

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Curso de Mestrado

Nº 133

P

P

G

E

Q



**ESTUDO DO TRATAMENTO POR OXIDAÇÃO
AVANÇADA DE SOLOS DA REFINARIA ABREU
E LIMA / PE CONTAMINADOS POR
HIDROCARBONETOS**

Mirella de Andrade Loureiro

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ESTUDO DO TRATAMENTO POR OXIDAÇÃO AVANÇADA DE SOLOS DA REFINARIA ABREU E LIMA / PE CONTAMINADOS POR HIDROCARBONETOS

MIRELLA DE ANDRADE LOUREIRO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental e Processos Oxidativos.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Maurício A. da Motta Sobrinho

Co-orientadora: Prof. Dra. Joelma Morais Ferreira

Recife – PE

Março, 2010

ESTUDO DO TRATAMENTO POR OXIDAÇÃO AVANÇADA DE SOLOS DA
REFINARIA ABREU E LIMA / PE CONTAMINADOS POR HIDROCARBONETOS

MIRELLA DE ANDRADE LOUREIRO

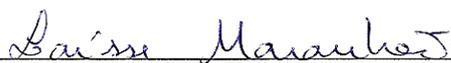
Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 05 de março de 2010 a Banca
Examinadora constituída pelos professores:



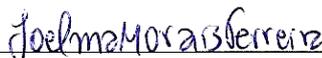
Prof.Dr.Mauricio Alves da Motta Sobrinho
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr.Mohand Benachour
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra. Laisse Carvalho de Albuquerque Maranhão
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra. Joelma Moraes Ferreira
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra.Marcia Maria Lima Duarte
Departamento de Engenharia Química da UFRN

Dedico esta dissertação aos meus pais pela educação, formação e amor, ao meu esposo por estar sempre ao meu lado e a todos que me incentivaram e ajudaram para que fosse possível a concretização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

- Aos meus pais, Gilvan e Márcia, e meu irmão, Breno, pelo carinho e motivação para que eu completasse mais essa etapa em minha vida;
- Ao meu esposo, Mikael, pelo incentivo e compreensão;
- Aos meus orientadores, Professor Maurício Motta e Professora Joelma Martins, por toda ajuda para conclusão deste trabalho;
- Ao meu amigo e estudante de doutorado Jorge Cavalcanti (UFPE) que, desde o começo, foi essencial para esta pesquisa;
- À aluna de I.C. Alyna Santos (UFPE) que muito contribuiu e ajudou neste trabalho;
- A Professora Yêda Medeiros e ao técnico José Maurício, por toda atenção e ajuda, e que de boa vontade disponibilizou as instalações do Laboratório de Polímeros (UFPE) e materiais necessários para o desenvolvimento da análise de extração de HPA;
- Ao Professor Alexandre Schuller (UFPE), pela atenção e gentileza de ceder o ultrassom e o cromatógrafo a gás para as análises de HPA;
- Ao Professor Clístenes Williams e ao Laboratório de Fertilidade do Solo, pertencente ao Departamento de Agronomia da UFRPE, pela realização da caracterização do solo;
- Aos Professores José Geraldo e Mohand Benachour (UFPE), que gentilmente se propuseram a corrigir o trabalho na pré-banca;
- À Agência Nacional de Petróleo (ANP), por ter cedido o óleo diesel utilizado no trabalho;
- À ASA Indústria e Comércio Ltda por ter fornecido o percarbonato de sódio utilizado na pesquisa;
- Ao consórcio formado pelas empresas Queiroz Galvão, Odebrecht, Galvão Engenharia, especialmente ao Engenheiro Romeo Boto Dantas Neto, que gentilmente cedeu o solo utilizado na pesquisa;
- Ao CNPq e ao convênio CAPES/COFECUB pelo suporte financeiro;
- Enfim, a todos que de alguma maneira tenham contribuído para o término deste trabalho.

RESUMO

A presente pesquisa foi fundamentada para as necessidades atuais de tratamentos de solos contaminados com poluentes orgânicos derivados de petróleo e recorreu aos Processos Oxidativos Avançados (POA) como uma alternativa para o tratamento. Os processos oxidativos avançados baseiam-se na degradação molecular dos compostos de carbono, encerrando em gás carbônico e água, além de outros produtos e subprodutos. Nesse processo, na realidade, não há a remoção do material orgânico tóxico, mas a sua destruição através de reações químicas de oxi-redução. O solo utilizado nesta pesquisa foi retirado do Município de Ipojuca (PE), onde está sendo construída a Refinaria de Petróleo Abreu e Lima. O mesmo foi contaminado com óleo diesel comercial, cedido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP). Este combustível apresenta em sua composição diversos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Para a descontaminação do solo foram utilizados os POA derivados da ação do peróxido de hidrogênio, como o reagente Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e o percarbonato de sódio ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$). O estudo realizado se baseou em quatro planejamentos fatoriais 2^3 , nas quais as variáveis foram: radiação ultravioleta, a quantidade de oxidante e utilização de íons ferrosos (endógeno ou via sulfato ferroso). Como resposta a este planejamento, mensurou-se o carbono orgânico total (COT) e, conseqüentemente, a matéria orgânica (MO), como resultado preliminar e para aqueles que apresentaram maior degradação, quantificou-se os HPA. Em seguida, realizou-se um estudo cinético, quantificando o decaimento temporal da matéria orgânica e do H_2O_2 , fazendo uma modelagem matemática do processo e uma avaliação estatística do modelo cinético oxidativo utilizado. Os resultados indicaram uma degradação de matéria orgânica superior a 60%, uma diminuição satisfatória dos HPA mensurados, e um bom ajuste do modelo cinético aos dados experimentais.

PALAVRAS-CHAVE: Oxidação avançada, Tratamento de solo, Reação de Fenton, Percarbonato de Sódio.

ABSTRACT

The present research was based for the current necessities of contaminated soil with organic pollutants of oil derivatives treatments and appealed to Advanced Oxidative Processes (AOP) as an alternative for treatment. The advanced oxidative processes are based on the molecular degradation of carbon composites, locking up in carbonic gas and water, beyond other products and by-products. In this process, in the reality, there isn't the removal of the toxic organic material, but its destruction through chemical reactions of oxi-reduction. The soil used in this research was removed of the City of Ipojuca (PE), where it's been constructed the Oil Refinery Abreu and Lima. The soil was contaminated with commercial diesel oil, yielded for the National Oil Agency. This fuel presents in its composition a diversity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). For the soil decontamination was used the AOP derived from the action of hydrogen peroxide, as the Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) and sodium percarbonate ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) reagents. The study was based on four 2^3 factorial planning, in which the variables were: ultraviolet radiation, the amount of oxidant and the use of ferrous ions (endogenous or by sulfate ferrous). As reply to this planning, the total organic carbon (TOC) was measured and consequently, the organic matter, as a preliminary result and those that it had presented greater degradation there was quantified the PAH. After that, a kinetic study was carried through, quantifying the secular decline of the organic matter and the H_2O_2 , a mathematical modeling of the process was made and an evaluation statistics of the oxidative kinetic model used. The results indicated a degradation of organic matter greater than 60%, a satisfactory reduction of the measured HPA, and a good adjustment of the kinetic model to the experimental data.

Keywords: Advanced Oxidative Processes, Soil treatment, Fenton's reaction, Sodium Percarbonate.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
NOMENCLATURA	xiv
LISTA DE ABREVIACÕES	xv
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Visão geral	01
1.2. Objetivos específicos	02
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1. Solo	04
2.2. Contaminação dos solos	06
2.2.1. Contaminação devido aos hidrocarbonetos aromáticos – HPA	09
2.3. Sorção dos contaminantes	16
2.4. Remediação do solo	18
2.5. Processos oxidativos avançados (POA)	18
2.5.1. Processos oxidativos avançados envolvendo H ₂ O ₂	22
2.5.1.1. H ₂ O ₂ / UV	22
2.5.1.2. Reagente de Fenton	24
2.5.1.3. Percarbonato de sódio (2Na ₂ CO ₃ .3H ₂ O ₂)	27
2.6. Processos oxidativos avançados utilizados para remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos	28
2.7. Planejamento fatorial	29
2.8. Modelo cinético para degradação do H ₂ O ₂ e dos contaminantes orgânicos	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. Amostragem	33
3.2. Caracterização do solo	33
3.3. Preparo e contaminação do solo	34
3.4. Planejamento fatorial 2 ³ para a degradação dos contaminantes	34

utilizando os processos oxidativos avançados	
3.4.1. Planejamento fatorial 2^3 para degradação oxidativa utilizando a lâmpada fluorescente e luz negra	36
3.4.2. Planejamento fatorial 2^3 para degradação oxidativa utilizando a luz solar e ausência de luz	39
3.5. Determinação do Carbono Orgânico Total no solo	41
3.6. Extração e determinação dos HPA existentes no solo	44
3.6.1. Purificação da sílica	45
3.6.2. Preparo da sílica básica (KS)	46
3.7. Determinação da concentração de H_2O_2 presente na solução oxidada	46
3.8. Estudo cinético da degradação da MO e do H_2O_2	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. Caracterização do Solo	48
4.2. Degradação da MO presente no solo após POA	49
4.2.1. Redução da quantidade de MO presente no solo após degradação oxidativa utilizando a luz fluorescente e luz negra (planejamento 1 e 2)	49
4.2.2. Redução da quantidade de MO presente no solo após degradação oxidativa utilizando a luz solar e ausência de luz (planejamento 3 e 4)	51
4.3. Resultados estatísticos dos planejamentos fatoriais	54
4.4. Degradação dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	66
4.5. Estudo cinético oxidativo	68
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	71
5.1. Conclusões	71
5.2. Perspectivas	72
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
ANEXO	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama triangular simplificado para determinação da classe granulométrica do solo	05
Figura 2.2: Fontes de poluição do solo e sua migração	07
Figura 2.3: Estrutura do Benzo[a]pireno mostrando a região que favorece o câncer	14
Figura 2.4: Estrutura do percarbonato de sódio	27
Figura 3.1: Coleta do solo na Refinaria Abreu e Lima	33
Figura 3.2: Montagem experimental para geração de UV (luz fluorescente)	35
Figura 3.3: Geração UV de luz negra	35
Figura 3.4: Radiação da luz solar	36
Figura 3.5: Montagem experimental para determinação do COT	42
Figura 3.6: Ultra-som utilizado na extração dos HPA	44
Figura 3.7: Evaporador rotativo utilizado na extração dos HPA	44
Figura 4.1: Redução percentual da MO após os POA Fenton (■) e percarbonato de sódio (■)	53
Figura 4.2: Gráfico de estimativa dos efeitos para matriz planejamento 1	55
Figura 4.3: Gráfico de estimativa dos efeitos para matriz planejamento 2	55
Figura 4.4: Gráfico de estimativa dos efeitos para matriz planejamento 3	56
Figura 4.5: Gráfico de estimativa dos efeitos para matriz planejamento 4	56
Figura 4.6: Gráfico de superfície de resposta volume de H ₂ O ₂ e fonte UV para o planejamento 1	58
Figura 4.7: Gráfico de superfície de resposta volume da solução de Fe e fonte UV para o planejamento 1	59
Figura 4.8: Gráfico de superfície de resposta volume de H ₂ O ₂ e volume da solução de Fe para o planejamento 1	59
Figura 4.9: Gráfico de superfície de resposta massa de percarbonato de sódio e fonte UV para o planejamento 2	60
Figura 4.10: Gráfico de superfície de resposta volume da solução de Fe e fonte UV para o planejamento 2	61
Figura 4.11: Gráfico de superfície de resposta volume da solução de Fe e massa de percarbonato de sódio para o planejamento 2	61

Figura 4.12: Gráfico de superfície de resposta volume de H ₂ O ₂ e Fonte UV para o planejamento 3	62
Figura 4.13: Gráfico de superfície de resposta Fonte UV e volume da solução de Fe para o planejamento 3	63
Figura 4.14: Gráfico de superfície de resposta volume de H ₂ O ₂ e volume da solução de Fe para o planejamento 3	63
Figura 4.15: Gráfico de superfície de resposta fonte UV e massa de percarbonato de sódio para o planejamento 4	64
Figura 4.16: Gráfico de superfície de resposta fonte UV e volume da solução de Fe para o planejamento 4	65
Figura 4.17: Gráfico de superfície de resposta massa de percarbonato de sódio e volume da solução de Fe para o planejamento 4	65
Figura 4.18: Conversão do H ₂ O ₂ , sendo (■) para o experimento com luz solar e (◆) para luz negra; Conversão da matéria orgânica no solo, sendo (●) para o experimento com luz solar e (▲) para luz negra; Linhas contínuas representando as curvas obtidas de acordo com o modelo cinético elaborado	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Fontes de poluição do solo	08
Tabela 2.2: Propriedades físicas dos 16 HPA	11
Tabela 2.3: Concentração de HPA no solo contaminado de acordo com a atividade industrial.	12
Tabela 2.4: Dados relativos aos efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPA	13
Tabela 2.5: Classificação IARC para os 16 HPA	14
Tabela 2.6: Valores de referência para solos segundo o Québec para os HPA	15
Tabela 2.7: Valores de referência para solos segundo a Norma Holandesa para o somatório dos HPA	16
Tabela 2.8: Valores limites para HPA em solo no Estado de São Paulo	16
Tabela 2.9: Compostos oxidáveis por radicais hidroxilas	19
Tabela 2.10: Potencial de oxidação para alguns oxidantes	20
Tabela 2.11: Processo Oxidativos Homogêneos e Heterogêneos	21
Tabela 3.1: Níveis de variáveis de entrada para as matrizes de planejamento 1 e 2	38
Tabela 3.2: Matriz de planejamento 1 para degradação dos orgânicos totais utilizando o peróxido de hidrogênio	38
Tabela 3.3: Matriz de planejamento 2 para degradação dos orgânicos totais utilizando o percarbonato de sódio	38
Tabela 3.4: Níveis de variáveis de entrada para as matrizes de planejamento 3 e 4	40
Tabela 3.5: Matriz de planejamento 3 para degradação dos orgânicos totais utilizando o peróxido de hidrogênio	40
Tabela 3.6: Matriz de planejamento 4 para degradação dos orgânicos totais utilizando o percarbonato de sódio	41
Tabela 4.1: Caracterização do solo <i>in natura</i>	48
Tabela 4.2: Resultados da MO após realização da matriz de planejamento 1	50
Tabela 4.3: Resultados da MO após realização da matriz de planejamento 2	50
Tabela 4.4: Resultados da MO após realização da matriz de planejamento 3	52
Tabela 4.5: Resultados da MO após realização da matriz de planejamento 4	52
Tabela 4.6: Avaliação do ajuste de dados e significância estatística dos modelos, a 95% de confiança	57

Tabela 4.7: Resultados da degradação dos HPA após POA	67
Tabela 4.8: Cinética de degradação da MO para o experimento 8 (-1/+1/+1)	68
Tabela 4.9: Cinética de degradação da MO para o experimento 12 (+1/+1/+1)	68
Tabela 4.10: Cinética de degradação do H ₂ O ₂ para o experimento 8 (-1/+1/+1)	69
Tabela 4.11: Cinética de degradação do H ₂ O ₂ para o experimento 12 (+1/+1/+1)	70

NOMENCLATURA

Letras Latinas

$C_{H_2O_2}$	Concentração do peróxido de hidrogênio	$g L^{-1}$
$C_{H_2O_2 0}$	Concentração inicial do peróxido de hidrogênio	$g L^{-1}$
C_{mos}	Concentração da matéria orgânica	$g_{mos} kg_{solo}^{-1}$
$C_{mos 0}$	Concentração inicial da matéria orgânica	$g_{mos} kg_{solo}^{-1}$
D^2	Coefficiente de determinação do modelo	Adimensional
k	Constante cinética	$kg_{solo} L g_{mos}^{-2} min^{-1}$
m_{mos}	Massa para matéria orgânica contida no solo	g
$n_{H_2O_2}$	Número de mols do peróxido de hidrogênio	mol
R^2	Coefficiente de regressão linear	Adimensional
$r_{H_2O_2}$	Taxa de decomposição de peróxido de hidrogênio	$g_{H_2O_2} g_{mos}^{-1} min^{-1}$
t	Variável temporal	min
V	Volume em fase líquida	L

Letras Gregas

ν	Coefficiente estequiométrico	$(g_{mos} kg_{solo}^{-1})(g_{H_2O_2} L^{-1})^{-1}$
$X_{H_2O_2}$	Conversão do peróxido de hidrogênio	Adimensional

LISTA DE ABREVIACÕES

BAP	Benzo(a)pireno
BHC	<i>Benzene Hexachloride</i> (Hexacloreto de benzeno)
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno, Xilenos
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CG	Cromatógrafo a Gás
COT	Carbono Orgânico Total
DDT	Dicloro Difenil Tricloroetano
DIC	Detector de Ionização por Chama
DiCTT	Direct Contact Thermal Treatment (Tratamento térmico de contato direto)
DNA	<i>Deoxyribonucleic Acid</i> (Ácido desoxirribonucléico)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
MO	Matéria Orgânica
NAPL	<i>Non-Aqueous Phase Liquid</i> (Fase líquida não aquosa)
PCBs	<i>Polychlorinated Biphenyls</i> (Bifenil policlorado)
PE	Pernambuco
POA	Processos Oxidativos Avançados
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
SVE	<i>Soil Vapor Extraction</i> (Extração de vapores do solo)
UNEP	<i>United Nations Environment Programme</i> (Conselho Governamental do programa ambiental das Nações Unidas)
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de proteção ambiental Norte Americana)
UV	Ultravioleta

1. INTRODUÇÃO

1.1. VISÃO GERAL

A implantação de uma Refinaria de Petróleo no Estado de Pernambuco traz consigo a possibilidade de ocorrerem acidentes que poderão promover a contaminação ambiental.

A recuperação de solos é cada vez mais estudada, pois eles desempenham um papel de máxima importância no meio ambiente, tais como: na agricultura, no suporte físico-químico da vegetação, na filtração natural de poluentes, como trocadores de íons, reservatório de matéria orgânica, entre outros.

A remediação de sítios e solos poluídos é uma questão muito importante no que se refere à proteção ambiental. De fato, as atividades antrópicas, principalmente as industriais, provocaram a aparição de milhares de hectares de áreas poluídas em todo planeta. Sabe-se que os solos desempenham um papel fundamental na transferência dos poluentes. Eles controlam o transporte destes na direção do subsolo e das águas subterrâneas, assim como a transferência para a superfície e em particular na direção dos animais e vegetais, que irão incidir diretamente sobre a saúde humana.

São frequentes os problemas das indústrias de petróleo decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes ambientais envolvendo combustíveis fósseis e seus derivados, como: gás natural, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, parafinas, asfalto, alcatrão de hulha, gasolina, querosene, óleo diesel, óleo combustível e óleo lubrificante.

Dentre os poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no petróleo e em seus derivados, merecem destaque os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Esses hidrocarbonetos são biorrefratários (recalcitrantes) e hidrofóbicos, sendo os mesmos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Devido a sua hidrofobicidade, os HPA tendem a ser adsorvidos fortemente na matéria orgânica do solo por muitos anos, tornando-se reservatórios desses compostos (Ennel *et al.*, 2004; Gao *et al.*, 2006). Para esta problemática, técnicas de remediação são requeridas, tais como: extração de vapores do solo (SVE), bioventilação, extração com solventes, dessorção térmica, torres de aeração, fitorremediação, biorremediação e aterros controlados (Higarashi *et al.*, 2000; Simonnot & Croze, 2007). Muitos desses processos apresentam longos períodos de tratamentos e altos custos, tornando-os muitas vezes inviáveis.

Atualmente, existe um grande número de processos de tratamento de solos contaminados que são utilizados industrialmente, tais como: físicos (dessorção térmica, confinamento, etc.); físico-químicos (oxidação, lavagem, etc.) e biológicos (biorremediação, fitorremediação, etc.), os quais funcionam em alguns casos *ex situ* (remoção da terra para tratamento em local ou equipamento adequado) ou *in situ* (sem remoção da terra). Todavia, particularmente para os processos *in situ*, ainda falta um aprofundamento no estudo para que se obtenha um aumento na eficiência dos tratamentos e uma avaliação dos impactos por eles provocados.

Como uma nova alternativa, vem se estudando Processos Oxidativos Avançados (POA), com o objetivo de degradar hidrocarbonetos de petróleo presentes no solo. Esses processos vêm se destacando como uma tecnologia para tratamento de contaminantes orgânicos. A grande vantagem desse processo é o fato de ser um tipo de tratamento destrutivo, em que o contaminante é degradado através de reações químicas de oxirredução (Tiburtius *et al.*, 2004).

O tipo de oxidação que será estudada mais especificamente é a oxidação provocada pelo peróxido de hidrogênio. Ela consiste na injeção de um reativo (no caso deste trabalho serão os reagentes Fenton e o percarbonato de sódio) que provoca uma degradação nos poluentes orgânicos gerando como produtos finais CO₂ e H₂O (mais, eventualmente, outros produtos, como gases de enxofre e nitrogênio e subprodutos, como moléculas orgânicas ainda não completamente degradadas).

1.2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo geral o desenvolvimento de um processo de tratamento de um solo contaminado por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, compostos derivados de petróleo, através de processos oxidativos avançados, comparando-se o uso do reagente de Fenton e do percarbonato de sódio. Para tanto foram estabelecidas as seguintes metas:

- Estudo e avaliação da oxidação causada no solo contaminado com os dois diferentes reagentes, baseado em quatro planejamentos fatoriais 2³, sendo 16 para cada oxidante (com repetição) e tendo como variáveis a radiação

ultravioleta (UV), a quantidade dos oxidantes e a inserção dos íons ferrosos como catalisador;

- Estudo da cinética de degradação da matéria orgânica e do H_2O_2 , após a resposta do planejamento, em suas melhores condições;
- Avaliação estatística do modelo cinético utilizado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SOLO

O solo pode ser conceituado como um manto superficial formado por rocha desagregada e, eventualmente, cinzas vulcânicas, em mistura com matéria orgânica em decomposição, contendo, ainda, água e ar em proporções variáveis e organismos vivos (Braga *et al.*, 2005).

O solo pode ser representado por um ciclo natural em que participam fragmentos de rochas, minerais, água, ar, seres vivos e seus detritos em decomposição. Estes resultam de fatores climáticos no decorrer do tempo e da atividade combinada de microrganismos decompondo restos de animais e vegetais, respectivamente. Os solos possuem três fases, sólida, líquida e gasosa, cujas proporções relativas variam de solo a solo e, muitas vezes, variam até no mesmo solo, dependendo do manejo ou da presença de plantas. Em geral, sua composição é 50% de fase sólida (sendo 45% de origem mineral e 5% de origem orgânica), 25% de fase líquida e 25% de fase gasosa. A matéria orgânica presente no solo é um sistema complexo de substâncias compostas por detritos vegetais, microrganismos, compostos orgânicos dissolvidos e húmus. O húmus é definido como a matéria orgânica presente nos solos, turfas e sedimentos que consiste de uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais e da atividade de síntese de microrganismos (Rocha *et al.*, 2004).

A formação do solo depende de seu material de origem, orgânico ou mineral. Ele sofre influência do clima (temperatura, umidade), dos organismos e microrganismos presentes, do relevo, entre outros. Após todo o processo formador de um novo solo, propriedades específicas poderão ser identificadas como sua constituição, coloração, textura, estrutura, cerosidade, porosidade, consistência, cimentação, pedoclima e pedoforma (Souza e Silva, 2007).

No Brasil, como em muitos países de clima tropical, há uma diversidade muito grande de tipos de solos. Pode-se encontrar numa mesma região variações do pH, composição mineral, capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica, dentre outros fatores, fazendo com que os solos sejam considerados matrizes complexas. Os critérios de classificação dos solos são bastante diversificados, sendo a forma mais

genérica aquela que os diferencia pelo diâmetro médio das partículas, conforme segue: areia (diâmetro de 0,02 a 2 mm), silte (diâmetro de 0,02 a 0,002 mm) e argila (diâmetro < 0,002 mm). Todos, presentes na composição do mesmo (Higarashi, 1999).

Definida a granulometria de um solo, ele pode ser classificado com base na Figura 2.1 em argiloso, quando possui mais do que 35% de argila; arenoso, quando possui mais do que 65% de areia e menos do que 15% de argila; silteoso (ou limoso), quando possui mais do que 60% de silte (limo) e menos do que 20% de argila; e barrento, quando não estiver enquadrado em nenhuma das anteriores, tendo, portanto, uma composição mais equilibrada (Braga *et al.*, 2005).

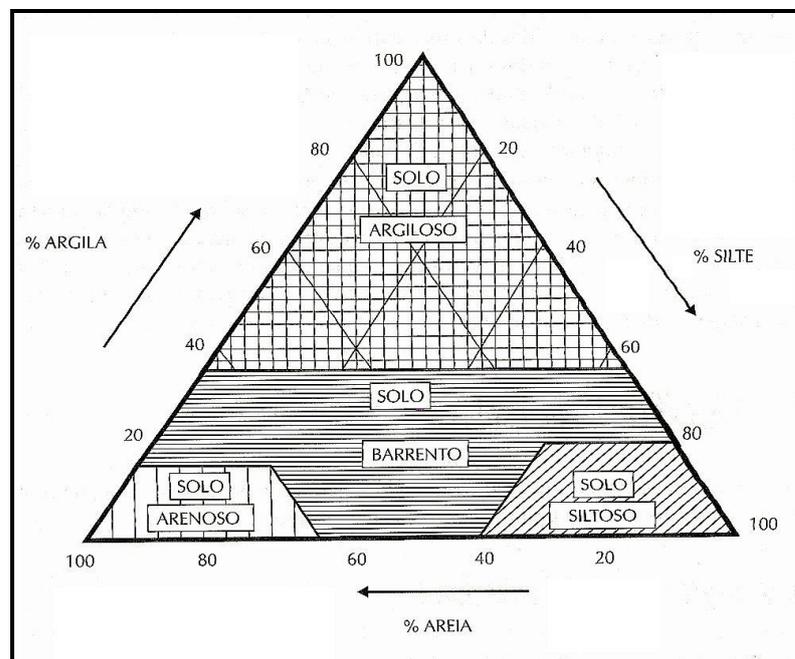


Figura 2.1: Diagrama triangular simplificado para determinação da classe granulométrica do solo (Braga *et al.*, 2005)

Atualmente, na maior parte do mundo, é utilizado um sistema de classificação denominado genético-natural, que é baseado nas características e nos fatores históricos que levaram à formação do solo (Rocha *et al.*, 2004). De acordo com esse sistema, tem-se:

- Latossolos: solos formados sob ação de lavagens alcalinas em regiões quentes e úmidas florestadas. Isso determinou a perda de parte de sílica (eluviação) do material original, permanecendo os óxidos de ferro e alumínio;
- Litossolos: solos jovens, pouco desenvolvidos e de pequena espessura, assentados diretamente sobre as rochas consolidadas, ou aflorando à superfície;

- Regossolos: solos profundos, ainda que em início de formação arenosa, e, portanto, com drenagem excessiva. Apresentam camada superficial mais escurecida, devido à presença de matéria orgânica;
- Hidromórficos: solos formados sob excesso de água em condições em aeração deficiente. Esses solos quando acinzentados, geralmente são ácidos, pobres em cálcio e magnésio e possuem acúmulo de matéria orgânica nas camadas superficiais;
- Podzólicos e podzolizados: solos formados sob processo de lavagens ácidas sobre material de origem arenosa, em regiões úmidas e florestadas. Como conseqüências de tais lavagens, as argilas são arrastadas para o interior do solo, ficando as camadas superficiais mais arenosas.

2.2. CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS

Poluição do solo e do subsolo consiste na deposição, disposição, descarga, infiltração, acumulação, injeção ou enterramento no solo ou no subsolo de substâncias ou produtos poluentes, em estado sólido, líquido ou gasoso. O solo é um recurso natural básico, constituindo um componente fundamental dos ecossistemas e dos ciclos naturais, um reservatório de água, um suporte essencial do sistema agrícola e um espaço para as atividades humanas e para os resíduos produzidos.

Para que o solo mantenha as múltiplas capacidades de suporte dos sistemas naturais e agrícolas é fundamental que as suas características estruturais permaneçam em equilíbrio com os diversos sistemas ecológicos. Este condicionamento é tanto mais determinante quanto o tipo de solo é frágil e pouco estável.

A contaminação do solo pode ser pontual e difusa. A pontual se caracteriza pelas altas concentrações dos contaminantes em pequenas áreas, como a maioria das contaminações industriais. A difusa é caracterizada pelas baixas concentrações dos contaminantes em vastas áreas, na maioria das vezes resultantes dos processos agrícolas (Higarashi, 1999). Tal contaminação dificilmente pode ser medida. Por outro lado, levantamentos feitos em diversos países têm relevado um enorme número de contaminações pontuais, as quais constituem em uma grave ameaça à saúde humana e à integração do meio ambiente. A Figura 2.2 apresenta sucintamente as fontes de poluição do solo e sua migração.

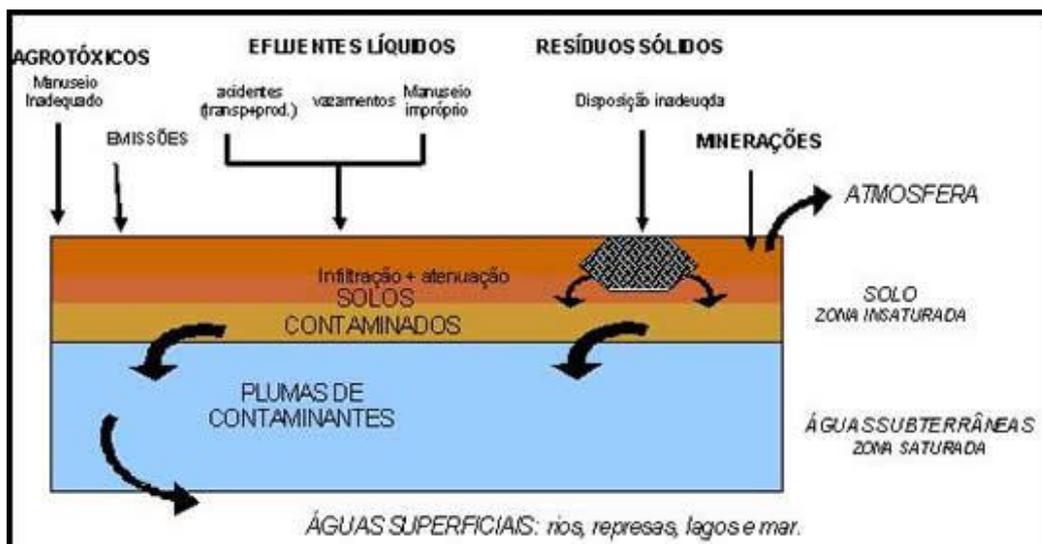


Figura 2.2: Fontes de poluição do solo e sua migração (CETESB, 2001)

Esse processo de contaminação pode ainda ser definido como a adição no solo de compostos, que qualitativa e/ou quantitativamente podem modificar as suas características naturais e utilizações, produzindo então efeitos negativos.

A preocupação com os processos de degradação do solo vem sendo crescente. Essa degradação pode ocorrer por meio da desertificação, uso de tecnologias inadequadas, falta de conservação e destruição da vegetação nele encontrado pelo desmatamento, como na região Amazônica, ou pelas queimadas, como no cultivo da cana-de-açúcar. Ainda podem ocorrer outras formas de degradação, tais como:

- Resíduos sólidos, líquidos e gasosos provenientes de grandes centros urbanos e áreas industriais, depositados no solo sem qualquer controle, levando a formação de lixiviados que, sem tratamento, contaminam facilmente solos e águas subterrâneas. Por outro lado, há também a questão do metano produzido pela degradação anaeróbia da fração orgânica dos resíduos, podendo o mesmo se acumular em bolsas, no solo, criando riscos de explosão;
- Águas contaminadas, efluentes sólidos e líquidos lançados diretamente sobre os solos e/ou deposição de partículas sólidas, cujas descargas, continuam a ser na maioria das vezes não controladas, podendo se destacar a indústria química, destilarias, celulose, curtumes, fábricas de cimento, centrais termoeletricas e atividades de mineração e siderúrgica;
- Efluentes provenientes de atividades agrícolas, com grande contribuição dos pesticidas e adubos, que pode provocar a acidez dos solos, facilitando a

mobilidade dos metais pesados, podem originar a salinização do solo e/ou a toxicidade das plantas com excesso de nutrientes;

- Culturas que apresentam um elevado risco de poluição, como as agropecuárias intensivas, particularmente a suinocultura, que tem baixa taxa de tratamento de efluentes, cujo efeito no solo depende do seu tipo, da concentração dos efluentes e do modo de dispersão como eles foram lançados. Ainda pode-se citar o uso desmedido das lamas de depuração e de águas residuais na agricultura, por serem materiais com elevado teor de matéria orgânica e apresentarem elementos biocidas que deverão ser controlados para reduzir os riscos de acumulação;
- A destruição florestal, incêndios ambientais ou provocados, o sobrepastoreio e as inúmeras obras de urbanização, que acelera os processos erosivos, têm destruído, ao longo dos anos, enormes áreas de solos cultivados. Milhões de toneladas de solos perdem-se todos os anos devido à erosão (Manual Global de Ecologia, 1993).

Os produtos tóxicos que se acumulam nos solos, podem permanecer ativos durante longos anos, e são chamadas substâncias recalcitrantes. As plantas cultivadas nestes terrenos infectados podem absorver essas substâncias passando através de animais para nossos alimentos principais, como o leite e a carne. Algumas destas substâncias encontram-se na Tabela 2.1

Tabela 2.1: Fontes de poluição do solo (Manual Global de Ecologia,1993)

Fonte Poluidora	Produto Químico	Efeitos
Inseticidas	DDT e BHC	Câncer, danos no fígado, e danos a embriões e ovos de aves.
Solventes, farmacêuticos e detergentes	Benzina	Dor de cabeça, náusea, perda de coordenação dos músculos, leucemia.
Herbicidas e incineração do lixo	Dioxina	Câncer, defeitos congênitos, doenças de pele.
Componentes eletrônicos e luzes fluorescentes	PCB	Danos à pele e ao sistema gastrointestinal.
Gasolina, óleo diesel e isolante	BTEX, HPA	Caráter carcinogênico e mutagênico.

O uso crescente de derivados de petróleo em processos industriais proporciona a geração de uma diversidade de produtos cada vez mais utilizados pela sociedade atual. Uma das conseqüências negativas do uso e manipulação de hidrocarbonetos é a geração

de resíduos e efluentes altamente poluidores. Estes derivados de petróleo também são denominados compostos de fase líquida não aquosa, NAPL, cujas diferenças nas propriedades físicas e químicas são determinantes na imiscibilidade em água e no transporte em solos (Moreira & Dourado, 2005).

Dados estatísticos das agências de proteção ambiental vêm demonstrando que o solo tem sido contaminado freqüentemente com derivados de petróleo decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados tais como gasolina e óleo diesel.

Atualmente, com o grande crescimento do número de postos de combustíveis no Brasil a partir da década de 70, verificou-se também uma elevada preocupação com essa problemática ambiental e, em especial, com o grande potencial de risco de contaminação das águas subterrâneas decorrentes de derramamentos de combustíveis (D'Agostinho & Flues, 2006).

No Brasil, existem cerca de 270.000 postos de combustíveis, os quais podem provocar impactos ambientais. Ainda não há estatísticas sobre a magnitude do problema de contaminação por BTEX, mistura constituída por benzeno, tolueno, etil-benzeno e os isômeros orto, meta e para-xileno, encontrados em larga escala na gasolina. Entretanto, em função de muitos tanques terem mais de 25 anos de uso, acredita-se que a possibilidade de ocorrerem vazamentos é extremamente grande, principalmente pelo surgimento de rachaduras ou corrosão (Corseuil *et al.*, 1997).

2.2.1. Contaminação devido aos hidrocarbonetos aromáticos – HPA

Os HPA têm recebido mais atenção desde que foram encontrados no solo pela primeira vez por Blümer, em 1961, devido ao elevado impacto no meio ambiente e do seu potencial carcinogênico. A concentração de benzo(a)pireno (BAP) no solo tem aumentado consideravelmente devido à ampliação de seu uso industrial no último século, como o aumento do trânsito nos grandes centros urbanos e aos freqüentes vazamentos de diesel provenientes de postos de combustíveis (D'Agostinho & Flues., 2006).

Sabe-se que os combustíveis derivados de petróleo apresentam uma infinidade de hidrocarbonetos presentes em sua composição. Dentre esses compostos os que mais se destacam devido à sua toxicidade são os monoaromáticos benzeno, tolueno, etil-

benzeno e os isômeros do xileno, conhecido como compostos BTEX, e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Dentre os HPA, a agência de proteção ambiental norte americana US EPA destaca 16 HPA prioritários, sendo os mesmos: Naftaleno, Acenafteleno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Pireno, Fluoranteno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno, Indeno[1,2,3-cd]pireno e Benzo[ghi]perileno.

Compostos HPA

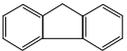
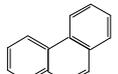
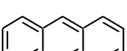
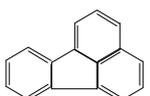
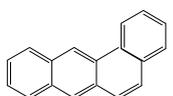
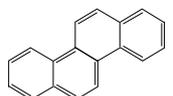
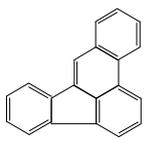
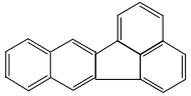
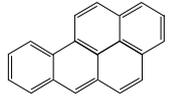
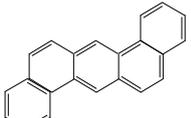
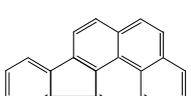
Em geral, os hidrocarbonetos que apresentam propriedades similares ao benzeno são chamados aromáticos; aqueles que contêm anéis benzênicos condensados são chamados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, ou HPA (Baird, 2002). Existem também outros grupos de HPA, aqueles substituídos por grupos alquilas, que apresentam no anel aromático um heteroátomo (O, N e S).

Estruturas e propriedades físico-químicas para os 16 HPA representativos na lista US EPA encontram-se na Tabela 2.2 (Schwarzenbach *et al.*, 1992; Bjorseth & Ramdahl, 1996). Os HPA podem ser classificados em três grupos:

- HPA de baixa massa molecular ($152-178 \text{ g mol}^{-1}$, 2 a 3 anéis): naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, antraceno e fenantreno.
- HPA de massas moleculares intermediários (202 g mol^{-1} , 4 anéis): fluoranteno e pireno.
- HPA de massas moleculares elevados ($228-278 \text{ g mol}^{-1}$ de 4 a 6 anéis): benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, dibenzo(ah)antraceno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e indeno(123-cd)pireno.

Os HPA são compostos lipofílicos que mostram alta afinidade pela matéria orgânica, contudo, diferem em suas propriedades físico-químicas como mostra na Tabela 2.2. Eles apresentam baixa solubilidade em água e alto coeficiente de partição octanol-água (Mackay *et al.*, 1992; The Merck Index, 1996). Devido a essa hidrofobicidade natural, os HPA se acumulam nas partículas finas e na matéria orgânica dos sedimentos marinhos, sendo assim, presos em reservatórios.

Tabela 2.2: Propriedades físicas de 16 HPA (The Merck Index, 1996)

HPA		Estrutura	Nº de anéis	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	Pvapor a 20°C (Pa)
Naftaleno	Naf		2	128	31	1,0x10 ²
Acenafteleno	Ace		3	152	16	9,0x10 ⁻¹
Acenafteno	Acn		3	154	3,8	3,0x10 ⁻¹
Fluoreno	Fl		3	166	1,9	9,0x10 ⁻²
Fenantreno	Fe		3	178	1.1	2,0x10 ⁻²
Antraceno	An		3	178	0.045	1,0x10 ⁻³
Pireno	Pi		4	202	0.13	6,0x10 ⁻⁴
Fluoranteno	Fl		4	202	0.26	1,2x10 ⁻³
Benzo[a]antraceno	B[a]a		4	228	0.011	2,8x10 ⁻⁵
Criseno	Cr		4	228	0.006	5,7x10 ⁻⁷
Benzo[b]fluoranteno	B[b]f		5	252	0,0015	-
Benzo[k]fluoranteno	B[k]f		5	252	0,0008	5,2x10 ⁻⁸
Benzo[a]pireno	B[a]p		5	252	0,0038	7,0x10 ⁻⁷
Dibenzo[a,h]antraceno	DB[a,h]a		6	278	0,0006	3,7x10 ⁻¹⁰
Indeno[1,2,3-cd]pireno	I(c,d)p		6	276	0,00019	-
Benzo[ghi]perileno	B[ghi]p		6	276	0,00026	1,4x10 ⁻⁸

A concentração de HPA nos sedimentos marinhos pode variar entre escalas (ng kg^{-1}) até (g kg^{-1}) dependendo da proximidade de áreas industriais e correntes marítimas. A concentração de HPA em solos contaminados de áreas industriais varia em função da atividade, do tipo de solo, constituintes do solo e grau de saturação do local, apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Concentração de HPA no solo contaminado de acordo com a atividade industrial (RIVM, 1989)

HPA	Concentração de HPA no solo (mg kg^{-1}) das indústrias					
	Produção de creosoto	Preservação da madeira	Fábrica de gás	Petroquímica	Produção de gás EUA	Produção de gás França
Naftaleno	1131	3925	-	186	97	-
Fluoreno	650	1792	225	87	14	4
Fenantreno	1595	4434	379	156	26	51
Antraceno	334	3307	156	33	11	58
Fluoranteno	682	1629	491	137	73	195
Pireno	642	1303	345	99	47	173
Criseno	614	481	317	-	15	52
Benzo[a]antraceno	-	171	317	33	16	88
Benzo[a]pireno	-	82	92	15	14	106
Dibenzo[a,h]antraceno	-	-	2451	12	33	-

Origem dos HPA

Os HPA são introduzidos no meio ambiente por fontes naturais e antropogênicas. As fontes naturais são as bactérias, plantas e fungos, além das combustões decorrentes de incêndios florestais ou emissões vulcânicas. Já as fontes humanas incluem queima de combustíveis fósseis, efluentes industriais e esgoto doméstico, vazamento de petróleo e incineração do lixo. Tais fontes são muito ligadas às usinas de gás, coqueria e indústrias carboquímicas (Zhang *et al.*, 2005). As fontes naturais de HPA são insignificantes quando comparados às antrópicas (Silva, 2002; Flotron *et al.*, 2005).

Toxicidade dos HPA

Os HPA causam danos à saúde humana. Hoje, trabalhadores em fornos de coque e plantas de produção de gás sofrem igualmente níveis mais altos de câncer de pulmão e rins devido à exposição aos HPA (Baird, 2002).

Na Tabela 2.4 encontram-se dados da carcinogenicidade, genotoxicidade e mutagenicidade de alguns HPA (Bouchez *et al.*, 1996).

Tabela 2.4: Dados relativos aos efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPA (Bouchez *et al.*, 1996)

HPA	Carcinogenicidade	Genotoxicidade	Mutagenicidade
Fluoreno	I	L	-
Fenantreno	I	L	+
Fluoranteno	N	L	+
Pireno	N	L	+
Benzofluorantenos	S	I	+
Benzo[a]antraceno	S	S	+
Criseno	L	L	+
Benzo[e]pireno	I	I	+
Perileno	I	I	+
Dibenz[ac]antraceno	L	S	+
Antraceno	L	I	+

Observações: dados disponíveis para a comprovação do efeito, sendo: S = Suficientes; I = insuficientes; L = limitado; N = não carcinogenicidade. A genotoxicidade foi avaliada através dos testes de deterioração do DNA, aberração cromossômica e mutagenicidade. Enquanto que esta última foi avaliada pelo teste de Ames, sendo: positivo (+) e negativo (-).

Na Tabela 2.5, encontram-se as cinco classificações do IARC 2005 para os 16 HPA (Locatelli, 2006). Onde o grupo 1 representa **substâncias cancerígenas** ao homem; grupo 2A, substâncias **provavelmente cancerígenas** ao homem; grupo 2B, substâncias **possivelmente cancerígenas** ao homem; grupo 3, substâncias **não cancerígenas** ao homem e o grupo 4 representa substâncias que **não são provavelmente cancerígenas** ao homem.

Tabela 2.5: Classificação IARC para os 16 HPA (Locatelli, 2006)

Compostos	Classificação IARC
Naftaleno	2B
Acenafteno	Não classificado
Acenaftleno	Não classificado
Fluoreno	3
Fenantreno	3
Antraceno	3
Fluoranteno	3
Pireno	3
Benzo[a]antraceno	2A
Criseno	3
Benzo[k]fluoranteno	2B
Benzo[b]fluoranteno	2B
Benzo[a]pireno	2A
Indeno[123-cd]pireno	2B
Dibenzo[ah]antraceno	2A
Benzo[ghi]perileno	3

As toxicidades dos HPA estão relacionadas com as estruturas dos compostos. Por exemplo, benzo[a]pireno apresenta uma estrutura química típica de compostos cancerígenos, pois possui uma região chamada baía, conforme mostra a Figura 2.3. Nessa região, podem ocorrer sucessivas reações finalizadas pela ligação dos HPA oxigenados após sua metabolização com uma base nitrogenada do DNA (Locatelli, 2006; Aina *et al.*, 2006). Devido a sua lipofilicidade, os HPA podem ser acumulados na membrana celular, podendo permanecer no corpo por tempo indeterminado (Aina *et al.*, 2006).

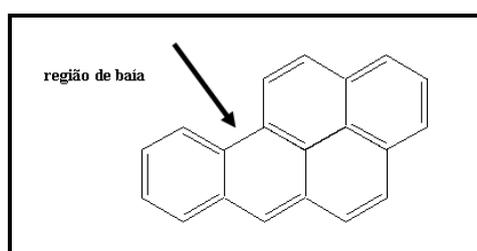


Figura 2.3: Estrutura do benzo[a]pireno mostrando a região que favorece o câncer

Valores de Referência que indicam quando o solo está contaminado por HPA

Na Europa, a França não dispõe de valores normativos para concentrações de HPA em solo (Appert-Collin, 1999), mas utiliza valores de referência do Québec (Ministère de l'Environnement du Québec, 1988), Tabela 2.6, e da Holanda (Mesquita, 2004), Tabela 2.7. O Brasil ainda não dispõe de uma política ou legislação em nível federal para proteção e remediação de solos. Em 2005, a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo) adotou valores mostrados na Tabela 2.8 para intervenção e prevenção para HPA nos solos do estado de São Paulo (<http://www.cetesb.sp.gov.br>).

Tabela 2.6: Valores de referência para solos segundo o Québec para os HPA (Ministère de l'Environnement du Québec, 1988)

Concentração em peso seco (mg kg ⁻¹)		
HPA	Nível B	Nível C
Naftaleno	5	50
Acenafteno	10	100
Acenaftleno	10	100
Fluoreno	10	100
Fenantreno	5	50
Antraceno	10	100
Fluoranteno	10	100
Pireno	10	100
Benzo[a]antraceno	1	10
Criseno	1	10
Benzo[k]fluoranteno	1	10
Benzo[b]fluoranteno	1	10
Benzo[a]pireno	1	10
Indeno[123-cd]pireno	1	10
Dibenzo[ah]antraceno	1	10
Benzo[ghi]perileno	1	10

sendo: nível B: limite máximo aceitável para áreas residenciais

nível C: limite máximo aceitável para áreas comerciais

Tabela 2.7: Valores de referência para solos segundo a Norma Holandesa para o somatório dos HPA (Mesquita, 2004)

Tipo de solo	Concentração em peso seco (mg kg ⁻¹)		
	Referência	Alerta	Intervenção
0% Teor de argila e 0% matéria orgânica	0,2	4,1	8,0
25% Teor de argila e 10% matéria orgânica	1,0	20,5	40,0

Tabela 2.8: Valores limites para HPA em solo no Estado de São Paulo (CETESB, 2005)

HPA	Prevenção	Intervenção		
		Agrícola	Residencial	Industrial
Antraceno	0,039	-	-	-
Benzo[a]antraceno	0,025	9	20	1,75
Benzo[k]fluoranteno	0,38	-	-	-
Benzo[ghi]perileno	0,57	-	-	-
Benzo[a]pireno	0,052	0,4	1,5	0,7
Criseno	8,1	-	-	-
Dibenzo[ah]antraceno	0,08	0,15	0,6	0,18
Fenantreno	3,3	15	40	140
Indeno[123-cd]pireno	0,031	2	25	0,17
Naftaleno	0,12	30	60	140

2.3. SORÇÃO DOS CONTAMINANTES

O conhecimento dos processos de deposição dos contaminantes orgânicos nos solos é importante porque pode ajudar no entendimento das interações que ocorrem entre eles. As cinéticas das reações que representam estas interações também são fundamentais, pois determinam a mobilidade desses compostos no meio ambiente. Estes fenômenos afetam o transporte de um poluente em sistemas aquáticos e terrestres, bem como a disponibilidade e possível degradação (Ramos *et al.*, 2000; Pignatello, 1989, Ghiselli *et al.*, 2001).

Os poluentes orgânicos persistentes (POP) no solo são substâncias químicas que se bioacumulam e representam risco à saúde humana e ambiental. O Conselho Governamental do Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP) na sua 19^a sessão realizada em Fevereiro de 1997 determinou inicialmente que 12 substâncias (POP) deverão ser banidas a fim de reduzir risco à saúde humana e ambiental, sendo elas: aldrin, clordano, DDT, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno, mirex e bifenilos policlorados (PCBs). A estes se juntaram mais 4 substâncias: HPA (Hidrocarbonetos Poliaromáticos), hexabromobifenila, lindano e os seus isômeros e o clorodecona.

A persistência desses poluentes orgânicos no solo se dá pela interação da matéria orgânica com o contaminante. Essa interação pode ocorrer por: forças atrativas de Van Der Waals, transferência de cargas que podem ser ligações π ou ligações de hidrogênio (interações íon-dipolo ou dipolo-dipolo), forças eletrostáticas, troca de ligantes (mais importantes para espécies orgânicas polares, na presença de grupos funcionais capazes de complexar ligantes específicos que tendem a aumentar a solubilidade em água), dipolo induzido, sorção química, onde uma ligação química, geralmente covalente, é formada entre a molécula e a superfície do solo. Todos esses fenômenos estão relacionados à entalpia do sistema. As forças de adsorção relacionadas com a entropia do sistema podem ser descritas como sendo basicamente sorções hidrofóbicas. Este tipo de sorção é basicamente devido ao teor de matéria orgânica do solo, mas também pode incluir ligações do tipo -Si-O-Si- na superfície dos minerais (Hasset *et al.*, 1989; Walter *et al.*, 2000).

Moléculas orgânicas altamente hidrofóbicas, como os hidrocarbonetos de petróleo, podem ser sorvidas em ácidos húmicos e fúlvicos dissolvidos, polissacarídeos e uma variedade de moléculas presentes no solo. As interações das substâncias húmicas com os hidrocarbonetos aromáticos estão relacionadas com efeitos de adsorção solubilizantes, hidrólises, processos microbiológicos e fotossensibilizantes. O efeito solubilizante do material húmico sobre compostos orgânicos pode desempenhar importante função na dispersão, mobilidade e no transporte desses produtos no ambiente aquático (Toscano, 1999; Martin Neto & Vieira, 1994).

Vários modelos matemáticos têm sido utilizados para descrever a distribuição destes compostos entre a fase aquosa e o solo. O coeficiente de distribuição, determinado experimentalmente, é o parâmetro mais importante nas equações de transporte de solutos neste meio poroso (Freijer *et al.*, 1998; Ghiselli *et al.*, 2001).

2.4. REMEDIAÇÃO DO SOLO

A remediação de solos contaminados é uma tarefa complexa que exige profissionais qualificados e experientes na elaboração de diagnósticos precisos e definição alternativa mais adequada para cumprimento dos padrões preestabelecidos em projeto. Assim, o conhecimento das principais tecnologias de remediação, suas limitações, relações custo-benefício e aplicabilidade quanto às questões hidrogeológicas e de natureza dos contaminantes são determinantes no sucesso do programa de remediação (Higarashi *et al.*, 1999).

Solos contaminados são encontrados com maior frequência não apenas nas redondezas de locais de descarte de lixo e de plantas químicas, mas também nos arredores de oleodutos e postos de gasolina. As tecnologias atualmente disponíveis para remediação de locais contaminados pertencem a uma dessas três categorias principais: Retenção ou imobilização; Mobilização; Destruição (Baird, 2002).

Alternativas que utilizam soluções mais naturais e com menores impactos no subsolo vêm ganhando maior destaque nos últimos anos. Porém, vale lembrar que essas soluções, devido ao maior tempo requerido na remediação, nem sempre são suficientes para atingir os objetivos do projeto e devem, na maioria dos casos, serem aplicadas em complemento às tecnologias convencionais já existentes.

Dependendo do tipo do contaminante, da área contaminada e dos recursos e tecnologias disponíveis, pode-se optar pelo uso de técnicas de remediação *in situ* isto é, no lugar da contaminação, ou *ex situ*, isto é, primeiramente removendo o material contaminado para outro local. Devido aos custos e riscos, por exemplo a poluição do ar gerada pela escavação, os processos *in situ* são normalmente preferidos.

Segundo Baird (2002), as técnicas de retenção, imobilização e mobilização não promovem por si mesmas a eliminação dos contaminantes perigosos. As técnicas de destruição, que é o caso deste trabalho, resultam na eliminação permanente, já que transformam os contaminantes por via química ou bioquímica. Os contaminantes orgânicos do solo são oxidados, ou seja, mineralizados.

2.5. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

A oxidação química é uma técnica de recuperação que se baseia na utilização de um agente oxidante, responsável pela mineralização de orgânicos poluentes presentes

em solos ou águas subterrâneas contaminadas, em tratamentos *ex-situ* ou *in-situ*. Os principais oxidantes utilizados são: peróxido de hidrogênio, reagente Fenton, permanganatos e persulfatos (ITRC, 2005; US EPA, 2006).

Os Processos Oxidativos Avançados são processos de oxidação que geram o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são espécies altamente oxidantes, e em quantidade suficiente podem provocar a completa mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Esses radicais hidroxila podem ser formados em processos homogêneos ou heterogêneos, catalíticos ou não, sob a incidência de radiação UV ou não. A grande vantagem desses processos reside no fato deles serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação por carvão ativado, filtração, injeção de vapor e dessorção térmica, mas sim degradados através de uma série de reações químicas, como generaliza a Equação 1 (Pandiyani *et al.*, 2002).



Os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) são capazes de oxidar praticamente todas as classes de compostos orgânicos, como pode ser observado na Tabela 2.9 (Rodrigues *et al.*, 2003; Fares *et al.*, 2003).

Tabela 2.9: Compostos oxidáveis por radicais hidroxilas (Rodrigues *et al.*, 2003; Fares *et al.*, 2003)

Compostos	
Ácidos	Fórmico, glucônico, láctico, propiônico, tartárico.
Álcoois	Benzil, ter-butyl, etanol, etileno glicol, glicerol, isoporpanol, metanol, propenodiol.
Aldeídos	Acetaldeído, benzaldeído, formaldeído, isobutaraldeído, tricloroacetaldeído.
Aromáticos	Benzeno, clorobenzeno, clorofenol, diclorofenol, hidroquinona, p-nitrofenol, fenol, tolueno, triclorofenol, xileno e trinitrotolueno.
Aminas	Anilina, dietil amina, dimetil formamida, EDTA, n-propil amina.
Corantes	Antraquinona, diazo, monoazo.
Éteres	Tetrahydrofurano.
Cetonas	Dihidroxi acetona, metil etil cetona.

Em relação a outros agentes oxidantes, o radical hidroxila apresenta alto potencial de oxidação termodinâmico, conforme mostrado na Tabela 2.10.

Tabela 2.10: Potencial de oxidação para alguns oxidantes (Béltran *et al.*, 1997)

Agente oxidante	Potencial de oxidação (V)
Radical fluoreto	3,06
Radical hidroxila (•OH)	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
O ₂	1,23
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato (KMnO ₄)	1,67
Dióxido de cloro(Cl ₂)	1,50
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54
Radical peroxila(•OOH)	1,70

O radical hidroxila é um pequeno e poderoso oxidante de natureza não seletiva a compostos orgânicos, sendo capaz de oxidá-los gradativamente a alcoóis, aldeídos ou cetonas, ácidos carboxílicos, ou até sua completa mineralização, encerrando em gás carbônico e água (Silva, 2009a).

Os radicais (•OH) podem atacar anéis aromáticos nas posições ocupadas por um grupo de halogênios, gerando fenóis substituídos. Embora seja um radical muito reativo, reage lentamente com alguns compostos como, por exemplo, os alcanos clorados como o tricloroetano e tetracloroetano e alguns ácidos orgânicos como o acético, maléico e oxálico (Chiron *et al.*, 2000).

Os POA podem ser classificados em dois grandes grupos: sistemas homogêneos, que envolvem reações com ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com ou sem luz UV e sistemas heterogêneos, que empregam catalisadores, como o dióxido de titânio. Denomina-se sistema heterogêneo aquele que utiliza semicondutores foto-sensíveis no estado sólido, que em contato com a massa líquida, catalisam a reação de geração do radical (•OH). Nos sistemas homogêneos os catalisadores estão dissolvidos na massa líquida. A Tabela 2.11 descreve alguns dos principais sistemas homogêneos e heterogêneos, diferenciando-os.

Tabela 2.11: Processo oxidativos homogêneos e heterogêneos (Higarashi, 1999)

Homogêneo		Heterogêneo	
Com radiação	Sem radiação	Com radiação	Sem radiação
O ₃ /UV	O ₃ / H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₂ /UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ / OH ⁻	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	-
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ - <i>Reagente de Fenton</i>	-	-
2Na ₂ CO ₃ .3H ₂ O ₂ /UV	KMnO ₄	-	-

As técnicas de oxidação que mais se destacam dentre os POA são aquelas derivadas do uso do peróxido de hidrogênio, permanganatos, percarbonatos e ozônio. Essas técnicas muitas vezes precisam da radiação UV, tornando o custo do processo muito alto, devido ao fato da necessidade de implementação de uma lâmpada negra como fonte de radiação UV. Uma possibilidade de reduzir esses custos é utilizando a luz solar, uma vez que a mesma emite radiação dentro da faixa de interesse de trabalho para a maioria dos POA (Silva, 2009b).

Estudos recentes vêm apontando para a utilização de processos de tratamentos combinados, ou seja, a utilização de processos aliados que reúnem as vantagens de dois ou mais tipos de tratamento como, por exemplo, utilizar reagente de Fenton para degradar moléculas persistentes e gerar intermediários menos tóxicos que podem ser, posteriormente, destruídos por tratamentos biológicos (Fares, 2003).

Outra alternativa que poderia ser avaliada é a utilização de dois tipos de POA, como por exemplo o reagente de Fenton, que degradaria rapidamente os compostos alvos, seguido da fotocatalise, que agiria como um polimento do tratamento, ou seja, degradar qualquer intermediário que porventura possa ter restado no meio (Higarashi *et al.*, 2000).

Atualmente, os POA se destacam como a grande inovação dentre as linhas de pesquisa da Engenharia Ambiental, ressaltando-se sua utilização na degradação de fármacos (Batista & Nogueira, 2009; Cunha *et al.*, 2009; Blanco *et al.* 2009; Mansilla, 2009); organoclorados (Velosa *et al.*, 2009; Cardeña *et al.*, 2009; Resende & Teixeira, 2009); efluentes oriundos de indústrias têxteis (Dias *et al.*, 2009; Monezi, 2009; Sobreira *et al.*, 2009; Albuquerque *et al.*, 2009); poluentes orgânicos derivados de petróleo, como fenóis e BTEX (Mazzi *et al.*, 2009; Baroni *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2009; Oliveira *et al.*, 2009), chorumes (Aragão *et al.*, 2009; Geraldo Filho *et al.*, 2009);

herbicidas e agrotóxicos (Peixoto & Teixeira, 2009; Gozzi *et al.*, 2009; Matos *et al.*, 2009); entre outros.

Recentemente, outros tipos de POA não convencionais estão sendo desenvolvidos, como por exemplo, o uso da oxidação termoquímica aplicando a tecnologia DiCTT (Direct Contact Thermal Treatment), que propõe um contato efetivo entre os radicais hidroxilas oriundos da combustão do gás natural e uma solução contaminada com fenol e BTEX em escoamento helicoidal ao longo da parede de um reator vertical (Oliveira *et al.*, 2009).

2.5.1. Processos Oxidativos avançados envolvendo H₂O₂

O H₂O₂ tem sido usado como agente oxidante para alguns compostos orgânicos por ser adequado a uma série de aplicações na prevenção de contaminação. Contudo, o H₂O₂ sozinho não é um bom oxidante para a maioria das substâncias orgânicas, mas quando combinado, torna-se excelente oxidante, como por exemplo, H₂O₂/UV; Reagente Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) e Reagente foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV). Dessas combinações as mais empregadas são Fenton e foto-Fenton.

2.5.1.1. H₂O₂ / UV

O radical hidroxila, principal agente oxidante dos POA, pode ser gerado com eficiência a partir de sistemas que envolvam radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio (H₂O₂/UV). O sucesso desse processo tem sido geralmente atribuído a estequiometria de formação de radicais hidroxilas, pois a combinação de H₂O₂/UV é uma das maneiras mais fáceis de produzir tais radicais.

A absorção do fóton UV pelo H₂O₂ dissocia-o em dois radicais hidroxila, conforme mostra a Equação 2. O mesmo reage rapidamente e não seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos pela abstração do próton ou pela adição eletrofílica à ligação insaturada, ocorrendo geralmente em hidrocarbonetos insaturados e aromáticos (Nogueira *et al.*, 2007).

O processo H₂O₂/UV envolve a fotólise de H₂O₂. O mecanismo que é aceito para esta fotólise é a ruptura da ligação O-O pela luz ultravioleta formando dois radicais hidroxilas, como demonstra a Equação 2 (Hernandez *et al.*, 2002). Outras reações também podem ocorrer como mostram as Equações 3, 4 e 5.



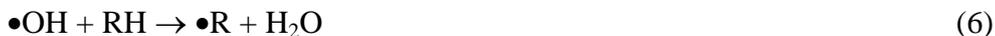
Alguns problemas influenciam a eficiência desse processo tais como (Rodrigues & Duarte, 2003):

- Comprimento de onda abaixo de 200nm. O processo requer comprimento de onda de 200-400nm para tornar-se eficiente;
- Efluentes turvos contendo fortes absorvedores UV tais como compostos orgânicos aromáticos, requer alta incidência de luz, que aumenta o custo do processo;
- Esse sistema não é aplicado em tratamento *in-situ*;
- Requer pH ácido.

A fonte da radiação UV não é limitada para lâmpada negra, podendo-se utilizar também a luz solar. Alguns compostos podem ser oxidados por este processo, tais como, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, alcanos, alcenos, éteres, cetonas dentre outros (Souza e Silva, 2007).

Os radicais hidroxilas gerados na presença de compostos orgânicos podem reagir de três diferentes maneiras, como mostram as Equações 6, 7 e 8 (Nogueira *et al.*, 2007)

1- abstração do hidrogênio



2- adição eletrofílica



3- transferência de elétrons



A elevada eficiência oxidativa dos sistemas fotoquímicos assistidos por H_2O_2 tem sido amplamente divulgada. Dentre alguns resultados pertinentes destacam-se a degradação do fenol através de um sistema dotado de um reator fotoquímico contínuo

via UV/H₂O₂, com eficiência superior a 98% de remoção de carga orgânica (Mazzi *et al.*, 2009).

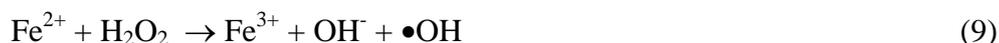
Outro recente trabalho publicado foi sobre a degradação da Flumequina por uso de H₂O₂/UV. Este fármaco é um antimicrobiano da família das quinolonas, com baixa degradabilidade, que, quando descartado de forma irregular, pode provocar efeitos adversos nos organismos vivos (biota) além do desenvolvimento de bactérias super-resistentes. Os resultados desta pesquisa indicaram uma degradação superior a 99% deste fármaco, para os experimentos dotados com UV/H₂O₂, seguido do uso da radiação UV simplesmente e, por fim, da peroxidação (H₂O₂ sem radiação UV), que apresentou um baixo índice de degradação, cerca de 20% (Silva *et al.*, 2009b).

O uso de H₂O₂/UV também foi recentemente relatado para degradação de corantes, como o Laranja Cassafix[®] CA-2R 150%. Comparando a degradação deste corante em dois diferentes sistemas, o primeiro contendo H₂O₂ e o outro H₂O₂/UV, o segundo apresentou uma eficiência de degradação 74 vezes maior, com degradação superior a 80% do poluente (Sousa *et al.*, 2009).

2.5.1.2. Reagente FENTON

Há mais de um século, a oxidação catalítica do ácido tartárico na presença de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos foi relatada por H. J. H. Fenton em 1894. Quarenta anos após a primeira observação do que seria a chamada reação de Fenton, foi postulado por Haber-Weiss em 1934 que o radical hidroxila seria a espécie oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro (Nogueira *et al.*, 2007).

O Reagente de Fenton é composto de uma solução de peróxido de hidrogênio e um sal de ferro (Fe²⁺ ou Fe³⁺) em meio ácido, produzindo radicais hidroxilas com grande poder oxidante na degradação de contaminantes tóxicos, como mostra o mecanismo descrito pela Equação 9 (Oliveira *et al.*, 2009).



Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar o Fe²⁺ em Fe³⁺, como mostra a Equação 10.



Além destas, uma série de outras reações de competição podem ocorrer, como descrevem as Equações 11 - 16 (Walling, 1975):



Como pôde ser visto pela Equação 16, a presença em excesso do H_2O_2 pode capturar radicais hidroxilas, formando um radical chamado hidroperoxila, cujo potencial de oxidação é igual a 1,42V, portanto, inferior ao do $\bullet\text{OH}$ (2,80V), mas que prejudica o sistema oxidativo (Nogueira *et al.*, 2007).

Outro aspecto importante é a que taxa de remoção inicial do poluente orgânico pelo reagente $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é muito mais lenta que para o reagente $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, talvez pela baixa reatividade do íon Fe^{3+} com o peróxido.

O radical hidroxila é gerado por uma cadeia de mecanismos, e reage de maneira rápida e não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos pela abstração de hidrogênio ou adição a ligação insaturada $\text{C} = \text{C}$. No ataque às ligações $\text{C} - \text{H}$ por radicais hidroxila, a ordem de seletividade é carbono terciário > carbono secundário > carbono primário, porém a reatividade pode aumentar com grupos doadores de elétrons (-OH, -OR, amidas), e pode diminuir com a presença de grupos eletronegativos (ácido acético, acetona, halo-álcoois). O carbânion gerado pelo ataque do radical hidroxila reage com o O_2 para formar organo-peróxidos ($\bullet\text{ROO}$) que podem se decompor, formando $\bullet\text{HO}_2$, ou um produto oxigenado (Fares, 2003).

O processo que utiliza os Reagentes de Fenton combinados com radiação UV de fonte artificial, como as lâmpadas brancas, ou fonte natural como a luz solar, é chamado de foto-Fenton (Silva, 2009). Este é um processo cíclico capaz de reduzir o Fe^{3+} em Fe^{2+} , aumentando a eficiência na degradação dos compostos orgânicos devido à

contínua regeneração do Fe^{2+} via foto-redução do Fe^{3+} , conforme demonstra a Equação 17.



A faixa ideal de comprimento de onda nas reações foto-Fenton fica entre 300 e 400 nm, sugerindo então que as emissões solares sejam utilizadas para esta reação (Nogueira, 2007).

A influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos sendo observado que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação. Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de Fe^{3+} em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de $\bullet\text{OH}$. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui, apesar das espécies de Fe^{2+} permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H_3O^+ podem seqüestrar radicais hidroxila (Nogueira, 2007).

A maior vantagem do processo de Fenton sobre os outros sistemas de produção de radicais hidroxila é a sua simplicidade, os reagentes são de fácil aquisição, baixo custo, e os produtos de reação não agredem o meio ambiente.

Devido à facilidade operacional, o reagente de Fenton ou foto-Fenton é visto como o mais corriqueiro dos POA, com aplicações ambientais na degradação de diversos tipos de poluentes, como fármacos, organoclorados, efluentes oriundos de indústrias têxteis, poluentes orgânicos derivados de petróleo, chorumes, herbicidas e agrotóxicos, entre outros.

Um trabalho realizado estudou a degradação de uma série de fármacos da classe dos quimioterápicos, utilizando-se o Reagente foto-Fenton. Os experimentos foram realizados utilizando um reator fotoquímico dotado de uma lâmpada de vapor de mercúrio (125W) em pH 3,0. Os resultados indicaram uma diminuição do COT em 90%, demonstrando que o método utilizado é útil para o tratamento de água contaminada por esta série de fármacos (Cunha *et al.*, 2009).

Uma pesquisa estudou a degradação do organoclorado 2,4-diclorofenol em solução aquosa através do processo foto-Fenton. As variáveis de estudo foram as concentrações do poluente, concentrações de íons ferrosos e a potência da lâmpada

utilizada. Os resultados da mesma indicaram uma remoção de 99% de COT para as melhores condições experimentais (Cardeña *et al.*, 2009).

Utilizando-se um reator fotoquímico com radiação solar, uma pesquisa estudou a degradação do corante Remazol Preto B via reações de foto-Fenton. Os resultados indicaram uma redução de COT de 90% e 100% de cor, para os melhores resultados, através da realização de um planejamento experimental dotado de 17 ensaios (Dias *et al.*, 2009).

Uma pesquisa avaliou a eficiência do Reagente de Fenton na degradação do Chorume produzido pelo lixão da “Terra Dura”, Aracaju-SE. Segundo a mesma, a demanda química de oxigênio (DQO) foi próxima a 70%, com redução de 61,5% em cor (Aragão *et al.*, 2009).

Um trabalho realizado estudou a degradação do herbicida Clorimurom Etfílico, utilizando-se o Reagente foto-Fenton. Os experimentos foram realizados utilizando um reator fotoquímico dotado de uma lâmpada de vapor de mercúrio (125W) em pH 3,0. Os resultados indicaram uma diminuição do COT em 77%, demonstrando que o método utilizado é útil para o tratamento de água contaminada por este herbicida (Gozzi *et al.*, 2009).

É possível perceber que os processos oxidativos Fenton ou foto-Fenton tem uma vasta aplicabilidade para degradação de poluentes dos mais diversos tipos. Associado ao baixo custo operacional, comparando-os com outros POA, é natural sua grande procura.

2.5.1.3. Percarbonato de Sódio ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$)

O percarbonato de sódio é um sal branco, cristalino, solúvel em água. É um agente oxidante bastante utilizado em indústrias de sabões em pó para clareamento de roupas, podendo ser utilizado também em tratamentos dentários e clarificação de papéis. (www.wikipedia.com.br). Sua estrutura está mostrada na Figura 2.4.

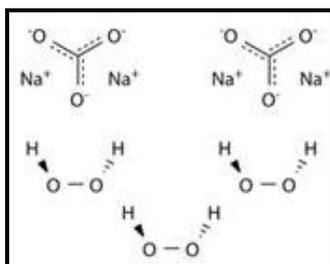


Figura 2.4: Estrutura do percarbonato de sódio (www.wikipedia.com.br)

O percarbonato de sódio é a adição composta de carbonato de sódio com peróxido de hidrogênio. É um composto capaz de destruir contaminantes em águas subterrâneas através de uma reação química poderosa, porém controlada. Ao contrário dos métodos convencionais baseados no uso de peróxido de hidrogênio (ex: Reagentes Fenton), o percarbonato de sódio não resulta numa reação exotérmica diminuindo os riscos em seu manuseio (www.clean.com.br). A molécula de percarbonato de sódio quando dissolvida em água libera carbonato de sódio e peróxido de hidrogênio, criando um meio oxidativo alcalino.

2.6. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS UTILIZADOS PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS POR HIDROCARBONETOS

A remediação de solos contaminados por derivados de petróleo tem recebido uma grande atenção, como resultado da descoberta de novas áreas contaminadas com tais poluentes (Nogueira *et al.*, 2007).

De acordo com a CETESB, o número oficial de áreas contaminadas no Estado de São Paulo cresceu de 255, em 2002, para 2514 em 2008. Considerando que grande parte dessas áreas são resultados de autodenúncias, é possível e bem provável que esse número seja muito maior. Analisando-se essas áreas contaminadas, 78% são de responsabilidade de postos de combustíveis. Assim sendo, solos contaminados por derivados de petróleo constituem um sério risco ao meio ambiente e à saúde humana (Jardim, 2009).

A remediação de solos é ainda uma atividade que está sob investigação, com inúmeros processos em vários estágios de desenvolvimento. Dentre estes, os Processos Oxidativos Avançados têm surgido como uma alternativa para a remediação de solos contaminados (Chen *et al.*, 2001).

Uma pesquisa realizada obteve uma degradação média de COT de 75% para três amostras de solo contaminado com óleo diesel, e uma redução do Σ HPA de 99%, ficando os mesmos abaixo do limite de contaminação estabelecido pela legislação holandesa. Segundo este trabalho, em relação às variáveis estudadas, verificou-se que a influência do tempo de exposição, quantidade de H₂O₂ e quantidade de ferro adicionado foram significativas. Entretanto, o pH não apresentou o mesmo comportamento,

podendo ser utilizado o pH natural do solo sem necessidade de ajustes, sendo este comportamento atribuído a influência do contaminante estudado. Concluindo-se que o processo foto-Fenton é altamente eficiente no tratamento de solos contaminados por derivados de petróleo (Santos, 2005).

Outra pesquisa comprovou que o uso do peróxido de hidrogênio foi capaz de degradar 90% do Σ HPA, mas apenas com uso em excesso do mesmo, 200 mmols por 30g de solo contaminado artificialmente, 2800 mg HPA kg⁻¹ de solo. Entretanto, usando o reagente de Fenton, houve um resultado melhor, com degradação de 95% do Σ HPA a uma relação 1:50 catalisador-oxidante (Ferrarese *et al.*, 2007).

2.7. PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial de experimentos é uma ferramenta utilizada em otimizações de processos que reduz a quantidade de ensaios a serem realizados no experimento, através de “design” de aproximações geométricas que proporcionam uma forma simples, confiável e eficiente de análise dos dados, já que se utiliza à metodologia de análise de superfície de resposta (RSM). Seus modelos são avaliados por parâmetros estatísticos específicos, contidos na metodologia de análise de variância dos dados (ANOVA). Nesta metodologia de otimização, as variáveis independentes são conhecidas como sendo os fatores, suas variações são chamadas de níveis, enquanto que as variáveis dependentes são tidas como sendo as respostas (Barros Neto *et al.*, 1995 e 2001).

O planejamento fatorial pode ser empregado quando se deseja: determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse. Pelo uso desse planejamento, pode-se entender melhor a natureza da reação em estudo e ainda facilita a encontrar condições eficientes e econômicas de operação (Bruns *et al.*, 2006).

No caso de trabalhos de degradação de contaminantes em solos por POA o planejamento fatorial poderá ser bastante útil para encontrar melhores condições de degradação dos contaminantes. Visto que é difícil de entender e quantificar a influência de todas as variáveis pois se tem dificuldade de se conhecer todas as equações e também as constantes cinéticas principalmente nos casos, em estudo, referentes a solos (Rivas *et al.*, 2006).

2.8. MODELO CINÉTICO PARA DEGRADAÇÃO DO H₂O₂ E DOS CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Foi utilizado por Romero *et al.* (2008), um modelo cinético de segunda ordem que considera a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio como função da concentração do mesmo, $C_{H_2O_2}$ (g L⁻¹), bem como da concentração de matéria orgânica contida no solo, C_{mos} (g_{mos} kg_{solo}⁻¹), baseado na relação estequiométrica mostrada pela Equação 18.



Sendo a cinética para este modelo representada pela equação 19.

$$r_{H_2O_2} = \frac{-dn_{H_2O_2}}{m_{mos} dt} = k C_{mos} C_{H_2O_2} \quad (19)$$

Sendo m_{mos} a massa (g) para a matéria orgânica contida no solo, $n_{H_2O_2}$ o número de mols de H₂O₂ que serão decompostos e k (kg_{solo} L g_{mos}⁻² min⁻¹) a constante cinética. Dividindo-se e multiplicando-se a Equação 19 pelo volume em fase líquida, V (L), contido no sistema, tem-se:

$$r_{H_2O_2} = \frac{-dC_{H_2O_2}}{m_{mos} dt} = \frac{1}{V} k C_{mos} C_{H_2O_2} \quad (20)$$

É possível reescrever as concentrações do peróxido de hidrogênio e da matéria orgânica contida no solo em função da conversão de H₂O₂, $X_{H_2O_2}$, representados pelas Equações 21 e 22.

$$X_{H_2O_2} = \frac{C_{H_2O_2 0} - C_{H_2O_2}}{C_{H_2O_2 0}} \quad (21)$$

$$X_{H_2O_2} = \frac{C_{mos 0} - C_{mos}}{\nu C_{H_2O_2 0}} \quad (22)$$

Sendo $C_{H_2O_2 0}$ a concentração inicial de peróxido de hidrogênio (g L⁻¹) e $C_{mos 0}$ a concentração inicial de matéria orgânica contida no solo (g_{mos} kg_{solo}⁻¹) e ν o coeficiente estequiométrico da Equação 18. Substituindo-se as Equações 21 e 22 na Equação 20,

obtem-se a Equação 23, que representa o modelo cinético oxidativo da conversão do peróxido de hidrogênio.

$$\begin{aligned} \frac{-d[C_{H_2O_2,0}(1-X_{H_2O_2})]}{dt} &= \frac{km_{mos}}{V} C_{H_2O_2,0} (1-X_{H_2O_2})(C_{mos0} - C_{H_2O_2,0} \nu X_{H_2O_2}) \\ \frac{C_{H_2O_2,0} dX_{H_2O_2}}{dt} &= \frac{km_{mos}}{V} C_{H_2O_2,0} (1-X_{H_2O_2})(C_{mos0} - C_{H_2O_2,0} \nu X_{H_2O_2}) \\ \frac{dX_{H_2O_2}}{dt} &= k \frac{m_{mos}}{V} C_{H_2O_2,0} (1-X_{H_2O_2}) \left(\frac{C_{mos0}}{C_{H_2O_2,0}} - \nu X_{H_2O_2} \right) \end{aligned} \quad (23)$$

Ressalta-se que como condição inicial da equação (23), tem-se em $t = 0 \Rightarrow X_{H_2O_2} = 0$, e que m_{mos} será admitida como constante em relação ao tempo, uma vez que $dm_{mos}/dt \cong 0$.

A solução analítica da Equação 23 é descrita pela Equação 24. O desenvolvimento da mesma está detalhado no Anexo I deste trabalho.

$$X_{H_2O_2} = \frac{p[1 - \exp(-\sqrt{\Delta}t)]}{\left[\left(1 - \frac{b + \sqrt{\Delta}}{b - \sqrt{\Delta}} \exp(-\sqrt{\Delta}t)\right) \right]} \quad (24)$$

$$\text{Sendo, } p, q = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\Delta = b^2 - 4ac$$

$$a = \frac{m_{mos} k \nu C_{H_2O_2,0}}{V}; b = \frac{m_{mos} k}{V} (-C_{H_2O_2,0} \nu - C_{mos0}); c = \frac{m_{mos} k}{V} C_{mos0}$$

Observação: Para avaliação da representatividade existente entre o modelo adotado e os resultados experimentais obtidos, pode-se fazer uso da ferramenta estatística análise de variância (ANOVA). Ela é o método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo. Esta análise estatística baseia-se na relação existente entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática em torno da média, expressa pela Equação 25.

$$D^2 = \frac{\Sigma(\hat{a} - \bar{a})^2}{\Sigma(a - \bar{a})^2} \quad (25)$$

Sendo \hat{a} os valores calculados pelo modelo em relação ao ponto em questão, a os valores determinados experimentalmente e \bar{a} a média global. D^2 é chamado de coeficiente de determinação do modelo. O valor máximo de D^2 é 1, e só ocorrerá se não houver resíduo nenhum e portanto toda a variação em torno da média for explicada pela regressão. Quanto mais próximo de 1 estiver o valor de D^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas (Barros Neto *et al.*, 2002).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. AMOSTRAGEM

O solo utilizado nesta pesquisa foi retirado do município de Ipojuca (PE), onde está sendo construída a Refinaria de Petróleo Abreu e Lima. Ele foi contaminado em laboratório com óleo diesel, fonte dos HPA de estudo deste trabalho. A Figura 3.1 mostra coleta do solo.



Figura 3.1: Coleta do solo na Refinaria Abreu e Lima

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

A caracterização do solo foi realizada de acordo com a metodologia do EMBRAPA, 1997.

Foram levantadas as características físico-químicas do solo, tais como: granulometria, pH, condutividade elétrica (dS m^{-1}), carbono orgânico (g kg^{-1}), matéria orgânica (g kg^{-1}), nitrogênio (g kg^{-1}), relação carbono/nitrogênio, fósforo assimilável (g kg^{-1}), complexo sortivo formado pelos cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} , H^+ (cmol kg^{-1}) e ferro total (g kg^{-1}).

A caracterização do solo foi realizada no Laboratório de Fertilidade do Solo, pertencente ao Departamento de Agronomia, da UFRPE.

3.3. PREPARO E CONTAMINAÇÃO DO SOLO

A amostra do solo coletado foi trazida para o Laboratório de Processos Químicos, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de Pernambuco. Os materiais e produtos utilizados nesta etapa da pesquisa foram: um recipiente fundo e plano de vidro, conhecido comercialmente como Marinex[®]; óleo diesel comercial cedido pela ANP; espátulas; peneira de 16 mesh (#1,19 mm).

Para o preparo e a contaminação do solo com óleo diesel, colocou-se uma alíquota de 1 kg do material passante do solo, peneirado em 16 mesh, no recipiente de vidro. Adicionou-se 400 mL do óleo diesel e homogeneizou-se a mistura, com ajuda de espátulas e manuseando-a com luvas adequadas. O excesso de óleo remanescente foi retirado por filtração comum. Em seguida, armazenou-se a amostra de solo contaminado no interior de uma geladeira, em um recipiente hermeticamente fechado (Souza e Silva, 2007).

3.4. PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ PARA DEGRADAÇÃO DOS CONTAMINANTES UTILIZANDO OS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O estudo da oxidação avançada no solo contaminado com óleo diesel foi realizado seguindo quatro planejamentos fatoriais 2³, resultando em 32 experimentos (com repetição). Os oxidantes utilizados na pesquisa foram os reagentes Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e o percarbonato de sódio ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$).

Para a otimização dos experimentos, foram realizados quatro planejamentos fatoriais 2³, tendo a fonte UV, quantidade de oxidante e o volume da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como os fatores que influenciam no valor da MO contida no solo, com duplicata nos níveis +1 e -1. Os dados encontrados passaram por uma regressão quadrática pelo método dos mínimos quadráticos em modelos empíricos planos e hiperplanos. A avaliação do ajuste dos dados aos modelos empíricos propostos foi feita pela metodologia da análise de variância (ANOVA) e a otimização do sistema reacionário pela metodologia da análise da superfície de resposta (RSM), descritas em

Barros Neto et al. (1995 e 2001). Para tanto, foi utilizado como ferramenta o programa *Statistica*.

Para o estudo laboratorial, utilizou-se um sistema reativo construído em madeira, iluminado artificialmente e circundado com folhas de papel laminado, aproveitando o máximo possível da radiação UV, conforme mostram as Figuras 3.2 e 3.3.



Figura 3.2: Montagem experimental para geração de UV (luz fluorescente)

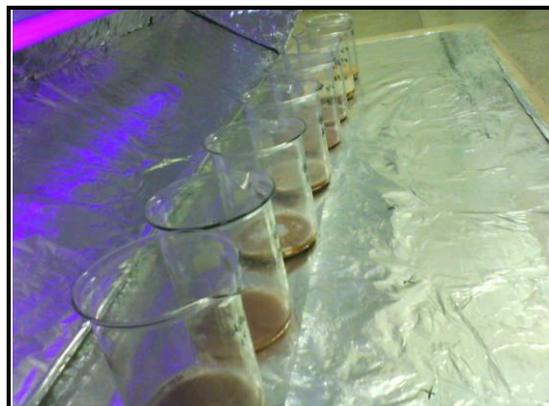


Figura 3.3: Geração UV de luz negra

Esse sistema foi utilizado para luz fluorescente, luz negra e ausência de luz (desligando as lâmpadas). Já para a luz solar, as amostras foram colocadas em lugar seguro onde houvesse a incidência direta do sol, como mostra a Figura 3.4.



Figura 3.4: Radiação da luz solar

A iluminação foi proveniente de lâmpada fluorescente comum de 40 W, inicialmente, e posteriormente por luz negra UV. Utilizou-se também a iluminação solar, num período das 9 h da manhã às 17 h, e finalmente, um sistema isento de iluminação. Todas essas fontes, com exceção obviamente do sistema isento, geram radiações UV, porém em diferentes comprimentos de onda. Em todas as análises, o tempo de exposição foi igual a 8 h.

3.4.1 Planejamento fatorial 2^3 para degradação oxidativa utilizando a lâmpada fluorescente e luz negra

Nestes experimentos, foram realizados dois planejamentos fatoriais 2^3 , um para cada oxidante, ou seja, peróxido de hidrogênio e percarbonato de sódio, utilizando a lâmpada fluorescente e luz negra.

Para os experimentos utilizando o peróxido de hidrogênio (planejamento 1), a massa do solo contaminado foram 5 g e o tempo de exposição igual a 8 h. O pH do meio oxidante foi ajustado entre 2,5 e 3,0 ideal para geração de radicais hidroxilas. Para esta etapa da pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos: sistema oxidativo (Figuras 3.2, 3.3 e 3.4); peróxido de hidrogênio comercial; solo contaminado com óleo diesel; béqueres de 600 mL, para realização do POA; solução de sulfato ferroso hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sendo $[\text{Fe}^{2+}] = 0,18 \text{ mol L}^{-1}$; balança analítica, marca QUIMIS, modelo Q500L210C; hidróxido de sódio e pHmetro marca pHTEK, modelo pHS-3B.

Para realização desta etapa, os sistemas foram realizados com repetição e as variáveis deste estudo foram:

- Iluminação por lâmpada fluorescente comum e luz negra UV;
- Volume do reagente H_2O_2 , sendo 30 mL e 15 mL de peróxido de hidrogênio, diluídos em água até 40 mL, para facilitar o contato entre as fases líquida e sólida;
- Adição de 2,0 mL da solução ferrosa $[\text{Fe}^{2+}] = 0,18 \text{ mol L}^{-1}$ ou utilização apenas do ferro endógeno, natural do solo, sem adição de ferro.

Para os experimentos utilizando o percarbonato de sódio (planejamento 2), a massa do solo contaminado foi 5 g e o tempo de exposição igual a 8 h. O pH do meio oxidante foi mantido original de acordo com a dissolução deste oxidante. Para esta etapa da pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos: sistema oxidativo (Figuras 3.2, 3.3 e 3.4); percarbonato de sódio; solo contaminado com óleo diesel; 16 Béqueres de 600 mL, onde foi realizada a oxidação; solução de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sendo $[\text{Fe}^{2+}] = 0,18 \text{ mol L}^{-1}$ e uma mesa agitadora para facilitar a dissolução do percarbonato de sódio em água.

Para realização desta etapa, os sistemas foram realizados com repetição e as variáveis deste estudo foram:

- Iluminação por lâmpada fluorescente comum e luz negra UV;
- Massa do reagente $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, sendo 1 g e 0,5 g do percarbonato, diluídos em água até 40 mL, mesmo volume do reagente Fenton;
- Adição de 2,0 mL da solução ferrosa $[\text{Fe}^{2+}] = 0,18 \text{ mol L}^{-1}$ ou utilização apenas do ferro endógeno, natural do solo, ou seja, sem adição de ferro.

Como resposta a estes planejamentos, considerou-se a remoção do COT e da MO (matéria orgânica), como uma previsão geral do processo, e a degradação dos HPA prioritários (US EPA), como uma análise mais detalhada, para os melhores resultados. A Tabela 3.1 mostra os níveis das variáveis de entrada para os planejamentos 1 e 2 e as Tabelas 3.2 e 3.3 mostram o planejamento fatorial para degradação dos orgânicos totais utilizando a lâmpada fluorescente e luz negra.

Tabela 3.1: Níveis de variáveis de entrada para as matrizes de planejamento 1 e 2

Variáveis	+1		-1	
Fonte UV	Lâmpada Fluorescente		Luz Negra	
Oxidante	Volume de H ₂ O ₂ (mL)	Massa de 2Na ₂ CO ₃ .3H ₂ O ₂ (g)	Volume de H ₂ O ₂ (mL)	Massa de 2Na ₂ CO ₃ .3H ₂ O ₂ (g)
	30,0	1,0	15,0	0,5
Volume da solução de FeSO ₄ .7H ₂ O (mL)	2,0		0,0	

Tabela 3.2: Matriz de planejamento 1 para degradação dos orgânicos totais utilizando o peróxido de hidrogênio

Nº Referência do Experimento	Fonte UV	Volume de H ₂ O ₂	Volume da solução de FeSO ₄ .7H ₂ O
1	+1	-1	-1
2	+1	-1	+1
3	+1	+1	-1
4	+1	+1	+1
5	-1	-1	-1
6	-1	-1	+1
7	-1	+1	-1
8	-1	+1	+1

Tabela 3.3: Matriz de planejamento 2 para degradação dos orgânicos totais utilizando o percarbonato de sódio

Nº Referência do Experimento	Fonte UV	Massa de 2Na ₂ CO ₃ .3H ₂ O ₂	Volume da solução de FeSO ₄ .7H ₂ O
17	+1	-1	-1
18	+1	-1	+1
19	+1	+1	-1
20	+1	+1	+1
21	-1	-1	-1
22	-1	-1	+1
23	-1	+1	-1
24	-1	+1	+1

Estes planejamentos são classificados como mistos por serem compostos de uma variável qualitativa (fonte UV) e duas quantitativas (quantidade do oxidante e sulfato ferroso) e por esta razão não foi possível obter os pontos centrais.

3.4.2 Planejamento fatorial 2³ para degradação oxidativa utilizando a luz solar e ausência de luz

Nestes experimentos, foram realizados dois planejamentos fatoriais 2³, um para cada oxidante, ou seja, peróxido de hidrogênio e percarbonato de sódio, utilizando a luz solar e ausência de luz.

Para os experimentos utilizando o peróxido de hidrogênio (planejamento 3), a massa do solo contaminado foram 5 g e o tempo de exposição igual a 8 h. O pH do meio oxidante foi ajustado entre 2,5 e 3,0 ideal para geração de radicais hidroxilas. Para esta etapa da pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos: sistema oxidativo (Figuras 3.2, 3.3 e 3.4); peróxido de hidrogênio comercial; solo contaminado com óleo diesel; béqueres de 600 mL, para realização do POA; solução de sulfato ferroso hepta-hidratado (FeSO₄.7H₂O), sendo [Fe²⁺] = 0,18 mol L⁻¹; balança analítica, marca QUIMIS, modelo Q500L210C; hidróxido de sódio e pHmetro marca PHTEK, modelo pHS-3B.

Para realização desta etapa, os sistemas foram realizados com repetição e as variáveis deste estudo foram:

- Iluminação por luz solar e ausência de luz;
- Volume do reagente H₂O₂, sendo 30 mL e 15 mL de peróxido de hidrogênio, diluídos em água até 40 mL, para facilitar o contato entre as fases líquido e sólido;
- Adição de 2,0 mL da solução ferrosa [Fe²⁺] = 0,18 mol L⁻¹ ou utilização apenas do ferro endógeno, natural do solo, sem adição de ferro.

Para os experimentos utilizando o percarbonato de sódio (planejamento 4), a massa do solo contaminado foi 5 g e o tempo de exposição igual a 8 h. O pH do meio oxidante foi mantido original de acordo com a dissolução deste oxidante. Para esta etapa da pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos: sistema oxidativo (Figuras 3.2, 3.3 e 3.4); percarbonato de sódio; solo contaminado com óleo diesel; 16 Béqueres de 600 mL, onde foi realizada a oxidação; solução de sulfato ferroso hepta-hidratado (FeSO₄.7H₂O), sendo [Fe²⁺] = 0,18 mol L⁻¹ e uma mesa agitadora para facilitar a dissolução do percarbonato em água.

Para realização desta etapa, os sistemas foram realizados com repetição e as variáveis deste estudo foram:

- Iluminação por luz solar e ausência de luz;
- Massa do reagente $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, sendo 1 g e 0,5 g do percarbonato, diluídos em água até 40 mL, mesmo volume do reagente Fenton;
- Adição de 2,0 mL da solução ferrosa $[\text{Fe}^{2+}] = 0,18 \text{ mol L}^{-1}$ ou utilização apenas do ferro endógeno, natural do solo, ou seja, sem adição de ferro.

Como resposta a estes planejamentos, considerou-se a remoção do COT e da MO (matéria orgânica), como uma previsão geral do processo, e a degradação dos HPA prioritários (US EPA), como uma análise mais detalhada, para os melhores resultados. A Tabela 3.4, mostra os níveis das variáveis de entrada para os planejamentos 3 e 4 e as Tabelas 3.5 e 3.6 mostram o planejamento fatorial para degradação dos orgânicos totais utilizando a luz solar e ausência de luz.

Tabela 3.4: Níveis de variáveis de entrada para as matrizes de planejamento 3 e 4

Variáveis	+1		-1	
Fonte UV	Luz Solar		Sem Luz (Processo Fenton)	
Oxidante	Volume de H_2O_2 (mL)	Massa de $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ (g)	Volume de H_2O_2 (mL)	Massa de $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ (g)
	30,0	1,0	15,0	0,5
Volume da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mL)	2,0		0,0	

Tabela 3.5: Matriz de planejamento 3 para degradação dos orgânicos totais utilizando o peróxido de hidrogênio

Nº Referência do Experimento	Fonte UV	Volume de H_2O_2	Volume da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
9	+1	-1	-1
10	+1	-1	+1
11	+1	+1	-1
12	+1	+1	+1
13	-1	-1	-1
14	-1	-1	+1
15	-1	+1	-1
16	-1	+1	+1

Tabela 3.6: Matriz de planejamento 4 para degradação dos orgânicos totais utilizando o percarbonato de sódio

Nº Referência do Experimento	Fonte UV	Massa de $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$	Volume da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
25	+1	-1	-1
26	+1	-1	+1
27	+1	+1	-1
28	+1	+1	+1
29	-1	-1	-1
30	-1	-1	+1
31	-1	+1	-1
32	-1	+1	+1

Estes planejamentos são classificados como mistos por serem compostos de uma variável qualitativa e duas quantitativas por isso não foi possível obter os pontos centrais.

3.5. DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL E DA MATÉRIA ORGÂNICA NO SOLO

A determinação do carbono orgânico total foi realizada utilizando-se o Método Walkey-Black Modificado. Esse método consiste em oxidar o carbono orgânico do solo pelo dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em meio sulfúrico formando gás carbônico, água, e sulfatos de cromo III e potássio, conforme mostra a Equação 26.



O excesso de dicromato de potássio remanescente da oxidação do carbono orgânico é titulado com sulfato ferroso amoniacal, segundo mostra a Equação 27.



Os equipamentos e reagentes utilizados nesta análise estão detalhados abaixo:

- Solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,8 mol L⁻¹;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A.;
- Difenilamina;
- Solução de sulfato ferroso amoniacal [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$] 0,1N;
- Ácido fosfórico (H_3PO_4) P.A.;
- Manta aquecedora;

- Bureta;
- Condensador;
- Balança analítica;
- Balão volumétrico de 1000, 500 e 100 mL;
- Balão de fundo redondo de 250 mL.

Para a determinação do COT, mede-se 0,5 g do solo seco introduzindo-o em um balão de fundo redondo e adiciona-se 10 mL da solução sulfocrômica $0,8 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, este balão é levado à manta aquecedora até alcançar fervura branda, mantendo-a por 5 minutos. Esfria-se este sistema e se introduz uma solução contendo 80 mL de água destilada, 2 ml de H_3PO_4 P.A. e 3 gotas de uma solução de difenilamina em meio sulfúrico. Titula-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal até o aparecimento de uma coloração verde, indicando o ponto final da titulação. A Figura 3.5 mostra a montagem experimental utilizada.



Figura 3.5: Montagem experimental para determinação do COT

O cálculo do COT é realizado segundo a Equação 28.

$$COT(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}) = (40 - V_{\text{titulante}})0,6f \quad (28)$$

Sendo f um fator de correção calculado para titulação do branco realizado entre a solução de dicromato de potássio e o sulfato ferroso amoniacal, $f = 40/V_{titulante}$.

Para quantificar-se a matéria orgânica contida no solo ($\text{g}_{\text{matéria orgânica}} \text{kg}_{\text{solo}}^{-1}$), a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) sugere que seja multiplicado o valor do COT por 1,724. Este fator é utilizado em virtude de se admitir que na composição média do húmus, o carbono participa com 58%.

Para teores acima de 2% de carbono, deve-se adicionar crescentes quantidades de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 20, 30, 40 ou 50 mL até que a coloração amarela apareça sem traços verdes. Proceder à fervura e, em seguida, espera-se esfriar para diluir a solução 1:5 em volumes de 100, 150, 200 e 250 mL, respectivamente. Pipetar 50 ml da solução, diluir com 80 ml de água e titular com o $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$.

O uso do ácido fosfórico se justifica na eliminação da interferência do ferro, facilitando a visibilidade da viragem provocada pelo indicador, a difenilamina.

A solução sulfo-crômica é preparada dissolvendo-se 19,61 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ seco por 1 h em estufa 100°C em 250 mL de água destilada, em seguida introduz-se a mesma a um balão volumétrico de 1L. A esta mistura contida no balão volumétrico é adicionada uma solução previamente preparada e já resfriada contendo 500 mL de ácido sulfúrico concentrado e 250 mL de água destilada. Ressalta-se o cuidado no preparo da solução sulfúrica devido à exotermia da mesma, inserindo lentamente o H_2SO_4 em água, preferencialmente num sistema resfriado (béquer de 1 L envolto num banho de gelo). Finaliza-se completando com água até a aferição do balão volumétrico.

Para a solução de sulfato ferroso amoniacal, dissolve-se 40 g do mesmo com água destilada suficiente (aproximadamente 200 mL) e 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. Completa-se o volume do balão volumétrico até aferição de 500 mL.

Para a difenilamina, dissolve-se 1 g da mesma em ácido sulfúrico concentrado até a marcação do balão volumétrico de 100 mL.

3.6. EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DOS HPA EXISTENTES NO SOLO CONTAMINADO

Para extração dos HPA existentes nas amostras de solo contaminado, utilizou-se um sistema composto por um ultra-som, seguindo a metodologia descrita por Cavalcante *et al.*(2008). Utilizou-se o sonicador UNIQUE modelo USC 700, mostrado na Figura 3.6.



Figura 3.6: Ultra-som utilizado na extração dos HPA

Foram introduzidas 2g de amostras de solo seco em beakers e levados ao aparelho Ultrassom. A eles foram acrescentados 20 mL de uma mistura 1:1 em volume de hexano/acetona. Foram realizadas 6 lavagens em intervalos de 30 minutos, totalizando 3h de extração. O extrato recolhido foi levado a um evaporador rotativo Laborata 4000, marca Heidolph, como mostra a Figura 3.7, concentrando a amostra até um volume próximo à secura (entre 1 e 2 mL).



Figura 3.7: Evaporador rotativo utilizado na extração dos HPA

Esta amostra foi então diluída com 5 mL de uma mistura hexano/dicloro metano 7:3 em volume, para ser introduzida em uma coluna *clean up*, para limpeza do extrato, conforme metodologia descrita por Souza e Silva (2007) e baseada na US EPA 3540. A coluna foi preparada utilizando lã de vidro, 2 cm da coluna de sulfato de sódio, 5 g de sílica lavada previamente com diclorometano, conforme metodologia descrita no item 3.6.1 (abaixo), 3 g de sílica KS (preparada com hidróxido de potássio), de acordo com a metodologia detalhada no item 3.6.2 e por fim mais 2 cm do material secante, sulfato de sódio. Uma vez preparada, a coluna é lavada com aproximadamente 10 mL da solução de eluição (hexano/dicloro metano 7:3), e nela é acrescida a amostra concentrada previamente no rotaevaporador. Após diversas lavagens, com uso de aproximadamente 150 mL da solução de eluição, o extrato está apto a ser novamente concentrado, reduzindo seu volume até a “secura”, e ser dissolvido no solvente utilizado no padrão cromatográfico de interesse. No caso desta pesquisa, o solvente do padrão foi a acetonitrila. A dissolução ocorreu com aproximadamente 1 mL do extrato, completando o volume até 5 mL com acetonitrila, medido numa proveta. Finalmente, armazenou-se este material coletado em recipiente adequado, deixando-o refrigerado para ser analisado por cromatografia a gás CG/DIC.

Para análise dos HPA, foi utilizado um cromatógrafo a gás, modelo CG-Master, interfaciado com um detector de ionização por chama (DIC), acoplado com uma coluna ZB-5 Zebron (30 m x 0,25 mm d.i. x 1 µm de filme).

As temperaturas do injetor e detector foram de 280 e 300 °C, respectivamente. A temperatura de forno teve início a 80 °C permanecendo por 1 minuto, aumentando para 110 °C a uma taxa de 25 °C min⁻¹, em seguida para 285 °C a uma taxa de 3 °C min⁻¹, por 5 minutos. Foram injetados 2 µL da amostra no modo split (1:20), utilizando hidrogênio como gás de arraste, a um fluxo de 1,0 mL min⁻¹.

3.6.1 Purificação da sílica

Aproximadamente 1L de sílica foram empacotadas numa coluna de vidro de 4,8 cm de diâmetro interno e 60 cm de altura. Na base da coluna foi colocada lã de vidro. Para purificar a sílica foram adicionados 1500 mL de diclorometano lentamente. Após a secagem natural da sílica, uma bandeja de alumínio, forrada com folhas de alumínio, foi utilizada para armazenar a sílica preparada. Após transferir a sílica, a bandeja foi coberta também com folha de alumínio, pequenos furos foram feitos utilizando uma

pipeta de Pasteur. Em seguida, a bandeja foi colocada numa capela, durante toda a noite, para que o resíduo de solvente evaporasse. Finalmente, a bandeja com a sílica foi levada a estufa a 130°C durante 24 horas.

3.6.2 Preparo da sílica básica (KS)

Em um balão de 1 L foram adicionados 500 mL de metanol, seguido da adição de 112g de KOH. Este balão foi levado ao evaporador rotativo, sem vácuo, apenas para utilizar a rotação e o banho, permitindo que a solução fosse homogeneizada. Esta etapa de homogeneização foi realizada durante 1h até a total dissolução do KOH. Em seguida, o balão foi retirado do banho e 200g de sílica (sem necessitar pré-lavagem) foi adicionada lentamente, rotacionando o balão para promover uma melhor homogeneização. Após toda a sílica ter sido adicionada, o balão foi levado novamente ao banho do evaporador rotativo, desta vez previamente aquecido a 55°C. A sílica permaneceu sob rotação durante 90 min. Finalmente, a sílica básica foi transferida para uma coluna de vidro (contendo lã de vidro na sua base) e lavada com 70 mL de diclorometano. A lavagem foi repetida por mais de 2 vezes. Para secar o solvente da sílica básica foi utilizado o mesmo procedimento para secagem da sílica neutra (sílica purificada).

3.7. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂ PRESENTE NA SOLUÇÃO OXIDANTE

A determinação do H₂O₂ baseia-se na reação entre o permanganato de potássio KMnO₄ e o H₂O₂ em meio ácido, conforme mostra a Equação 29.



Prepara-se uma solução de permanganato de potássio e padroniza-se a mesma com oxalato de sódio. Para o KMnO₄, dissolve-se 31,6 g do mesmo por 2 h, num sistema aquecido entre 60 e 70°C. Filtra-se e coloca-se o filtrado num balão volumétrico de 1L, completando o volume com água. Para o oxalato de sódio, dissolve-se 33,5 g do mesmo para preparar uma solução 1L. Entretanto, este sólido é pouco solúvel em água e requer dissolução a quente.

A padronização é feita calculando-se o volume gasto de KMnO_4 na titulação de 40 mL da solução de oxalato 0,5 N acrescida de 10 mL de solução de H_2SO_4 50%, de preferência em duplicata. O volume deve dar em torno de 20 mL, já que teoricamente a solução do KMnO_4 é 1 N (desconsiderando perdas que há no preparo). O fator de titulação é dado pela Equação 30.

$$f = \frac{20}{\text{vol.gasto}} \quad (30)$$

Para determinar o teor de H_2O_2 , titulam-se 25mL de uma solução 1 % em volume de peróxido com a solução de permanganato já padronizada, sendo então o cálculo realizado de acordo com a Equação 31.

$$[\text{H}_2\text{O}_2] * 25 = \text{vol.gastoKMnO}_4 * f * 100 \quad (31)$$

Lembrando-se que o permanganato de potássio é oxidado rapidamente pela luz, então deve ser armazenado em recipientes escuros ou protegido. Realizar a titulação em bureta de preferência âmbar ou protegida.

3.8. ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DA MO E DO H_2O_2

Após a realização do planejamento experimental detalhado no item 3.4.1, utilizou-se a melhor condição, em termos de resultados da M. residual, para realizarmos uma quantificação da diminuição das concentrações com o tempo da matéria orgânica no solo, e do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Foram montados sistemas em duplicatas em que foram retiradas 8 alíquotas de 5 g de solo ao longo do tempo de 60 minutos, sendo (0, 3, 7, 10, 15, 20, 40 e 60 minutos).

Para quantificação do peróxido de hidrogênio, a filtração foi realizada sem auxílio de água destilada para o arraste, apenas o filtrado foi analisado. Após o início da filtração, retirou-se uma alíquota de 1 mL deste filtrado, completando-a com água destilada num balão de 100 mL (1% em volume). Procedeu-se então a análise descrita no item 3.7. Já a análise do COT e da matéria orgânica (MO) está detalhada no item 3.5.

Após a determinação destas concentrações (MO e H_2O_2), ajustaram-se os resultados experimentais ao modelo descrito no item 2.7.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

A caracterização do solo foi realizada no Laboratório de Fertilidade de Solo, do Departamento de Agronomia, da Universidade Federal Rural de Pernambuco UFRPE, e os resultados estão descritos abaixo na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Caracterização do solo *in natura*

pH (água 1:2,5)	P (mg dm ⁻³)	Na⁺ (cmol dm ⁻³)	K⁺ (cmol dm ⁻³)	Ca⁺² e Mg⁺² (cmol dm ⁻³)		
4,830	2,000	0,640	0,070	0,800		

Ca⁺² (cmol dm ⁻³)	Al⁺³ (cmol dm ⁻³)	H e Al⁺³ (cmol dm ⁻³)	Condutividade Elétrica (μS cm ⁻¹)	Ferro Total (g kg ⁻¹)		
0,500	2,870	6,310	52,000	15,300		

Carbono Orgânico (g kg ⁻¹)	Matéria Orgânica (g kg ⁻¹)	Nitrogênio (g kg ⁻¹)	Relação Carbono / Nitrogênio	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
1,530	2,637	0,010	153,000	55,120	8,000	36,880

Os resultados indicaram um solo ácido e argiloso (superior a 35% de argila), mas com concentração de argila não tão elevada. A presença de argila na mistura constituinte do solo pode representar uma dificuldade na dessorção do material poluente, necessitando, muitas vezes, de uma quantidade extra de oxidante. Entretanto, devido ao fato da contaminação ser recente, a liberação do material tóxico aderido ao solo é mais fácil comparada com uma contaminação antiga.

Eles indicaram também um valor pouco representativo para o COT no solo natural. Porém, após a contaminação do solo com óleo diesel, o COT apresentou um valor igual a $24,062 \pm 0,044$ g kg⁻¹ e a matéria orgânica $41,483 \pm 0,076$ g kg⁻¹, o que mostra um aumento expressivo, como já era esperado.

O ferro total foi quantificado a uma porcentagem em massa igual a 1,53%, o que representa $15,3 \text{ g kg}^{-1}$, sugerindo que o mesmo pode catalisar a reação de Fenton. Todavia, segundo Jardim (2009) é de se esperar que o sistema contendo ferro endógeno não apresente bons resultados devido à dificuldade de remoção do mesmo no solo para catalisar a reação de Fenton em fase aquosa, justificando assim a adição de sulfato ferroso.

4.2. DEGRADAÇÃO DA MO PRESENTE NO SOLO APÓS POA

Para degradação da MO, seguem os planejamentos 1 e 2, em que foram utilizadas as lâmpadas fluorescente e negra (Tabela 3.2 e 3.3) e os planejamentos 3 e 4, em que foram utilizadas a luz solar e ausência de luz (Tabela 3.5 e 3.6).

4.2.1. Redução da quantidade de MO presente no solo após degradação oxidativa utilizando a lâmpada fluorescente e luz negra (planejamentos 1 e 2)

A degradação da matéria orgânica presente no solo contaminado pelo óleo diesel, utilizando-se os planejamentos 1 e 2, está detalhada nas Tabelas 4.2 e 4.3. Ressalta-se que a MO do solo contaminado foi igual a $41,483 \pm 0,076 \text{ g kg}^{-1}$ e que o percentual de redução da quantidade de MO foi realizado obtendo a média aritmética entre MO1 e MO2.

Tabela 4.2: Resultados da MO após realização da matriz de planejamento 1

Nº Referência do Experimento	Fonte UV	Volume de H ₂ O ₂	Volume da solução de FeSO ₄ .7H ₂ O	M. O. 1 (g kg ⁻¹)	M. O. 2 (g kg ⁻¹)	Redução de MO (%)
1	+1	-1	-1	25,487	25,807	38,175 ± 0,545
2	+1	-1	+1	21,968	22,394	46,530 ± 0,727
3	+1	+1	-1	23,354	23,781	43,188 ± 0,727
4	+1	+1	+1	19,302	19,728	52,957 ± 0,727
5	-1	-1	-1	23,461	23,034	43,959 ± 0,727
6	-1	-1	+1	19,728	19,942	52,185 ± 0,364
7	-1	+1	-1	21,861	21,968	47,173 ± 0,182
8	-1	+1	+1	16,742	16,422	60,026 ± 0,545

Tabela 4.3: Resultados da MO após realização da matriz de planejamento 2

Nº Referência do Experimento	Fonte UV	Volume de 2Na ₂ CO ₃ .3H ₂ O ₂	Volume da solução de FeSO ₄ .7H ₂ O	M. O. 1 (g kg ⁻¹)	M. O. 2 (g kg ⁻¹)	Redução de MO (%)
17	+1	-1	-1	25,593	26,127	37,661 ± 0,909
18	+1	-1	+1	22,074	22,608	46,144 ± 0,909
19	+1	+1	-1	23,461	23,994	42,802 ± 0,909
20	+1	+1	+1	20,261	19,728	51,800 ± 0,909
21	-1	-1	-1	24,314	23,674	42,160 ± 1,091
22	-1	-1	+1	20,261	19,942	51,543 ± 0,545
23	-1	+1	-1	22,394	21,968	46,530 ± 0,727
24	-1	+1	+1	17,382	16,956	58,612 ± 0,727

Os resultados indicaram que os experimentos 8 e 24 apresentaram os melhores resultados, com percentuais de degradação de aproximadamente 60%.

Em relação aos experimentos realizados sem adição de sulfato ferroso, ficou constatado que a ausência deste cátion metálico em meio aquoso prejudicou consideravelmente o processo. O ferro endógeno, apesar de representar mais de 1% em massa de solo (1,53%), está adsorvido no mesmo, sendo, portanto mais difícil sua utilização, comparado com os ensaios que foram dotados de Fe^{2+} em livre trânsito reacional. Os resultados mostraram que comparando experimentos com ferro endógeno e ferro introduzido, houve diferenças percentuais de remoção de MO próximos a 10%, conforme os resultados dos experimentos 3/4 e 17/18.

A comprovação experimental deste resultado já era esperada, uma vez que, conforme fora exposto nesta pesquisa, segundo Jardim (2009), o ferro endógeno não catalisa a reação de Fenton em sua plenitude.

4.2.2. Redução da quantidade de MO presente no solo após degradação oxidativa utilizando a luz solar e ausência de luz (planejamentos 3 e 4)

A degradação da MO do solo contaminado pelo óleo diesel, utilizando-se os planejamentos 3 e 4, está detalhada nas Tabela 4.4 e 4.5. Ressalta-se que a MO do solo contaminado foi igual a $41,483 \pm 0,076 \text{ g kg}^{-1}$ e que o percentual de redução da quantidade de MO foi realizado obtendo a média aritmética entre MO1 e MO2.

Tabela 4.4: Resultados da MO após realização da matriz de planejamento 3

Nº Referência do Experimento	Fonte UV	Volume de H ₂ O ₂	Volume da solução de FeSO ₄ .7H ₂ O	M. O. 1 (g kg ⁻¹)	M. O. 2 (g kg ⁻¹)	Redução da MO (%)
9	+1	-1	-1	23,247	23,567	43,574 ± 0,545
10	+1	-1	+1	19,302	19,195	53,599 ± 0,182
11	+1	+1	-1	21,008	21,221	49,101 ± 0,364
12	+1	+1	+1	15,569	15,463	62,597 ± 0,182
13	-1	-1	-1	26,020	25,593	37,790 ± 0,727
14	-1	-1	+1	22,821	22,501	45,373 ± 0,545
15	-1	+1	-1	23,567	23,994	42,674 ± 0,727
16	-1	+1	+1	19,088	19,622	53,342 ± 0,909

Tabela 4.5: Resultados da MO após realização da matriz de planejamento 4

Nº Referência do Experimento	Fonte UV	Volume de 2Na ₂ CO ₃ .3H ₂ O ₂	Volume da solução de FeSO ₄ .7H ₂ O	M. O. 1 (g kg ⁻¹)	M. O. 2 (g kg ⁻¹)	Redução da MO (%)
25	+1	-1	-1	24,527	24,634	40,746 ± 0,182
26	+1	-1	+1	20,261	19,942	51,543 ± 0,545
27	+1	+1	-1	21,541	21,115	48,586 ± 0,727
28	+1	+1	+1	16,636	16,529	60,026 ± 0,182
29	-1	-1	-1	25,807	26,340	37,147 ± 0,909
30	-1	-1	+1	22,181	22,821	45,759 ± 1,091
31	-1	+1	-1	23,674	23,994	42,545 ± 0,545
32	-1	+1	+1	20,261	19,942	51,543 ± 0,545

Os resultados indicaram que os experimentos 12 e 28 apresentaram os melhores resultados, com percentuais de degradação da matéria orgânica superior a 60%.

Ratificando a importância da inserção do Fe^{2+} , observando-se os experimentos onde há um aumento na concentração do oxidante, mas com ausência de ferro via sulfato ferroso, os resultados mostraram que mesmo com menor teor de oxidante, porém com inserção de Fe^{2+} , o processo torna-se mais vantajoso.

A Figura 4.1 mostra o resultado final da degradação da MO presente no solo após os POA utilizados neste trabalho, comparando o reagente Fenton, foto-Fenton e o percarbonato de sódio.

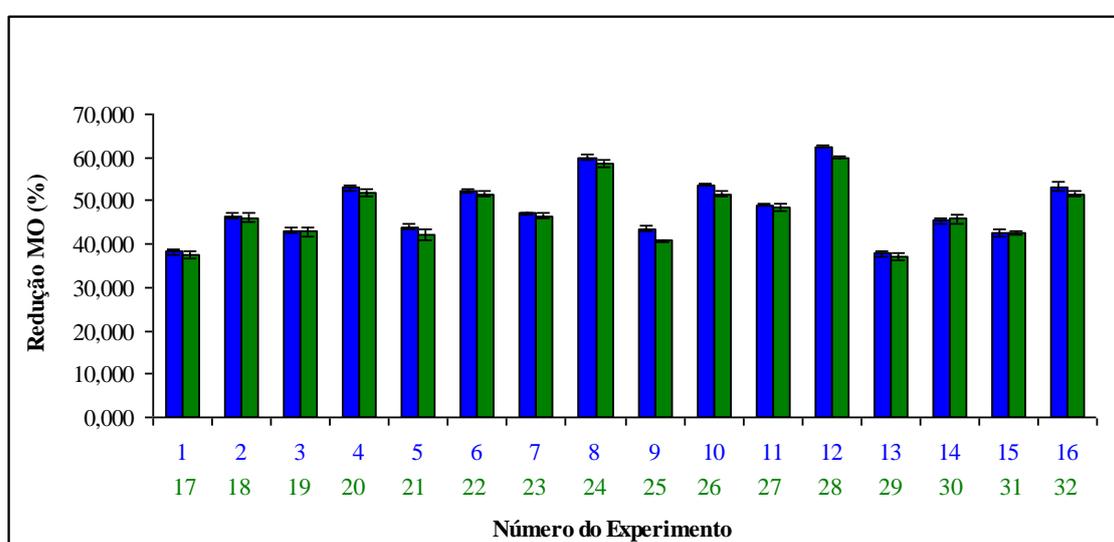


Figura 4.1: Redução percentual da MO após os POA Fenton (■) e percarbonato de sódio (■)

Os reagentes Fenton e percarbonato de sódio apresentaram resultados satisfatórios nas condições experimentais dotadas de ferro introduzido, estando a maior quantidade de oxidante e o uso da luz solar ou luz negra, representados pelos experimentos 8/24 e 12/28.

O reagente Fenton apresentou um resultado relativamente melhor, porém muito próximo ao percarbonato de sódio nas melhores condições.

O custo operacional do processo Fenton é mais viável do que o do percarbonato de sódio. O preço do percarbonato de sódio é aproximadamente R\$ 650,00 embalagem de 2 kg, ou seja, R\$ 0,325 g^{-1} e do peróxido de hidrogênio é cerca de R\$ 168,00 para uma bombona de 60 litros, ou seja, R\$ 0,084 para 30 mL (Assunção Rep. e Com. Ltda, Recife – PE).

4.3. RESULTADOS ESTATÍSTICOS DOS PLANEJAMENTOS FATORIAIS

Foi realizado um estudo de planejamento fatorial com o intuito de minimizar a quantidade de ensaios experimentais e de obter informações da influência das variáveis de entrada: fonte UV, quantidade de oxidante e o volume da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sobre o processo.

As equações abaixo apresentam os modelos empíricos, com os parâmetros estatisticamente significativos, obtidos pela regressão dos dados experimentais da quantidade MO, sob influência das variáveis: fonte UV (x_1), quantidade de oxidante (x_2) e volume da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (x_3). Conforme observado nem todos os parâmetros foram estatisticamente significativos Ressalta-se que as equações são relativas à otimização da quantidade de MO, ou seja, o contrário da degradação da MO.

$$MO_1 = 21,56 + 1,17x_1 - 1,17x_2 - 2,03x_3 - 0,31x_2x_3 \quad (32)$$

$$MO_2 = 21,92 + 1,06x_1 - 1,15x_2 - 2,02x_3 \quad (33)$$

$$MO_3 = 21,36 - 1,54x_1 - 1,42x_2 - 2,17x_3 - 0,27x_1x_3 - 0,34x_2x_3 \quad (34)$$

$$MO_4 = 21,89 - 1,24x_1 - 1,43x_2 - 2,07x_3 - 0,31x_1x_2 - 0,24x_1x_3 \quad (35)$$

O primeiro parâmetro das quatro equações representa a média global da quantidade de MO presente no solo. O segundo parâmetro mostra uma influência da fonte UV sobre a quantidade de MO no solo. Para as Equações 32 e 33, a fonte UV influenciou positivamente, ou seja, se for utilizada a lâmpada fluorescente, reduz-se a degradação da MO. Já para as Equações 34 e 35, a fonte UV influenciou negativamente, ou seja, se for utilizada a luz solar, a degradação da MO aumentará. O terceiro parâmetro mostra o efeito da quantidade de oxidante na degradação da MO. Em todas as Equações esse efeito foi negativo, isto é, quanto menor quantidade de oxidante menor a degradação da MO. O quarto parâmetro mostra a influência da inserção ou não de íons ferrosos. Foi observado que em todas as equações essa influência foi negativa, ou seja, se não houver a inserção de íons ferrosos, a degradação da MO é reduzida. Os fatores combinados foram negativos sobre a quantidade de MO, reduzindo a degradação.

As Figuras seguintes representam o gráfico de estimativa dos efeitos para cada matriz de planejamento, onde as variáveis à direita da linha pontilhada vermelha são os que apresentam efeitos significativos.

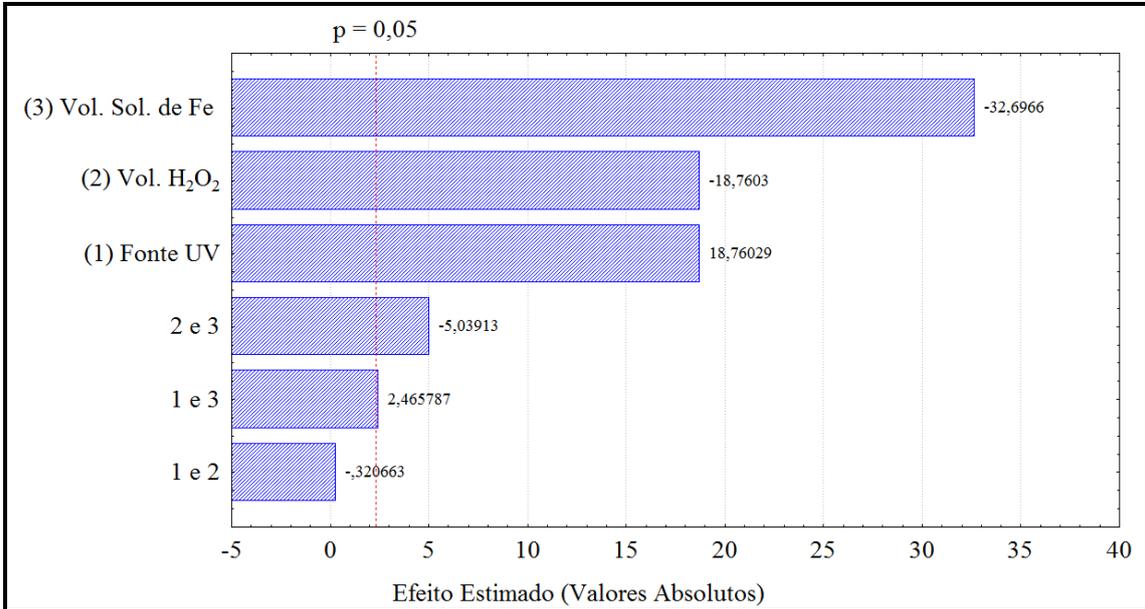


Figura 4.2: Gráfico de estimativa dos efeitos para matriz planejamento 1

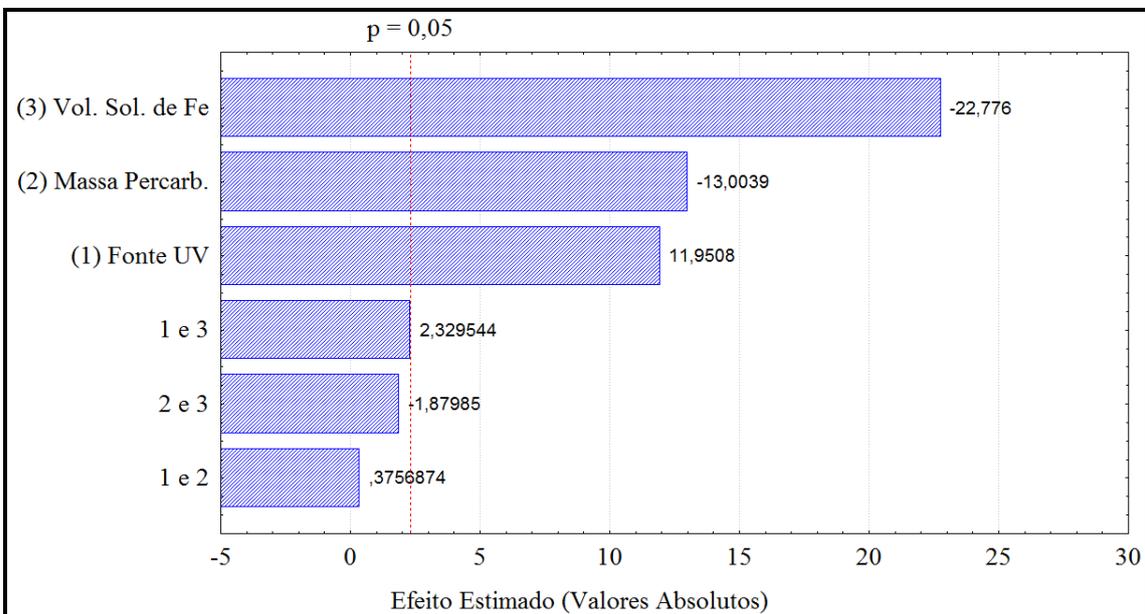


Figura 4.3: Gráfico de estimativa dos efeitos para matriz planejamento 2

As Figuras 4.2 e 4.3 confirmam o que foi descrito anteriormente e mostram ainda que os fatores fonte UV e volume da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ combinados, para os planejamentos 1 e 2, estão no limite da significância estatística.

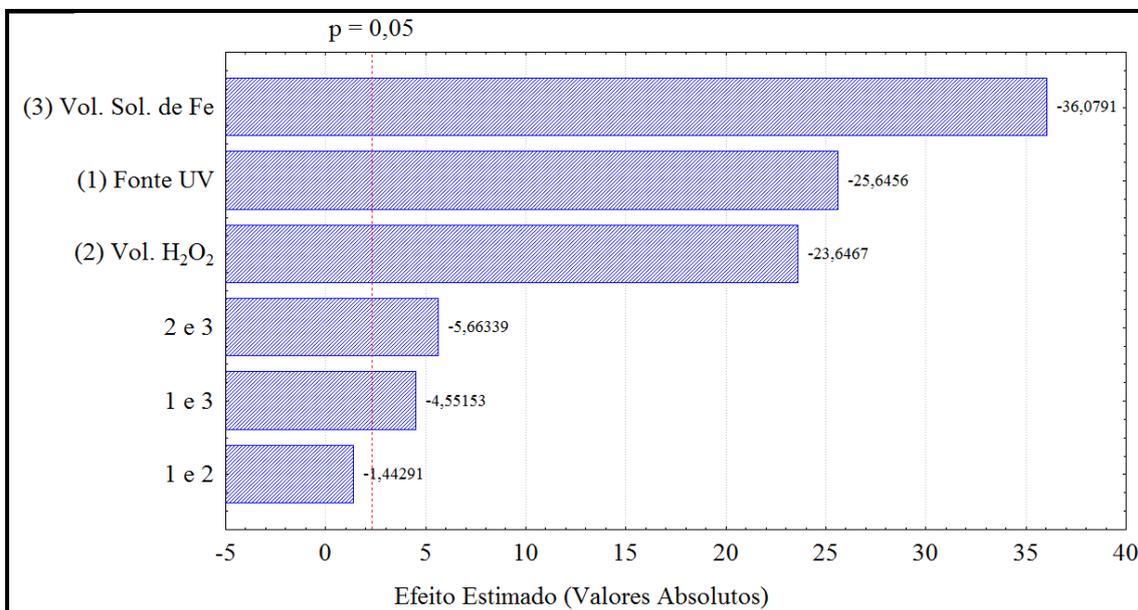


Figura 4.4: Gráfico de estimativa dos efeitos para matriz planejamento 3

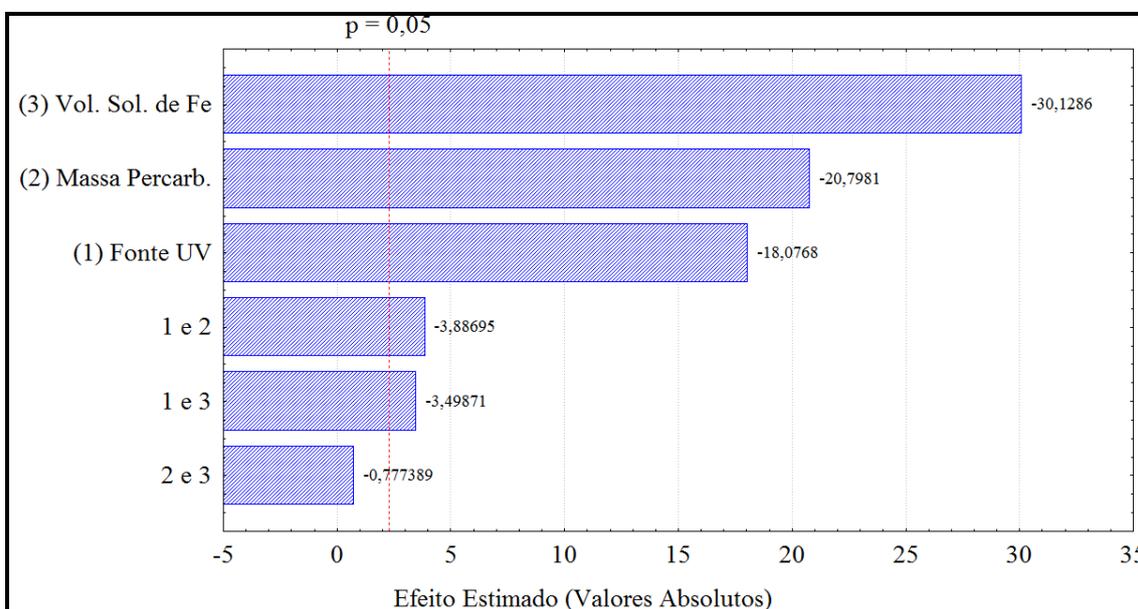


Figura 4.5: Gráfico de estimativa dos efeitos para matriz planejamento 4

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram as variáveis estatisticamente significativas para os modelos empíricos dos planejamentos 3 e 4, respectivamente, também confirmando o que foi afirmado anteriormente.

A Tabela 4.6 mostra a avaliação dos modelos pela metodologia da análise de variância (ANOVA) para os quatro planejamentos.

Tabela 4.6: Avaliação do ajuste de dados e significância estatística dos modelos, a 95% de confiança

Fonte Variação	Matriz Plan. 1	Matriz Plan. 2	Matriz Plan. 3	Matriz Plan. 4
Regressão	111,617	105,643	148,402	127,549
Resíduos	0,939	1,211	0,467	0,605
Falta de Ajuste	0,440	0,210	0,010	0,000
Erro Puro	0,495	1,006	0,461	0,602
Total	112,560	106,850	148,870	128,150
F_{calc}	158,420	116,280	423,070	281,190
F_{tab(6,8)} (95%)	3,581	3,581	3,581	3,581
F_{calc}/F_{tab}	44,240	32,470	118,160	78,530
Coef. Correlação (R²)	0,9917	0,9887	0,9969	0,9953
% Var. Explicável	99,170	98,870	99,690	99,530
% de Max. Var. Explicável	99,560	99,060	99,690	99,530

Segundo Barros Neto et al. (2001), quando a razão F_{calc}/F_{tab} é maior que 1, o modelo é estatisticamente significativo e, se for maior que 5, modelo será além de significativo, preditivo (Biazus *et. al.*, 2006). Além desta análise, a ANOVA apresenta a correlação múltipla (R^2) a qual, quanto mais próxima da unidade, mais ajustados são os dados experimentais ao modelo, e as porcentagens de variâncias explicáveis simples e máximas que, quanto mais próximos de 100%, menos erros estarão sendo adicionados ao modelo devido à falta de ajuste, a erros experimentais e outros tipos de erro (Barros Neto *et al.*, 2001).

Com a análise de variância (ANOVA), Tabela 4.6 e os parâmetros teste F, R^2 e % de variância explicável, pode-se afirmar que os modelos empíricos (Equações 32 a 35) são estatisticamente significativos e preditivos, para um nível de 95% de confiança.

As Figuras 4.6 a 4.17 representam as superfícies de resposta, geradas para todas as possíveis combinações das variáveis de entrada e fixando as demais nos pontos otimizados. As superfícies foram plotadas com ajuda do soft *Statistica Versão 5*, através do uso dos dados obtidos experimentalmente para os quatro planejamentos. Observando-se as Figuras, verifica-se que a região que apresenta o verde mais intenso é onde se encontram as menores quantidades de MO presentes no solo (maior degradação da MO), ou seja, os menores valores para a variável de resposta, que é o objetivo principal dos experimentos.

As Figuras 4.6 a 4.8 representam as superfícies de resposta obtidas no primeiro planejamento, nas quais se pode observar graficamente que com a fonte UV tipo luz negra e com o aumento do volume de H₂O₂ e volume de solução de ferro, obteve-se o aumento da degradação de MO (Figuras 4.6 e 4.7). Enquanto que na Figura 4.8, a inserção de íons ferrosos causou maior degradação quando se utilizou maiores quantidades de do volume de H₂O₂.

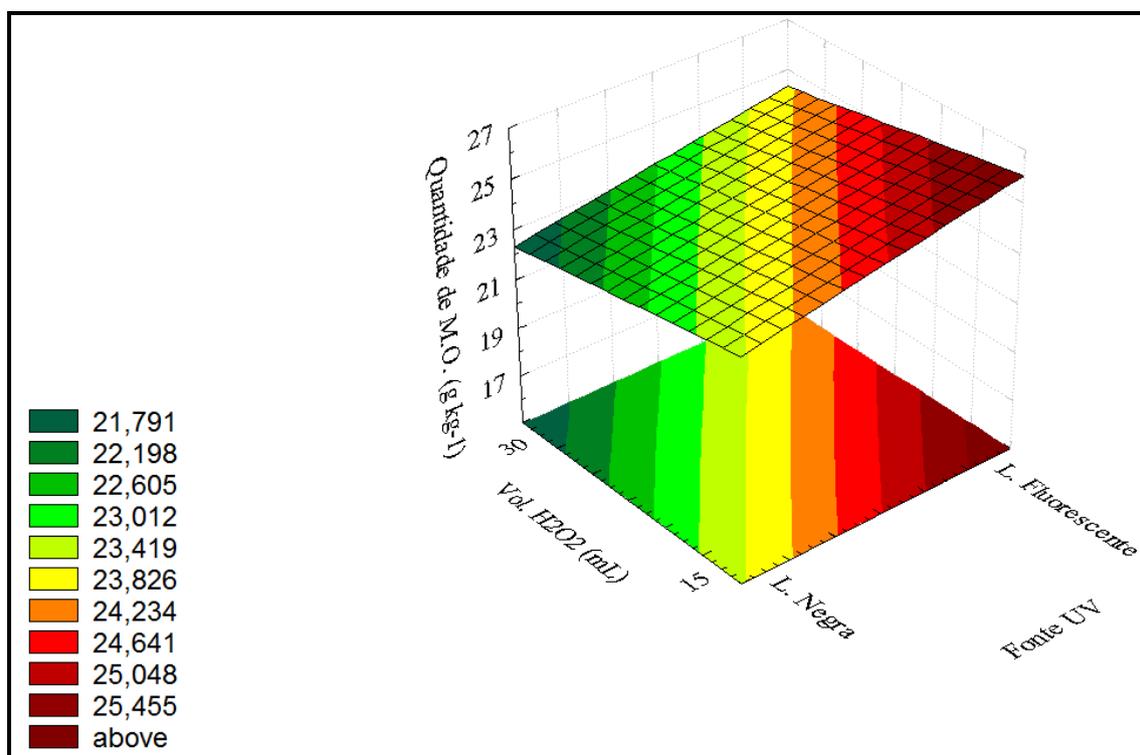


Figura 4.6: Gráfico de superfície de resposta volume de H₂O₂ e fonte UV para o planejamento 1

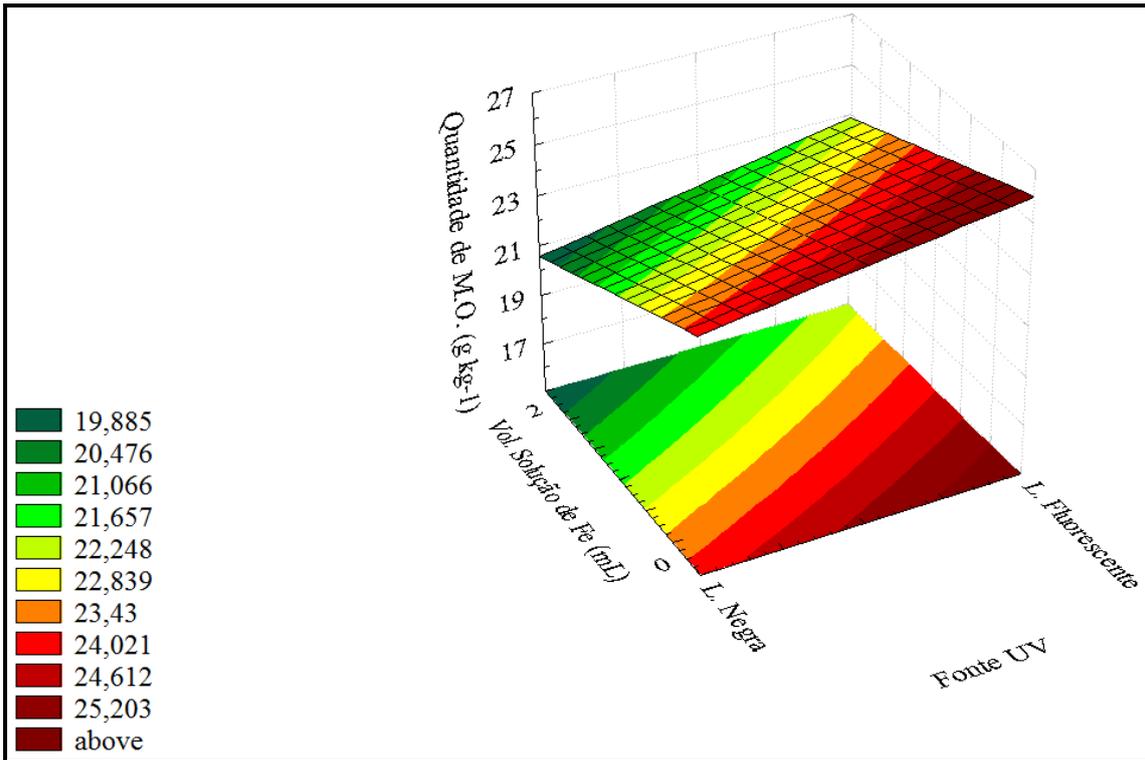


Figura 4.7: Gráfico de superfície de resposta volume da solução de Fe e fonte UV para o planejamento 1

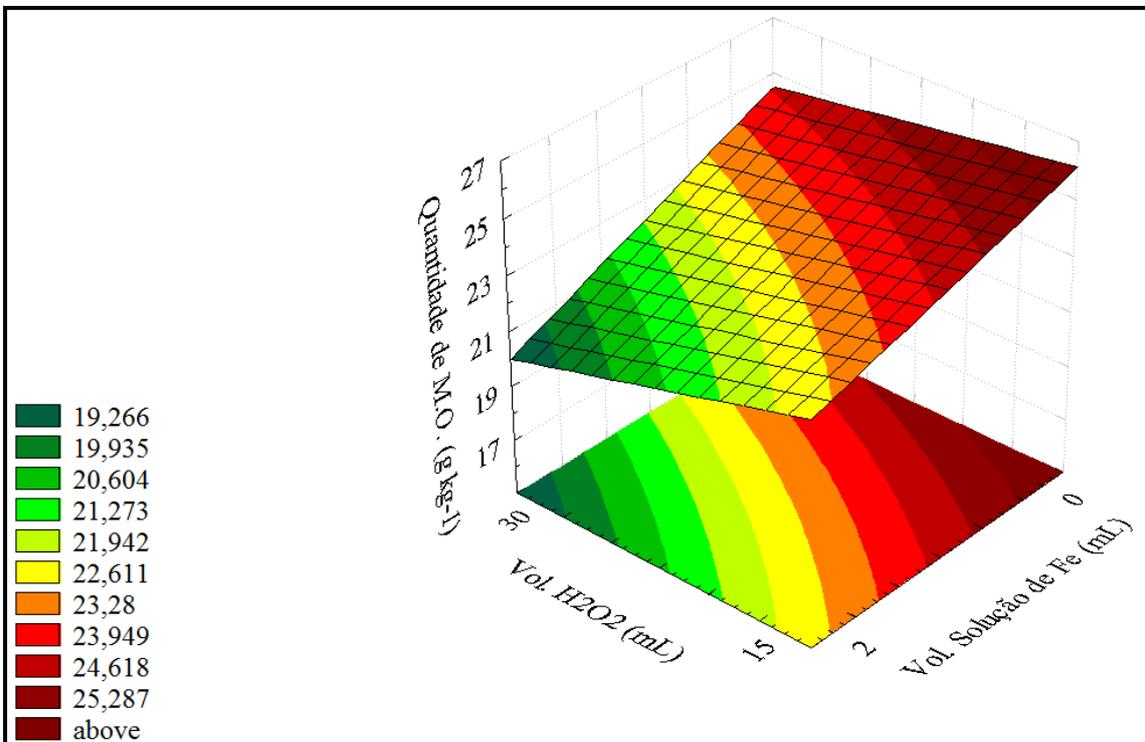


Figura 4.8: Gráfico de superfície de resposta volume de H₂O₂ e volume da solução de Fe para o planejamento 1

As superfícies de resposta obtidas no planejamento 2 estão representadas pelas Figuras 4.9 a 4.11. Nota-se, graficamente, que utilizando a fonte UV tipo luz fluorescente e a menor quantidade de massa de percarbonato de sódio e a não adição da solução de ferro, obteve-se uma menor degradação de MO (Figuras 4.9 e 4.10), o que não é o desejado neste trabalho. Na Figura 4.11, a não inserção de íons ferrosos também causou a diminuição da degradação quando foi utilizado menor quantidades do oxidante percarbonato de sódio.

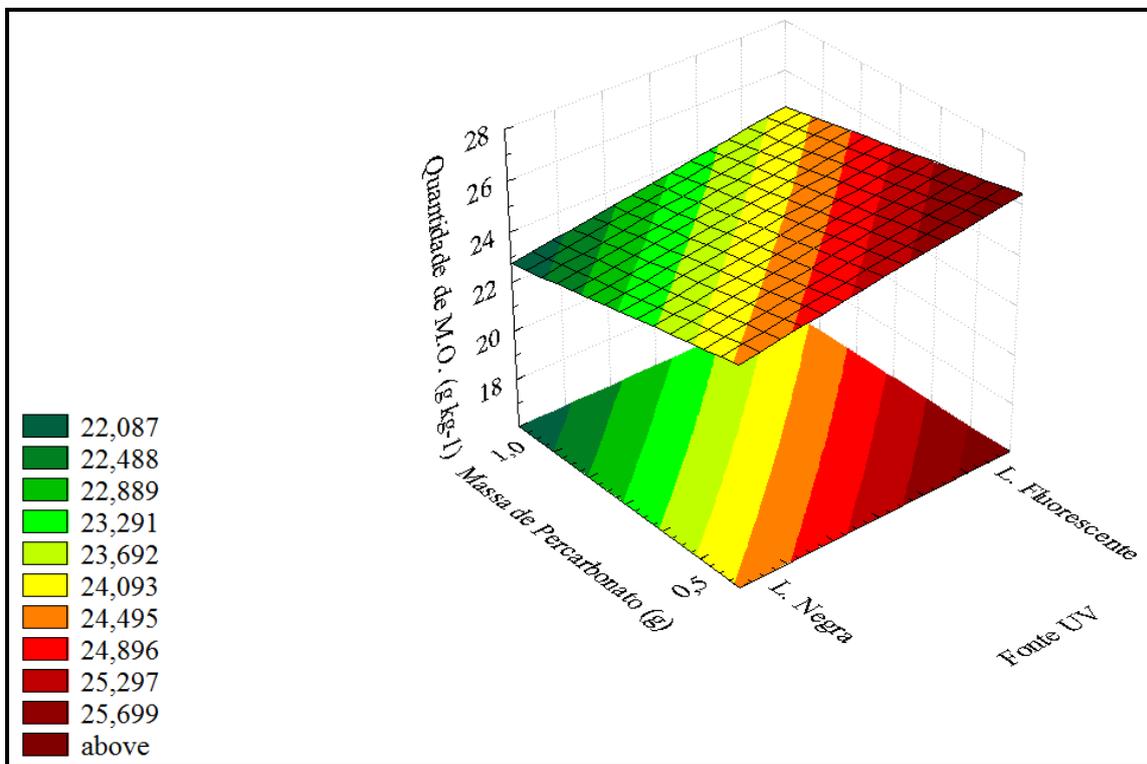


Figura 4.9: Gráfico de superfície de resposta massa de percarbonato de sódio e fonte UV para o planejamento 2

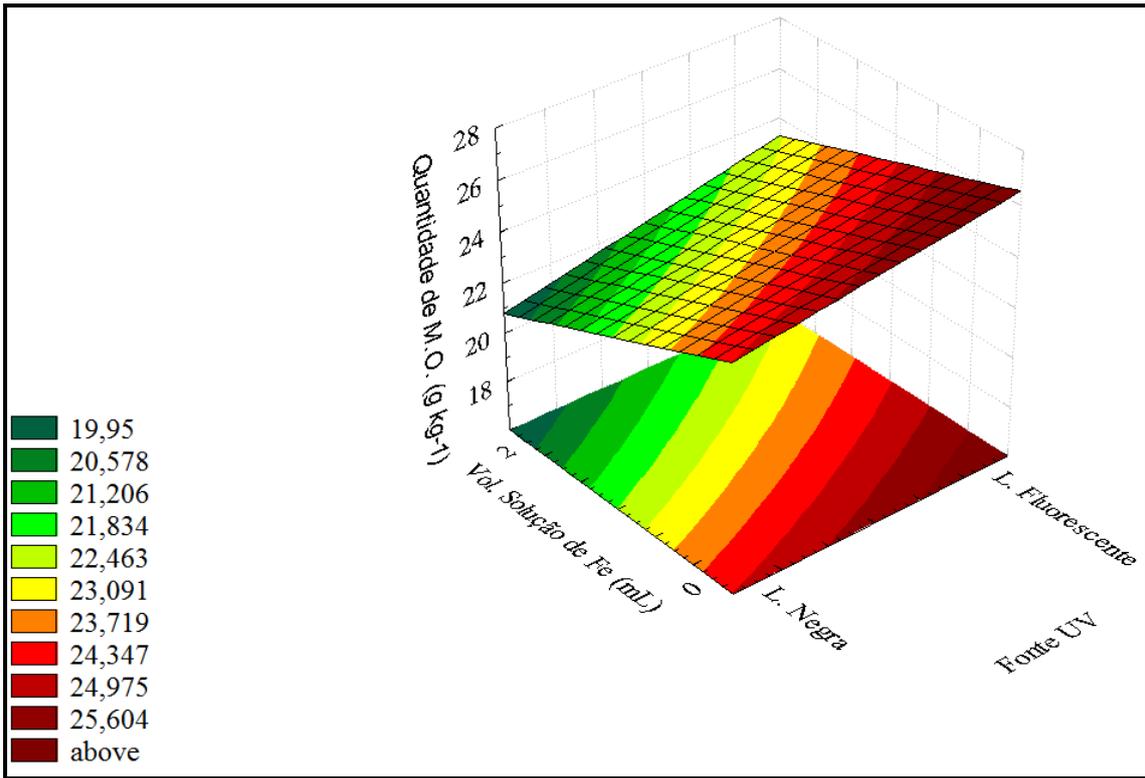


Figura 4.10: Gráfico de superfície de resposta volume da solução de Fe e fonte UV para o planejamento 2

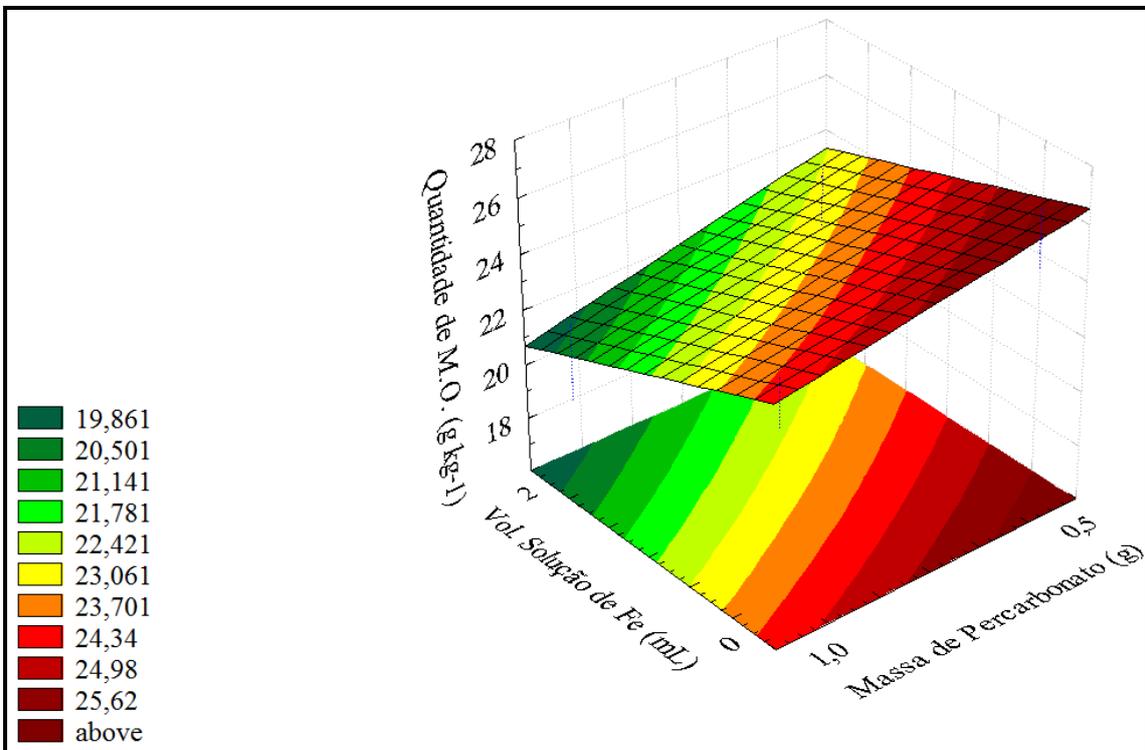


Figura 4.11: Gráfico de superfície de resposta volume da solução de Fe e massa de percarbonato de sódio para o planejamento 2

Para o terceiro planejamento, as superfícies de resposta obtidas estão mostradas nas Figuras 4.12 a 4.14, nas quais se pode observar graficamente que com a fonte UV tipo luz solar e com o aumento do volume de H₂O₂ e volume de solução de ferro, obteve-se o aumento da degradação de MO (Figuras 4.12 e 4.13). Já na Figura 4.14, a inserção de íons ferrosos e utilização de maiores quantidades de volume de H₂O₂ causaram uma degradação 15,458 g kg⁻¹.

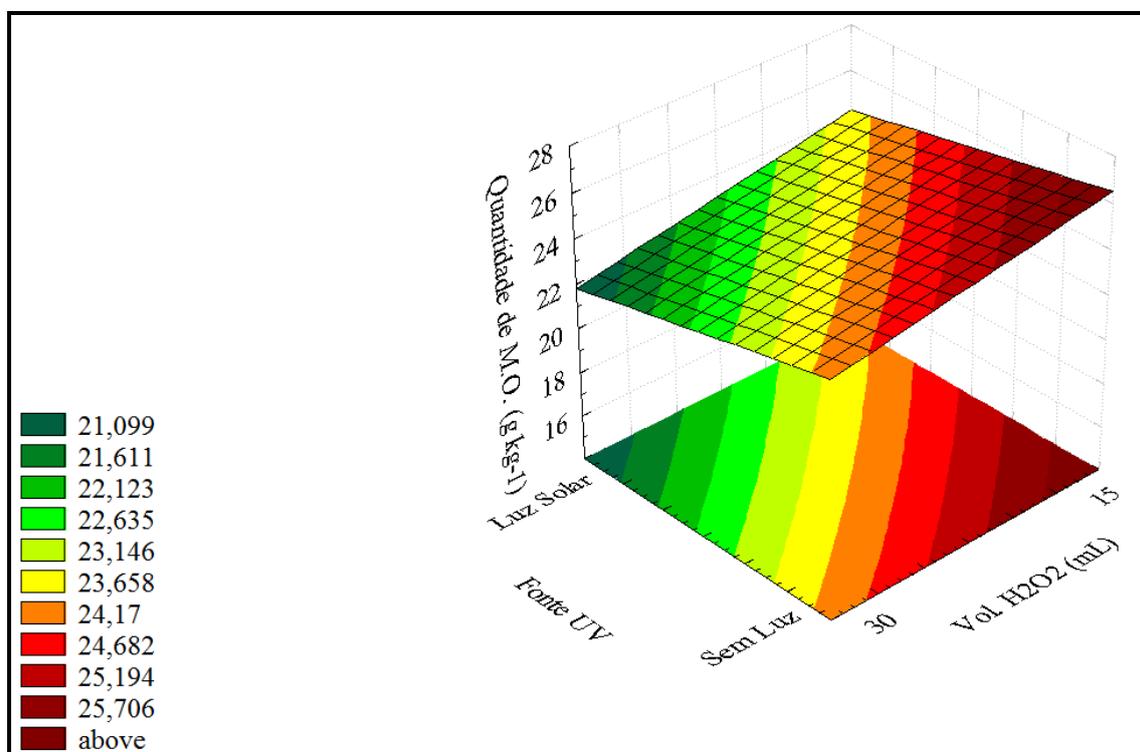


Figura 4.12: Gráfico de superfície de resposta volume de H₂O₂ e Fonte UV para o planejamento 3

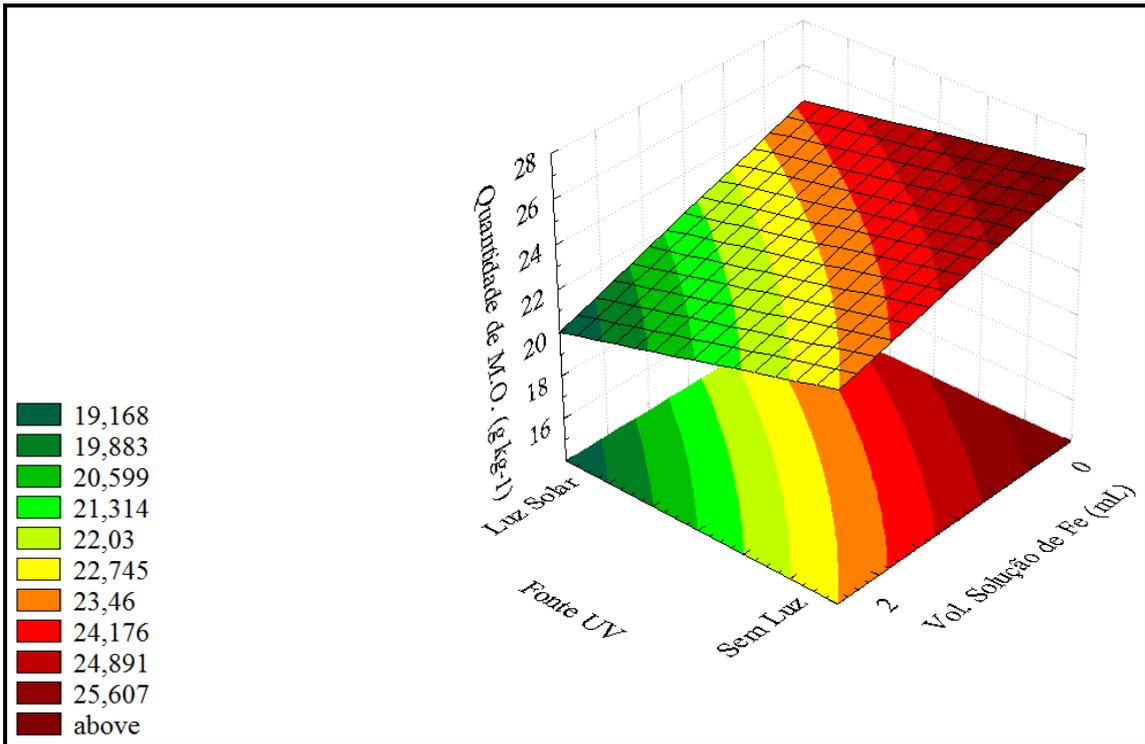


Figura 4.13: Gráfico de superfície de resposta Fonte UV e volume da solução de Fe para o planejamento 3

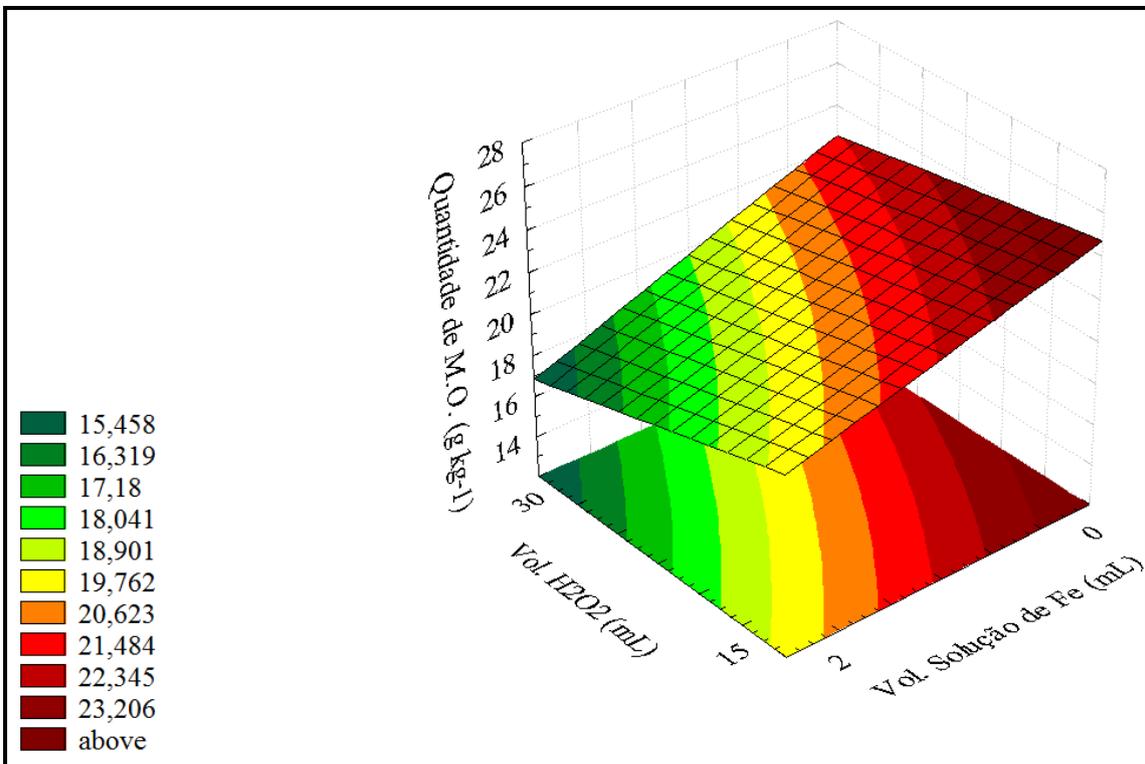


Figura 4.14: Gráfico de superfície de resposta volume de H₂O₂ e volume da solução de Fe para o planejamento 3

Finalmente, nas Figuras 4.15 a 4.17 se encontram as superfícies de resposta geradas a partir do planejamento 4. Observa-se, graficamente, que ao não usar radiação UV (ausência de luz) e utilizar a menor quantidade de massa de percarbonato de sódio e a não adição da solução de ferro, obtiveram-se maiores valores para quantidade de MO (Figuras 4.15 e 4.16), ou seja, uma menor degradação. Entretanto, quando é utilizada a maior massa de percarbonato de sódio e adição de íons ferrosos, obtém-se uma maior degradação da MO.

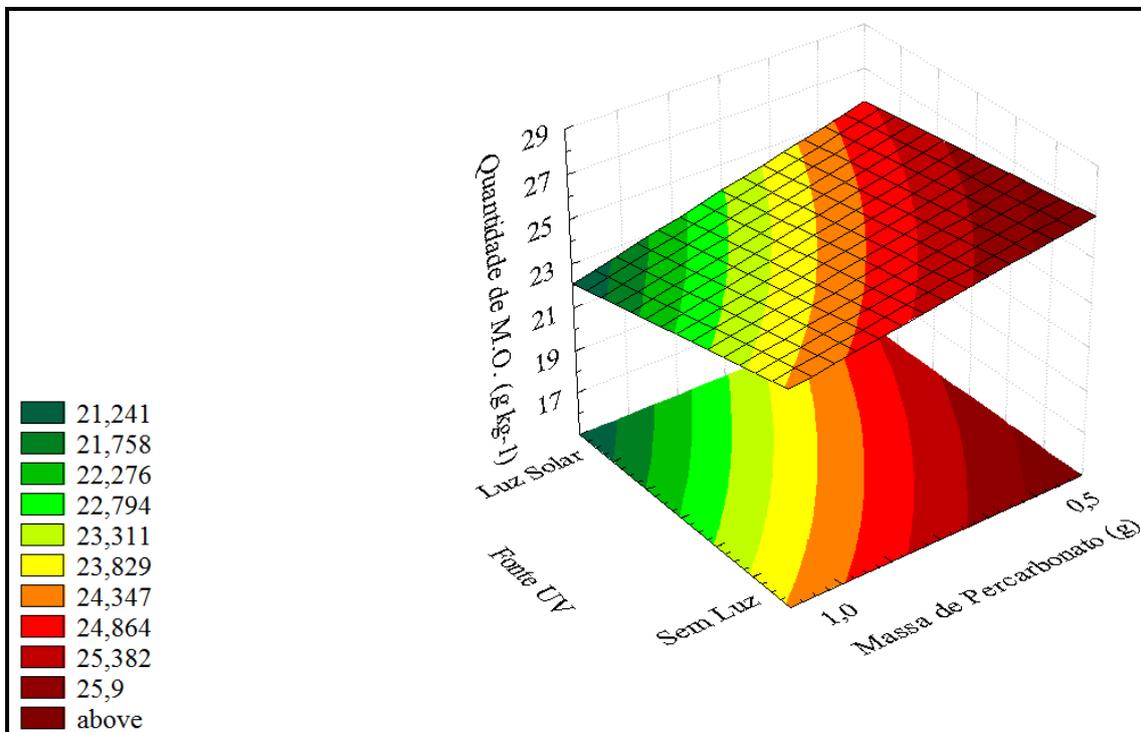


Figura 4.15: Gráfico de superfície de resposta fonte UV e massa de percarbonato de sódio para o planejamento 4

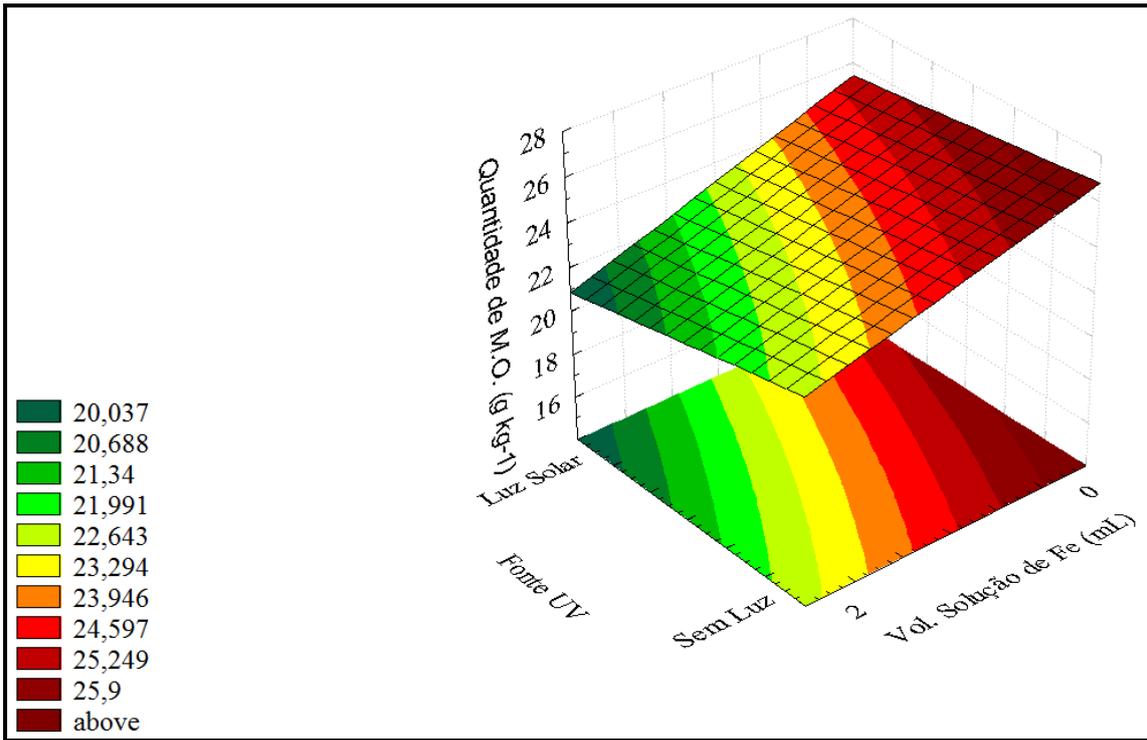


Figura 4.16: Gráfico de superfície de resposta fonte UV e volume da solução de Fe para o planejamento 4

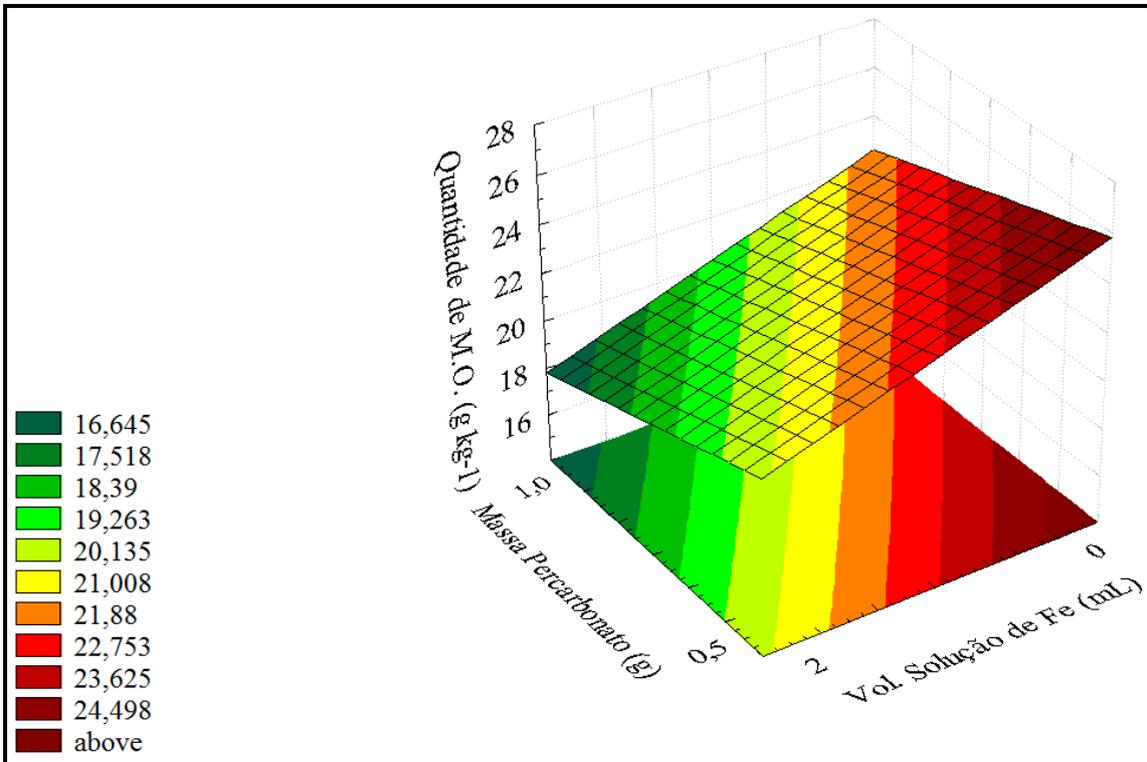


Figura 4.17: Gráfico de superfície de resposta massa de percarbonato de sódio e volume da solução de Fe para o planejamento 4

Pelo exposto, conclui-se que, no que diz respeito à diminuição das concentrações dos oxidantes, ficou evidente que a ausência de hidroxilas disponíveis para a degradação da matéria orgânica também diminui a eficiência oxidativa.

Em relação à utilização de diferentes fontes de radiação UV, os resultados mostraram que sua influência, comparada com a inserção de íons ferrosos ou com a concentração do oxidante, foi menos intensa.

Os processos que utilizaram luz negra ou radiação solar produziram os melhores resultados. A incidência da radiação UV regenera o Fe^{3+} em Fe^{2+} , conforme mostrou a Equação 17, descrita por Nogueira (2007). A faixa de comprimento de onda ideal para o reagente foto-Fenton está entre 300 e 400 nm, com a incidência solar iniciando aos 300 nm, portanto propícia para o sistema reativo.

A radiação proveniente da lâmpada negra é ideal para este tipo de processo. Entretanto, por questões óbvias de economia de custo operacional, alicerçada pelo resultado do experimento 12, comparado com o 8, a utilização da luz solar é um atrativo inquestionável para dar continuidade ao projeto.

Em relação aos sistemas com ausência de luz e com lâmpada fluorescente, os resultados foram bem próximos. A lâmpada fluorescente possui uma proteção de fósforo que torna o comprimento de onda de sua radiação incidente na faixa visível do espectro eletromagnético, ou seja, entre 400 e 700 nm, não ideais ao processo foto-Fenton. Porém, os resultados dos experimentos com maior teor de oxidante e cátions ferrosos, mesmo nesses dois sistemas isentos de radiação UV foram relevantes, com mais de 50% de remoção de MO, como por exemplo, mostraram os resultados dos experimentos 4 e 16.

4.4. DEGRADAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os experimentos utilizados como referência para a degradação dos HPA foram os números 12 (+1/+1/+1) e 28 (+1/+1/+1). Os mesmos representam a melhor condição de degradação da MO e utilizam a luz solar como fonte de radiação UV.

Os resultados referentes à degradação dos HPA estão descritos na Tabela 4.7. Esses HPA representam os 16 compostos prioritários para esta classe de

hidrocarbonetos, segundo a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (US EPA).

Tabela 4.7: Resultados da degradação dos HPA após POA

Compostos	Solo Contam. (mg kg⁻¹)	Exper. 12 (mg kg⁻¹)	Red. (%)	Exper. 28 (mg kg⁻¹)	Red. (%)
Naftaleno	33,33	3,12	90,64	5,98	82,06
Acenaftileno	3,04	0,97	68,09	1,67	45,07
Acenafteno	4,41	1,18	73,24	1,12	74,60
Fluoreno	12,95	3,41	73,67	5,88	54,59
Fenantreno	36,60	5,94	83,77	11,29	69,15
Antraceno	2,16	0,30	86,11	0,54	75,00
Fluoranteno	0,42	0,18	57,14	0,21	50,00
Pireno	3,94	1,82	53,81	2,24	43,15
Benzo(a)antraceno	0,41	0,06	85,37	0,17	58,54
Criseno	3,98	0,40	89,95	0,56	85,93
Benzo(k)fluoranteno	0,30	0,17	43,33	0,21	30,00
Benzo(b)fluoranteno	-	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pireno	-	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	-	-	-	-	-
ΣHPA	101,54	17,55	82,72	29,87	70,58

Os cinco últimos HPA estão temporariamente impossibilitados de serem mensurados devido às falhas na separação pela coluna ZB-5. A corrida cromatográfica apresentou um crescimento na linha de base após 40 minutos, dificultando a visualização dos picos. Entretanto, este tempo é insuficiente para leitura dos últimos 5 hidrocarbonetos. Esta falha, possivelmente, é devido a resíduos na coluna. Tentou-se reparar tal fato, porém sem obtenção de êxito.

Em relação àqueles quantificados, observou-se que os HPA de menor número de anéis nas cadeias são mais facilmente degradados, comparados com aqueles maiores, o que era esperado.

Outro aspecto importante é que ambos procedimentos experimentais adotados (diferentes oxidantes) apresentam bons resultados em relação à degradação dos HPA que foram quantificados.

Para que se possam comparar os resultados experimentais com a legislação vigente, segundo as Normas Holandesa e CETESB, por exemplo, seria imprescindível o conhecimento dos últimos 5 HPA não mensurados. Entretanto, sabe-se que as concentrações dos mesmos são muito baixas, quando comparadas com as dos

poliaromáticos com menor número de anéis, conforme mostrou Souza e Silva (2007), Santos (2005) e Ferrarese *et al.* (2008). Logo, é possível supor que o Σ HPA será abaixo do valor de alerta da Norma Holandesa, que é 20,5 mg kg⁻¹, para o experimento 12.

4.5. ESTUDO CINÉTICO OXIDATIVO

Realizados os planejamentos desenvolvidos para o reagente foto-Fenton (planejamento 1 e 3), conforme mostrado nos itens 4.2.1 e 4.2.2 deste trabalho, utilizaram-se os experimentos de número 8 e 12, ou seja, -1/+1/+1 e +1/+1/+1, como matriz para o estudo cinético do modelo adotado por esta pesquisa, detalhado no item 2.8. Os resultados para degradação da matéria orgânica (MO) no solo estão indicados nas Tabelas 4.8 e 4.9 e na Figura 4.18.

Tabela 4.8: Cinética de degradação da MO para o experimento 8 (-1/+1/+1)

Tempo (min)	MO ₁ (g kg ⁻¹)	MO ₂ (g kg ⁻¹)	MO (g kg ⁻¹) médio	v Coef. Esteq.	Conversão média (X) experimental	Conversão (modelo)	Erro Relativo (δ) 100 $\frac{ X_{ex} - X_{md} }{X_{md}}$
0,000	41,483	41,483	41,483	não ∃	0,000 ± 0,000	0,000	não ∃
3,000	35,084	34,978	35,031	0,048	0,156 ± 0,002	0,204	23,529
7,000	26,766	26,980	26,873	0,058	0,352 ± 0,004	0,382	7,853
10,000	23,247	23,354	23,301	0,063	0,438 ± 0,002	0,436	0,459
15,000	22,181	22,074	22,128	0,062	0,467 ± 0,002	0,475	1,684
20,000	20,261	20,048	20,155	0,066	0,514 ± 0,004	0,489	5,112
40,000	19,088	19,195	19,142	0,066	0,539 ± 0,002	0,516	4,457
60,000	18,982	19,088	19,035	0,065	0,541 ± 0,002	0,526	2,852

Tabela 4.9: Cinética de degradação da MO para o experimento 12 (+1/+1/+1)

Tempo (min)	MO ₁ (g kg ⁻¹)	MO ₂ (g kg ⁻¹)	MO (g kg ⁻¹) médio	v Coef. Esteq.	Conversão média (X) experimental	Conversão (modelo)	Erro Relativo (δ) 100 $\frac{ X_{ex} - X_{md} }{X_{md}}$
0,000	41,483	41,483	41,483	não ∃	0,000 ± 0,000	0,000	não ∃
3,000	34,125	34,018	34,071	0,050	0,179 ± 0,002	0,222	19,369
7,000	25,593	25,700	25,647	0,060	0,382 ± 0,002	0,396	3,535
10,000	21,328	21,434	21,381	0,068	0,485 ± 0,002	0,446	8,744
15,000	20,261	20,261	20,261	0,065	0,512 ± 0,000	0,486	5,350
20,000	19,195	18,982	19,088	0,067	0,540 ± 0,004	0,500	8,000
40,000	18,129	18,342	18,235	0,067	0,560 ± 0,004	0,526	6,464
60,000	18,022	17,915	17,969	0,066	0,567 ± 0,002	0,532	6,579

Os resultados indicaram uma conversão rápida nos primeiros 10 minutos. Este resultado está associado à rápida liberação de radicais hidroxilas, uma vez que o peróxido de hidrogênio é catalisado pelo ferro em ambos os experimentos. O erro relativo, referente ao resultado experimental comparado ao predito pelo modelo, no início do processo, com 3 minutos, foi demasiado devido à heterogeneidade do solo, provocando, possivelmente, degradações desiguais por toda extensão do solo contaminado, já que no início há apenas o solo compactado.

Para o cálculo experimental do coeficiente estequiométrico de v , utilizou-se a Equação 22, reorganizada por $v = (C_{mos0} - C_{mos}) / X_{H_2O_2} C_{H_2O_20}$. O coeficiente estequiométrico utilizado para dar continuidade à cinética foi igual **0,062 ± 0,001**. Ele representa a média obtida entre todos os coeficientes determinados experimentalmente.

Para os resultados sumarizados nas Tabelas 4.8 e 4.9, o coeficiente de determinação do modelo (D^2), descrito pela ANOVA (Equação 25), apresentou valores iguais a **0,869** e **0,806** respectivamente, representando um ajuste de **86,9%** e **80,6%** entre os resultados experimentais e preditos. Este resultado é insatisfatório, já que o ideal é que o D^2 aproxime-se da unidade. A razão pela qual o mesmo está distante do ideal está na grande diferença entre os resultados experimentais e preditos no primeiro ponto amostral (com 3 minutos). Excluindo-se hipoteticamente esse primeiro ponto, os valores de D^2 seriam respectivamente 0,950 e 0,932, representando uma condição bem diferenciada, comparada com àquela anteriormente descrita.

Os resultados da degradação do H_2O_2 encontram-se detalhados nas Tabelas 4.10 e 4.11 e na Figura 4.18.

Tabela 4.10: Cinética de degradação do H_2O_2 para o experimento 8 (-1/+1/+1)

Tempo (min)	$[H_2O_2]$ (g L ⁻¹)	$[H_2O_2]$ (g L ⁻¹)	$[H_2O_2]$ médio (g L ⁻¹)	Conversão média (X)	Conversão (modelo)	Erro
						Relativo (δ)
						$100 \left \frac{X_{ex} - X_{md}}{X_{md}} \right $
0,000	367,200	367,200	367,200	0,000 ± 0,000	0,000	não ∃
3,000	227,853	234,974	231,414	0,370 ± 0,014	0,425	12,941
7,000	117,487	106,806	112,147	0,695 ± 0,021	0,680	2,206
10,000	74,764	78,325	76,545	0,792 ± 0,007	0,781	1,408
15,000	46,283	53,403	49,843	0,864 ± 0,014	0,877	1,482
20,000	39,162	42,723	40,942	0,889 ± 0,007	0,928	4,203
40,000	21,361	24,921	23,141	0,937 ± 0,007	0,990	5,354
60,000	17,801	14,241	16,021	0,956 ± 0,007	0,999	4,304

Tabela 4.11: Cinética de degradação do H₂O₂ para o experimento 12 (+1/+1/+1)

Tempo (min)	[H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] médio (g L ⁻¹)	Conversão média (X)	Conversão (modelo)	Erro
						Relativo(δ)
						$100 \frac{ X_{ex} - X_{md} }{X_{md}}$
0,000	367,200	367,200	367,200	0,000 ± 0,000	0,000	não ∃
3,000	224,293	213,613	218,953	0,404 ± 0,021	0,452	10,619
7,000	99,686	106,806	103,246	0,719 ± 0,014	0,708	1,554
10,000	71,204	67,644	69,424	0,811 ± 0,007	0,806	0,620
15,000	42,723	42,723	42,723	0,884 ± 0,000	0,896	1,339
20,000	35,602	32,042	33,822	0,908 ± 0,007	0,941	3,507
40,000	17,801	14,241	16,021	0,956 ± 0,007	0,993	3,726
60,000	10,681	14,241	12,461	0,966 ± 0,007	0,999	3,303

O modelo cinético utilizado nesta pesquisa foi descrito pela Equação 24. Para o cálculo experimental da constante cinética da reação (k), fez-se necessário um cálculo iterativo, que resultou em $k = 0,0010 \text{ kg}_{\text{solo}} \text{ L g}_{\text{mos}}^{-2} \text{ min}^{-1}$ para o experimento 8 (-1/+1/+1) e $k = 0,0011 \text{ kg}_{\text{solo}} \text{ L g}_{\text{mos}}^{-2} \text{ min}^{-1}$ para o experimento 12 (+1/+1/+1).

Os coeficientes de determinação do modelo (D^2), para os resultados descritos nas Tabelas 4.10 e 4.11, de acordo com a ANOVA (Equação 25), apresentaram valores iguais a **0,954** e **0,968**, respectivamente. Representando um ajuste de **95,4%** e **96,8%** entre os resultados experimentais e preditos.

Todos os resultados estão resumidos graficamente em função da conversão do H₂O₂ e da matéria orgânica presente no solo na Figura 4.18.

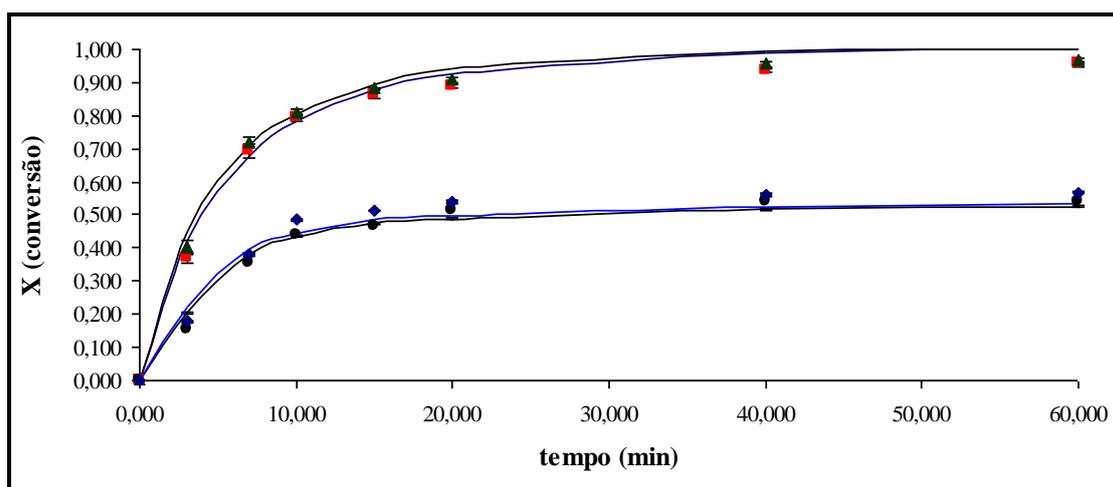


Figura 4.18: Conversão do H₂O₂, sendo (■) para o experimento com luz negra e (▲) para luz solar; Conversão da matéria orgânica no solo, sendo (●) para o experimento com luz negra e (◆) para luz solar; Linhas contínuas representando as curvas obtidas de acordo com o modelo cinético elaborado

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1. CONCLUSÕES

O solo utilizado neste trabalho foi retirado do Município de Ipojuca – PE, no local onde está sendo construída a refinaria de petróleo Abreu e Lima. Ele foi contaminado com óleo diesel comercial, um combustível derivado do petróleo rico em espécies orgânicas tóxicas, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, entre outros.

Na seqüência de proposição de um tratamento para um solo contaminado com combustível derivado de petróleo, via degradação por oxidação avançada, utilizando-se os reagentes Fenton e percarbonato de sódio, concluiu-se que tais oxidantes foram eficazes na degradação da matéria orgânica presente no solo.

O solo *in natura* analisado apresentou-se levemente argiloso, com 36% de argila, o que teoricamente dificultaria a retirada do material tóxico. Entretanto, este efeito foi contrabalanceado com a contaminação recente do mesmo, que facilita a degradação destes compostos aderidos ao solo quando comparado com uma contaminação antiga.

A MO do solo foi 2,637 g kg⁻¹ antes da contaminação. O mesmo apresentou-se igual a 41,483 g kg⁻¹ após adição do óleo diesel. Em seguida, utilizando-se os POA, este valor caiu para 15,516 g kg⁻¹, indicando uma redução de aproximadamente 62%. Esta diminuição percentual é satisfatória, porém, vale ressaltar como sugestão para futuros projetos, a utilização de uma concentração maior de oxidante buscando uma redução mais acentuada no teor de MO.

Para a realização dos POA, foi realizado um estudo de planejamento fatorial 2³ a fim de se obter informações da influência das variáveis de entrada: fonte de radiação UV, concentração do oxidante e inserção de íons ferrosos como catalisador. Dentre as variáveis estudadas, todas apresentaram representatividade, porém, a inserção de íons ferrosos foi aquela mais contundente. Enquantoque o tipo de radiação UV não se mostrou tão representativa.

Dentre os experimentos realizados, aqueles que foram testados com máxima concentração de oxidante e inserção de Fe²⁺ apresentaram os melhores resultados, com redução da MO em aproximadamente 60%. Os ensaios citados foram 8/24 e 12/28.

Um estudo estatístico dos planejamentos fatoriais foi feito, no qual se apresentaram os modelos empíricos, com os parâmetros estatisticamente significativos, obtidos pela regressão dos dados experimentais da quantidade MO. Também se realizou a avaliação desses modelos pela metodologia da análise de variância (ANOVA) para os quatro planejamentos. A partir dessa análise, foi possível afirmar que os modelos empíricos (Equações 32 a 35) são estatisticamente significativos e preditivos, para um nível de 95% de confiança. Já que as correlações múltiplas (R^2) ficaram muito próximas da unidade, mostrando que os dados experimentais estão ajustados aos modelos, como também as porcentagens de variâncias explicáveis simples e máximas ficaram próximas de 100%, confirmando que menos erros estarão sendo adicionados aos modelos devido à falta de ajuste, a erros experimentais e outros tipos de erro (Barros Neto *et al.*, 2001).

Terminada a etapa referente ao planejamento fatorial, nas duas melhores condições para o reagente foto-Fenton, realizou-se um estudo cinético oxidativo. Os resultados indicaram uma conversão quase total do H_2O_2 em 60 minutos de processo. Utilizou-se um modelo cinético oxidativo descrito na literatura comparando-o aos resultados experimentais obtidos. Ele indicou um bom ajuste aos resultados laboratoriais obtidos, com coeficientes de determinação do modelo (D^2) iguais a **0,9002** e **0,9227** para a conversão da matéria orgânica e **0,9974** e **0,9884** para conversão do H_2O_2 .

Finalmente, quantificando-se os valores dos HPA presentes no solo, percebeu-se que o solo contaminado estava com uma carga orgânica superior a 100 mg de HPA kg^{-1} de solo. Entretanto, após os POA Fenton e percarbonato de sódio, estes valores caíram para aproximadamente 20 mg kg^{-1} (admitindo-se baixas concentrações dos últimos HPA não mensurados), portanto, próximo ou até mesmo inferior aos regulamentados pela CETESB ou pela Norma Holandesa, sugerindo então que tais processos podem ser aplicados para degradação de matéria orgânica em áreas contaminadas.

5.2. PERSPECTIVAS

Como possíveis perspectivas para continuação deste trabalho, destacam-se:

- A utilização de uma quantidade maior de oxidante em novas injeções ao longo do tempo de exposição, como também aumentar o volume de Fe^{2+} (catalisador);

- O uso de um reator de mistura capaz de processar grandes quantidades de solo contaminado;
- A realização de teste de toxicidade do solo após a utilização dos POA;
- Comparação do fluxo energético proveniente da radiação solar do dia do experimento com a da luz negra.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES; Disease Registry. Toxicological profile for lead. Atlanta: USA department of Health and Human Services, 1996.
- AINA, R.; PALIN, L.; CITTERIO, S. Molecular evidence for benzo[a]pyrene and naphthalene genotoxicity in *Trifolium repens* L. *Chemosphere*, v. 65(4), p. 666-673, 2006.
- ALBUQUERQUE, L. F.; MELO, R. P. F.; MELO, J. L. S.; CHIAVONE FILHO, O. Oxidação avançada para tratamento de efluente têxtil contendo Índigo Blue Clarificado com coagulante salio. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- APPERT-COLLIN, J.C. Contribution à l'analyse des risques lies au transport d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les milieux poreux naturels : du système modèle à l'échantillon de sol pollué. *Thèse de Doctorat INPL*, Nancy, 1999.
- ARAGÃO, I. L. S.; LIMA, N. S.; LIMA, A. S.; CAVALCANTI, E. B. Tratamento de chorume pelo processo oxidativo avançado Fenton. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- ATSDR. Toxicological Profiles. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U. S. Public Health Service (CD-ROM), 1997.
- BAIRD, C. Química Ambiental. 2ª Ed. Editora Bookman, São Paulo, p. 380-389 e 552-565, 2002.
- BARONI, P.; PEREIRA, J. F.; BERTAZZOLI, R.; TOMAZ, E. Degradação fotoeletroquímica do fenol em escala piloto. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos. Campinas – SP. Editora da UNICAMP, Campinas, 2001.
- BAUER, R. Applicability of solar irradiation for photochemical wastewater treatment. *Chemosphere*, v. 29(6), p. 1225-1233, 1994.

- BATISTA, A. P. S.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Influência da fonte de ferro sobre a degradação do antibiótico Sulfatiazol por processo foto-Fenton. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- BÉLTRAN, F. J.; GONZÁLEZ, M.; ALVÁREZ, P. Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada (II): Procesos com peróxido de hidrogeno. *Ingenieria Química*, p. 332, 165 -169, 1997.
- BIAZUS, J. P. M; SANTANA, J.C.C; SOUZA, R.R. Modelagem empírica do processo de biodegradação de efluentes protéicos por enzimas de *Carica papaya sp.* *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 10(2), 2006.
- BJORSETH, A.; RAMDAHL, T. Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons Marcel dekker, *INC New York and Basel*, 1986.
- BLANCO, M.; BARBOSA, A. M. J.; CUNHA, R. L.; FERREIRA, V. S.; OLIVEIRA, S. C. Degradação fotoquímica do medicamento antineoplástico Dicloridrato de Mitoxantrona. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GOB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E. P.; PAYAWAN, L., Jr.; STRAUB, M.; WORNER, M .; BRAUN, A. M. New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions . *The Journal of Physical Chemistry A.*, v. 102(28), p. 5542-5550, 1998.
- BOTKIN, D.; KELLER, E. *Environmental Science. Earth as a Living Planet*. 5ª Ed. John Wiley & Sons, Nova York, 2005.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G.L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. Introdução a Engenharia Ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável. 2ª Ed. Editora Pearson, São Paulo, p. 125-133, 2005.
- CARDEÑA, U. J.; NASCIMENTO C. A. O.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; Tratamento de efluentes aquosos contendo 2,4-diclorofenol por meio de Processo Oxidativo Avançado Fotoquímico. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.

- CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M.; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO R. F. Técnicas de extrações e procedimentos de *clean-up* para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. *Química Nova*, v. 31(6), p. 1371-1377, 2008.
- CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2005.
- CHEN, Y., SUN, Z., YANG, Y .; KE, Q. Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, v. 142, p. 85–89, 2001.
- CHIRON, S.; FERNANDEZ-Alba, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-Calvo, E. Pesticide chemical oxidation: State-of-the-Art. *Water Research.*, v. 34(2), p. 366-337, 2000.
- CORSEUIL, H. X., MARINS, M. D. M. Contaminação de água subterrânea por derramamento de gasolina: O problema é grave? *Engenharia Sanitária e Ambiental.*, v. 2, p. 50-54, 1997.
- CORSEUIL, H.X.; HUNT, C.S.; SANTOS, F.C.R .; ALVAREZ, J.J.P. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. *Water Research.*, v. 32(7), p. 2065-2072, 1998.
- CORSON, W. H. Manual Global de Ecologia: o que você pode fazer a respeito da crise do meio ambiente. 2ª Ed., Editora Augustus, São Paulo, 1993.
- CUNHA, R. L.; SILVA, L. M.; GOZZI, F.; MACHULEK Júnior, A.; BLANCO, M.; FERREIRA, V. S.; OLIVEIRA S. C. Estudo da degradação de medicamentos da classe dos Quimioterápicos pelo processo foto-Fenton. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- D'AGOSTINHO, A.; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (Kd) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de sorção. *Química Nova*, v. 29(4), 2006.
- DIAS, F. F. S.; PACHECO FILHO, J. G. A.; CHIAVONE FILHO, O.; MELO. R. P. F. Utilização de luz solar no processo foto-Fenton para o tratamento fotoquímico de efluente têxtil. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.

- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. 2ª Ed., revisada e atual, p. 212, Rio de Janeiro, 1997.
- ENELL, A.; REICHENBERG, F.; EWALD, G. ; WARFVINGE, P. Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. *Chemosphere*, v. 61(10), p. 1529-1538, 2005.
- FARES, A- M. Combination of photo-oxidation processes with biological treatment. *Tese de Doutorado*, Universitat de Barcelona, Facultat de Química, Department d'enginyeria química/Metal-Lúrgia, 2003.
- FERRARESE, E.; ANDREOTOLA, G.; OPREA, I. A. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 128–139, 2008.
- FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia da Reações Químicas, 3ª Ed. LTC, p. 850–851, 2002.
- FREIJER, J. J.; VELING, E.J . M.; HASSANIZADEH, S. M. Analytical solutions of the convection dispersion equation applied to transport of pesticide in soil columns. *Environmental Modelling & Software*, v. 13, p.139 – 149, 1998.
- FLOTRON, V. ; DELTEIL, C., PADELLEC, Y .; CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon from soil, sludge and sediment sample using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, v. 59, p. 1427–1437, 2005.
- GAO, Y.; XIONG, W.; LING, W.; XU, J. Sorption of phenanthrene by soils contaminated with heavy metals. *Chemosphere*, v. 65(8), p. 1355-1361, 2006.
- GERALDO FILHO, P. R.; MOSCIATI J. V. D.; DIAS, N. C.; BRAGA, M. C. B.; Sottoriva, P. R. S. Tratamento do chorume gerado no aterro sanitário do Cachimba na RM de Curitiba-PR. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- GHISELLI, G. Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas, 2002.

- GHISELLI, G. ; JARDIM, W. F. ; LITTER, M.I.; MANSILLA, H. D. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-modificado reactions under UV-A irradiation. *Journal Photochemical Photobiology A.*, v. 167, p. 59-67, 2004.
- GOZZI, F.; FLORIANO A. P.; CUNHA, R. L.; MACHULEK JÚNIOR, A.; BLANCO, M.; FERREIRA, V. S.; OLIVEIRA, S. C. Degradação foto-química do herbicida Clorimurrom Etilico utilizando o Processo foto-Fenton. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- HASSET, J.J.; BANWART, W.L.; WOOD, S.G.; Means, J.C. Sorption of α -naphthol: Implications concerning the limits of hydrophobic partitioning. *Soil Science Society of America Journal.*, v. 45(1), p. 38-42, 1981.
- HIGARASHI, M. M. Processos oxidativos avançados aplicados a remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas. *Tese Doutorado – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas*, 1999.
- HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química.*, v. 79, p. 16-20, 2000.
- IARC – International Agency for Research on Cancer. Overall evaluation of carcinogenicity: An updating of IARC Monographs. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Supplement 7, *International Agency for Research on Cancer*, World Health Organization, Lyon, 1987.
- JARDIM, W. F. Remediação de áreas contaminadas usando o reagente Fenton Modificado. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- LI, X. D. ; SCHWARTZ, F. W. DNAPL remediation with in situ chemical oxidation using potassium permanganate II. Increasing removal efficiency by dissolving Mn oxide precipitates. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 68(3-4), p. 269-287, 2004.
- LOCATELLI, M.A.F. Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia. *Tese de doutorado. Instituto de Química. UNICAMP. Campinas, São Paulo*, 2006.

- MACKAY, D.; SHIU, W.Y.; MA, K.C. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. *Lewis Publishers*, 2, 1992.
- MANSILLA, H. D. Oxidación de antibióticos mediante procesos oxidativos avanzados. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E. M.; Sposito, G. Mechanism of Atrazine Sorption by Humic Acid: A Spectroscopic Study. *Environmental Science and Technology*, v. 28(11), p. 1867-73, 1994.
- MATOS, T. A. F.; DIAS, A. L. N.; REIS, A. P.; SILVA, M. R. A.; KONDO, M. M. Aplicação dos POA para o tratamento de um efluente líquido proveniente do uso de agrotóxicos em morango. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- MAZZI, D. P.; ARTIOLI, C.; PIETRI, F. V.; NASCIMENTO, C. A. O.; MORAES, J. E. F. Degradação do fenol em efluentes aquosos industriais usando um reator foto-químico contínuo via UV/H₂O₂. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- MESQUITA, A. C. Uso das Técnicas de oxidação química e biodegração na remoção de alguns compostos recalcitrantes. *Tese de Doutorado*, COPPE, Departamento de Engenharia Civil, UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.
- MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT DU QUÉBEC. Guide Standard de caractérisations des terrains contaminés, 1988.
- MONEZI, N. M.; Takashima, K. Remoção do azo corante Direct Red 80 por processos foto-catalíticos na presença de TiO₂ e ZnO. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- MOREIRA, C. A.; DOURADO, J. C. Análise de contaminantes de fase líquida não aquosa (NAPLs) por aplicação do método eletromagnético indutivo (EM). *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 23(3), 2005.
- NOGUEIRA, Raquel F. P.; ALBERICI, Rosana M.; JARDIM, Wilson F. Photodegradation of wastewaters in the presence of TiO₂ and Fenton's reagent. *Chemical Oxidation*, v. 6, p. 221-230, 1997.

- NOGUEIRA, Raquel F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova.*, v. 30(2), p. 400-408, 2007.
- NAKHLA, G. Biokinetic modeling of in situ bioremediation of BTX compounds- impact of process variables and scaleup implications. *Water Research*, 37(6), 1296-1307, 2003.
- OLIVEIRA, J. G. C.; BRANDÃO, Y. B.; TEODÓSIO, J. R.; BENACHOUR, M. Tratamento de efluentes líquidos industriais contaminados com fenol por oxidação termoquímica aplicando a tecnologia DiCTT. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- PANDIYAN, T.; MARTINEZ RIVAS, O.; OROZCO MARTINEZ, J.; BURILLO AMEZCUA, G.; MARTINEZ-CARRILLO, M. A. Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry.*, v. 146(3), p. 149-155. 2002.
- PEIXOTO, A. L. C.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Fotodegradação do herbicida Amicarbazone por fotólise direta em reator fotoquímico anular co-axial. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- PIGNATELLO, J. J. Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. *SSSA Special Publication.*, 1989.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology.*, v. 26(5), p. 944-51, 1992.
- RESENDE, J. D.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; Tratamento de efluentes aquosos contendo 2,4-diclorofenol por meio de Processo foto-Oxidativo Solar. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- RAMOS, L.; SOJO, L. E.; VREULS, J. J.; BRINKMAN, U. A. Th. Study of the Fast Competitive Adsorption of Pesticides in Soils by Simultaneous Filtration and

- Solid-Phase Extraction with Subsequent GC-MS. *Environmental Science and Technology*, v. 34(6), p. 1049-1055, 2000.
- RIVM - Integrated Criteria Document Nitrate. (Eds. Duijvenboode W v, Matthijsen AJCM); RIVM report 758473012, 1989.
- ROCHA, C, J.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. *Introdução à Química Ambiental*, Editora Bookman, 2004.
- RODRIGUES, S.; DUARTE, A.C. Poluição do solo: revisão generalista dos principais problemas. In: Castro, A.; Duarte, A.; Santos, T. *O ambiente e a saúde*. Instituto Piaget, p. 136-176, 2003.
- RODRIGUEZ, Miguel L.; TIMOKHIN, Vitaliy I.; CONTRERAS, Sandra; CHAMARRO, Esther; ESPLUGAS, Santiago. Rate equation for the degradation of nitrobenzene by 'Fenton-modificado' reagent. *Advances in Environmental Research*, v. 7(2), p. 583-595, 2003.
- ROMERO. A.; SANTOS, A.; VICENTE, F.; RODRIGUEZ, S.; LAFUENTE, A. L. In situ oxidation remediation technologies: Kinetic of hydrogen peroxide decomposition on soil organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, v. x, p. x-y, 2008.
- SANTOS (A), M. S.; CAVALCANTI, E. B.; FIGUEIREDO, R. T. Degradação fotocatalítica dos compostos BTEX em águas subterrâneas. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- SANTOS (b), S. S. Remediação de solos contaminados por derivados de petróleo utilizando processo foto-Fenton. *Dissertação de Mestrado*, UFPE - Recife, 2005.
- SCHWARZENBACH, R, P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. *Environmental Organic Chemistry*. Wiler Interscience Publication, 1992.
- SOBREIRA, L. A. D.; PACHECO FILHO, J. G. A.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; SILVA, V. L. Otimização da degradação do corante Amarelo Ouro Remazol RNL através do processo foto-Fenton. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- SOUSA, L. G.; GONÇALVES, I. C.; FRANCO, D. V.; SILVA, L. M. Aplicação do POA UV/H₂O₂ na descoloração de soluções contendo o corante têxtil laranja

- Cassafix CA-2R 150. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- SOUZA E SILVA, P. T. Estudo dos Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento dos Solos Contaminados por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. *Tese de Doutorado*, UFPE, Recife, 2007.
- SILVA, S.M.T. Diagnóstico da contaminação por HPAs individuais e totais em sedimentos do mesolitoral na Baía de todos os Santos. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química da UFBA. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2002.
- SILVA(A), D. N. Aplicação do processo foto-Fenton no tratamento de efluentes industriais. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- SILVA(B), C. R.; Maniero, M. G.; Rath, S.; Guimarães, J. R. Degradação da Flumequina por H₂O₂/UV. *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.
- SIMONNOT, M.O.; CROZE, V. Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués . *Techniques de l'Ingénieur*, Dossier J3981, 2007.
- THE (MERCK) INDEX. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. 12^a Ed. 1996.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contamination of waters by BTXs and processes used in the remediation of contaminated sites. *Química Nova*, v. 27(3), p. 441-446, 2004.
- TOSCANO, J. A. S. Influência das substâncias húmicas aquáticas na determinação de atrazina por imunoensaio (ELISA). *Tese de doutorado.*, Instituto de Química de Araraquara, 1999.
- US EPA - United States Environmental Protection Agency. Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites. Peer Review Draft. OSWER 9355.4-24. Office of Solid Waste and Emergency Response. 2001.
- US EPA - United States Environmental Protection Agency. How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers. Office of Solid Waste and Emergency Response, US EPA: Washington, DC, 2004.

VELOSA, A. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Redução do 2-clorofenol a partir da reação com ferro metálico (Fe^0). *Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (V EPOA)*, São Paulo, 2009.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, v. 8(4), p. 125-31. 1975.

WALTER, T.; EDERER, H. J.; FÖRST, C. ; Stieglitz, L. Sorption of selected polycyclic aromatic hydrocarbons on soils in oil-contaminated systems. *Chemosphere.*, v. 41, p. 387-397, 2000.

ZHANG, H.; JI, L.; WU, F. ; Tan, J. In situ ozonation of anthracene in unsaturated porous media. *Journal Hazardous Materials*, v. 120, p. 143-148, 2005.

SITES CONSULTADOS NA INTERNET:

<http://www.refap.com.br>. Acesso em 5 de fev. 2009.

http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf. Acesso em 20 de mar. 2009.

<http://www.wikipedia.com.br>. Acesso em 13 de jan. 2010.

<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/solo/poluicao.asp>. Acesso em 23 de jun. 2009.

<http://www.regenesis.com/documents/Regenesis%20ISCO%20RegenOx%20Design%20Manual%20.pdf>. Acesso em 2 de jul. 2009.

http://www.clean.com.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=179%3Aregenox&catid=73%3Aaceleradores-de-bioremediacao&Itemid=83. Acesso em 2 de jul. 2009.

ANEXO I

Desenvolvimento do modelo cinético

Análise dimensional da equação (23):

$$\frac{dX_{H_2O_2}}{dt} = k \frac{m_{mos}}{V} C_{H_2O_2,0} (1 - X_{H_2O_2}) \left(\frac{C_{mos_0}}{C_{H_2O_2,0}} - v X_{H_2O_2} \right)$$

$$\text{min}^{-1} = \frac{k g_{solo} L g_{mos}^{-2} \text{min}^{-1} g_{mos}}{L} g_{H_2O_2} L^{-1} \left(\frac{g_{mos_0} k g_{solo}^{-1}}{g_{H_2O_2,0} L^{-1}} \right)$$

Desenvolvimento:

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{mdt} = \frac{1}{V} k C_{H_2O_2} C_{mos}$$

$$-\frac{d(C_{H_2O_2} (1 - X_{H_2O_2}))}{dt} = \frac{mk}{V} C_{H_2O_2} C_{mos}$$

$$C_{H_2O_2} = C_{H_2O_2,0} (1 - X_{H_2O_2})$$

$$C_{mos} = C_{mos_0} - v C_{H_2O_2,0} X_{H_2O_2}$$

Substituindo $C_{H_2O_2}$ e C_{mos} , temos

$$-\frac{dC_{H_2O_2,0}}{dt} + \frac{dC_{H_2O_2,0} X_{H_2O_2}}{dt} = \frac{mk}{V} C_{H_2O_2,0} (1 - X_{H_2O_2}) (C_{mos_0} - v C_{H_2O_2,0} X_{H_2O_2})$$

$$C_{H_2O_2,0} \frac{dX_{H_2O_2}}{dt} = \left(\frac{mk}{V} C_{H_2O_2,0} - \frac{mk}{V} C_{H_2O_2,0} X_{H_2O_2} \right) (C_{mos_0} - v C_{H_2O_2,0} X_{H_2O_2})$$

$$C_{H_2O_2,0} \frac{dX_{H_2O_2}}{dt} = \frac{mk}{V} C_{H_2O_2,0} C_{mos_0} - \frac{mk}{V} C_{H_2O_2,0}^2 v X_{H_2O_2} - \frac{mk}{V} C_{H_2O_2,0} X_{H_2O_2} C_{mos_0} + \frac{mk}{V} C_{H_2O_2,0}^2 v X_{H_2O_2}^2$$

$$\frac{dX_{H_2O_2}}{dt} = \frac{mk}{V} C_{mos_0} - \frac{mk}{V} C_{H_2O_2,0} v X_{H_2O_2} - \frac{mk}{V} C_{mos_0} X_{H_2O_2} + \frac{mk}{V} C_{H_2O_2,0} v X_{H_2O_2}^2$$

$$\frac{dX_{H_2O_2}}{dt} = \frac{mk v C_{H_2O_2,0}}{V} X_{H_2O_2}^2 + \frac{mk}{V} (-C_{H_2O_2,0} v - C_{mos_0}) X_{H_2O_2} + \frac{mk}{V} C_{mos_0}$$

$$a = \frac{mk v C_{H_2O_2,0}}{V}; b = \frac{mk}{V} (-C_{H_2O_2,0} v - C_{mos_0}); c = \frac{mk}{V} C_{mos_0}$$

$$\frac{dX_{H_2O_2}}{dt} = aX_{H_2O_2}^2 + bX_{H_2O_2} + c$$

$$\int_0^{X_{H_2O_2}} \frac{dX_{H_2O_2}}{aX_{H_2O_2}^2 + bX_{H_2O_2} + c}$$

A solução da integral acima é dada por Fogler (2002):

$$(I) \quad \frac{-2}{2aX_{H_2O_2} + b} + \frac{2}{b} \text{ para } b^2 = 4ac$$

$$(II) \quad \frac{1}{a(p-q)} \ln\left(\frac{q}{p} \cdot \frac{X_{H_2O_2} - p}{X_{H_2O_2} - q}\right) \text{ para } b^2 > 4ac, \text{ onde } p \text{ e } q \text{ são as raízes da equação}$$

$$aX_{H_2O_2}^2 + bX_{H_2O_2} + c = 0 \quad \text{i.e., } p, q = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\text{Sendo } \Delta = b^2 - 4ac$$

Após testar os dois modelos descritos acima, concluiu-se que o modelo (II) se ajustou aos corretamente dados experimentais. Integrando,

$$\int_0^{X_{H_2O_2}} \frac{dX_{H_2O_2}}{aX_{H_2O_2}^2 + bX_{H_2O_2} + c} = \int_0^t dt$$

Condição inicial: $t = 0$ e $X_{H_2O_2} = 0$

$$\ln\left(\frac{q}{p} \cdot \frac{X_{H_2O_2} - p}{X_{H_2O_2} - q}\right) = a(p-q)t$$

$$\frac{q}{p} \cdot \frac{X_{H_2O_2} - p}{X_{H_2O_2} - q} = \exp a(p-q)t$$

$$\frac{X_{H_2O_2} - p}{X_{H_2O_2} - q} = \frac{p}{q} \exp(p-q)at$$

$$X_{H_2O_2} - p = (X_{H_2O_2} - q) \frac{p}{q} \exp(p-q)at$$

$$X_{H_2O_2} - p = X_{H_2O_2} \frac{p}{q} \exp(p-q)at - p \exp(p-q)at$$

$$X_{H_2O_2} = X_{H_2O_2} \frac{p}{q} \exp(p-q)at - p \exp(p-q)at + p$$

$$X_{H_2O_2} - X_{H_2O_2} \frac{p}{q} \exp(p-q)at = p(1 - \exp(p-q)at)$$

$$X_{H_2O_2} (1 - \frac{p}{q} \exp(p-q)at) = p(1 - \exp(p-q)at)$$

Isolando o $X_{H_2O_2}$, temos

$$X_{H_2O_2} = \frac{p(1 - \exp(p-q)at)}{(1 - \frac{p}{q} \exp(p-q)at)}$$

Sendo $p - q = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} - (\frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a})$

$$p - q = \frac{-\sqrt{b^2 - 4ac}}{a}, \text{ multiplicando por (at), temos } p - q = -\sqrt{\Delta}t$$

$$X_{H_2O_2} = \frac{p[1 - \exp(-\sqrt{\Delta}t)]}{\left[1 - \frac{b + \sqrt{\Delta}}{b - \sqrt{\Delta}} \exp(-\sqrt{\Delta}t)\right]}$$

Os dados utilizados na dissertação foram:

$$C_{H_2O_2_0} = 367,2 \text{ g L}^{-1}$$

$$C_{mos_0} = 41,4829 \text{ g L}^{-1}$$

$$m_{mos} = 0,205 \text{ g}$$

$$v = 0,062 (\text{g}_{mos} \text{ g}_{solo}^{-1})(\text{g}_{H_2O_2} \text{ L}^{-1})^{-1} \text{ (calculado)}$$

$$V = 0,040 \text{ L}$$

$$k = 0,0010 \text{ g}_{solo} \text{ L g}_{mos}^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ (estimado para o experimento 8)}$$

$$k = 0,0011 \text{ g}_{solo} \text{ L g}_{mos}^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ (estimado para o experimento 12)}$$

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)