



## II-016 - AVALIAÇÃO DOS EFEITOS COMBINADOS DA DOSAGEM DO OXIDANTE PERCARBONATO DE SÓDIO E INSERÇÃO DO CATALISADOR $Fe^{+2}$ NA DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE EM SOLO CONTAMINADO COM DERIVADOS DE PETRÓLEO

**Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti<sup>(1)</sup>**

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<sup>(2)</sup>**

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<sup>(3)</sup>**

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<sup>(4)</sup>**

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

**Joelma Moraes Ferreira<sup>(5)</sup>**

Graduada em Engenharia Química pela UFPB, Mestra em Engenharia Química pela UFPB e Doutora em Engenharia de Processos pela UFCG.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica de Garanhuns. Garanhuns, Pernambuco. [jorgevcavalcanti@ig.com.br](mailto:jorgevcavalcanti@ig.com.br)

### 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 via percarbonato de sódio ( $Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2/Fe^{+2}/UV$ ) para descontaminação de uma amostra de solo contendo óleo diesel. Este trabalho teve como objetivo o estudo da degradação da matéria orgânica presente no solo, realizando-se 15 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. Foi realizada também uma avaliação estatística das variáveis que influenciam o processo, através do uso de gráfico de Pareto e Superfície.

**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.

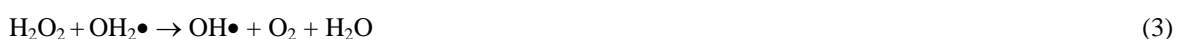
Como uma nova alternativa, vem se estudando Processos Oxidativos Avançados (POA), com o objetivo de degradar hidrocarbonetos de petróleo presentes no solo. Esses processos vêm se destacando como uma tecnologia para tratamento de contaminantes orgânicos. A grande vantagem desse processo é o fato de ser um tipo de tratamento destrutivo, onde o contaminante é degradado através de reações químicas de oxidação-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 CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (entre outros produtos, como gases de enxofre e nitrogênio e subprodutos, como moléculas orgânicas ainda não completamente degradadas).

### Oxidação por peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/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 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV). O sucesso desse processo tem sido geralmente atribuído a estequiometria de formação de radicais hidroxilas, pois a combinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV é uma das maneiras mais fáceis de produzir esses radicais.

A absorção do fóton UV pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV envolve a fotólise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 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):

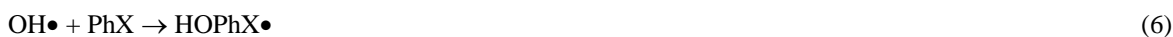
- Comprimento de onda abaixo de 200nm. O processo requer comprimento de onda de 200-400nm para tornar o processo eficiente (Tachiev, 1998);
- Efluentes turvos contendo fortes absorvedores UV tais como compostos orgânicos aromáticos requer alta incidência de luz, que aumenta o custo do processo;
- Esse 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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.

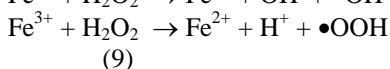
A degradação eficiente de espécies orgânicas presentes em água residuais de refinarias e em outros efluentes da indústria petroquímica foi relatada recentemente (Stepnowsk *et al* 2002; Siedlecka *et al* 1997). Em geral admite-se que o sistema UV /  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresenta uma excelente potencialidade como tratamento terciário, promovendo a fragmentação de espécies recalcitrantes.

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

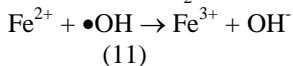
O Reagente de Fenton é composto de uma solução de peróxido de hidrogênio e um sal de Ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) em meio ácido, produzindo radicais hidroxila com grande poder oxidante na degradação de contaminantes tóxicos (Ghiselli *et al*, 2002).

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  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  é muito mais lenta que para o reagente  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , talvez pela baixa reatividade do íon  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{C} = \text{C}$ . 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 ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ , 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  $\text{O}_2$  para formar organo-peróxidos ( $\text{ROO}\bullet$ ) que pode se decompor, formando  $\text{HO}_2\bullet$ , 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. 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  $\text{pH} > 3$  tem sido questionada, apontando a existência de complexos  $\text{Fe(II)-H}_2\text{O}_2$  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  $\text{Fe(III)}$  e 98% utilizando  $\text{Fe(II)}$ , no pH 5 a taxa de degradação caiu para 74% com  $\text{Fe(II)}$  e 68% com  $\text{Fe(III)}$ . As condições de pH alto limitam o uso dos Reagentes de Fenton na remediação de solos.

Entretanto, se a aplicação do peróxido for associada ao ânion carbonato, que consegue um equilíbrio químico favorável com o  $\text{Fe}^{2+}$  mesmo em pH alcalino, como no caso da inserção do percarbonato de sódio, pode-se desenvolver um sistema oxidativo em pH acima de 7,0.

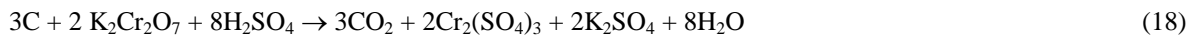
Excesso de peróxido pode provocar auto decomposição, formando água e oxigênio e a recombinação dos radicais hidroxila. Por isso o peróxido deve ser adicionado à mistura numa concentração ótima a fim de alcançar as maiores taxas de degradação.

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).

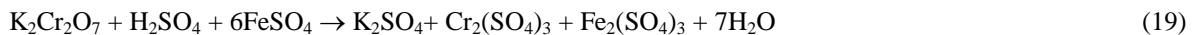
## MATERIAIS E MÉTODOS

### 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 ( $\text{dS.m}^{-1}$ ), carbono orgânico ( $\text{gk.g}^{-1}$ ), matéria orgânica ( $\text{gk.g}^{-1}$ ), nitrogênio total ( $\text{gk.g}^{-1}$ ), relação C/N, fósforo assimilável ( $\text{gk.g}^{-1}$ ), complexo sortivo formado pelos cátions ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{H}^{+}$  ( $\text{cmol.kg}^{-1}$ ) e ferro ( $\text{g.kg}^{-1}$ ). 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 é titulado com sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), 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 em um recipiente de vidro com grande área superficial para melhor homogeneização.

### Planejamento experimental para degradação provocada pelo reagente Fenton via Percarbonato de Sódio

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

- Percarbonato de Sódio, 2,5g e 5,0g – dissolvidos em um volume de 50 mL;
- Solo contaminado com óleo diesel – 5g de solo contaminado por experimento;
- Solução de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), utilizando-se  $m \text{ Fe}^{+2} = (1/20) m \text{ H}_2\text{O}_2$ ;

Para esta pesquisa, os parâmetros variáveis foram: quantidade administrada de percarbonato de sódio, 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 15 experimentos com duplicata. 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.

Para a nomenclatura dos experimentos, considere os seguintes termos:

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

$m_1 = 2,5\text{g}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$

$m_2 = 5,0\text{g}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$

$\text{COT}_0 = 34,7650 \text{ mg g}^{-1}$  (após lavagem prévia com 50mL de água destilada para evitar efeitos de lixiviação)

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

$\text{Fe}_1 =$  isenção de  $\text{Fe}^{+2}$ ;  $\text{Fe}_2 = 1/20$  (m/m) de  $\text{Fe}^{+2}$  comparado com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  no experimento.

Para estes experimentos, os parâmetros variáveis foram: massa de percarbonato de sódio, inserção de íons ferrosos e tipo de radiação UV, resultando num planeamento experimental dotado com 15 experimentos (considerando os pontos centrais) em duplicata. O planeamento está sumarizado na Tabela 1.

**Tabela 1:** planeamento experimental para redução do COT contido no solo contaminado

Tipo de Radiação	LN				LS				SL			
Massa de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$	2,5		5,0		2,5		5,0		2,5		5,0	
Inserção de $\text{Fe}^{+2}$	E	S	E	S	E	S	E	S	E	S	E	S
Experimento	1	2	3	4	6	7	8	9	11	12	13	14

## 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 2.

**Tabela 2 – caracterização do solo *in natura***

<b>pH</b> (água 1:2,5)	<b>P</b> ( $\text{mg dm}^{-3}$ )	<b><math>\text{Na}^+</math></b> ( $\text{cmol dm}^{-3}$ )	<b><math>\text{K}^+</math></b> ( $\text{cmol dm}^{-3}$ )	<b><math>\text{Ca}^{+2}</math> e <math>\text{Mg}^{+2}</math></b> ( $\text{cmol dm}^{-3}$ )		
4,830	2,000	0,640	0,070	0,800		
<b><math>\text{Ca}^{+2}</math></b> ( $\text{cmol dm}^{-3}$ )	<b><math>\text{Al}^{+3}</math></b> ( $\text{cmol dm}^{-3}$ )	<b>H e <math>\text{Al}^{+3}</math></b> ( $\text{cmol dm}^{-3}$ )	<b>Condutividade Elétrica</b> ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	<b>Ferro Total</b> ( $\text{g kg}^{-1}$ )		
0,500	2,870	6,310	52,000	15,300		
<b>Carbono Orgânico</b> ( $\text{g kg}^{-1}$ )	<b>Matéria Orgânica</b> ( $\text{g kg}^{-1}$ )	<b>Nitrogênio</b> ( $\text{g kg}^{-1}$ )	<b>Relação Carbono / Nitrogênio</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>Silte (%)</b>	<b>Argila (%)</b>
1,530	2,637	0,010	153,000	55,120	8,000	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 desorção 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  $34,7650 \pm 0,044 \text{ g kg}^{-1}$ , 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.

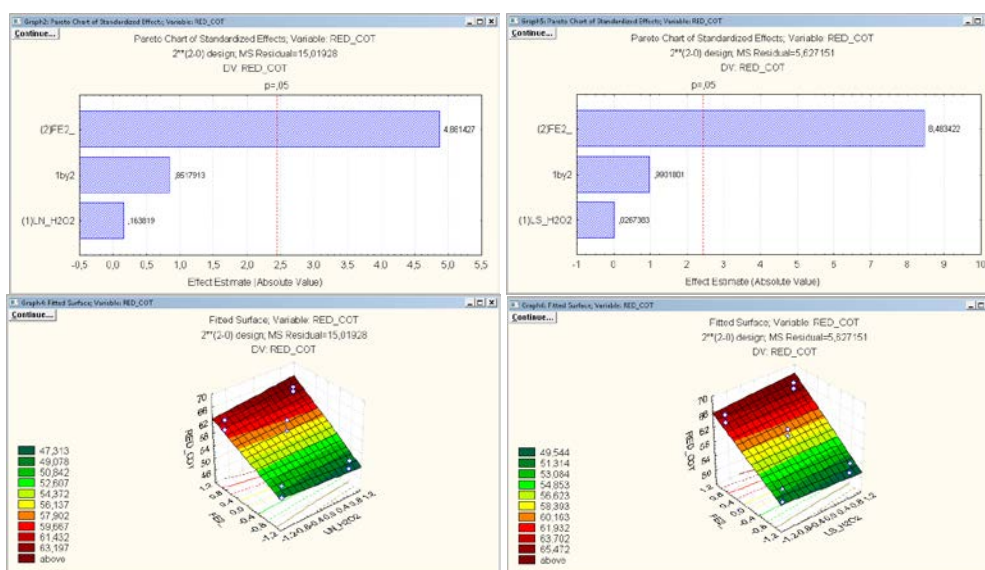
## SEGUNDA ETAPA: PROCESSO OXIDATIVO E REDUÇÃO DO COT

A Tabela 3 indica o resultado da degradação do COT para os experimentos relacionados.

**Tabela 3:** resultados da degradação do COT nos processos Fenton e foto Fenton

Número de Referência	Experimento (Legenda)	Matriz do Planejamento	Red_COT <sub>1</sub> (%)	Red_COT <sub>2</sub> (%)	Red_COT (%)
1	LN m <sub>1</sub> s/Fe <sup>2+</sup>	-1 -1	45,7740	50,2629	48,0185 ± 3,1741
2	LN m <sub>1</sub> c/Fe <sup>2+</sup>	-1 +1	60,8567	57,2656	59,0612 ± 2,5393
3	LN m <sub>2</sub> s/Fe <sup>2+</sup>	+1 -1	44,6967	47,5696	46,1331 ± 2,0314
4	LN m <sub>2</sub> c/Fe <sup>2+</sup>	+1 +1	61,0363	62,6523	61,8443 ± 1,1427
5	Ponto Central	0 0	57,8043	61,9341	59,8692 ± 2,9202
6	LS m <sub>1</sub> s/Fe <sup>2+</sup>	-1 -1	48,4674	52,7767	50,6220 ± 3,0472
7	LS m <sub>1</sub> c/Fe <sup>2+</sup>	-1 +1	61,9341	64,4479	63,1910 ± 1,7775
8	LS m <sub>2</sub> s/Fe <sup>2+</sup>	+1 -1	50,6220	47,3900	49,0060 ± 2,2854
9	LS m <sub>2</sub> c/Fe <sup>2+</sup>	+1 +1	63,9092	65,8843	64,8968 ± 1,3966
10	Ponto Central	0 0	58,7021	60,6772	59,6896 ± 1,3966
11	SL m <sub>1</sub> s/Fe <sup>2+</sup>	-1 -1	42,0033	44,3376	43,1705 ± 1,6506
12	SL m <sub>1</sub> c/Fe <sup>2+</sup>	-1 +1	50,2629	54,2132	52,2380 ± 2,7932
13	SL m <sub>2</sub> s/Fe <sup>2+</sup>	+1 -1	38,5918	42,3625	40,4771 ± 2,6663
14	SL m <sub>2</sub> c/Fe <sup>2+</sup>	+1 +1	50,6220	54,9314	52,7767 ± 3,0472
15	Ponto Central	0 0	48,8265	49,9038	49,3651 ± 0,7618

Os resultados indicaram uma degradação do COT superior a 60% para sistemas com radiação UV, seja por fonte natural ou artificial. Essa situação é devida a regeneração do Fe<sup>+3</sup> à Fe<sup>+2</sup> provocada pela radiação. Nesses casos o catalisador é novamente admitido ao processo. A avaliação dos efeitos provocados pela inserção de Fe<sup>+2</sup> e pelo aumento da dosagem do oxidante nos processos com radiação está mostrada na figura 1.



**Figura 1:** gráfico de Pareto e de superfície para os processos foto-Fenton (LN e LS) via percarbonato de sódio

Os gráficos acima informam que dentre as variáveis estudadas a inserção de Fe<sup>+2</sup> é importantíssima para o sucesso do método. Conseqüentemente, eles indicam que o ferro endógeno não é bem aproveitado pelo oxidante. Também se observa que o aumento da concentração do oxidante não influenciou no êxito do processo, resultando apenas em gastos desnecessários numa situação real.



## CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que:

O processo oxidativo avançado Foto-Fenton via percarbonato de sódio foi responsável pela degradação de até 65% do carbono orgânico total do solo contaminado com óleo diesel, o que o qualifica como um possível método de tratamento.

Entre as variáveis estudadas a inserção de  $Fe^{2+}$  mostrou-se bastante representativa, comparada com o aumento da concentração do oxidante, que não foi representativa no processo.

## 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.