

III-095 - DEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR OXIDAÇÃO AVANÇADA EM SOLO CONTAMINADO

Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Pernambuco. Mestre e Doutorando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Atualmente é Professor Assistente da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Maurício Alves da Motta Sobrinho⁽²⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande-PB. Doutor em Engenharia Química pelo *Institut National Polytechnique de Lorraine*, França. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

Mirella de Andrade Loureiro⁽³⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Mestra em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco e Engenheira da Prefeitura Municipal de Jaboatão dos Guararapes – PE.

Daniella Fartes dos Santos e Silva⁽⁴⁾

Aluna de Iniciação Científica CNPq. Estudante de graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco.

Clístenes Willians Araújo do Nascimento⁽⁵⁾

Graduado em Agronomia pela Universidade Federal da Paraíba, Mestrado e Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas pela Universidade Federal de Viçosa e Pós-Doutorado na University of Massachusetts at Amherst, Estados Unidos. Atualmente é Professor Associado da Universidade Federal Rural de Pernambuco e Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFRPE.

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica de Serra Talhada. Fazenda Saco, S/N, Serra Talhada, Pernambuco.

RESUMO

A contaminação do solo por compostos orgânicos tóxicos derivados do petróleo é um sério problema ambiental. O solo representa uma combinação de fragmentos de rochas, minerais, água, ar e seres vivos. É um recurso vital e dinâmico para o homem. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) apresentam bons resultados no que se refere à descontaminação de áreas poluídas por derivados de petróleo. Esta pesquisa utilizou como POA o reagente foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{UV}$) para descontaminação de uma amostra de solo contaminado com óleo diesel. Este trabalho teve como objetivo o estudo da degradação da matéria orgânica contida no solo, realizando-se 18 diferentes experimentos em duplicata, seguindo um planejamento experimental, tendo como variáveis a concentração inicial do oxidante, a inserção do catalisador (Fe^{+2}) e diferentes fontes de radiação UV. Como resposta ao planejamento, quantificou-se a redução do Carbono Orgânico Total (COT) no solo pós-tratado. A degradação obtida superou 60% de COT e 80% dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) prioritários.

PALAVRAS-CHAVE: Solo, Processo Fenton, Diesel.

INTRODUÇÃO

A implantação de uma Refinaria de Petróleo no Estado de Pernambuco traz consigo a possibilidade de ocorrerem problemas sérios de contaminação de solos e águas. Evidentemente não é o desejado, porém, exemplos ocorridos no mundo todo fazem crer que isto poderá infelizmente acontecer.

A recuperação de solos é cada vez mais estudada em todo planeta. 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 problemática muito importante no que se refere à proteção do meio ambiente. De fato, as atividades industriais presentes e passadas 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.

As indústrias de petróleo lidam com problemas de difícil solução concernentes as atividades voltadas para a proteção ambiental em todo mundo, principalmente, as que estão ligadas à água superficial, subterrânea, ar e solo. Isso acontece em virtude de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e armazenamento do petróleo 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, hidrofóbicos e recalcitrantes, sendo conhecidos como 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 como: extração de vapores do solo (SVE), bioventilação, extração com solventes, dessorção térmica, torres de aeração, fitorremediação, biorremediação e aterros controlados têm sido usados (Kong *et al.*, 1998; Higarashi, *et al.*, 2000; Simonnot & Croze, 2007). Muitos desses processos apresentam longos períodos de tratamentos e altos custos, tornando muitas vezes o processo inviável.

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, onde o contaminante é degradado através de reações químicas de oxi-redução (Tiburtius *et al.*, 2004).

O tipo de oxidação que nos propusemos a estudar mais especificamente é a oxidação provocada pelo radical hidroxila pertencente ao peróxido de hidrogênio. Ela consiste na injeção de um reativo (no caso do nosso trabalho será o reagente Foto-Fenton) que provoca uma degradação nos poluentes orgânicos gerando como produtos finais CO₂ e H₂O (entre outros produtos, como gases de enxofre e nitrogênio e subprodutos, como moléculas orgânicas ainda não completamente degradadas).

Oxidação por peróxido de hidrogênio (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 esses radicais.

A absorção do fóton UV pelo H₂O₂ dissociado em radicais hidroxilas cujo mesmo reage rapidamente e não seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos pela abstração do próton ou pela adição C = C da ligação insaturada. 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 1 (Hernandez *et al.*, 2002; Beltrán *et al.*, 1997). Outras reações também podem ocorrer como as Equações 2, 3, 4.



Alguns problemas influenciam a eficiência desse processo tais como (Rodrigues *et al*, 2003):

- Comprimento de onda abaixo de 200nm. O processo requer comprimento de onda de 200-400nm para tornar o processo eficiente (Tachiev, 1998);
- 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.

Os radicais hidroxilas gerados na presença de compostos orgânicos podem reagir em três diferentes maneiras, como mostram as Equações 5, 6 e 7 (Legrini *et al*, 1993):

abstração do hidrogênio



adição eletrofílica



transferência de elétrons



A elevada eficiência de degradação dos sistemas fotoquímicos assistidos por H_2O_2 tem sido bastante documentada. Dentre os resultados importantes encontram-se a completa e rápida degradação de 1,4-dioxano (Stefan *et al*, 1999), pentaclorofenol (Te-Fu *et al*, 1998), 2-clorobifenil (Wang *et al*, 1999) e fenol (Martyanov, 1997) em meio aquoso.

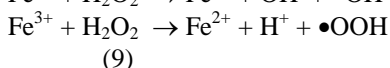
A degradação eficiente de espécies orgânicas presentes em água residuais de refinarias e em outros efluentes da indústria petroquímica foi relatada recentemente (Stepnowsk *et al* 2002; Siedlecka *et al* 1997). Em geral admite-se que o sistema UV / H_2O_2 apresenta uma excelente potencialidade como tratamento terciário, promovendo a fragmentação de espécies recalcitrantes.

Reagente Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{+2}$)

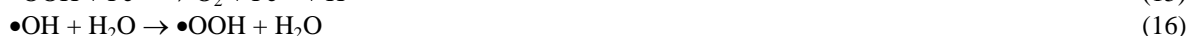
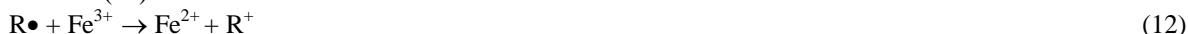
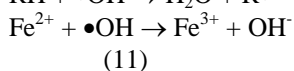
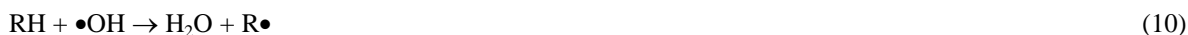
O Reagente de Fenton é composto de uma solução de peróxido de hidrogênio e um sal de Ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) em meio ácido, produzindo radicais hidroxila com grande poder oxidante na degradação de contaminantes tóxicos (Ghiselli *et al*, 2002).

Reações de Fenton tem sido largamente utilizada na destruição de contaminantes orgânicos incluindo compostos aromáticos policlorinados (Sedlack *et al*, 1991), uma variedade grande de herbicidas (Pignatello, 1992; Arnold *et al*, 1995; Bier *et al*, 1999), e também pesticidas (Higarashi *et al*, 1999; Ghiselli *et al*, 2002) em solução aquosa ou disperso no solo.

Em 1894 H.J.H. Fenton relatou que íons ferrosos, na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico. Quarenta anos mais tarde o mecanismo da decomposição do peróxido catalisada pelo ferro foi postulado por Haber-Weiss, 1934. Esse mecanismo está descrito nas Equações 8 e 9, respectivamente.



Além destas, uma série de outras reações de competição podem ocorrer, como descrevem as Equações 10 - 16 (Walling, 1975).



A taxa de remoção inicial do poluente orgânico pelo reagente Fe^{3+}/H_2O_2 é muito mais lenta que para o reagente Fe^{2+}/H_2O_2 , talvez pela baixa reatividade do íon Fe^{3+} como 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 $C = C$. No ataque às ligações $C - H$ 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 ($ROO\bullet$) que pode se decompor, formando $HO_2\bullet$, ou um produto oxigenado (Fares *et al.*, 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 reação Foto-Fenton. Esse processo é capaz de aumentar a eficiência na degradação dos compostos orgânicos devido à contínua regeneração do ferro (II) via foto-redução do ferro (III), conforme demonstra a Equação 17. Os comprimentos de onda mais importantes nas reações Foto-Fenton ficam entre 300 e 400 nm, sendo que as emissões solares começam em 300 nm (Krutzler *et al.*, 1999; Nogueira e Guimarães, 2000; Chen *et al.*, 2001).



Para o sucesso das reações de Fenton devem ser estudados os seguintes parâmetros: concentração de peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e férricos, e o pH do sistema. A concentração de peróxido e de íons de ferro vai variar em função do tipo e concentração do contaminante.

Sabe-se que o pH do meio influencia na geração de radicais hidroxila, portanto, também influencia na eficiência da oxidação. Para valores de pH acima de quatro a degradação diminui, porque o ferro precipita na forma de hidróxido. Excesso de peróxido pode provocar auto decomposição, formando água e oxigênio e a recombinação dos radicais hidroxila, por isso o peróxido deve ser adicionado a mistura numa concentração ótima a fim de alcançar as maiores taxas de degradação. Lu *et al.* (2000) observaram que o ótimo das reações ferro-catalíticas ocorre em pH 3. Segundo Utset *et al.* (2000) a formação de radicais hidroxila no $pH > 3$ tem sido questionada, apontando a existência de complexos $Fe(II)-H_2O_2$ como responsáveis pelo ataque de moléculas orgânicas. Em soluções ácidas, a adição a uma ligação dupla ou a extração de um hidrogênio é assumida como o primeiro passo do ataque do radical hidroxila às espécies orgânicas. Ghaly *et al.* (2001) avaliaram o efeito do pH na degradação do p-clorofenol. No pH 3 houve 100% de degradação utilizando $Fe(III)$ e 98% utilizando $Fe(II)$, no pH 5 a taxa de degradação caiu para 74% com $Fe(II)$ e 68% com $Fe(III)$. As condições de pH alto limitam o uso dos Reagentes de Fenton na remediação de solos.

No caso de descontaminação de solo deve-se observar se o mesmo não apresenta naturalmente altos teores de ferro, de modo a ser fonte geradora de ferro para a reação de Fenton. Alguns trabalhos encontrados na literatura relatam o uso do próprio mineral inorgânico presente no solo, principalmente magnetita, hematita e goetita (Kong *et al.*, 1998; Watts *et al.*, 2000).

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização do Solo

O solo foi retirado do local onde está sendo construída a Refinaria de Petróleo Abreu e Lima – PE, e foi caracterizado de acordo com a metodologia do EMBRAPA, 1997, com o objetivo de auxiliar o desenvolvimento do tratamento. Foram levantadas inicialmente as características físico-químicas do solo, tais

como: pH, condutividade elétrica (dS.m^{-1}), carbono orgânico (gk.g^{-1}), matéria orgânica (gk.g^{-1}), nitrogênio total (gk.g^{-1}), relação C/N, fósforo assimilável (gk.g^{-1}), complexo sortivo formado pelos cátions (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , Na^{+} , Al^{+3} , H^{+} (cmol.kg^{-1}) e ferro (g.kg^{-1}). A determinação do carbono orgânico total das amostras foi feita 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 outros produtos, conforme mostra a Equação 18.



O excesso de dicromato de potássio remanescente da oxidação do carbono orgânico (Equação 01) é titulado com sulfato ferroso (FeSO_4), segundo a Equação 19.



Após a caracterização do solo, contaminou-se o mesmo com alíquota de 1 kg do solo e 300 mL de óleo diesel.

Determinação dos teores de HPAs durante o processo de tratamento

Posteriormente, foram realizados estudos da degradação da matéria orgânica existente no solo, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) através dos POA.

Para extração dos HPA existentes nas amostras de solo contaminado, utilizou-se um sistema ultra-som, de acordo com a metodologia descrita por Cavalcante *et al.*, 2008.

Após a extração (EPA 3540), utiliza-se para determinação dos HPA o Método EPA 8270 – *Semi volatile organic compounds by gas chromatography / mass spectrometry (CG/MS)*. Essa metodologia foi citada por Souza e Silva (2006). Portanto, pôde-se verificar os teores de HPA existentes no solo antes e depois do tratamento, verificando a eficiência dos POA na degradação dos mesmos.

Planejamento experimental para degradação oxidativa provocada pelo reagente Fenton

Para este estudo, utilizam-se os seguintes reagentes e materiais:

- Solução de Peróxido de hidrogênio Comercial (30% em volume), 6mL, 12mL e 15mL – completando volume para 50 mL;
- Solo contaminado com óleo diesel – 5g de solo contaminado por experimento;
- Solução de sulfato ferroso (FeSO_4), utilizando-se $m \text{ Fe}^{+2} = (1/20) m \text{ H}_2\text{O}_2$;
- Ácido sulfúrico PA para controle de pH do sistema (2,5 – 3,0).

Para esta pesquisa, os parâmetros variáveis foram: quantidade administrada de peróxido de hidrogênio, inserção de íons ferrosos e o tipo de fonte de radiação UV, sendo utilizados sistemas com luz solar, lâmpada negra (80W) e isento de iluminação.

Foram realizados no total 18 experimentos com duplicatas. Como resposta à eficiência do tratamento, mensurou-se o carbono orgânico total no solo após a descontaminação e avaliou-se a degradação percentual da matéria orgânica, comparando o COT final em relação ao COT inicial.

Em seguida, utilizando-se os melhores experimentos, realizou-se a quantificação dos HPA remanescentes pós-tratamento, comparando os teores iniciais e finais dos mesmos.

Para a nomenclatura dos experimentos, considere os seguintes termos:

LN = lâmpada negra; LS = luz solar; SL = isento de radiação;

$V_1 = 06 \text{ mL de H}_2\text{O}_2 \Rightarrow 1,3829 \text{ g de H}_2\text{O}_2$ (relação aproximada $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{COT} = 7,96 \text{ g g}^{-1}$)

$V_2 = 12 \text{ mL de H}_2\text{O}_2 \Rightarrow 2,7660 \text{ g de H}_2\text{O}_2$ (relação aproximada $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{COT} = 15,91 \text{ g g}^{-1}$)

$V_3 = 15 \text{ mL de H}_2\text{O}_2 \Rightarrow 3,4574 \text{ g de H}_2\text{O}_2$ (relação aproximada $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{COT} = 19,89 \text{ g g}^{-1}$)

$\text{COT}_0 = 34,7650 \text{ mg g}^{-1}$

$m_{\text{solo}} = 5\text{g}$

Fe1 = isenção de Fe^{+2} ; Fe2 = $1/20$ (m/m) de Fe^{+2} comparado com o H_2O_2 no experimento.

PRIMEIRA ETAPA: 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 1.

Tabela 1 – caracterização do solo *in natura*

Tabela 1 – Caracterização do solo de referência						
pH (água 1:2,5) 4,830		P (mg dm ⁻³) 2,000	Na ⁺ (cmol dm ⁻³) 0,640	K ⁺ (cmol dm ⁻³) 0,070	Ca ⁺² e Mg ⁺² (cmol dm ⁻³) 0,800	
Ca ⁺² (cmol dm ⁻³) 0,500		Al ⁺³ (cmol dm ⁻³) 2,870	H e Al ⁺³ (cmol dm ⁻³) 6,310	Condutividade Elétrica (μS cm ⁻¹) 52,000	Ferro Total (g kg ⁻¹) 15,300	
Carbono Orgânico (g kg ⁻¹) 1.530	Matéria Orgânica (g kg ⁻¹) 2.637	Nitrogênio (g kg ⁻¹) 0.010	Relação Carbono / Nitrogênio 153.000	Areia (%) 55.120	Silte (%) 8.000	Argila (%) 36.880

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

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 **34,7650 ± 0,044 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 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.

SEGUNDA ETAPA: REDUÇÃO DO COT E DOS HPA DO SOLO CONTAMINADO

Utilizando-se alíquotas de 5 g por experimento de solo contaminado **34,7650 ± 0,044 g kg⁻¹**, realizou-se a descontaminação do mesmo segundo metodologia descrita. Ao final desta etapa da pesquisa, obtiveram-se os seguintes resultados da degradação do COT, sumarizados nas tabelas 02, 03 e 04.

Tabela 02 – maior volume de peróxido utilizado (15 mL),
com relação H₂O₂ / COT do solo igual a 19,89 g g⁻¹

Experimento	Red(%)	Red(%)	Redução (média)
1 LN/V ₃ /Fe1	43,4451	44,4733	43,9592 ± 0,7271
2 LN/V ₃ /Fe2	52,4424	51,9283	52,1854 ± 0,3635
3 LS/V ₃ /Fe1	43,9592	43,1880	43,5736 ± 0,5453
4 LS/V ₃ /Fe2	53,4707	53,7278	53,5993 ± 0,1818
5 SL/V ₃ /Fe1	37,2754	38,3037	37,7896 ± 0,7271
6 SL/V ₃ /Fe2	44,9875	45,7587	45,3731 ± 0,5453

Tabela 03 – volume intermediário de peróxido utilizado (12 mL), com relação H_2O_2 / COT do solo igual a $15,91 \text{ g g}^{-1}$

Experimento		Red(%)	Red(%)	Redução (média)
7	LN/V ₂ /Fe1	45,2162	44,6610	44,9386 ± 0,3926
8	LN/V ₂ /Fe2	60,2077	60,7630	60,4854 ± 0,3926
9	LS/V ₂ /Fe1	45,7715	45,0312	45,4013 ± 0,5235
10	LS/V ₂ /Fe2	59,8376	60,7630	60,3003 ± 0,6544
11	SL/V ₂ /Fe1	38,5533	39,1086	38,8310 ± 0,3926
12	SL/V ₂ /Fe2	49,6582	49,2880	49,4731 ± 0,2617

Tabela 04 – menor volume de peróxido utilizado (6 mL), com relação H_2O_2 / COT do solo igual a $7,96 \text{ g g}^{-1}$

Experimento		Red(%)	Red(%)	Redução (média)
13	LN/V ₁ /Fe1	39,8489	39,2937	39,5713 ± 0,3926
14	LN/V ₁ /Fe2	48,1775	48,5477	48,3626 ± 0,2617
15	LS/V ₁ /Fe1	39,1086	39,8489	39,4787 ± 0,5235
16	LS/V ₁ /Fe2	49,1029	49,6582	49,3805 ± 0,3926
17	SL/V ₁ /Fe1	35,2219	35,9622	35,5921 ± 0,5235
18	SL/V ₁ /Fe2	42,6251	43,5505	43,0878 ± 0,6544

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

Verificou-se que todas as variáveis foram representativas nos resultados. Como se pôde perceber, a inserção dos íons ferrosos é fundamental para catalisar a reação de formação dos radicais hidroxilas. Estes, por sua vez, são os oxidantes não seletivos capazes de degradar a matéria orgânica contida no solo. Em todos os experimentos contendo tais íons, observou-se um resultado melhor comparado com o mesmo experimento sem o catalisador (Fe^{+2}).

O uso da radiação solar ou LN também favoreceu o processo Fenton, uma vez que a radiação UV regenera o Fe^{+3} em Fe^{+2} , fazendo com que o mesmo retorne ao processo.

Em relação ao uso em excesso de peróxido, verificou-se que não necessariamente melhora a eficiência do processo. Pelo contrário, peróxido em demasia provoca uma reação de auto-consumo de radicais hidroxilas, prejudicando a eficiência oxidativa.

Degradação dos HPA

A concentração inicial dos 16 HPA prioritários presentes no solo contaminado foi igual a $101,54 \text{ mg.kg}^{-1}$. Submetido ao processo foto-Fenton, experimento 10, a concentração residual encerrou em $17,55 \text{ mg.kg}^{-1}$. Este valor é inferior ao normatizado na Holanda, sendo o mesmo $20,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados, verifica-se que as três variáveis estudadas foram incisivas na eficiência do processo oxidativo. Como etapa futura, será realizado um tratamento de dados estatísticos visando o ponto ótimo de operação de trabalho. Será realizado também um estudo sobre os efeitos isolados de cada uma das variáveis.

Em relação à degradação dos HPA, verificou-se que o somatório do 16HPA prioritários foi inferior a $20,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo como preconiza a Norma Holandesa, portanto, pode-se concluir que o processo foto-Fenton utilizado foi eficiente para degradação dos mesmos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, M. ; ÁLVAREZ, P. “Tratamiento de águas mediante oxidación avanzada (II): Procesos con peróxido de hidrógeno”. *Ingeniería Química*, v. 332, p. 165-169, 1997.
2. 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.
3. EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2ª edição, revisada e atual, p. 212, Rio de Janeiro, 1997.
4. GHISELLI, G. “Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados”. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas, 2002.
5. HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. “A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente”. *Química Nova*, v. 79 p. 16, 2000.
6. JARDIM, W. F.; “Remediação de áreas contaminadas usando o reagente Fenton Modificado”. V EPOA, 2009.
7. KONG, S. H.; WATTS, J. R. ; CHOI, J. H. “Treatment of Petroleum Contaminated Soils using iron mineral Catalysed Hydrogen Peroxide”. *Chemosphere*, v. 37(8), p. 1473-1482, 1998.
8. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. “Photochemical processes for water treatment”. *Chemical Reviews*, v. 93(2), p. 671-698, 1993.
9. MARTYANOV, I. N.; SAVINOV, E. N. ; PARMON, V. N. “A comparative study of efficiency of photooxidation of organic contaminants in water solutions in various photochemical and photocatalytic systems. 1. Phenol photooxidation promoted by hydrogen peroxide in a flow reactor”. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, v. 107(1-3), p. 227-231, 1997.
10. SIMONNOT M.O.; CROZE, V. Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués . *Techniques de l'Ingénieur*, Dossier J3981, 2007.
11. 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.
12. TACHIEV. “Hydrogen peroxide oxidation of phenol catalyzed by iron ions”. *Chemical oxidation Symposium*, 1998.
13. TE-FU, L. H.; JAMES R. B. “Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution”. *Water Research*, v. 32(2), p. 489-497, 1998.
14. 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.
15. WANG, Y.; FENGKAI, L.; ZHULU, L.; ZHENG, X. ; YUBIN, T. “Photolysis of anthracene and chrysene in aquatic system”. *Chemosphere*, v. 38(6), p. 1273-1278, 1999.