.

## Experimento 11: Solo 1

A



B

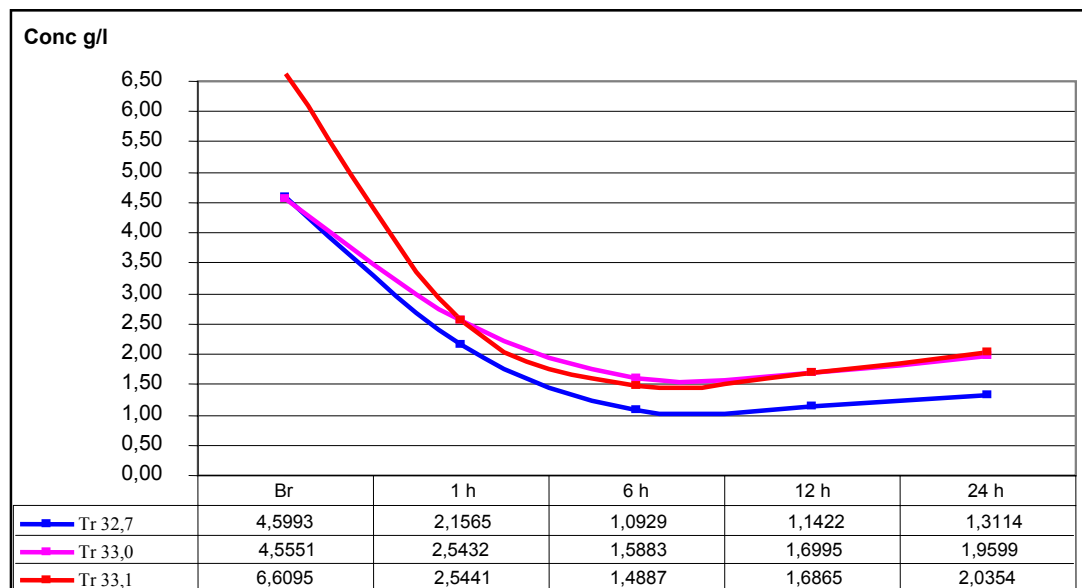


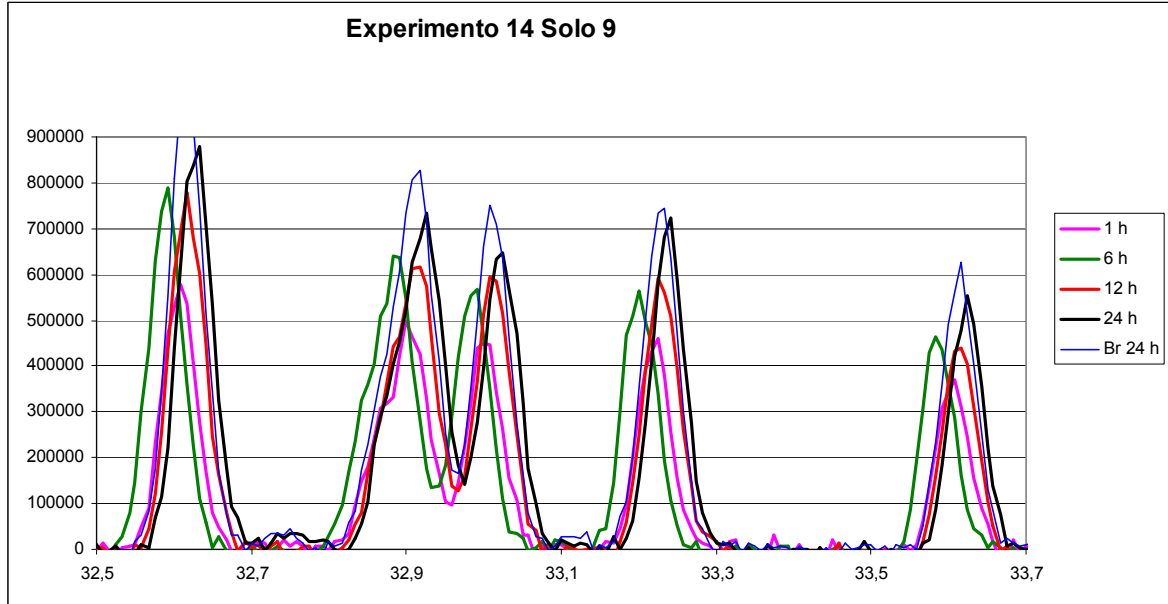
Figura 17 : A. Cromatograma GCMS do extrato após reações (Exp 11 - Solo 1)

B. Gráfico do decaimento dos contaminantes em função do tempo.

## 6.2.2 Oxidação com reagente de Fenton

### Experimento 14: Solo 9

A



B

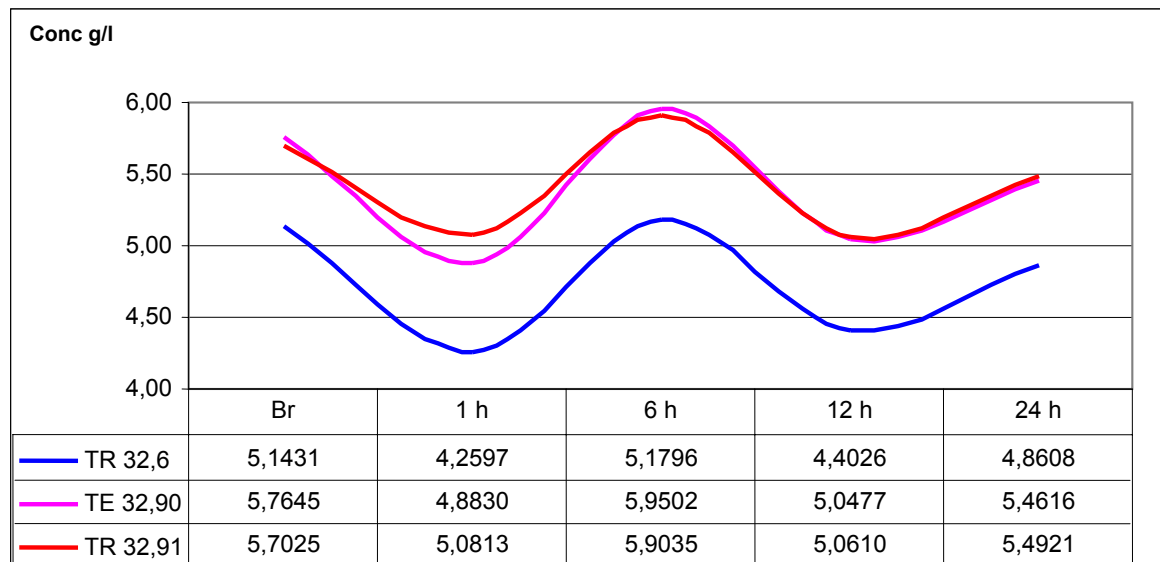
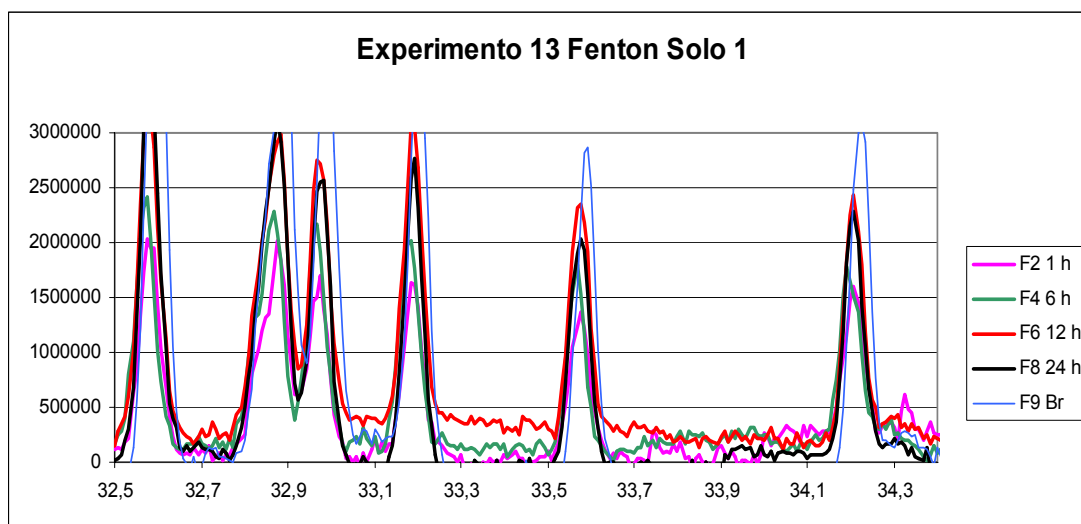


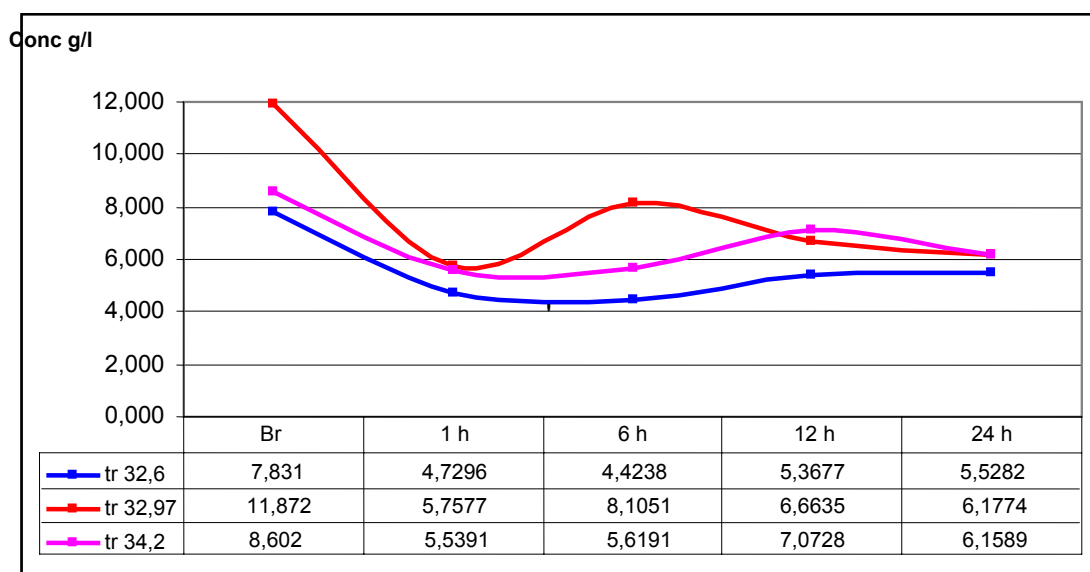
Figura 18 : A. Cromatograma GCMS do extrato após reações (Exp 14 - Solo 9)  
B. Gráfico do decaimento dos contaminantes em função do tempo.

## Experimento 13: Solo 1

A



B



**Figura 19 : A. Cromatograma GCMS do extrato após reações (Exp 13 - Solo 1)  
B. Gráfico do decaimento dos contaminantes em função do tempo.**

### 6.3 Desempenho comparativo das reações

Com a finalidade de monitorar a evolução da oxidação ao longo do tempo, utilizou-se como referência o pico do cromatograma que apresentou maior intensidade. Este corresponde ao tempo de retenção 32,6 min e refere-se a um dos componentes pesados ( $C_{20}H_{34}$  CAS 453492) do óleo contaminante. Subjacente a esse procedimento está a suposição neste caso, de que se um dos componentes mais pesados é oxidado, os mais leves também poderiam ser oxidados. Isto ficou comprovado através dos cromatogramas da análise GCMS

#### 6.3.1 Comparação entre as técnicas de oxidação.

| Solo 1                      | Conc inicial(g/l) | 1 h (g/l) | Red % | 6 h (g/l) | Red % | 12 h (g/l) | Red % | 24 h (g/l) | Red % |
|-----------------------------|-------------------|-----------|-------|-----------|-------|------------|-------|------------|-------|
| Experimento 10 c/ $Fe^{2+}$ | 4,2963            | 1,7345    | 59,6  | 1,5534    | 63,8  | 1,0929     | 74,6  | 0,7668     | 82,2  |
| Experimento 11 s/ $Fe^{2+}$ | 4,5993            | 2,1565    | 53,1  | 1,0929    | 76,2  | 1,1422     | 75,2  | 1,3114     | 71,5  |
| Experimento 13 Fenton       | 7,8310            | 4,7296    | 39,6  | 4,4238    | 43,5  | 5,3677     | 31,5  | 5,5282     | 29,4  |

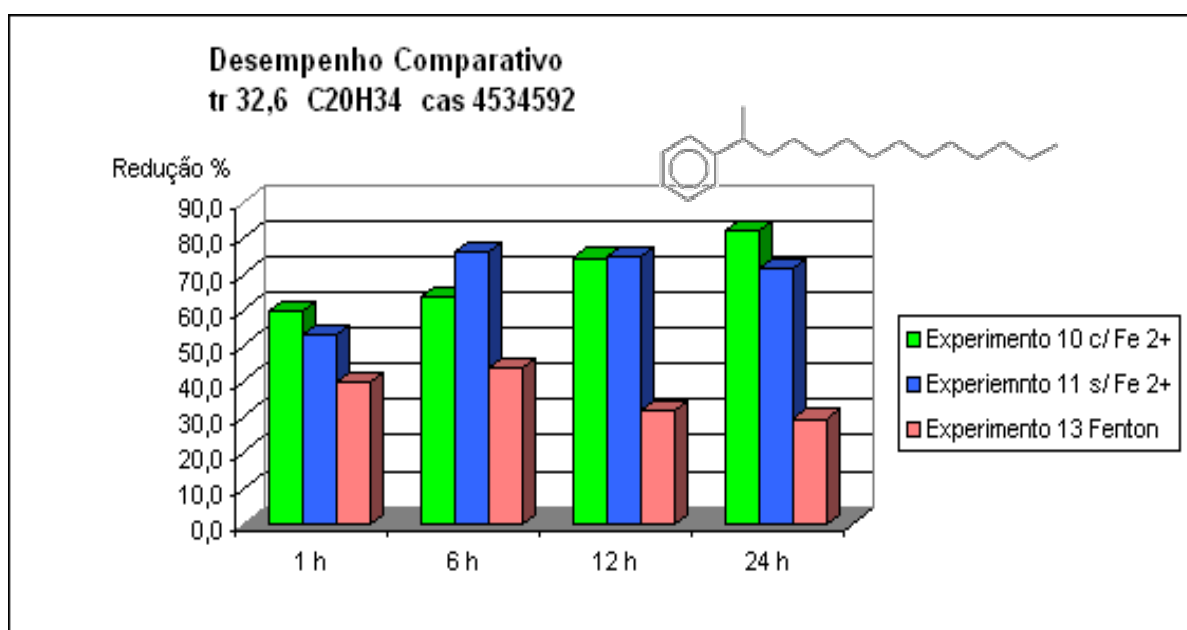


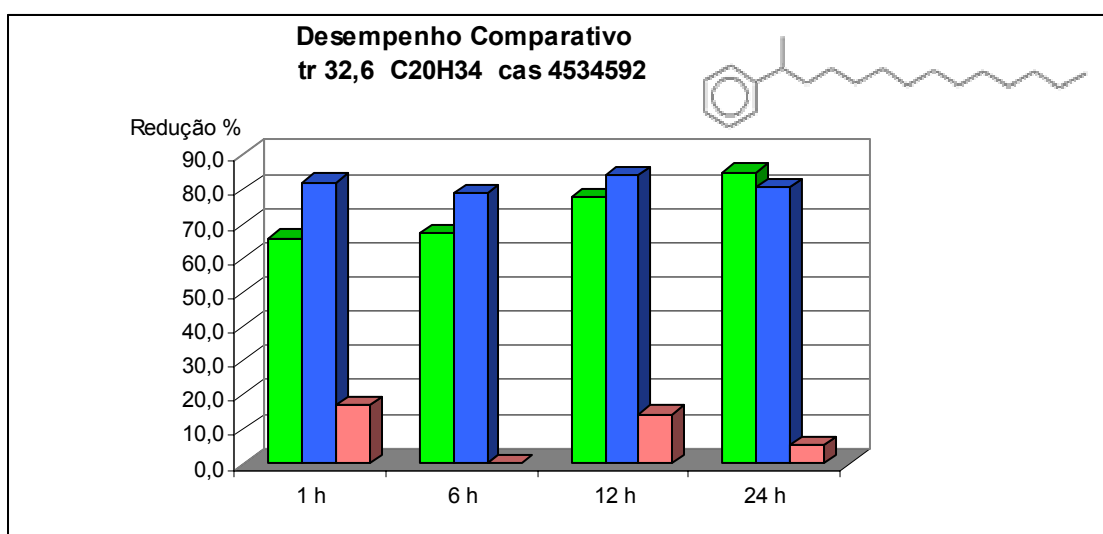
Figura 20 : Desempenho comparativo entre as técnicas de oxidação utilizadas no solo 1.

A análise da tabela e do diagrama acima permite concluir que, para o solo 1, o persulfato é muito mais eficiente que o reagente de Fenton na oxidação do contaminante. Ao cabo do experimento, o persulfato oxidou até 82% do contaminante, enquanto o reagente de Fenton deu conta de menos de 30% do contaminante. A adição de  $\text{Fe}^{2+}$  ao persulfato não melhorou substancialmente a eficiência da reação, mas a manteve aproximadamente nos mesmos patamares que no caso do uso do persulfato sem adição de  $\text{Fe}^{2+}$ . O ligeiro aumento na quantidade de contaminante mineralizado com o uso de  $\text{Fe}^{2+}$  não deve ser considerado significativo e está relacionado provavelmente a pequenas diferenças entre as alíquotas.

Com relação à cinética das reações, fica evidente que, para os 3 experimentos, é na primeira hora de reação que a oxidação é mais intensa. No entanto, para cada reagente, a evolução no tempo do processo de oxidação é diferente. Para o persulfato sem  $\text{Fe}^{2+}$ , a partir de 6 horas, já não há acréscimo significativo de contaminante oxidado. Com  $\text{Fe}^{2+}$ , a reação ainda evolui um pouco até 24 horas depois de seu início. Finalmente, para o reagente de Fenton, a porcentagem de redução do contaminante flutua entre 30 e 40% nos quatro intervalos de tempo considerados. Essa flutuação também pode ser interpretada como erro devido a pequenas diferenças existentes entre as 4 alíquotas analisadas, de modo que pode-se considerar que, com o reagente de Fenton, a reação não evolui mais depois da primeira hora.

## SOLO 9

| Solo 9                  | Conc Inicial(g/l) | 1 h (g/l) | Red % | 6 h (g/l) | Red % | 12 h (g/l) | Red % | 24 h (g/l) | Red % |
|-------------------------|-------------------|-----------|-------|-----------|-------|------------|-------|------------|-------|
| Experimento 9 c/ Fe 2+  | 4,4309            | 1,5162    | 65,8  | 1,4536    | 67,2  | 0,9972     | 77,5  | 0,6691     | 84,9  |
| Experimento 12 s/ Fe 2+ | 6,1355            | 1,104     | 82,0  | 1,2905    | 79,0  | 0,971      | 84,2  | 1,2031     | 80,4  |
| Experimento 14 Fenton   | 5,1431            | 4,2597    | 17,2  | 5,1796    | -0,7  | 4,4026     | 14,4  | 4,8608     | 5,5   |



**Figura 21 : Desempenho comparativo entre as técnicas de oxidação utilizadas no solo 9.**

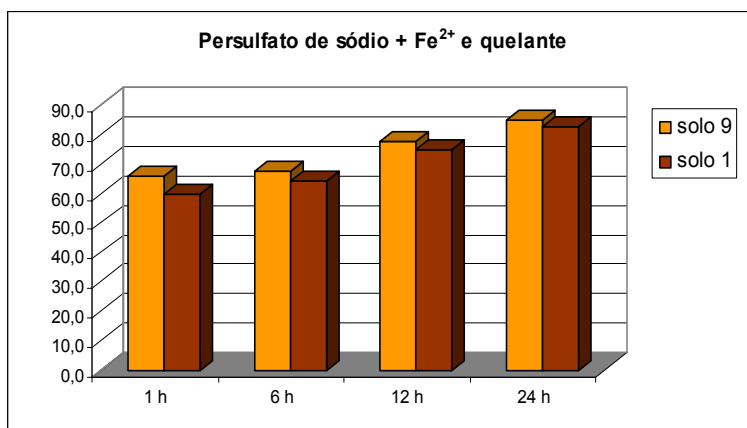
Para o solo 9 a diferença de performance entre o persulfato e o reagente de Fenton é maior que no caso anterior. Para o persulfato, atinge-se até 85% de oxidação do contaminante, enquanto que para o reagente de Fenton, esse valor flutua em torno de 10%. De novo, a adição de Fe<sup>2+</sup> ao persulfato não parece melhorar significativamente os resultados. Como no caso do solo 1, as reações do persulfato sem Fe<sup>2+</sup> parecem mais rápidas que com a adição de Fe<sup>2+</sup>, processando-se, para o solo 9, quase que completamente dentro da primeira hora do experimento.



### 6.3.2 Comparação entre os solos

#### Persulfato de sódio + quelante e adição de $Fe^{2+}$

|               | Conc inicial(g/l) | 1 h (g/l) | Red % | 6 h (g/l) | Red % | 12 h (g/l) | Red % | 24 h (g/l) | Red % |
|---------------|-------------------|-----------|-------|-----------|-------|------------|-------|------------|-------|
| <b>SOLO 9</b> | 4,4309            | 1,5162    | 65,8  | 1,4536    | 67,2  | 0,9972     | 77,5  | 0,6691     | 84,9  |
| <b>SOLO 1</b> | 4,2963            | 1,7345    | 59,6  | 1,5534    | 63,8  | 1,0929     | 74,6  | 0,7668     | 82,2  |

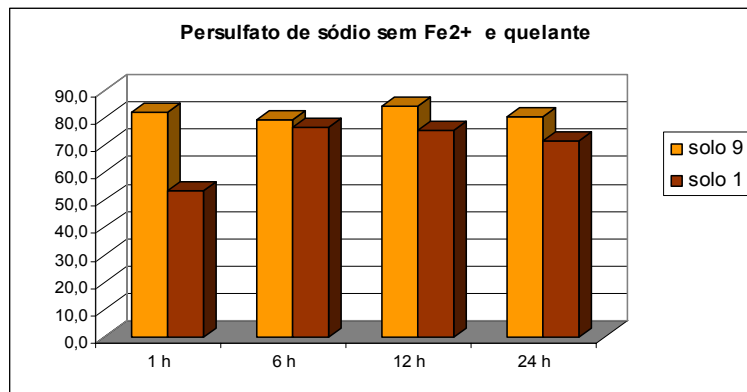


**Figura 22 : Desempenho comparativo entre os solos submetidos a oxidação com persulfato + adição de  $Fe^{2+}$  e quelante**

Ambos os solos reagem igualmente bem à descontaminação com persulfato de sódio com adição de quelante e  $Fe^{2+}$ . Para ambos, a oxidação é maior na primeira hora, mas prossegue de forma mais ou menos contínua nos intervalos de tempo seguintes, chegando a mais de 80% no final do processo.

### Persulfato de sódio + quelante sem adição de $Fe^{2+}$

|               | Conc Inicial(g/l) | 1 h (g/l) | Red % | 6 h (g/l) | Red % | 12 h (g/l) | Red % | 24 h (g/l) | Red % |
|---------------|-------------------|-----------|-------|-----------|-------|------------|-------|------------|-------|
| <b>SOLO 9</b> | 6,1355            | 1,104     | 82,0  | 1,2905    | 79,0  | 0,971      | 84,2  | 1,2031     | 80,4  |
| <b>SOLO 1</b> | 4,5993            | 2,1565    | 53,1  | 1,0929    | 76,2  | 1,1422     | 75,2  | 1,3114     | 71,5  |

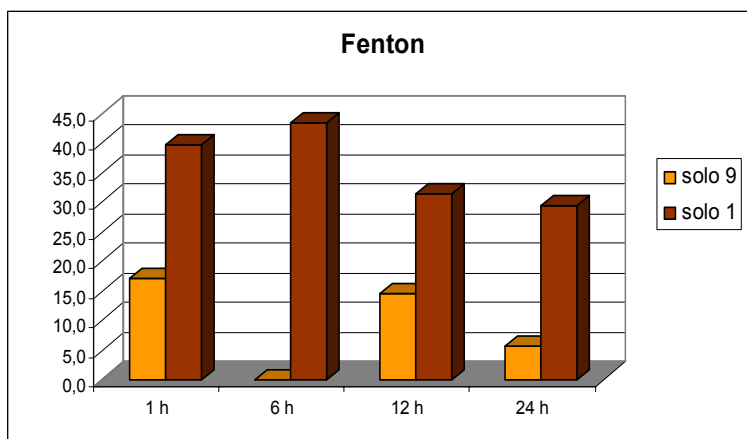


**Figura 23 : Desempenho comparativo entre os solos submetidos a oxidação com persulfato sem adição de  $Fe^{2+}$  e quelante**

Também no caso do persulfato de sódio sem adição de  $Fe^{2+}$ , ambos os solos reagem bem à descontaminação. O solo 1, no entanto, parece demorar mais para ser descontaminado que o solo 9, havendo significativa diferença entre a porcentagem de redução do contaminante entre os dois solos na primeira hora da experiência. A partir do segundo intervalo de tempo considerado (6 horas), a performance se iguala, e chega a cerca de 80% para ambos os solos. Esse valor se mantém mais ou menos constante nos dois intervalos de tempo subsequentes para os dois solos.

## Reagente de Fenton

|               | Conc Inicial(g/l) | 1 h (g/l) | Red % | 6 h (g/l) | Red % | 12 h (g/l) | Red % | 24 h (g/l) | Red % |
|---------------|-------------------|-----------|-------|-----------|-------|------------|-------|------------|-------|
| <b>SOLO 9</b> | 5,1431            | 4,2597    | 17,2  | 5,1796    | -0,7  | 4,4026     | 14,4  | 4,8608     | 5,5   |
| <b>SOLO 1</b> | 7,8310            | 4,7296    | 39,6  | 4,4238    | 43,5  | 5,3677     | 31,5  | 5,5282     | 29,4  |

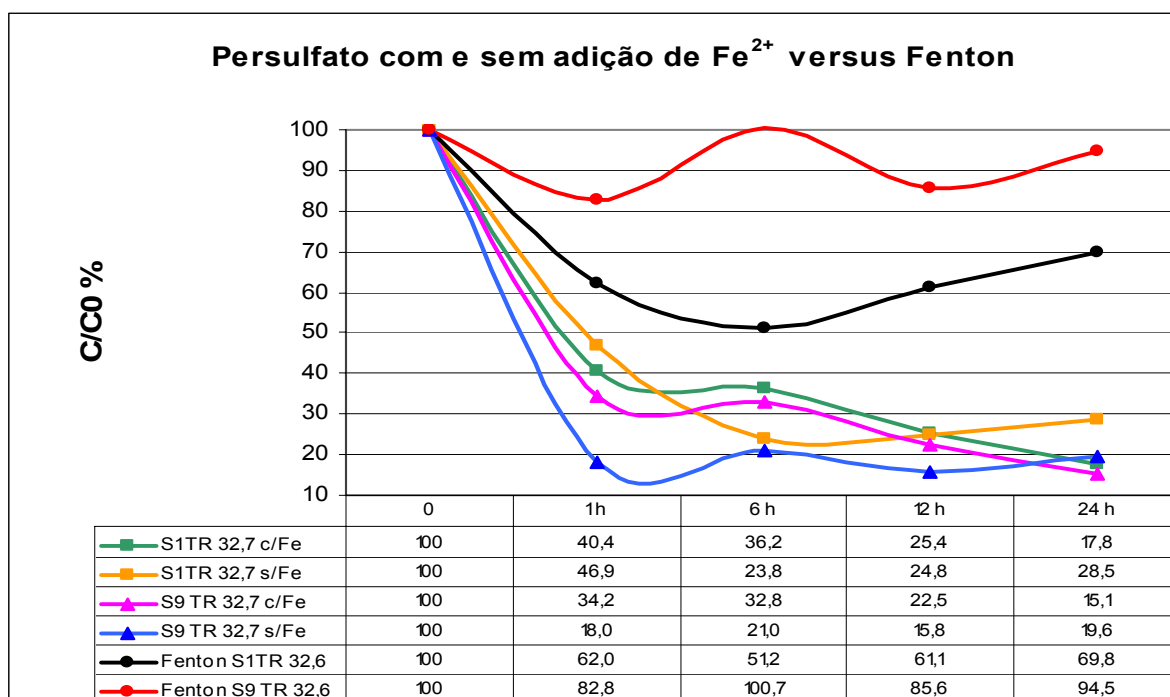


**Figura 24 : Desempenho comparativo entre os solos submetidos a oxidação com Reagente de Fenton**

Para o reagente de Fenton, a situação dos 2 solos é bem diferente: no solo 1 a mineralização do contaminante é bem mais intensa que no solo 9. Mas mesmo neste solo, só é oxidado cerca de 30% do contaminante, e isso se dá logo na primeira hora da reação. Em ambos os casos há flutuações da porcentagem da redução ao longo do tempo, que podem ser atribuídas à heterogeneidade das alíquotas.

## 7. Discussão

A Figura 25 resume os resultados relativos ao decaimento da concentração ( $C/C_0$  %) do contaminante em função do tempo, para os três tipos de reação (persulfato com e sem adição de  $Fe^{2+}$  e reagente de Fenton), nos dois tipos de solo. Fica claro que, para os três reagentes nos dois solos, a intensidade das reações foi maior na primeira hora de reação. As reações com persulfato, sobretudo no solo 9, foram mais eficientes que aquelas com reagente de Fenton. No final do tempo de experimentação (24 horas), há uma certa convergência de resultados para os experimentos com persulfato.

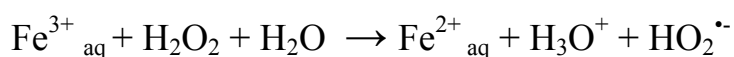


**Figura 25: Decaimento da concentração em função do tempo de reação**

## Comparação entre as técnicas

### a. Por que a oxidação com o persulfato foi mais completa que com o reagente de Fenton?

Um dos motivos pelos quais o persulfato reagiu melhor que o reagente de Fenton pode ser resultado do fato de a relação molar oxidante/contaminante utilizada (6:1) ser mais próxima da relação estequiométrica para a oxidação completa do LAB (referência  $C_{18}H_{30}$ ), para o caso do persulfato (39:1) do que no caso do reagente de Fenton (51:1). Além disso, no caso da reação de Fenton foi utilizado  $Fe^{3+}$  e não o  $Fe^{2+}$  ( $Fe_2SO_4 \cdot 5H_2O$ ) com  $H_2O_2$  e segundo Bossmann *et al* (2003), na reação :



a redução térmica é muito mais lenta que a reação com  $Fe^{2+}$  e acaba sendo a etapa limitante da cinética global.

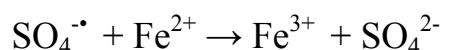
Outro motivo pode estar ligado aos próprios mecanismos das reações. Segundo Neta *at al* (1998), para a oxidação de compostos orgânicos, a reação com persulfato através do radical sulfato ( $SO_4^{\bullet-}$ ) é mais seletiva que o radical hidroxila ( $HO^{\bullet}$ ) gerado na reação de Fenton, reagindo, portanto, mais eficientemente que o radical ( $HO^{\bullet}$ ). O radical ( $HO^{\bullet}$ ) reage com o hidrogênio por adição e abstração. O radical  $SO_4^{\bullet-}$  também reage por adição ou abstração do H, mas estas reações geralmente acontecem com mais baixa velocidade do que a do radical hidroxila ( $HO^{\bullet}$ ).

Também é importante mencionar que, de acordo com experimentos conduzidos por Richard *et al* (2000), a demanda de oxidante devido ao conteúdo de matéria orgânica no solo é menor para o persulfato do que para o reagente de Fenton, permitindo sua utilização em solos com alto teor de matéria orgânica.

**b. Por que nas reações com persulfato e quelante, a adição de Fe<sup>2+</sup> não teve o efeito mais efetivo e esperado.**

A Figura 25 mostra que, em ambos os solos, a adição de Fe<sup>2+</sup> não intensifica de modo significativo a oxidação. Uma possível explicação pode ser obtida através dos experimentos conduzidos por Liang *at al.* (2004a), nos quais ele estuda como variações nas concentrações dos íons Fe<sup>2+</sup> de quelante e persulfato influenciam as reações de oxidação do contaminante em solos.

Teoricamente, o aumento da concentração de Fe<sup>2+</sup> deveria produzir mais radicais livres SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> e, portanto, aumentar a degradação do contaminante. No entanto, os resultados experimentais revelam que, uma concentração de Fe<sup>2+</sup> acima da relação molar 20/15/1 SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> / Fe<sup>2+</sup> /TCE, aumentou a decomposição do persulfato, mas não resultou em uma degradação adicional do contaminante. Isso pode ser o efeito de canibalização dos radicais livres sulfato SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> na presença de excesso de Fe<sup>2+</sup>, de acordo com a seguinte reação:



O resultado é que a degradação do contaminante (TCE) aparentemente ocorre quase que instantaneamente e, depois de certo tempo, sofre uma parada.

Um fenômeno similar foi reportado por Kislenko *et al.* (1955), no caso da oxidação de glucose por persulfato: aumentos adicionais na concentração de ativadores metálicos resultaram em um decréscimo na taxa de oxidação.

Uma possível redução gradativa dos radicais livres SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> poderia ser devida às reações simultâneas e competitivas dos radicais livres com H<sub>2</sub>O,

OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> liberado do contaminante, do próprio persulfato S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, possíveis compostos orgânicos intermediários e o excesso de Fe<sup>2+</sup>.

Por outro lado, Watts & Stanton (1999) mostraram que a concentração do Fe<sup>2+</sup> não teve efeito substancial na degradação de hexadecano, embora sua presença tenha sido essencial na promoção da degradação.

Em vista do exposto acima, podemos emitir a hipótese de que, no caso da descontaminação dos solos estudados, o ferro existente nos solos, extraído pelo quelante (Liang *et al.* 2004b), já seria suficiente para catalisar a reação do persulfato, acelerando a formação do radical livre. Nesse caso, a adição de ferro solúvel provocaria a canibalização do radical livre e não contribuiria para um melhor desempenho da reação.

## Comparação entre os solos

### a. Por que com o persulfato os dois solos reagiram mais ou menos da mesma forma ?

De fato, ao final do experimento, após 24 horas de reação, há uma convergência no desempenho da mineralização para ambos os solos. Isso se deve ao fato de ter havido oxidante, quelante e ferro disponível em quantidade suficiente e o experimento ter sido feito a uma temperatura favorável.

No entanto, na primeira hora de reação pode-se perceber uma diferença no decaimento da concentração de contaminante entre os solos 1 e 9: o solo 1 reage mais lentamente que o solo 9. Isso pode ser devido a dois fatores combinados, isto é, o maior teor de argila e o maior teor de carbono orgânico no solo 1. Este tem cerca de duas vezes o teor de argila e quase três vezes o teor de matéria orgânica que o solo 9. A argila tem o papel de ampliar o fenômeno de sorção, o que retarda a oxidação (Ou *et al.* 1996, Rhue *et al.* 1998, Benke *et al.* 1999, Kaiser & Zech 1999, Shen 1999, Bhandari *et al.* 2000, Balke *et al.* 2002, Sallun 2004). A matéria orgânica desfavorece a oxidação do contaminante porque compete com ele pelo oxidante (Wershaw 1986, Gaboriau & Saada 2001, Ben-Hur *et al.* 2003, Doucette 2003, Mylon *et al.* 2004, Flotron *et al.* 2005, Tange *et al.* 2005). Ravikumar & Gurol 1994, Liang *et al.* 2003). No entanto, isso só acontece até certo ponto porque, segundo Cuypers *et al.* (2000) e Cuypers *et al.* (2002), parte da matéria orgânica é recalcitrante à oxidação e permanece como resíduo.

O que poderia favorecer a maior sorção por parte do solo 9, dificultando a oxidação, seria a grande quantidade de óxidos de ferro presentes. Benke *et al.* (1999) mostraram que, nos solos tropicais, os óxi-hidróxidos de ferro tem capacidade de sorção bastante superior à da



caolinita, principal mineral de argila presente nesses solos. No entanto, no solo 9 os óxidos de ferro estão sob a forma de concreções de tamanho sub-milimétrico, o que diminui substancialmente a superfície específica disponível para o fenômeno de sorção.

**b. Por que com o reagente de Fenton o solo 9 não reagiu satisfatoriamente?**

O reagente de Fenton foi utilizado em sua forma modificada (Fenton-like), com adição de  $\text{Fe}^{3+}$  em vez de  $\text{Fe}^{2+}$ , como catalisador. Esse procedimento é sugerido por vários autores (Walling & Goosen 1973, Sun & Pignatello 1995, Goldenstein *et al.* 1993, Watts *et al.* 2000, Kang & Hua 2005, etc), havendo controvérsia na literatura sobre qual espécie de ferro seria mais eficiente.

Supondo que o  $\text{Fe}^{3+}$  utilizado nos nossos experimentos não tenha tido a eficiência requerida como catalisador, é possível que o  $\text{Fe}^{2+}$  presente no solo possa ter suprido esse papel. Com relação a esse ponto, é importante destacar que o solo 1, embora com menor teor de ferro total que o solo 9, tem maior teor de  $\text{Fe}^{2+}$ . O  $\text{Fe}^{2+}$  encontra-se nos solos geralmente sob forma de magnetita, e é um mineral bastante comum, embora sua presença nos difratogramas não seja detectada porque essa técnica tem um limite de detecção de cerca de 5%. Aí, portanto, residiria uma explicação plausível para o melhor desempenho do solo 1 em relação ao solo 9.

Poderia ter ocorrido o que foi descrito por Kong *et al.* (1998), que estudaram a degradação do pentaclorofenol na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , hematita e magnetita. Quando foi utilizado pentaclorofenol em uma concentração de 200 mg/Kg em areia silicosa e magnetita a 16%, o contaminante foi completamente degradado em 12 horas. Quando a hematita foi utilizada também a 16% como fonte de ferro, apenas 12% do contaminante foi

degradado. A explicação desses autores para a melhor degradação quando se usa a magnetita em relação à hematita, consiste na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  na magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e sua ausência na hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Costa *et al.* (2006) também sugerem que a presença de minerais de  $\text{Fe}^{2+}$  nos solos, como a magnetita, tem importante papel na ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No entanto, Watts *et al.* (1994), Watts *et al.* (1999), Watts *et al.* (2000) mostraram que mesmo oxi-hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  como a goethita ( $\text{FeOOH}$ ), mineral também bastante comum nos solos, podem catalisar a reação de Fenton. Villa & Nogueira (2005), por outro lado, constatam que a presença de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) não foi suficiente para catalisar o reagente de Fenton na oxidação de solos contaminados por DDT, e concluem que é necessário adicionar ferro solúvel.

Apesar de o solo 9 possuir menor teor de argila e menor quantidade de matéria orgânica que o solo 1, parece que, no experimento com reagente de Fenton-like, o fator que prevaleceu foi, de fato, a maior disponibilidade do  $\text{Fe}^{2+}$  no solo 9 como catalisador.

## 8. Considerações finais

1. O persulfato de sódio apresentou melhor desempenho relativo que o reagente de Fenton. Nas condições do experimento o radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) apresentou melhores características que o radical hidroxila ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) para a oxidação do LAB.
2. A adição de  $\text{Fe}^{2+}$  solúvel como catalisador da reação com persulfato não melhora substancialmente o desempenho do oxidante em solo com  $\text{Fe}^{2+}$  natural presente no solo.
3. Solos com maior teor de matéria orgânica reagem mais lentamente e demandam mais oxidante do que solos pobres em matéria orgânica.
4. A demanda de oxidante devido à matéria orgânica presente nos solos é menor para o persulfato que para o reagente de Fenton, o que acarreta melhor desempenho do persulfato em solos mais ricos em matéria orgânica.
5. Possivelmente devido aos fenômenos de sorção/desorção, o persulfato reagiu mais lentamente em solos com maior teor de fração argila e maior teor de carbono.
6. No caso do reagente de Fenton, o  $\text{Fe}^{3+}$  adicionado parece não ter desempenhado satisfatoriamente o papel de catalisador, que foi suprido pelo  $\text{Fe}^{2+}$  presente no solo.

7. O prévio conhecimento das características do solo, tais como, composição mineralógica teor da fração argila, teor de matéria orgânica e quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  pode ajudar na otimização do processo oxidativo, envolvendo a escolha dos reagentes e as relações entre reagentes e catalisadores.

## Referências bibliográficas

Adeniyi, A.A.; Afolabi, J.A. 2002. Determination of total petroleum hydrocarbons and heavy metals in soils within the vicinity of facilities handling refined petroleum products in Lagos metropolis. *Environment International*, 28: 79-82.

Andrade, S.; Hypolito, R.; Ulbrich H.H.G.J.; Silva M.L. 2002. Iron(II) oxide determination in rocks and minerals. *Chemical Geology*, 182: 85-9.

Balcke G.U.; Kulikova, H.S.; Kopinke, F.D.; Perminova, V. 2002. Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features. *Soil Science Journal of American Society*, 66:1805-1812.

Belazs, G.B.; Cooper, J.F. 2002. Direct chemical oxidation: A non thermal technology for destruction of organic wastes. Wiley Interscience.

Benitez F.J.; Heredia, J.B.; Acero, J.L.; Rubio, F.J. 1999. Chemical decomposition of 2,4,6-trichlorophenol by ozone, Fenton's reagent, an UV radiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(4): 1341-1349.

Benke, M.B.; Mermut, A.R.; Shariatmadari, H. 1999. Retention of dissolved organic carbon from vinasse by tropical soil, kaolinite, and Fe-oxides. *Geoderma*, 91: 47-63.

Berlin A.A. 1986. Kinetics of radical chain decomposition of persulfate in aqueous solutions of organic compounds. *Kinetics and Catalysis*, 27: 34-39.

Bhandari, A; Novak, J.T.; Dove, D.C. 2000. Effect of soil washing on petroleum-hydrocarbon distribution on sand surfaces. *Journal of Hazardous Substance Research*, 2(7): 1-13.

Bigda, R. 1995. Consider Fenton's chemistry for waste water treatment. *Chemical Engineering Progress*, 12: 62-68.

Bossmann, S.H.; Oliveros, M.; Kantor, M.; Niebler, S.; Bonfill, A.; Shahin, M.; Wörmer, M.; Braun, A. 2003 New insights in the mechanism of the thermal Fenton reactions occurring using different iron(II) – complexes. *Water Science Technology*.

Brown, R.A.; Robinson, D.; Skladany, G. 2003. Response to naturally occurring organic material: permanganate versus persulfate. ConSoil, Ghent Belgium.

Characterization of C<sub>6</sub> to C<sub>35</sub> petroleum hydrocarbons in environmental samples. data Revision 5.1- 3.2.98. Method based in part on US. EPA Methods 8000, 8015, and 8100, SW-846 "Test Methods for Evaluation of Solid Waste" 3<sup>rd</sup> edition.

Clesceri, L.S.; Grenberg. A.E.; Eaton, A.D. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA, AWWA and WEF. 20<sup>th</sup> editions

Cooper, J.F. 1998. Chemistry and Materials Science Directorate-Lawrence Livermore National Laboratory - Direct Chemical Oxidation – Mixed Waste Focus Area.

Costa, R.C.C.; Lelis, M.F.F.; Oliveira, L.C.A.; Fabris, J.D.; Ardisson, J.D.; Rios, R.R.V.A.; Silva, C.N.; Lago, R.M. 2006. Novel active heterogeneous Fenton systems based on Fe<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (Fe,Co,Mn,Ni): The role of M<sup>2+</sup> species on the reactivity towards H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactions. *Journal of Hazardous Materials B129*: 171-178.

Cozzarelli, I. M.; Bekins, A.B.; Baedecker, M.J.; Aiken, G.R.; Eganhouse, R.P.; Tuccillo, M.E. 2001. Progression of natural attenuation process at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53: 369-385.

Cozzarelli, I.M.; Herman, J.S.; Baedecker, M.J.; Fischer, M.J. 1999. Geochemical heterogeneity of a gasoline-contaminated aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 40: 261-284.

Cuypers, C.; Grotenhuis, T.; Joziassse, J. ;Rulkens, W. 2000. Rapid persulfate oxidation predicts PAH bioavailability in soils and sediments. *Environmental Science Technology*, 34: 2057-2063.

Cuypers, C.; Grotenhuis, T.; Nierop, K.G.J.; Franco, E.M.; Jager, A.; Rulkens, W. 2002. Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. *Chemosphere*, 48: 919-931.

Day, M.J.; Reinke, R.F.; Thomson, J.A.M. 2001. Fate and transport of fuel components leaking underground storage tanks. *Environmental Forensics*, 2: 21-28.

Ebersson, L. 1987. Electron transfer reactions in organic chemistry. Springer-Verlag, Berlin.

Fenton, H.J.H. 1889. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Proceedings of Chemical Society*, 19(113): 899-910.

Flotron, V.; Delteil, C.; Padellec, Y.; Camel, V. 2005. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, 59 (10): 1427-1437.

- Gaboriau, H; Saada, A. 2001. Influence of heavy organic pollutants of anthropic origin on PAH retention on caolinite. *Chemosphere*, 44: 1633-1639.
- Goldstein, S.; Meyerstein, D.; Czapski, G. 1993. The Fenton reagents. *Free Radical Biology & Medicine*, 15: 435-445.
- Goulden, P.D.; Anthony, D.H.J. 1978. Kinetics of uncatalyzed peroxydisulfate oxidation of organic material in fresh water. *Analytical Chemistry*, 50 (7).
- Hayon, E.; McGarvey, J.J. 1967. Flash photolysis in the vacuum ultraviolet region of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{OH}^-$  ions in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 71: 1472-1477.
- Hoon, L.P. Effects of anions on heat-assisted persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) in aqueous systems. Department of Environmental Engineering. National Cheng Kung University, Taiwan.
- House, D.A. 1961. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate, *Chemical Review*, 62:185.
- Huang, K.C.; Couttenye, R.A.; Hoag, G.E. 2002. Kinetics of heat assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere*, 49 (4): 413-420.
- Hur, M.B.; Farmer, W.J.; Williams, C.F.; Nelson S.D. 2003. Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. *Soil Science Society American Journal*, 67: 1140-1146.
- Johnson, S.J. 2000. Monitoring and control of in situ bioremediation of soil contaminated with cable oil. Master Thesis. Institute of Bioscience and Technology, Cranfield University.



- Kaiser, K.; Zech, W. 1999. Release of natural organic matter sorbed to oxides and a subsoil. *Soil Science Society of America Journal*, 63: 1157-1166.
- Kakarla, P.K.; Andrews, T.; Greenberg, R.S.; Zervas, D.S. 2002. Modified Fenton's process for effective *in situ* chemical oxidation. Lab and Field Evaluation, *Remediation Journal*, 2: 23-36.
- Kang, N.; Hua, I. 2005. Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. *Chemosphere*, 61 (7): 909-922.
- Kislenko, V.N.; Berlin, A.A.; Litovchenko, N.V. 1961. Kinetics of the oxidation of organic substances by persulfate in the presence of variable-valence metal ions. *Kinetics and Catalysis*, 37: 1767-1796.
- Kim, J.Y.; Edil, N.B.; Park, J.K. 2001. VOC transport through compacted clay. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 127(2): 126-134.
- Kislenko, V.N.; Berlin, A.A.; Litovchenko, N.V. 1961. Kinetics of the oxidation of organic substances by persulfate in the presence of variable-valence metal ions. *Kinetics and Catalysis*, 37: 1767-1996.
- Kong, S.H.; Watts, R.J.; Choi, J.H. 1998. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalysed hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 37(8): 1473-1482.
- Kolthoff, I.M.; Miller, I.K. 1951. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *Journal of the American Chemical Society*, p.3055.
- Lei, L.; Hu, X.; Yue, P.L.; Bossmann, S.H.; Gob, S.; Braun, A.M. 1998. Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 116: 159-166.

- Li, Y.C.; Gupta, G. 1994. Adsorption-desorption of hydrocarbons on clay-minerals. *Chemosphere*, 28(3): 627-638.
- Liang, J.C.; Bruel, J.C.; Marley, M.C.; Sperry, K.L. 2003. Thermally-activated oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. *Soil and Sediment Contamination*, 12(3): 207-228.
- Liang, C.; Bruel, C.J.; Marley, M.C.; Sperry, K.L. 2004a. Persulfate oxidation for *in situ* remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate redox couple. *Chemosphere*, 55: 1213–1223.
- Liang, C.; Bruell, C.J.; Marley, M.C.; Sperry, K.L. 2004b. Persulfate oxidation for *in situ* remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. *Chemosphere*, 55: 1225–1233.
- Neta, P.; Huie, R.E. 1988. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 17: 1027-1284
- Oliveros, E.; Legrini, O.; Hohl, M.; Muller, T.; Braun, A.M. 1997. Industrial waste water treatment: large scale development of light-enhanced Fenton reaction. *Chemical Engineering and Processing*, 36: 395-405.
- Ou, Z.; Yediler, A.; He, Y.; Jia, L.; Kettrup, A.; Sun, T. 1996. Adsorption of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on soils. *Chemosphere*, 32(5): 827-839.
- Pignatello, J.J.; Day, M. 1996. Mineralization of methyl parathion insecticide in soil by hydrogen peroxide activated with iron (III)-NTA or -HEIDA complexes. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 13 (2): 237-244.

Pignatello, J.J.; Baehr, K. 1994. Ferric complexes as catalysts for Fenton degradation of 2-4-D and metalachlor in soil. *Journal of Quality Environmental*, 23: 365-370 .

Pousen, T.G.; Yamaguchi, T.; Moldrup ,P.; Jonge, L.W. de; Rolston, D.E. 2000. Predicting volatile organic vapor sorption from soil specific surface area and texture. *Journal of Environmental Quality*, 29 (5): 1642-1649.

Ravikumar, J.X.; Gurol, M.D. 1984. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. *Environmental Science Technology*, 28: 394-400.

Richard A.B.; David R.; George S.; Joseph L. 2000. Response to naturally occurring organic material: Permanganate versus persulfate. *USEPA. Solid Waste Emergency Response*, EPA 542-N-02-002, 43, 1692-1698.

Rhue, R.D.; Rao, P.S.C.; Smith, R.E. 1988. Vapor-phase adsorption of alkylbenzenes and water on soils and clays. *Chemosphere*, 17(4): 727-741.

Rodriguez, M.L.; Timokhin, V.I.; Contreras, S.; Chamarro, E.; Esplugas, S. 2003. Rate equation for the degradation of nitrobenzene by 'Fenton-Like' reagent. *Advances in Environmental Research*, 7: 583-595.

Sallun, A.E.M. 2004 Adsorção de contaminantes orgânicos em argilominerais. *Revista Brasileira de Geociências* (in press).

Sanberg, E. 2003. Comportamento dos contaminantes nos solos e águas subterrâneas em depósito de resíduos do refino de petróleo –borreiro – na Refinaria Alberto Pasqualini, RS. Dissertação de Mestrado, UFRGS.

Sanchez, L.R. 2001. Desengenharia: o passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais. EDUSP.

- Shen, Y. H. 1999. Sorption of natural dissolved organic matter on soil. *Chemosphere*, 38 (7): 1505-1515.
- Siegrist, R.L. 2002. Fundamentals of *in situ* chemical oxidation. – U.S.EPA Technology Innovation Office.
- Siegrist, R.L. 2002. *In situ* treatment of groundwater contaminated with non-aqueous phase liquids: Fundamentals and case studies. *US.EPA Technology Innovation Office* – Chicago Illinois.
- Sracek, O. 2003. Atenuação natural de contaminantes no solo e água subterrânea e análise do risco. Notas de aula. Instituto de Geociências – USP.
- Sun, Y.F.; Pignatello, J.J. 1995. Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the  $\text{TIO}_2$  photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Environmental Science & Technology* 29(8): 2065-2072.
- Teixeira, C. P. de A. B. Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas–Faculdade de Engenharia Civil.
- Tell, A.M.; Warberg, C.R.; Atkinson, D.A.; Watts, R.J. 2001. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. *Water Research*, 35 (4): 977-984
- Thibaud, C.; Erkey, C.; Akgerman, A. 1993. Investigation of the effect of moisture on the sorption and desorption of chlorobenzene and toluene from soil. *Environment Science and Technology*, 27: 2373-2380.
- Ussiri, D.A.N.; Johnson, C.E. 2004. Sorption of carbon fractions by spodosol mineral horizons. *Soil Science Journal of American Society*, 68: 253-262.

- Villa, R.D.; Nogueira, R.F.P. 2005. Uso de reações de Fenton na remediação de solo contaminado com *p,p'*DDT. *Eclética Química*, 30(2): 69-76.
- Walling, C.; Goosen, A. 1973. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *Journal of America Chemical Society*, 95 (9): 2987-2991.
- Walling, C. 1975. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8: 125-132
- Watts, R.J.; Stanton, P.C. 1999. Mineralization of sorbed and NAPL-phase hexadecane by catalysed hydrogen peroxide. *Water Research*, 33: 1405-1414.
- Watts, R.J.; Haller, D.R.; Jones, A.P.; Teel, A.L. 2000. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 76 (1): 73-89.
- Watts, R.J.; Foget, M.K.; Kong, S-H.; Teel, A.M. 1999. Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems. *Journal of Hazardous Materials*: B69: 229-243.
- Watts, R.J.; Kong, S.; Dippre, M.; Barnes, W.T. 1994. Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 39(1): 33-47.
- Will, I.B.S.; Moraes, J.E.F.; Teixeira, A.C.S.C.; Gardani, R; Nascimento, C.A.O. 2003. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Separation and Purification Technology* 1-7.
- Wilmarth, W.K.; Haim, A. 1962. Peroxide reaction mechanisms. J.O. Edwards, Ed. Interscience, New York.

Yang, Y.; Ratté, D.; Smets, B.F.; Pignatello J.J.; Grasso, D. 2001. Mobilization of soil organic mater by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption. *Chemosphere*, 43: 1013-1021.

Yunfu, S.; Pignatello, J.J. 1992. Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of Fe (II) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2, 4-D at circumneutral pH. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40 (40):322-327.

## Figuras

|  |       |
|--|-------|
| Fig 1: Esquema simplificado das reações nos processos Fenton e foto-Fenton .....   | pg 13 |
| Fig 2 Cromatograma GCMS do óleo lab + alquilados pesados .....                     | pg 19 |
| Fig 3 Fluxograma dos testes de caracterização do solo.....                         | pg 24 |
| Fig 4 Método de pipetagem.....   | pg 25 |
| Fig 5 Equipamento de DRX Siemens D5000.....  | pg 26 |
| Fig 6 Espectrometria de Fluorescência de raios X.....                              | pg 27 |
| Fig 7 Equipamento GCMS - QP5050A Shimadzu.....                                     | pg 29 |
| Fig 8 Fluxo dos experimentos.....  | pg 31 |
| Fig 9 Equipamento Shaker (Control Environm Incubator Shaker).....                  | pg 33 |
| Fig 10 Tubos com solo centrifugado em equipamento Jouan MR 1812.....               | pg 34 |
| Fig 11 Extrator Soxhlet.....   | pg 34 |
| Fig 12 Análise Granulométrica .....  | pg 42 |
| Fig 13 Análise Granulométrica.....   | pg 43 |
| Fig 14 Experimento 9 solo 9.....   | pg 48 |
| Fig 15 Experimento 10 solo1 .....  | pg 49 |
| Fig 16 Experimento 12 solo 9.....  | pg 50 |
| Fig 17 Experimento 11 solo 1.....  | pg 51 |
| Fig 18 Experimento 14 solo 9.....  | pg 52 |
| Fig 19 Experimento 13 solo 1 .....   | pg 53 |
| Fig 20 Desempenho comparativo entre técnicas de oxidação utilizadas no solo 1..... | pg 54 |
| Fig 21 Desempenho comparativo entre técnicas de oxidação utilizadas no solo 9..... | pg 56 |

|   |       |
|---|-------|
| Fig 22 Desempenho comparativo entre os solos submetidos a oxidação com persulfato mais a adição de Fe <sup>2+</sup> e quelante..... | pg 57 |
| Fig 23 Desempenho comparativo entre os solos submetidos a oxidação com persulfato sem adição de Fe <sup>2+</sup> e quelante.....    | pg 58 |
| Fig 24 Desempenho comparativo entre os solos submetidos a oxidação com Reagente de Fenton .....                                     | pg 59 |
| Fig 25 Decaimento da concentração em função do tempo de reação.....   | pg 60 |

## **Tabelas**

|  |       |
|--|-------|
| Tab 1 Amostras de solos.....                           | pg 18 |
| Tab 2 Propriedades típicas do l.a.b.....               | pg 21 |
| Tab 3 Propriedades típicas dos alquilados.....         | pg 23 |
| Tab 4 Experimento 9 solo 9.....                        | pg 36 |
| Tab 5 Experimento 10 solo 1.....                       | pg 36 |
| Tab 6 Experimento 11 solo 1.....                       | pg 37 |
| Tab 7 Experimento 12 solo 9.....                       | pg 37 |
| Tab 8 Experimento 13 solo 1 (Reagente de Fenton) ..... | pg 41 |
| Tab 9 Experimento 14 solo 9 (Reagente de Fenton).....  | pg 38 |
| Tab 10 Composição Granulométrica das amostras .....    | pg 41 |
| Tab 11 Composição mineralógica .....                   | pg 45 |
| Tab 12 Composição química.....                         | pg 47 |

## **Anexos**

|   |
|---|
| Difratogramas Solo1 Natural e Solo1 (Fração argila)     |
| Difratogramas Solo 19 Natural e Solo 19 (Fração argila) |
| Difratogramas Solo 9 Natural e Solo 9 (Fração Argila)   |
| Difratogramas Solo 25 Natural e Solo 25 (Fração Argila) |