



VICENTE VALDEREZ BIERMANN

**AVALIAÇÃO QUANTO A EFICIÊNCIA DE DIFERENTES OXIDANTES EM SOLOS
CONTAMINADOS COM DIESEL: ENSAIO DE BANCADA**

CANOAS, 2018.

VICENTE VALDEREZ BIERMANN

**AVALIAÇÃO QUANTO A EFICIÊNCIA DE DIFERENTES OXIDANTES EM SOLOS
CONTAMINADOS COM DIESEL: ENSAIO DE BANCADA**

Dissertação de Mestrado apresentada à Banca examinadora do Programa de Pós graduação em Avaliação de Impactos Ambientais da Universidade La Salle – UNILASALLE, para obtenção do título de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais.

Orientação: Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel
Co-orientação: Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann

CANOAS, 2018

Dedico este trabalho aos meus pais
Nodier e Maria Biermann (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A minha esposa Maria Julieta companheira de todos os momentos e jornadas, meus filhos Vitor e Luís Eduardo e as noras Caroline e Maitê pelo apoio, incentivo e motivação nesta caminhada.

Aos colegas de Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais, professores da Unilasalle pela convivência, experiência, conhecimentos na vida acadêmica.

A Professora Dra. Elisabeth Ibi Frim Krieger pela amizade, coleguismo, contribuições e sugestões.

Aos Geólogos Dr. Eduardo Sanberg e Dr. Sidney Sabedott pelas contribuições, conhecimentos e experiências no campo da geologia ambiental.

Aos Professores Dr. Silvio Roberto Taffarel e Dr. Rubens Müller Kauffmann pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

A Caroline Baranzelli pela revisão e contribuição técnica na realização deste trabalho.

As acadêmicas de Engenharia Ambiental Karen Cardoso e Fernanda Silveira pelo apoio técnico, operacional e logístico em campo e laboratório.

RESUMO

Um dos problemas de poluição no solo está vinculado à contaminação por hidrocarbonetos, que são gerados pelo descarte indevido, derrames acidentais e vazamentos dos contaminantes orgânicos, como petróleo e seus derivados, em atividades desenvolvidas em postos de combustíveis ou refinarias. Assim, resultando em fontes persistentes de contaminantes, não só no solo, mas também em águas subterrâneas e, se tornando um importante problema ambiental devido aos seus efeitos adversos na saúde humana e ecossistemas. A remoção de poluentes orgânicos no meio ambiente têm sido um grande desafio, pois várias tecnologias de tratamentos convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Diante deste cenário, os processos oxidativos vêm se destacando como forma de tratamento destes poluentes. Visando isso, neste trabalho foi estudada a possibilidade e o potencial de aplicação de processos oxidativos no tratamento de solo contaminado por hidrocarbonetos em um ensaio de bancada. Nos ensaios preliminares foram testados em colunas os oxidantes Permanganato de Potássio, Persulfato de Sódio, Percarbonato de Sódio, Reagente Fenton, Fenton/Pirofosfato de Sódio e Persulfato Ativado, em solo contaminado com Diesel sob condições controladas, e tendo como parâmetro de remoção Carbono Orgânico Total. Após a obtenção dos resultados foi aplicado um planejamento experimental de três fatores e três níveis, tipo Box-Behnken, onde foi empregado para a otimização do oxidante escolhido. Os estudos em colunas mostraram a eficiência de remoção de Carbono de 18,74% para o Persulfato de Sódio, 17,15% para o Permanganato de Potássio, 14,13% para o Reagente Fenton, 9,50% para o Percarbonato de Sódio e 7,95 % para Fenton/Pirofosfato de Sódio e Persulfato/H₂O₂. O oxidante aplicado no planejamento de experimentos foi o Persulfato de Sódio e como catalizadores o H₂O₂ e Fe²⁺ que apresentou remoção de Carbono 61,3%. Sendo assim, o sistema estudado neste trabalho mostrou ser um método eficaz para o tratamento do solo contaminado por hidrocarbonetos perante os parâmetros avaliados.

Palavras-chave: Persulfato de Sódio, Processos Oxidativos, Planejamento de experimentos e solos contaminados.

ABSTRACT

One of the of soil pollution problems is the hydrocarbons contamination that are generated by improper disposal, accidental spills and leaks of organic contaminants, such as petroleum and derivatives, in activities carried out at gas stations or refineries. Thus, resulting persistent sources of contaminants not only in soil but also in groundwater and becoming a major environmental problem due to its adverse effects on human health and ecosystems. The removal of organic pollutants into the environment has been a major technological challenge as several conventional treatment technologies are unable to do so efficiently. In this scenario, oxidative processes have been highlighted as a way of treating these pollutants. The purpose of this work was analyse the possibility and potential of oxidative processes application in the treatment of soil contaminated by hydrocarbons in a bench test. In the preliminary tests, the oxidants were potassium permanganate, sodium persulfate, sodium percarbonate, Fenton reagent, Fenton/sodium pyrophosphate and activated persulfate in soil contaminated with Diesel and with the removal of total organic Carbon. After obtaining the results, an experimental design of three factors and three levels, Box-Behnken type was applied, where it was used for the optimization of the chosen oxidant. Column studies showed Carbon removal efficiency of 18.74% for Sodium Persulfate, 17.15% for Potassium Permanganate, 14.13% for Fenton reagent, 9.50% for Sodium Percarbonate and 7.95% for Fenton/Sodium Pyrophosphate and Persulfate/H₂O₂. Then as an oxidant to be applied in the experiments design was chosen the Sodium Persulfate, and as catalysts the H₂O₂ and Fe²⁺ where it presented 61.73% of Carbon removal. Therefore, the system studied in this work showed an efficient method for the treatment of soil contaminated by hydrocarbons in relation to the parameters evaluated.

Keywords: Sodium Persulfate, Oxidative Processes, Design of the Experimental, Contaminated Soils.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1 Objetivo geral	12
1.1.1 Objetivos específicos	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 Solos	14
2.1.1 Origem e formação	14
2.1.2 Classificações: textural e genética.....	15
2.1.2.1 Solos Residuais	16
2.1.2.2 Solos Transportados.....	16
2.1.3 Características dos solos.....	17
2.1.3.1 Fases Constituintes	17
2.2 Hidrocarbonetos	18
2.2.1 Transporte e Comportamento de hidrocarbonetos no solo e água subterrânea.....	19
2.3 Processo oxidativos avançados	20
2.3.1 Definição.....	20
2.3.2 Histórico.....	21
2.3.3 Tipos de Processos Oxidativos Avançados	21
2.3.3.1 H ₂ O ₂ – Peroxido de Hidrogênio.....	23
2.3.3.2 H ₂ O ₂ / UV	23
2.3.3.3 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	24
2.3.3.4 Ozônio (O ₃).....	25
2.3.3.5 Permanganato de Potássio(KMnO ₄).....	26
2.3.3.6 Persulfato de Sódio (Na ₂ S ₂ O ₈).....	27
2.3.3.7 Percarbonato de Sódio (2Na ₂ CO ₃ .3H ₂ O ₂)	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Materiais	29
3.1.1 Solo.....	29
3.1.2 Reagentes	30
3.2 Métodos	30
3.2.1 Preparo das amostras	30
3.2.1.1 Contaminação artificial do solo	30

3.2.2	Análises.....	31
3.2.2.1	Caracterização do Solo.....	31
3.2.2.2	Granulometria.....	31
3.2.2.3	Determinação de pH e condutividade.....	32
3.2.2.4	Determinação de Carbono Orgânico Total.....	32
3.2.3	Processo oxidativo avançado.....	32
3.2.3.1	Ensaio em colunas.....	32
3.2.3.2	Planejamento de Experimentos para Otimização do Oxidante Escolhido.....	34
4.	RESULTADOS E discussões.....	37
4.1	Caracterização do solo.....	37
4.1.1	Análises químicas.....	37
4.1.2	Análises físicas.....	38
4.2	Avaliação da eficácia de tratamento para os oxidantes testados em colunas.....	39
4.2.1	Parâmetros de controle (pH e Condutividade).....	39
4.2.2	Parâmetro de remoção (Carbono Orgânico).....	41
4.3	Análises dos ensaios de eficácia do processo de tratamento do Persulfato de Sódio através do planejamento experimental.....	42
4.3.1	Análise dos Resultados do Planejamento Experimental.....	44
4.3.2	Modelagem (Análise dos Coeficientes do Modelo).....	44
4.3.2.1	Medida Descritiva da Qualidade do Ajuste.....	47
4.3.3	Análise dos Ajustes Obtidos (Análise dos Resíduos).....	48
4.3.3.1	Teste de Normalidade dos Resíduos.....	48
4.3.3.2	Teste de Independência.....	51
4.3.3.3	Testes de Homocedasticidade.....	51
4.3.4	Análise via Método de Superfície de Resposta (MSR).....	52
4.3.5	Processo de Otimização.....	55
5.	CONCLUSÃO.....	57

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Condutividade do solo após o tratamento em colunas.	40
Gráfico 2: Remoção de Carbono orgânico, pelos oxidantes testados em colunas....	41
Gráfico 3: Diagrama de Pareto do planejamento Box-Behnken mostrando a influência dos fatores estudados.	46
Gráfico 4: Valores observados versus valores preditos para remoção de Carbono (%).	48
Gráfico 5: (A) Resíduos padronizados versus Valores ajustados; (B) resíduos versus Quantis da Normal; (C) resíduos versus Valores Ajustados e (D) resíduos versus Ordem de Coleta.	49
Gráfico 6: Contorno (área), de quantidade de Persulfato de Sódio, versus quantidade de H ₂ O ₂	52
Gráfico 7: Superfície de resposta para a quantidade de Persulfato de Sódio, versus quantidade de H ₂ O ₂	52
Gráfico 8: Contorno (área), de quantidade de Persulfato de Sódio, versus quantidade de Fe ²⁺	53
Gráfico 9: Superfície de resposta para a quantidade de Persulfato de Sódio versus quantidade de Fe ²⁺	53
Gráfico 10: Contorno (área), de quantidade de H ₂ O ₂ , versus quantidade.	54
Gráfico 11: Superfície de resposta, de quantidade de H ₂ O ₂ , versus quantidade de Fe ²⁺	54
Gráfico 12: Otimização no Planejamento Experimental proposto	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Dispersão dos contaminantes do solo e subsolo. 1:fase gasosa , 2:fase adsorvida, 3: fase residual, 4: fase livre, 5: fase dissolvida.	20
Figura 2: Coleta do solo	29
Figura 3: procedimento de homogeneização na contaminação do solo.	31
Figura 4: Coluna de oxidação Coluna 1: Solo contaminado com Diesel ; Coluna 2: Persulfato de Sódio/H ₂ O ₂ ; Coluna 3: Fenton; Coluna 4: Permanganato de Potássio; Coluna 5: Percarbonato de Sódio; Coluna 6: Fenton/Pirofosfato; Coluna 7: Persulfato de Sódio.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação textural.....	15
Tabela 2: Quantidade de oxidantes dissolvidos em 1000 mL de água.	33
Tabela 3: Fatores e seus níveis para o desenvolvimento de Box-Behnken (BOX e BEHNKEN, 1960).....	35
Tabela 4: Planejamento experimental tipo Box-Behnken.....	36
Tabela 5: A análise química do solo.....	37
Tabela 6: Análise da Composição física das amostras de solo utilizada no experimento.....	38
Tabela 7: Parâmetro de granulometria.....	38
Tabela 8: Resultados da análise de pH do solo do tratamento em colunas.....	39
Tabela 9: Respostas do experimento de Box-Behnken realizado para determinar a otimização do percentual de remoção de Carbono.	43
Tabela 10: Tabela ANOVA para o planejamento Box-Behnken.....	44
Tabela 11: Coeficientes estimados pelo planejamento Box-Behnken.....	45
Tabela 12: Coeficientes de Determinação para o modelo proposto pelo Planejamento Box-Behnken.....	47
Tabela 13: Resultados da análise de regressão para o modelo box-Behnken.	47
Tabela 14: Teste de normalidade dos resíduos para o modelo do planejamento BoxBehnken.....	49
Tabela 15: Teste de independência dos resíduos.....	51
Tabela 16: Teste de homoscedasticidade pela estatística de Breusch-Pagan.	51

1. INTRODUÇÃO

O meio ambiente tem sofrido com as consequências da poluição desde que o homem começou a desenvolver suas atividades produtivas de forma organizada. Estas, por sua vez se associam a processos industriais de transformação, extração, estocagem e manuseio de matérias-primas e de seus produtos, bem como o transporte em diferentes modais, entre outros. Destaca-se neste cenário, o papel da revolução industrial, ocorrida no século XVIII, pela qual se deu a transição dos métodos de produção artesanais por processos conduzidos por máquinas, com o aumento expressivo do consumo de recursos naturais e a fabricação de novos produtos químicos. O meio ambiente passou a ser o receptáculo de todos os resíduos e substâncias químicas advindas do processo de industrialização. (MAXIMIANO, et al. 2014).

As indústrias de petróleo lidam diariamente com problemas decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte, e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados (BRATBERG, 1995)

Em um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos, usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano. Por ser pouco solúvel em água, a gasolina derramada, contendo mais de uma centena de componentes, inicialmente estará presente no subsolo como líquido de fase não aquosa (NAPL). Em contato com a água subterrânea a gasolina se dissolverá parcialmente. Os hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e os três xilenos orto, meta e para, chamados compostos BTEX, são os constituintes da gasolina que têm maior solubilidade em água e, portanto, são os contaminantes que primeiro irão atingir o lençol freático (CORSEUIL, 1997).

A disposição inadequada no solo, de todos os resíduos e substâncias químicas advindos do processo de industrialização, determinam as áreas contaminadas e os inúmeros impactos negativos sobre o meio ambiente e à saúde humana.

A partir de estudos acadêmicos (CARSON, 2010; COLBORN, D.; MYERS, 1997), indicando que as atividades humanas estavam interferindo negativamente na saúde do planeta, o homem vem assumindo, nas últimas duas décadas, uma nova

postura associada à mudança de percepção quanto à qualidade ambiental do meio onde vive.

Este novo olhar vem desencadeando ações e estratégias de preservação do meio ambiente, de ocupação do solo e de desenvolvimento de processos produtivos menos danosos. Mundialmente, as questões ambientais têm sido discutidas partindo de iniciativas governamentais, entre as quais destacam-se: Política Ambiental Americana, em 1969; Conferência sobre o Meio Ambiente das Nações Unidas, em Estocolmo, em 1972; Relatório Nosso Futuro Comum, em 1987, produto do trabalho realizado pela Comissão Mundial de Meio Ambiente e Desenvolvimento; Conferência sobre o Meio Ambiente das Nações Unidas, no Rio de Janeiro, em 1992.

A remediação de solos e águas subterrâneas envolve altos custos, longos períodos de tempo e, em alguns casos, as limitações tecnológicas impedem o alcance de padrões ambientais muito exigentes, como os de potabilidade, por exemplo.

Na tentativa de racionalizar a utilização de recursos e resguardar a saúde das populações expostas a esse tipo de contaminação, os níveis de remediação tem sido revistos com base em estudos de avaliação de riscos. A avaliação de risco permite a seleção de padrões específicos para cada sítio em função de suas características físicas, da proximidade de populações, do uso do solo, enfim do risco que a contaminação representa para uma determinada região. (FINOTTI e CORSEUIL, 1997)

Conduzido o diagnóstico e confrontados os resultados, com os balizadores de uma análise de risco, há a tomada de decisões sobre a necessidade ou não de intervenção. Entenda-se que intervenção implica em “remediação” (redução dos contaminantes a níveis mais aceitáveis) e não em “recuperação” (eliminação dos contaminantes presentes no sistema) (ANTUNES, et al. 2015).

As propriedades físicas do solo influenciam no ecossistema e em como ele pode ser melhor manejado. O sucesso ou fracasso de projetos agrícolas, ou de engenharia, muitas vezes é dependente das propriedades físicas do solo utilizado. A ocorrência e crescimento de diferentes espécies vegetais estão diretamente relacionados às propriedades físicas do solo, assim como o movimento de água sobre e através dos solos e seus nutrientes e poluentes químicos dissolvidos.

A cor, textura e outras propriedades físicas do solo são utilizadas na classificação de perfis e em levantamentos sobre a aptidão para projetos agrícolas e ambientais. A textura descreve o tamanho dos grãos do solo. As partículas minerais mais grosseiras são normalmente incorporadas, cobertas por argila e outros materiais coloidais. Quando houver predomínio de partículas minerais de maior diâmetro, o solo é classificado como cascalhento, ou arenoso; quando houver predomínio de minerais coloidais, o solo é classificado como argiloso. Todas as transições entre estes limites são encontradas na natureza

A Resolução CONAMA (2009) define Contaminação como: a presença substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido. Estas são definidas com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico;

No Brasil, a Lei Federal nº 6.938 (BRASIL, 1981), que estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente, deu os passos iniciais para o estabelecimento de regras legais para a questão ambiental de forma ampla. No que se refere ao gerenciamento de áreas contaminadas pode-se considerar como primeira iniciativa o Decreto-Lei nº 1.413, (BRASIL, 1975), que dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais.

A legislação ambiental brasileira é recente, mas bastante sofisticada no que diz respeito ao gerenciamento de áreas contaminadas, a exemplo da Resolução CONAMA nº 420 (CONAMA, 2009). O Decreto Estadual Nº 59.263 de 05 de Junho de 2013 do estado de São Paulo que regulamenta a Lei Estadual nº 13.577, (SÃO PAULO, 2009), estabelece as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas.

Entretanto, no Brasil, até o ano de 2009, poucas legislações específicas foram escritas para regulamentar a matéria, tanto para a orientação das ações dos responsáveis pela contaminação, como para atuação de empresas de consultoria.

Iniciativas de desenvolvimento de estudos acadêmicos sobre o tema também podem ser observadas em várias universidades da União (BORGES, 1996; CROZERA, 2001; MAXIMIANO, 2001; NAKAGAWA, 2003; SOARES, 2004; BERGER, 2005; SCHNEIDER, 2005; RODRIGUEZ, 2006; TROVÃO, 2006). Alguns destes estudos aplicados a casos reais de contaminação (DOMINGUEZ, 2001).

A evolução desse mercado atraiu as universidades e centros de pesquisa que, por meio de pesquisas básicas e aplicadas, proporcionaram o desenvolvimento de novas e mais adequadas tecnologias de investigação e remediação. Programas de qualificação dos profissionais multiplicaram-se e foram estabelecidas atividades destinadas à certificação desses profissionais. Entretanto, mesmo diante dessas ações positivas, erros foram cometidos, implicando em consumo de recursos financeiros e materiais que poderiam ter sido melhor empregados.

O Gerenciamento de Áreas Contaminadas (GAC) passou a fazer parte da agenda ambiental, possibilitando a contínua ocupação e reocupação de áreas contaminadas, por meio da minimização e controle dos riscos. Contudo, configura um dos desafios para os agentes envolvidos (órgãos reguladores, empreendedores, acadêmicos, profissionais e sociedade mundial).

Considerando a expansão urbana, áreas contaminadas vêm sendo utilizadas ou podem ter uma ocupação futura. O uso destas áreas e a eventual exposição do homem aos contaminantes podem conferir um potencial risco à saúde (MAXIMIANO, et al. 2014).

Levando em consideração todos os fatores apresentados este trabalho empregou modelos experimentais visando aprimorar o conhecimento comparativo sobre processos químicos oxidativos, bem como a eficiência e escolha da técnica dentro dos padrões aceitáveis de mitigação de teores de hidrocarbonetos em solos.

1.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência do tratamento de solo contaminado com Diesel, testando sete reatores distintos, onde foram aplicados reagentes/oxidantes envolvendo a técnica de Processos Oxidativos Avançados.

1.1.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a eficiência de tratamento usando diferentes oxidantes químicos, em colunas. Foram testados: Permanganato de Potássio, o Persulfato de Sódio, o Percarbonato de Sódio, e o Reagente Fenton.

- Definir o processo mais eficaz no tratamento químico de solos contaminados por hidrocarbonetos.
- Fornecer dados para otimizar a eficiência de processos de remediação.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Solos

2.1.1 Origem e formação

CAPUTO (1998) define solo como os materiais resultantes do intemperismo ou meteorização das rochas, seja por desintegração mecânica ou decomposição química, denominados agentes de alteração.

Uma vez formado, o manto de alteração das rochas sofre evolução química e física que origina o solo. A ação das plantas e animais contribui para o seu desenvolvimento, sendo os mesmos fatores vitais na manutenção da estabilidade do solo (BIGARELLA e MAZUCHOWSKI, 1985).

Os solos constituem uma das maiores riquezas renováveis que dispomos. Uma vez degradados, sua recuperação é extremamente onerosa. A natureza necessita de tempo bastante longo para formar um perfil de solo, muitas dezenas ou mesmo centenas de anos. O homem ao empregar tecnologias não adaptadas à conservação do meio ambiente, pode destruir um solo bem desenvolvido em apenas poucos anos de cultivo. (BIGARELLA e MAZUCHOWSKI, 1985)

Para COELHO, et al. (2013), o solo desempenha as seguintes funções essenciais na manutenção da biosfera: sustenta o crescimento das plantas, fornece suporte mecânico, água e nutrientes; atua na reciclagem de nutrientes e habitat de muitos organismos.

Os fatores responsáveis pela origem e evolução dos solos, são descritos por Salomão e ANTUNES (1998) e PINTO (2000):

- **Clima:** regula principalmente a ação da precipitação pluviométrica e da temperatura, atuando diretamente na formação do solo, promovendo a alteração dos minerais constituintes, ou indiretamente sob os processos advindos da decomposição de material florestal, como a produção, acúmulo e migração dos húmus.
- **Materiais de origem:** a natureza da rocha matriz, caracterizada pela sua composição mineralógica/química e grau de fraturamento, irão condicionar diretamente a circulação interna da água, responsável pelo desenvolvimento solo alterando-o sob a ação de processos físico químicos.

- **Organismos, vegetais e animais:** componentes pedogenéticos que contribuem no fornecimento de resíduos orgânicos e elementos minerais, indispensáveis para a proteção do solo contra efeitos da erosão. A ação dos húmicos resultante da decomposição de restos vegetais e animais altera os minerais e acelera o processo evolutivo dos solos.
- **Relevo:** atua diretamente na dinâmica da água e assim nos processos decorrentes da sua ação, como erosão e sedimentação.
- **Tempo:** determina o grau de evolução de determinado solo.

2.1.2 Classificações: textural e genética

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT NBR 6502/95 os solos são classificados conforme sua granulometria em:

Tabela 1: Classificação textural

FRAÇÃO	DIÂMETRO DA PARTÍCULA (mm)
Argila	$D < 0,002$
Silte	$0,002 < D < 0,06$
Areia fina	$0,06 < D < 0,2$
Areia media	$0,2 < D < 0,6$
Areia grossa	$0,6 < D < 2,00$
Pedregulho	$2,0 < D < 60$

Fonte: (ABNT,1995)

Para PASTORE e FONTES (1998), em sua gênese, os solos podem ser classificados conforme critérios geológicos e pedológicos. De acordo com VAZ (1996) a classificação geológica dos solos baseia-se nas características da rocha matriz e nos processos que levaram à sua transformação, originando o solo, sendo por isso denominada de classificação genética.

CASAGRANDE (1996) cita que um dos processos geológicos responsáveis pela formação dos solos é o intemperismo, originando solos residuais e a erosão, transporte e deposição de materiais superficiais. Conforme a sua origem, os solos podem ser classificados em dois grandes grupos: Solos Residuais e Solos Transportados.

2.1.2.1 Solos Residuais

São solos formados a partir da decomposição das rochas pelo intemperismo físico e/ou químico e permanecem no local da rocha de origem, sem sofrer qualquer tipo de transporte (PASTORE e FONTES, 1998). Segundo PINTO (2000), para que os solos residuais ocorram, a velocidade de decomposição da rocha deve ser necessariamente maior do que a velocidade de remoção por agentes externos. A composição física, mineralógica, granulometria e espessura dos solos residuais é condicionada pela natureza da rocha-matriz, por fatores climáticos, vegetação, relevo e tempo (PINTO, 2000; PASTORE e FONTES, 1998).

Para BIGARELLA e MAZUCHOWSKI, (1985) os solos profundos são ideais para lavouras. As raízes possuem amplo espaço para se estenderem na busca de nutrientes. Nestas condições as plantas não sentem tanto as secas, nem o excesso de pluviosidade. O relevo desempenha papel importante na formação e evolução do solo, principalmente por ser a declividade responsável pela maior ou menor penetração da água das chuvas. Quanto mais acentuada e intensa for a pluviosidade tanto maior será a velocidade da água que escorre, dificultando sua infiltração e favorecendo a erosão.

2.1.2.2 Solos Transportados

Para GUSMÃO (2008) solos transportados são aqueles, que tendo sido movidos da rocha original, são redepositados em outro local. Os agentes de transporte podem ser o vento, a água, o gelo e a força da gravidade formando os solos coluvionais ou tálus.

ANTUNES (2015) cita que, do ponto de vista geológico-geotécnico, os solos transportados devem ser diferenciados em dois tipos, solos coluviais/coluvionares, ou solos tipicamente sedimentares, uma vez que resultaram da deposição de partículas em diferentes ambientes geomorfológicos. Sendo assim, estes solos terão comportamentos geotécnicos distintos.

A seguir são descritos alguns tipos de solos transportados (PASTORE e FONTES, 1998)

- **Aluviões:** representam depósitos formados por materiais erodidos, retrabalhados e carregados pelos cursos d'água e depositados em seus leitos e margens, estando sempre associados a ambientes fluviais.
- **Terraços Fluviais:** correspondem a antigos aluviões, depositados quando o nível do curso d'água encontrava-se em posição superior a atual. Sua litologia é composta geralmente por areia grossa e cascalho.
- **Coluviões:** são depósitos de materiais inconsolidados, formados pela ação da água e principalmente da gravidade, geralmente encontrados recobrimo encostas íngremes.
- **Tálus:** depósitos compostos predominantemente por blocos de rocha de tamanhos variados e em geral arredondados, podendo apresentar matriz areno-siltico-argilosa. Forma-se principalmente pela ação gravitacional, acumulando-se em sopés das encostas de relevos acidentados (serras e escarpas).
- **Sedimentos Marinhos:** formados basicamente em dois ambientes: 1) de praia: constituindo em regiões tropicais, depósitos de areias limpas, finas a médias e quartzosas; e 2) de mangue: representando as argilas orgânicas marinhas, formadas com o transporte de sedimentos muito finos e argilosos pelas marés.
- **Solos Eólicos:** constituem depósitos costeiros, formados pela ação do vento e composto por areias finas quartzosas, arredondadas, ocorrendo na forma de franja de dunas, margeando a costa.

2.1.3 Características dos solos

2.1.3.1 Fases Constituintes

COELHO (2013) caracteriza as fases constituintes do solo, associando-as à importância que exercem em relação à presença de contaminantes. As fases líquida e gasosa, conforme a proporção relativa do espaço poroso que ocupam em subsuperfície no solo e nas formações geológicas, são divididas em Zonas Saturadas e Zonas não Saturada.

Zona não saturada: CLEARY (1989) define como uma faixa de solo entre a superfície do terreno até o topo da franja capilar. Nesta região, os espaços Inter granulares estão preenchidos principalmente por ar, vapor d'água, a água existente se encontra sob pressão negativa devido ao potencial de sucção, pressão capilar.

Zona saturada: a zona saturada situa-se abaixo da superfície freática e apresenta água em toda a totalidade dos poros, podendo conter ar dissolvido ou preso nos primeiros metros abaixo da superfície freática; é nesta zona que são instalados os poços de observação para monitoramento da qualidade das águas subterrâneas quanto a ocorrência de contaminantes.

Condutividade Hidráulica: é a medida da capacidade de um aquífero conduzir e transmitir água sob a influência do gradiente de uma superfície potenciométrica. Quanto maior a condutividade melhor o aquífero conduz a água.

Aquíferos: conforme CLEARY (1989) aquífero é uma formação geológica que apresenta suficiente permeabilidade e porosidade capaz de armazenar e transmitir quantidades significativa de água sob gradientes hidráulicos naturais.

Os aquíferos são classificados em confinados e não-confinados dependendo da presença ou não da superfície freática (CLEARY, 1989); Segundo MANOEL FILHO (1997) os aquíferos livres têm seu limite superior de saturação em contato com o ar e como consequência a influência da pressão atmosférica.

Quando o aquífero estiver envolvido nas suas porções superior e inferior por materiais mais impermeáveis (camadas confinantes), retardando a percolação da água e apresentar pressões mais elevada que atmosférica será chamado de aquífero confinado ou sob pressão. (CLEARY, 1989; MANOEL FILHO, 1997).

2.2 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos derivados do petróleo ou do óleo cru, constituídos por átomos de Carbono e hidrogênio arranjados em configurações estruturais variadas. De modo geral, são divididos em alifáticos e aromáticos e diferem pelo padrão de ligações carbônicas (POTTER e SIMMONS, 1998).

PICARELLI (2003), coloca que o petróleo pode ser definido como uma mistura de compostos, com predominância de hidrocarbonetos, correspondendo a

mais de 90% de sua composição o restante é representado por compostos sulfurados, organometálicos e oxigenados

Os hidrocarbonetos alifáticos compreendem o grupo dos alcanos (cicloalcanos) alcenos e alcinos, conforme o tipo de ligação apresentada entre os átomos de Carbono, tendo as ligações simples, duplas e triplas respectivamente.

Os hidrocarbonetos aromáticos são representados pelos mono aromáticos, como os compostos do grupo BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) e os poliaromáticos (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – PAH) formados pela fusão de 2 ou mais anéis de benzeno, compõem este grupo o Antraceno, Pireno e Fenantreno entre outros. (POTTER e SIMMONS, 1998).

Os hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) são também classificados como Poluente Orgânicos Persistentes (POP). Potencialmente perigosos e amplamente distribuídos no ambiente na forma de misturas complexas, constituem os principais produtos da combustão incompleta. (SHOLZ, et al., 1999).

2.2.1 Transporte e Comportamento de hidrocarbonetos no solo e água subterrânea.

Conforme FETTER (1999) os hidrocarbonetos de petróleo representam um tipo de líquido não miscível em água denominado NAPL (*Nonaqueous Phase Liquid*) e mais especificamente por ser menos denso do que a água (<1 g/ ml), sob a denominação de LNAPL (*Light Nonaqueous Phase*) grupo em se enquadram os hidrocarbonetos de petróleo constituintes de combustíveis como a gasolina e o óleo Diesel (hidrocarbonetos mono e poliaromáticos).

Denomina-se DLNAPL (*Dense Nonaqueous Phase Liquid*) quando a densidade do líquido for maior do que a da água (>1 g/ ml) grupo que abrange os hidrocarbonetos alifáticos clorados (percloroeteno, tricloroeteno), (FETTER, 1999).

Ao serem derramados em superfície os LNAPs, os hidrocarbonetos derivados do petróleo migram verticalmente pela zona vadosa sob a influência das forças gravitacional e capilar. Esta dispersão não ocorre de forma homogênea e uniforme, mas sob a forma de acumulações discretas que dependem das propriedades químicas e físicas do meio e do fluido percolante, (GUIGUER, 2000; FETTER, 1999; DEHAINI, 2001).

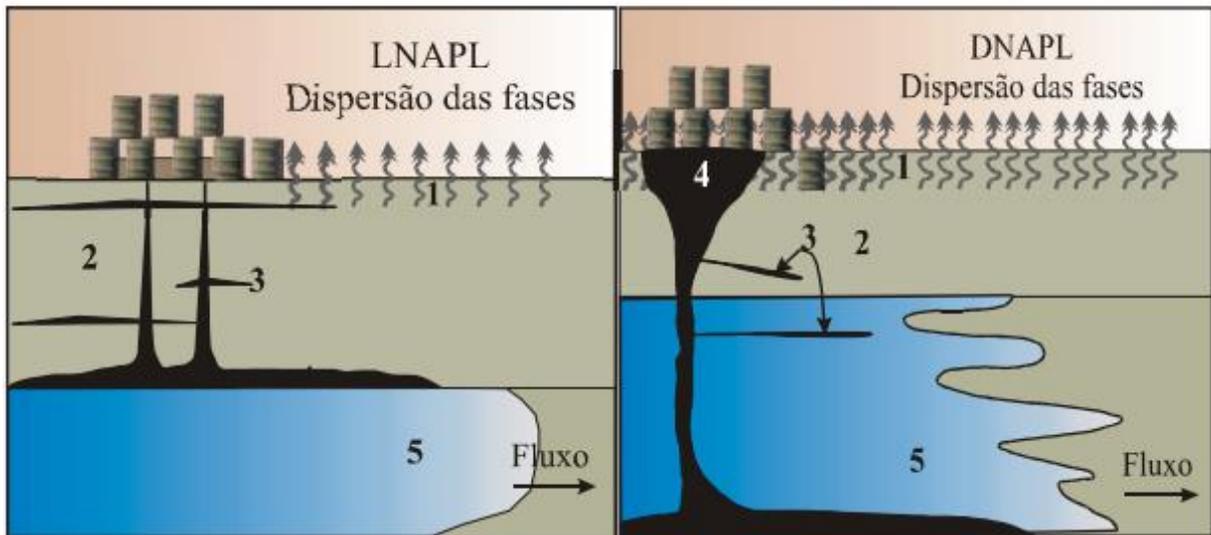


Figura 1: Dispersão dos contaminantes do solo e subsolo. 1:fase gasosa , 2:fase adsorvida, 3: fase residual, 4: fase livre, 5: fase dissolvida

Fonte: Sanberg, 2003

2.3 Processo oxidativos avançados

2.3.1 Definição

Os Processos Oxidativos Avançados ou Processos Avançados de Oxidação conhecidos pela sigla POA. Estes são processos que se baseiam na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila (OH), que possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes (FIORENZI et al, 2014)

O radical hidroxila reage rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos de diferentes formas, por adição de dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (SILVA, et al 2007).

O resultado destas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com o oxigênio, dando assim início a série de reações de degradação que podem resultar em espécies inócuas como CO_2 e H_2O (SAFARZADEH AMIR, et al. apud FIRENZI, et al. 2014).

Estes processos podem ser classificados em dois grandes grupos: sistemas homogêneos e heterogêneos. Os homogêneos ocorrem em uma fase e envolvem

reações com ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com ou sem luz UV. Os sistemas heterogêneos empregam semicondutores como catalizadores. A utilização de luz UV e as propriedades semicondutoras do catalizador permitem a formação de radicais hidroxila e a consequente oxidação do efluente (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.3.2 Histórico

Segundo TEIXEIRA e JARDIM, (2004), a utilização de oxidantes fortes para tratamento e desinfecção de água é antiga. O primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfetante foi feito por Meritens em 1886. Em 1973, no primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, foi usada a terminologia "Tecnologias de Oxidação Avançada". Em 1998, a USEPA publicou o Handbook of Advanced Oxidation Process, o que acelerou ainda mais o desenvolvimento nesta área.

Nos últimos 20 anos, os Processos Oxidativos Avançados têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo. Os POA têm se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuárias e solos contaminados.

2.3.3 Tipos de Processos Oxidativos Avançados

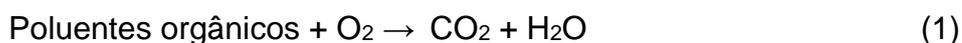
Atualmente, pesquisadores celebram a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POA), que possuem alto poder oxidante para promover a degradação de vários compostos poluentes em um curto período de tempo.

Estes processos geralmente empregam radiação ultravioleta ou visível, catálise metálica, ozônio, Peróxido de Hidrogênio, ou combinações destes, e exploram a característica de produzir radicais hidroxila ($HO\bullet$), espécies fortemente oxidativas (SILVA, et al. 2011). O radical hidroxila, formado uma espécie altamente reativa e não-seletiva, oxida uma grande variedade de compostos orgânicos, levando-os à água, dióxido de Carbono e íons inorgânicos.

O radical hidroxila é um dos principais intermediários reativos e é responsável pela oxidação da maioria dos compostos orgânicos (CHIRON, et al.

2000). Ele reage por adição nas duplas ligações dos compostos orgânicos, por transferência de elétrons ou pela retirada de hidrogênio de um grupo alquila ou grupo hidroxila. Também com o oxigênio molecular, gerando radical peroxila e iniciando uma sequência de reações de degradação que podem levar à completa mineralização do contaminante ou à formação de intermediários mais biodegradáveis (BOSSMANN, et al. 1998).

Os radicais (HO•) podem atacar anéis aromáticos em posições ocupadas por um grupo de halogênios, gerando fenóis substituídos (CHIRON, et al. 2000). Os POA surgiram em 1987 e foram propostos por GLAZE, et al. (1987). Esses processos são uma tecnologia alternativa para o tratamento de diversas matrizes ambientais. Nos tratamentos com POA o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação por carvão ativado, filtração, injeção de vapor e desorção térmica, ele é degradado através de uma série de reações químicas, resumidas na equação (1) (PANDIYAN, et al. 2002).



Os POA *in situ* vêm sendo utilizados como técnica de remediação de áreas contaminadas devido ao seu relativo baixo custo e alta eficiência. A tecnologia apresenta vantagens como o prazo mais curto dos resultados da remediação, que pode ser de apenas alguns meses, e um custo mais acessível. Como exemplos, de potenciais contaminantes passíveis de serem tratados com oxidação química, pode-se citar os HAP, BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), tetracloroeteno (PCE), tricloroeteno (TCE), dicloroeteno (DCE), cloreto de vinila (VC), MTBE (metiltributil-eter), dentre outros (CUNHA e BERTOLO, 2012).

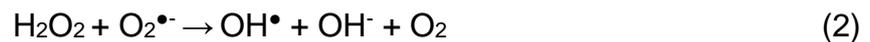
Segundo TEIXEIRA e JARDIM, (2004) os POA apresentam vantagens como mineralizar o poluente e não somente o transferir de fase; serem capazes de tratar compostos orgânicos recalcitrantes; ser usados com outros processos associados; possuir forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; usando oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos.

Em relação à seletividade, um problema encontrado por conta da não especificidade, refere-se à matéria orgânica composta por ácidos húmicos e fúlvicos, que geralmente competem com os contaminantes, o que exige maior quantidade do reagente aplicado (RIVAS, 2006; ANDREN, 1994). Entre os POA mais aplicados

estão o ozônio, o Fenton e os processos contendo permanganato de potássio, Persulfato de Sódio ou Percarbonato de Sódio.

2.3.3.1 H₂O₂ – Peroxido de Hidrogênio

Popularmente conhecido como “água oxigenada”, foi comercializado inicialmente em meados de 1800. Muito utilizado no branqueamento de papel, na indústria têxtil, na produção de água potável, na manufatura de alimentos e nas indústrias petroquímicas. O produto também é muito utilizado na remediação de solos contaminados e no tratamento de efluentes perigosos. (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). A geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio dá-se pela seguinte reação:



2.3.3.2 H₂O₂/ UV

Para TEIXEIRA e JARDIM (2004), este processo combina o Peróxido de Hidrogênio com irradiação ultravioleta e é mais eficiente do que cada um deles isoladamente. Isto ocorre pela grande produção de radicais hidroxila, que são altamente oxidantes.

Segundo LEGRINI et al (1993) o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H₂O₂ com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxila com um rendimento de dois radicais hidroxila para cada molécula de peróxido de hidrogênio.



Existe também a possibilidade de recombinação destes radicais, transformando-se em H₂O₂ pela reação:



2.3.3.3 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)

O Peróxido de Hidrogênio é adequado a diversas aplicações como agente oxidante de alguns compostos orgânicos contaminantes. Sozinho, o H_2O_2 não tem um bom rendimento na maioria das substâncias orgânicas, mas se torna um bom oxidante, quando combinado como nas reações Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$); Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$) e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Sendo as mais empregadas e eficientes o Fenton e Foto-Fenton (RODRIGUEZ, 2003).

O Reagente Fenton é uma combinação de Peróxido de Hidrogênio e um sal de Ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), a reação deve ocorrer em meio ácido e produz radicais hidroxila com capacidade de degradar contaminantes tóxicos (GHISELLI, 2002; LUNDSTEDT, et al. 2006).

A remoção inicial do contaminante 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 isto ocorra devido à baixa reatividade do íon Fe^{3+} com o Peróxido.

O Reagente Fenton é capaz de gerar o radical $\text{OH}\cdot$ mesmo na ausência de luz, diferente dos processos que utilizam a radiação ultravioleta para catalisar a reação. Além disso, em função da sua natureza homogênea é de simples implementação, mesmo para aplicação em matrizes complexas, como águas subterrâneas e solos (ANDRADE, 2005). Na remediação de solos, a presença de espécies de ferro endógeno, encontradas na maioria dos solos, permite, em algumas situações, a utilização do Reagente Fenton apenas por adição do agente oxidante no sistema (KUNZ, et al. 2004). Entre os oxidantes, o mais empregado para remediação de águas e solos é o Peróxido de Hidrogênio, pois apresenta alguns benefícios em relação aos demais, como custos baixos, reatividade elevada, facilidades no manuseio e na aplicação.

KONG (1998) demonstrou que o Ferro mineral é mais eficiente em catalisar a reação do que sulfato de ferro solúvel. Portanto a utilização de Peróxido de Hidrogênio é uma técnica promissora para o tratamento de solos do Rio Grande do Sul que conhecidamente contém bastante ferro (SCIVITTARO, 2015) o qual contribui catalisando a reação.

A utilização de agentes complexantes no meio reacional otimiza o Reagente Fenton na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo, conforme demonstrado por ANDRADE (2005). Este processo foi chamado pelo autor

de Reagente Fenton modificado e apresenta cinética de reação elevada na degradação de contaminantes orgânicos, como os BTEX.

ANDRADE (2005) afirma que a adição de complexantes permite que a degradação de compostos recalcitrantes seja acelerada. Além disso, o Fenton modificado tem como principal vantagem em relação ao convencional, a possibilidade de trabalhar em matrizes sem que seja necessário o condicionamento adequado do local, antes da aplicação dos reagentes. Para que o Reagente Fenton convencional tenha máxima eficiência é preciso ajustar o pH para valores próximos a 3,0 (ANDRADE, 2005).

2.3.3.4 Ozônio (O₃)

O ozônio se caracteriza por ser um gás incolor com alto poder oxidante. Ele é a forma tri atômica do oxigênio e, em fase aquosa, se decompõe rapidamente a oxigênio (KUNZ, et al. 2002). Na natureza, o O₃ é produzido constantemente na alta atmosfera pela luz solar (UV) e também durante tempestades, através de raios e relâmpagos. Nos geradores de ozônio, ele é formado pela passagem de O₂ em ambiente de descarga elétrica. Simplificadamente, pode-se dizer que o gerador de ozônio reproduz o fenômeno natural, através da tecnologia de eletroeletrônica avançada.

Trata-se de um poderoso oxidante que tem sido utilizado no tratamento de efluentes industriais e águas potáveis que, além de destruir as moléculas contaminantes, possui um alto poder de desinfecção, podendo eliminar microorganismos como vírus e bactérias (YU, et al. 2006).

O ozônio é eficiente na degradação de uma grande variedade de poluentes, como os micropoluentes presentes em fontes de água potável, os efluentes de indústria têxtil e indústrias de papel e celulose. O ozônio pode ser utilizado na degradação de poluentes na fase líquida e na remoção de odores em fase gasosa (HWANG, et al. 1994).

Sistemas utilizando ozônio em conjunto com Peróxido de Hidrogênio e radiação ultravioleta é objeto de estudo de vários grupos de pesquisa. Entre as aplicações avaliadas, pode-se citar: glicina, remoção de cor e metais, degradação de herbicidas, produtos farmacêuticos, efluentes contaminados com óleo, fenol e lixiviado de aterro (ANDREOZZI, et al. 2000).

Associado à radiação ultravioleta, o poder oxidante do ozônio aumenta significativamente, pois há a geração do radical hidroxila. Pode-se ainda, combinar o Peróxido de Hidrogênio com o ozônio para gerar ainda mais radicais, melhorando assim o desempenho do método (SILVA, 2007).

Alguns estudos têm demonstrado a eficiência do ozônio para a remediação do solo contaminado hidrocarbonetos de petróleo (RIVAS, 2006; GOI e TRAPIDO, 2004; CHOI, et al. 2001; KULIK, et al. 2006; O'MAHONY, et al. 2006).

2.3.3.5 Permanganato de Potássio(KMnO₄)

O permanganato é um tipo de oxidante químico viável de ser usado para destruir compostos orgânicos e inorgânicos em águas subterrâneas, efluentes e solos. Quando comparado ao Peróxido de Hidrogênio, o permanganato é um oxidante fraco e pode ser aplicado sobre duas formas KMnO₄ e NaMnO₄ (MESQUITA, 2004). Reações de Permanganato de Potássio (KMnO₄) com compostos orgânicos produzem dióxido de manganês (MnO₂) e CO₂ ou intermediários orgânicos (VILLA, et al. 2010).

NOBRE (1999) avaliou a eficiência do KMnO₄ na remediação in situ e ex situ de diferentes contaminantes em solos brasileiros, os resultados sugeriram grande potencial para oxidação. O permanganato é capaz de oxidar os compostos através de distintos caminhos de reação. O caminho escolhido pela reação vai depender da estrutura do substrato e acidez da solução (SILVA, 2007).

Na oxidação por permanganato, o pH é considerado uma variável que tem uma certa importância, porque influencia fortemente no potencial redox do sistema. Entre as vantagens do uso do Permanganato de Potássio para remediação de uma área contaminada está o fato deste possuir maior meia-vida e, portanto, maior capacidade de oxidar os contaminantes por mais tempo, isso comparado a outros como, por exemplo, o Peróxido de Hidrogênio (CUNHA e BERTOLO, 2012).

O permanganato tem ampla afinidade na oxidação de compostos orgânicos contendo cadeias de Carbono de ligação dupla, hidroxilas e grupos dos aldeídos. Em condições de pH e temperatura normais, a ligação dupla das cadeias de Carbono dos alcenos é quebrada espontaneamente, e compostos intermediários instáveis são convertidos em dióxido de Carbono. Além do dióxido de Carbono também resulta da reação sólidos de dióxido de manganês e íons de potássio e

cloreto (quando compostos halogenados são oxidados), mas, em geral, não são tóxicos à saúde nas quantidades geradas durante a remediação (DOE, 1999).

O ingresso do Permanganato de Potássio no solo, bem como do subproduto de oxidação, dióxido de manganês, não deverá ser um problema ambiental, porém, se houver excesso de precipitação do MnO_2 poderá ocorrer uma redução na permeabilidade do solo (SCROTH, et al. 2001).

2.3.3.6 Persulfato de Sódio ($Na_2S_2O_8$)

Na década passada houve o aumento no interesse pela utilização do Persulfato de Sódio como um oxidante para a degradação de uma ampla gama de contaminantes do solo e da água subterrânea. Persulfatos são geralmente manufaturados como sais de sódio, potássio e amônio. O Persulfato de Sódio é a mais utilizada em aplicações ambientais. O ânion Persulfato é o oxidante mais poderoso da família de compostos de Peroxigênio e um dos mais potentes oxidantes utilizados em remediação (BLOCK, et al. 2004).

O POA utilizando o Persulfato é uma tecnologia emergente, a ativação de Persulfato para formar radicais sulfato resulta em um instrumento poderoso para a remediação de uma ampla variedade de contaminantes, incluindo hidrocarbonetos poliaromáticos, solventes clorados, BTEX, PCB e MTBE. Existe uma variedade de processos que podem ser escolhidos para catalisar a formação de radicais sulfato (BLOCK, et al. 2004).

A restrição do Peróxido de Hidrogênio é sua estabilidade em alguns tipos de solo, onde rapidamente decompõem-se, limitando seu transporte, em consequência, sua eficácia. É viável desenvolver um sistema de oxidante duplo utilizando Peróxido de Hidrogênio e Persulfato de Sódio, combinando a reatividade do Peróxido na redução dos compostos poluentes com a estabilidade aprimorada pelo Persulfato (FMC - ORIN, 2003).

O Persulfato e o Peróxido de Hidrogênio podem ter atributos sinérgicos. Os radicais hidroxila podem iniciar a formação de radical Persulfato. Similarmente, os radicais sulfato podem estimular a formação de radicais hidroxila. O Peróxido de Hidrogênio pode reagir com uma porção significativa dos contaminantes mais reativos, permitindo que os radicais sulfato destruam os compostos mais recalcitrantes em questão. Finalmente, uma combinação de radicais sulfato e

Peróxido, pode fornecer um mecanismo de ataque multiradical, resultando em mais eficiência na destruição de contaminantes ou permitindo que os compostos recalcitrantes sejam mais rapidamente degradados (BLOCK, et al. 2004).

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

A fórmula química do Percarbonato de Sódio é $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, possuindo em sua estrutura molecular o Peróxido de Hidrogênio. O Percarbonato de Sódio é muito usado como agente branqueador em detergentes para lavagem de roupa e outros produtos de limpeza doméstica.

Por ser um produto que se apresenta no estado sólido na condição ambiente precisa se dissolver para liberar o Peróxido de Hidrogênio presente, o que possibilita um tempo de reação mais lento e menos agressivo do que o H_2O_2 líquido puro. Diferente dos métodos convencionais baseados no uso de Peróxido de Hidrogênio (ex: Reagentes Fenton), o Percarbonato de Sódio não gera uma reação exotérmica, diminuindo assim, os riscos em seu manuseio.

O Percarbonato de Sódio atualmente é usado na formulação de produtos para remediação ambiental como, por exemplo, o Regenox da fabricante Regenesis e Oxyper da fabricante Solvay, ambos americanos. (TEIXEIRA, 2012). O Percarbonato de Sódio apresenta baixa volatilização no solo úmido e em águas superficiais, mas é altamente móvel no solo seco, variando conforme as características geoquímicas do site (CZERCZAK, 2005).

Diversos são os trabalhos apresentados na literatura sugerindo que o radical carbonato é um excelente oxidante (BONINI, et.al. 2004), porém poucos estudos descrevem este potente oxidante como alternativa para remediações de solos e efluentes contaminados com poluentes orgânicos. (MARILENE, et al. 2017). Para as concentrações utilizadas os resultados apontaram menor eficiência do Percarbonato de Sódio quando comparado com o reagente de Fenton, mas sugerem o estudo de Percarbonato de Sódio associado a oxidantes alternativos, ou ainda, com metais como catalisador.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a metodologia utilizada no presente estudo, através de experimento desenvolvido no Laboratório de Estudos Ambientais e Nanocompósitos (LEADN), do Centro de Pesquisas Ambientais, da Universidade La Salle, em Nova Santa Rita.

3.1 Materiais

3.1.1 Solo

O solo utilizado nos experimentos de remediação foi coletado em área ao lado do Centro de Pesquisas Ambientais do Unilasalle, localizado no município de Nova Santa Rita/RS. A coleta foi realizada no dia 12 de Janeiro de 2017, com ajuda de uma pá limpa, em cavas com dimensões de 0,40m X 0,40m X 0,20m. A amostra de solo estudada foi selecionada pelo aspecto textural macroscópica, em amostra de mão, mais argiloso ou mais arenoso, e pela posição topográfica do terreno, em porção de elevação ou em baixo topográfico, ilustrado na Figura 2.



Figura 2: Coleta do solo

3.1.2 Reagentes

Os reagentes utilizados nos estudos de remediação foram os oxidantes Permanganato de Potássio (KMnO_4), (Vetec, P.A), Persulfato de Sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), (Dinâmica, P.A.), Percarbonato de Sódio ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$), (Polyorganic, produto comercial), e para o Reagente Fenton, foram utilizados o Sulfato Ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), (Synth, P.A.), o Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), (Brenntag, produto comercial Interlox), e como complexante o Pirofosfato de Sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), (Neon, P.A.). Para a determinação de Carbono Orgânico total foi utilizado Dicromato de Potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e Sulfato Ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). As amostras foram contaminadas com óleo Diesel comercial S500, sem aditivos, fornecido pela Petrobras distribuidora S.A., como fonte dos hidrocarbonetos. Todos os reagentes utilizados nas análises possuem grau analítico (P.A.) e as soluções foram preparadas com água deionizada (Milli-Q).

3.2 Métodos

3.2.1 Preparo das amostras

A amostra de solo, após a coleta, foi espalhada em lonas para uma secagem uniforme e natural. Após, foi realizada a desagregação grosseira, onde o solo foi colocado em um moinho e desagregado para posteriormente ser quarteado, uma fração foi contaminada para os ensaios de degradação e outra foi encaminhada para caracterização físico-química do solo. A técnica de quarteamento foi adaptada da metodologia proposta na NBR 10004/04.

3.2.1.1 Contaminação artificial do solo

As amostras de solo foram contaminadas pelo óleo Diesel e colocadas em uma betoneira com 34 rotações por minuto (RPM), para a homogeneização com óleo Diesel. Para melhor homogeneização foi adicionado 3% de água e inclinada a betoneira em uma posição próxima a horizontal, necessitando vedar a boca do equipamento para não ocorrer perda de material assim apresentado na Figura 3.



Figura 3: procedimento de homogeneização na contaminação do solo.

Para cada quilograma de solo foram adicionadas 10 gramas de óleo Diesel comercial S500. A quantidade de óleo Diesel adicionada ao solo foi definida de maneira a simular um caso real de contaminação, atingindo níveis de intervenção indicados pela legislação. Após a contaminação, as amostras foram armazenadas em frascos de vidro e levadas à geladeira para serem efetuados os estudos de remediação.

3.2.2 Análises

3.2.2.1 Caracterização do Solo

Uma amostra foi encaminhada ao Laboratório Geosol, onde foi realizada uma análise de ICP-OES para determinação da composição química do solo.

3.2.2.2 Granulometria

Foi encaminhado uma alíquota da amostra do solo para o Laboratório de solo da UFRGS para obtenção dos resultados granulométricos.

3.2.2.3 Determinação de pH e condutividade

Para a determinação de pH e condutividade foi utilizada a metodologia de lixiviado de solos (Norma DIN 38414-S4), onde foi adicionado 5 g de amostra em 50mL de água Milli-Q, na sequencia foi agitado em 150 RPM em uma mesa agitadora durante 24h, após foi filtrado e analisado pH e condutividade no instante que obteve o lixiviado.

3.2.2.4 Determinação de Carbono Orgânico Total

A quantificação do contaminante foi feita através da determinação de Carbono Orgânico Total, cuja o método analítico empregado foi o Walkey-Black modificado, descrito por EMBRAPA (1997). O método consiste na oxidação do Carbono presente no solo pelo dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido, formando gás carbônico e água. O excedente de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) que não é utilizado na oxidação do Carbono orgânico é determinado através da titulação com sulfato ferroso ($FeSO_4$).

3.2.3 *Processo oxidativo avançado*

3.2.3.1 Ensaios em colunas

Para os ensaios em colunas foi calculada a dosagem dos oxidantes baseando-se nas concentrações descritas nos balanços estequiométricos, para cada hidrocarboneto/oxidante. Para reações envolvendo radicais, os mecanismos químicos nem sempre são conhecidos, então foi considerada a reação conduzindo a formação final de CO_2 e H_2O . Conhecendo as concentrações de hidrocarbonetos para cada solo, pode-se calcular um coeficiente estequiométrico para cada par de solo/oxidante. Foi utilizado esse coeficiente como "razão estequiométrica molar (SMR) Assim os agentes oxidativos foram dissolvidos em balões volumétricos de 1000 mL, nas seguintes quantidades, onde os valores são ilustrados na Tabela 2

Tabela 2: Quantidade de oxidantes dissolvidos em 1000 mL de água.

Oxidantes		Quantidade
Permanganato de Potássio(KMnO ₃)		70,066 g
Persulfato de Sódio (Na ₂ S ₂ O ₈)		171,93 g
Percarbonato de Sódio (2Na ₂ CO ₃ .3H ₂ O ₂)		28,36 g
Persulfato Ativado	Persulfato de Sódio (Na ₂ S ₂ O ₈)	171,93 g
	Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	27 mL
Fenton/Pirofosfato	Sulfato Ferroso (FeSO ₄ .7H ₂ O)	20,08 g
	Pirofosfato de Sódio (Na ₄ P ₂ O ₇ .10 H ₂ O)	16,1 g
	Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	27 mL
Reagente Fenton	Sulfato Ferroso (Fe SO ₄ .7H ₂ O)	20,08 g
	Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	27 mL

Após o preparo com os oxidantes as soluções, foram adicionadas em 5Kg de solos em colunas. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente em colunas de PVC idênticas com base fechada e com dreno para coleta de líquidos (diâmetro interno: 10 cm, comprimento: 50 cm) ilustrado na Figura 4. Onde as colunas foram preenchidas com 5 Kg (massa seca) da amostra de solo contaminado e adicionadas as soluções descritas na Tabela 2.

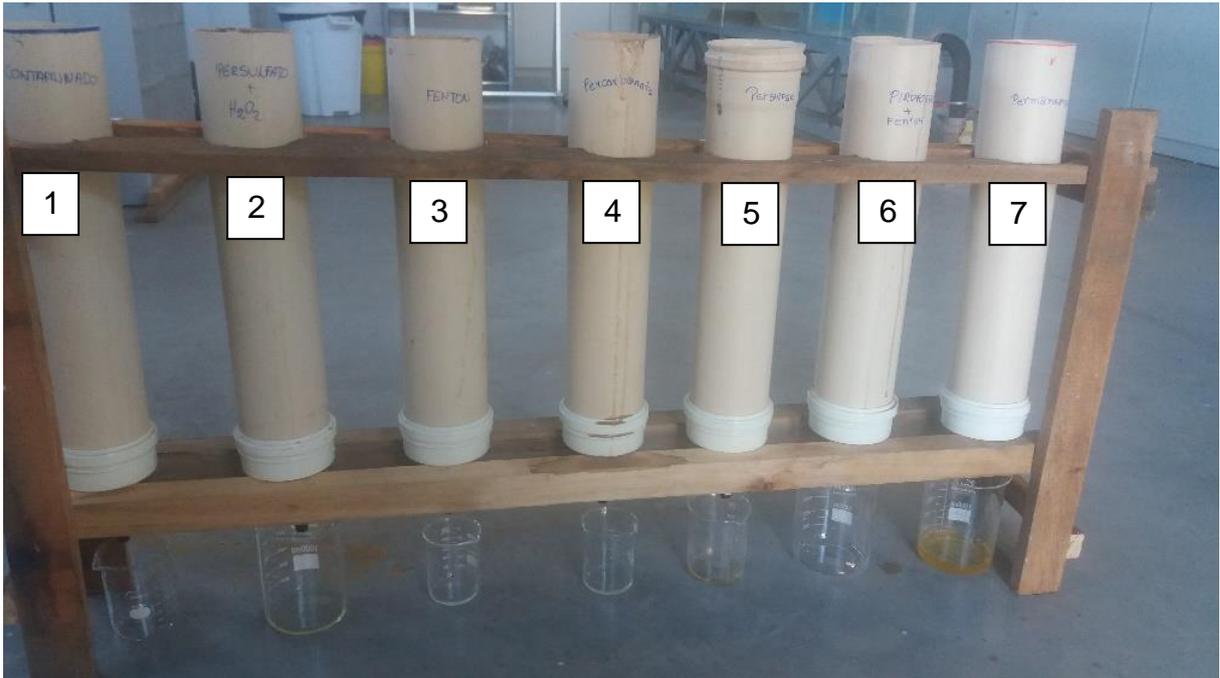


Figura 4: Coluna de oxidação Coluna 1: Solo contaminado com Diesel ; Coluna 2: Persulfato de Sódio/ H_2O_2 ; Coluna 3: Fenton; Coluna 4: Permanganato de Potássio; Coluna 5: Percarbonato de Sódio; Coluna 6: Fenton/Pirofosfato; Coluna 7: Persulfato de Sódio.

Com objetivo de promover a saturação do solo, manter a umidade, favorecer a condutividade hidráulica e a percolação da solução com oxidantes pelos poros do solo contaminado foram adicionados 100 mL de água durante 30 dias e o lixiviado coletados em copos de Béquer.

3.2.3.2 Planejamento de Experimentos para Otimização do Oxidante Escolhido

Experimentos Box-Behnken são utilizados para experimentos de superfície de resposta e quando há uma variável com três níveis dos fatores, ou seja, quando a variável apresenta Fator A, B e C e para modelos de segunda ordem. Este modelo otimiza a resposta de interesse. Neste modelo há a repetição do ponto central, para se medir a variabilidade experimental e um conjunto de pontos fatoriais que estão ancorados no ponto central, assim, definindo a região de interesse. Nele são combinados os níveis de fatores inferiores e superiores e seus respectivos pontos médios e é assegurado que todos os fatores não serão configurados em seus níveis superiores ao mesmo tempo.

Um planejamento experimental de três fatores e três níveis tipo Box-Behnken (BOX, et al. 1978) foi empregado para a otimização do oxidante escolhido. Este planejamento permite a construção de um modelo polinomial de segunda ordem para caracterizar e otimizar um processo com um menor número de experimentos. Este modelo inclui, pelo menos, um nível intermediário (0), estabelecido para cada combinação de fatores. O modelo apresenta a seguinte forma:

$$Y_i = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_1X_2 + a_5X_2X_3 + a_6X_1X_3 + a_7X_1^2 + a_8X_2^2 + a_9X_3^2 + E \quad (5)$$

onde, $a_0 - a_9$ são os coeficientes de regressão, X_1 a X_3 denotam os fatores, Y é a resposta medida associada com as combinações dos fatores e E representa o erro experimental. Os fatores em estudo incluíram a quantidade do oxidante (Persulfato de Sódio), a quantidade de H_2O_2 e a quantidade de Fe^{2+} adicionada ao experimento. No estudo os fatores foram codificados em um nível baixo, intermediário e alto, estabelecidos como $-1,0$; $0,0$ e $+1,0$, respectivamente. A Tabela 3 mostra os fatores e seus níveis para o desenvolvimento de Box-Behnken e a Tabela 4, o planejamento experimental tipo Box-Behnken.

Tabela 3: Fatores e seus níveis para o desenvolvimento de Box-Behnken (BOX e BEHNKEN, 1960).

FATORES		NÍVEIS		
		-1	0	1
Quantidade de $Na_2S_2O_8$ (g)	X_1	2,58	5,16	7,73
Quantidade de H_2O_2 (mL)	X_2	0	2,14	4,28
Quantidade de Fe^{2+} (g)	X_3	0	0,008	0,014

Tabela 4: Planejamento experimental tipo Box-Behnken

N° de experimentos	Na ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O ₂	Fe ²⁺
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Os fatores utilizados no planejamento foram definidos conforme o resultado dos ensaios anteriores testados em colunas. Estes experimentos foram realizados pesando 20 g do solo contaminado em frascos de 100 mL e em seguida, foram feitos os ensaios de acordo com as condições estabelecidas no planejamento. As amostras foram colocadas em um agitador orbital, onde permaneceram em agitação por um período de 24 hs para o processo de degradação. Depois deste tempo de reação as amostras foram colocadas em estufa a 60° C até as mesmas ficarem secas. Depois da secagem as amostras foram retiradas da estufa, desagregadas e homogeneizadas para posteriormente serem analisadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do solo

4.1.1 Análises químicas

Análises da Composição química das amostras de solo utilizadas no experimento obtida por IC-OES é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5: A análise química do solo.

Parâmetros	Resultados	Unidades	Parâmetros	Resultados	Unidades
Ag	<0,01	ppm	Na	<0,01	%
Al	0,43	%	Nb	0,5	Ppm
As	4	ppm	Ni	1,7	Ppm
B	<10	ppm	P	140	Ppm
Ba	35	ppm	Pb	11,1	Ppm
Be	0,3	ppm	Rb	9,5	Ppm
Bi	0,1	ppm	Re	<0,1	Ppm
Ca	0,03	%	S	<0,01	%
Cd	0,03	ppm	Sb	0,45	Ppm
Ce	39,61	ppm	Sc	2,4	Ppm
Co	6,9	ppm	Se	<1	Ppm
Cr	6	ppm	Sn	0,7	Ppm
Cs	1,74	ppm	Sr	1,9	Ppm
Cu	19	ppm	Ta	<0,05	Ppm
Fe	0,99	%	Tb	0,3	Ppm
Ga	2,7	ppm	Te	<0,05	Ppm
Ge	<0,1	ppm	Th	1,4	Ppm
Hf	0,13	Ppm	Ti	0,01	%
Hg	<0,01	Ppm	Tl	0,19	Ppm
In	<0,02	Ppm	U	0,45	Ppm
K	0,02	%	V	21	Ppm
La	13	Ppm	W	0,1	Ppm
Li	1	Ppm	Y	7,63	Ppm
Lu	0,07	Ppm	Yb	0,5	Ppm
Mg	0,02	%	Zn	31	Ppm
Mn	348	Ppm	Zr	2,6	Ppm
Mo	0,44	Ppm			

Pode-se observar na Tabela 5 que o solo possui uma composição química variada, destacando-se a presença considerável de ferro que auxilia nos processos oxidativos, como no caso do processo Fenton ou como catalizador nos demais processos. Estudos de SANTOS (2018) revelam a eficiência superior da degradação com o tratamento Fenton, observados nos solos com elevado teor de ferro mineral enquanto os solos com baixo teor de ferro apresentaram eficiências de degradação comparáveis a presença de Fe^{2+} .

4.1.2 Análises físicas

As Análises físicas foram feitas em modelo de laboratório reproduzindo as condições do solo *in situ*, ilustradas na Tabela 6 e 7.

Tabela 6: Análise da Composição física das amostras de solo utilizada no experimento.

Parâmetros	Resultados
Umidade	10,79 %
Porosidade	48 %
Densidade do grão	2,63 g/cm ³

Tabela 7: Parâmetro de granulometria

Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila
11%	41%	12%	36%

É um material classificado como Areno argilo siltoso, de textura média, com mais de 35% de argila e com um percentual significativo de areia fina. O material coletado apresentou uma umidade baixa e alta porosidade de 48%, a picnometria deu um valor próximo ao valor médio de solos 2,63g/cm³.

Os solos argilosos apresentam maior quantidade de poros totais quando comparado aos solos arenosos, porém, estes poros não são interconectados, portanto menos permeáveis e por ser mais poroso, o solo argiloso é capaz de reter maior umidade. Esta retenção de umidade e de ar dificulta a distribuição da solução

de reagentes pelo meio poroso, o que explica os menores percentuais de remoção de contaminantes neste tipo de solo (NASCIMENTO SILVA, 2007).

4.2 Avaliação da eficácia de tratamento para os oxidantes testados em colunas

Os resultados dos oxidantes testados em colunas, foram plotados o percentual de remoção de Carbono total de cada oxidante testado, relacionando o pH e condutividade no processo de oxidação.

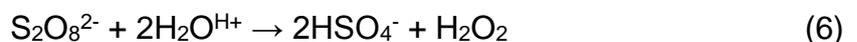
4.2.1 Parâmetros de controle (pH e Condutividade)

O pH é um parâmetro importante, para o processo REDOX. Na Tabela 8 são apresentados os resultados de pH do solo de cada tratamento, sendo analisado após o tratamento em colunas, tendo como parâmetro o solo contaminado com Diesel em que apresentou pH 5 .

Tabela 8: Resultados da análise de pH do solo do tratamento em colunas

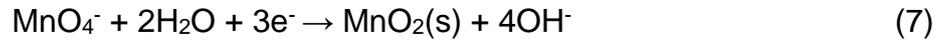
Oxidantes	pH , após o tratamento
Pesulfato de Sódio	3
Pemanganato de Potássio	7,4
Persulfato de Sódio/H₂O₂	3,2
Reagente Fenton	3,2
Fenton/Pirofosfato	3
Percarbonato de Sódio	7,2

Com base nos resultados pode-se perceber que, no geral, houve um decréscimo de pH, considerando o balanço estequiométrico da reação do Persulfato de Sódio em meio ácido, ilustrado na equação (6). Acredita-se que tenha ocorrido a formação Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂), cujo pH inicial 5, após o tratamento com Persulfato de Sódio o pH, passou para 3,2. (ITRC, 2005).



Fonte: (ITRC, 2005)

O aumento de pH, no tratamento com permanganato de potássio, é explicado pela formação de hidroxilas ilustrado na equação (7).

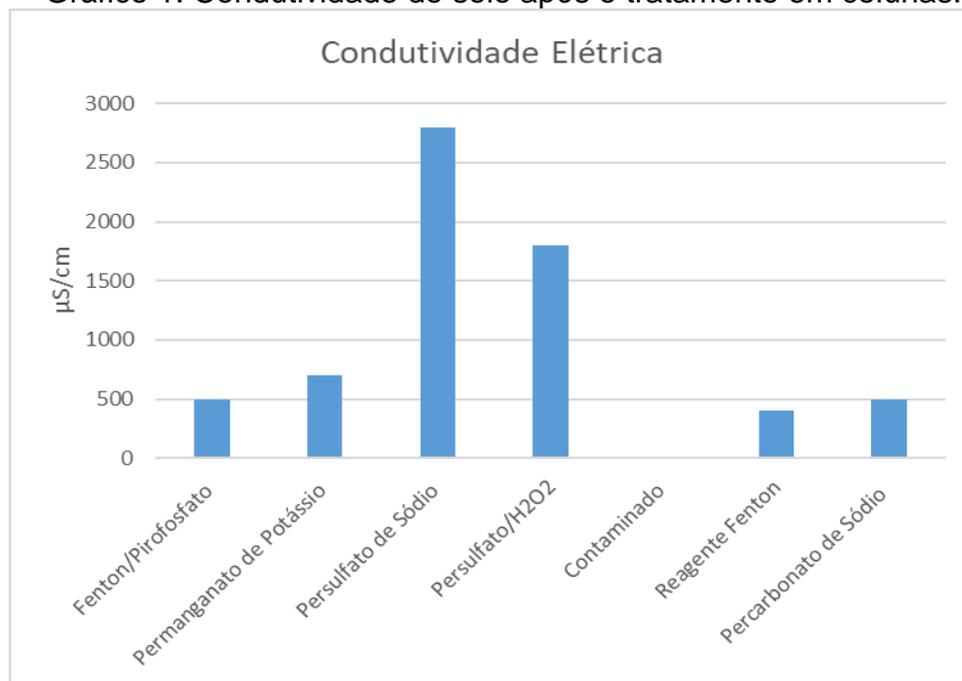


Fonte: (ITRC, 2005)

No tratamento com o Percarbonato de Sódio ocorreu um acréscimo do pH, explicado pela presença de Carbonato que possui caráter básico. Nos tratamentos com Reagente Fenton e Fenton/H₂O₂ o pH foi ajustado para 3 assim passando o Fe²⁺ para Fe³⁺, que tem maior poder de oxidação.

A condutividade elétrica é utilizada como indicador da quantidade de íons presente em solução, no gráfico 1 é apresentado a condutividade do solo após o tratamento.

Gráfico 1: Condutividade do solo após o tratamento em colunas.

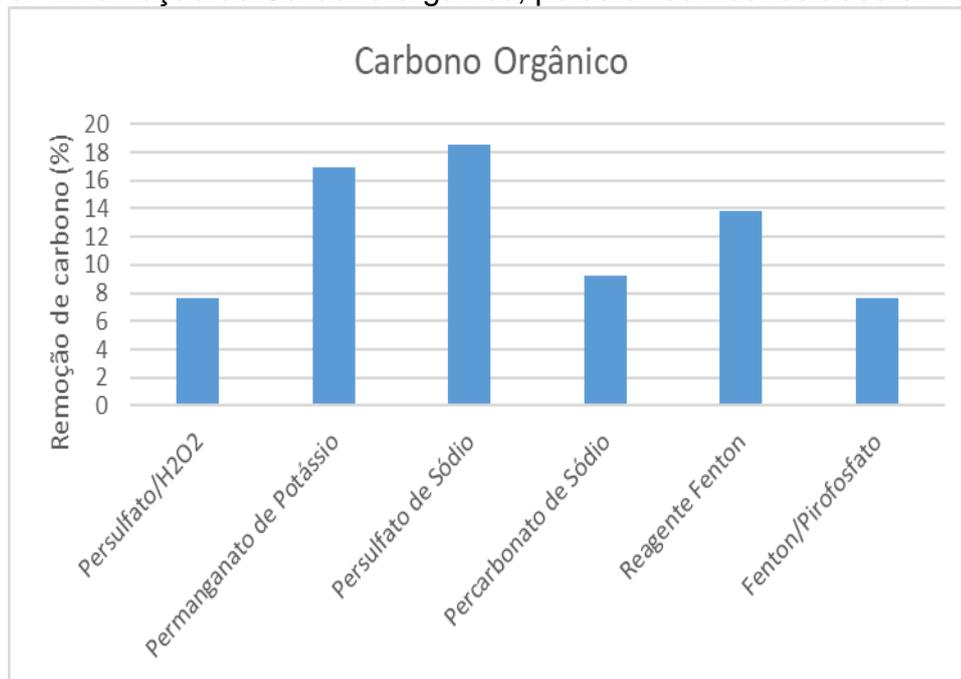


Pode ser observado no Gráfico 1 que a amostra do solo contaminado possui uma condutividade expressivamente inferior na ordem de 0,28 micros/cm, isso se deve a presença dos hidrocarbonetos (compostos orgânicos), que por não possuírem íons livres, diminui a condutividade. Quando são avaliados os processos oxidativos testados observa-se que todos têm um aumento considerável na condutividade. Isso se deve à presença de espécies inorgânicas presentes na composição ou formadas pelos processos oxidantes.

4.2.2 Parâmetro de remoção (Carbono Orgânico)

Os resultados da eficácia do tratamento com os oxidantes testados em colunas, conforme o percentual de remoção de Carbono de orgânico total, estão expressos no Gráfico 2.

Gráfico 2: Remoção de Carbono orgânico, pelos oxidantes testados em colunas



Pode-se observar no Gráfico 2 que o percentual de remoção de Carbono foi de 18,49% para o Persulfato de Sódio, 16,90% para o permanganato de sódio, 13,86% para o Reagente Fenton, 9,22% para o Percarbonado de Sódio, 7,66% para Fenton/Pirofosfato e Persulfato/H₂O₂. Um percentual baixo, se comparado aos ensaios de bancada (PIRES 2016). Isso é explicado pelo fato do estudo em coluna simular as condições estáticas (tratamento *in situ*) do solo, dificultando a permeabilidade dos oxidantes e consequente contato com as moléculas de hidrocarbonetos, diferente em um processo *off site* onde o solo é movimentado resultando em uma melhor homogeneização.

Os resultados de Persulfato de Sódio e Permanganato de Potássio foram os mais atrativos, comparando ao resto dos oxidantes testados. Apesar de ser um oxidante potente, o ânion Persulfato por si só apresenta taxas de reação cineticamente lentas para a maioria dos contaminantes recalcitrantes, porém

segundo estudo de LIANG, et al. (2013) essas taxas podem ser substancialmente incrementadas por diversos processos de ativação e consequente geração dos radicais sulfatos, apresentando vantagens frente às outras técnicas oxidativas, como a rapidez cinética, estabilidade, principalmente se comparado ao radical hidroxila. O sulfato tem maior capacidade de ser transportado a distâncias maiores na subsuperfície e ainda menor atração por orgânicos naturais do solo, quando comparado ao íon permanganato BLOCK, (2004) sendo, portanto, mais eficaz em solos com alta demanda orgânica.

Foi testado também o Persulfato Ativado e não houve uma remoção satisfatória. A restrição do Peróxido de Hidrogênio é sua estabilidade em alguns tipos de solo, onde rapidamente decompõem-se, limitando seu transporte, em consequência, sua eficácia. (FMC - ORIN, 2003).

Com Reagente Fenton, conforme bibliografia e observações realizadas, a cinética do processo é extremamente rápida e isso não é interessante para aplicações em solo, pois diminui o potencial de alcance dos locais mais profundos. Além disso, para aplicação do Fenton é necessário regular o pH do solo para 3,0, operacionalmente complexo quando se pensa em uma massa grande de solo a ser tratada.

Então foi testado o Reagente Fenton junto ao complexante Pirofosfato de Sódio, para evitar a alteração de pH, porém este processo obteve um percentual de remoção baixo comparado aos outros tratamentos.

O Percarbonato de Sódio também obteve um percentual de remoção de Carbono orgânico baixo comparado aos outros. Diversos trabalhos são apresentados na literatura sugerindo que o radical carbonato é um excelente oxidante (BONINI, M. G.; MIYAMOTO, S 2014), contudo poucos estudos descrevem este potente oxidante como alternativa para remediações de solos e efluentes contaminados com poluentes orgânicos (MARILENE, et al. 2007).

4.3 Análises dos ensaios de eficácia do processo de tratamento do Persulfato de Sódio através do planejamento experimental

A análise dos resultados obtidos para os teores de oxidante (Persulfato de Sódio), de H_2O_2 e de Fe^{2+} adicionada ao experimento, tendo como resposta o percentual (%), de remoção de Carbono, foi realizada através de métodos

estatísticos, utilizando-se o programa “Action 3.0” de acordo com o planejamento fatorial Box-Behnken com três repetições no ponto, cuja matriz do planejamento é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9: Respostas do experimento de Box-Behnken realizado para determinar a otimização do percentual de remoção de Carbono.

Nº de corridas	Na ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	Remoção de Carbono (%)
1	-1	-1	0	43,39
2	1	-1	0	52,86
3	-1	1	0	51,31
4	1	1	0	52,04
5	-1	0	-1	29,77
6	1	0	-1	63,31
7	-1	0	1	38,33
8	1	0	1	62,84
9	0	-1	-1	48,36
10	0	1	-1	49,01
11	0	-1	1	42,96
12	0	1	1	50,18
13	0	0	0	56,86
14	0	0	0	53,38
15	0	0	0	55,17

Avaliando os resultados de remoção de Carbono, observa-se que a corrida nº6 foi a que obteve maior percentual de remoção de Carbono. Nesta corrida, não houve adição de Fe²⁺, nível alto de adição de Persulfato de Sódio e intermediário na adição do de H₂O₂. O menor percentual de remoção de Carbono foi a corrida nº 5 onde também não houve adição de ferro, e o oxidante Persulfato de Sódio foi adicionado em condições de nível baixo. A corrida nº 9 não houve adição de nenhum catalizador e o Persulfato de Sódio estava em nível intermediário (0) e obteve um percentual de remoção de 48,36%.

Avaliando os resultados das corridas nº 1, 2 e 11 onde não houve adição de peróxido, a corrida que obteve melhor percentual de remoção foi a nº2 com 52,86% onde o Persulfato de Sódio estava em nível alto(1) e o Fe²⁺ em nível

intermediário(0). Os resultados das corridas n° 5, 6 e 10, onde não houve adição de peróxido, a corrida que obteve melhor percentual de remoção de Carbono foi a n°6 com 63,31% que também estava em nível alto(1) de Persulfato de Sódio e o H₂O₂ em nível intermediário(0). Estes resultados confirmam o fato do Persulfato de Sódio ser o parâmetro de maior significância, apresentado na Tabela 10 e são discutidos no tópico 4.3.4.

4.3.1 Análise dos Resultados do Planejamento Experimental

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA *Analysis of Variance*), para os fatores estudados: quantidades de oxidante, de H₂O₂, de Fe²⁺, e a interação entre elas.

A análise da ANOVA mostra que o fator de estudo quantidade de Persulfato, possui significância estatística, ao nível de 95% de confiança, p-valor < 0,05 ou F calculado maior que o F tabelado. Neste caso, este fator exerce influência na variável resposta (percentual de remoção de Carbono).

Tabela 10: Tabela ANOVA para o planejamento Box-Behnken.

Fatores	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Estat. F	P-valor
Na ₂ S ₂ O ₈	1	582,258	582,258	9,352	0,028
H ₂ O ₂	1	28,013	28,013	0,450	0,532
Fe ⁺²	1	1,862	1,862	0,030	0,869
I(Na ₂ S ₂ O ₈ ²)	1	9,731	9,731	0,156	0,709
I(H ₂ O ₂ ²)	1	27,999	27,999	0,450	0,532
I(Fe ⁺² ²)	1	72,243	72,243	1,160	0,331
Na ₂ S ₂ O ₈ :H ₂ O ₂	1	19,097	19,097	0,307	0,604
Na ₂ S ₂ O ₈ :Fe ⁺²	1	20,385	20,385	0,327	0,592
H ₂ O ₂ :Fe ⁺²	1	10,791	10,791	0,173	0,694
Resíduos	5	311,307	62,261		

4.3.2 Modelagem (Análise dos Coeficientes do Modelo)

A Tabela 11 apresenta os coeficientes principais e de interação das variáveis independentes, tendo como resposta à remoção de Carbono (%), para um modelo quadrático, considerando as interações entre as variáveis com um limite de

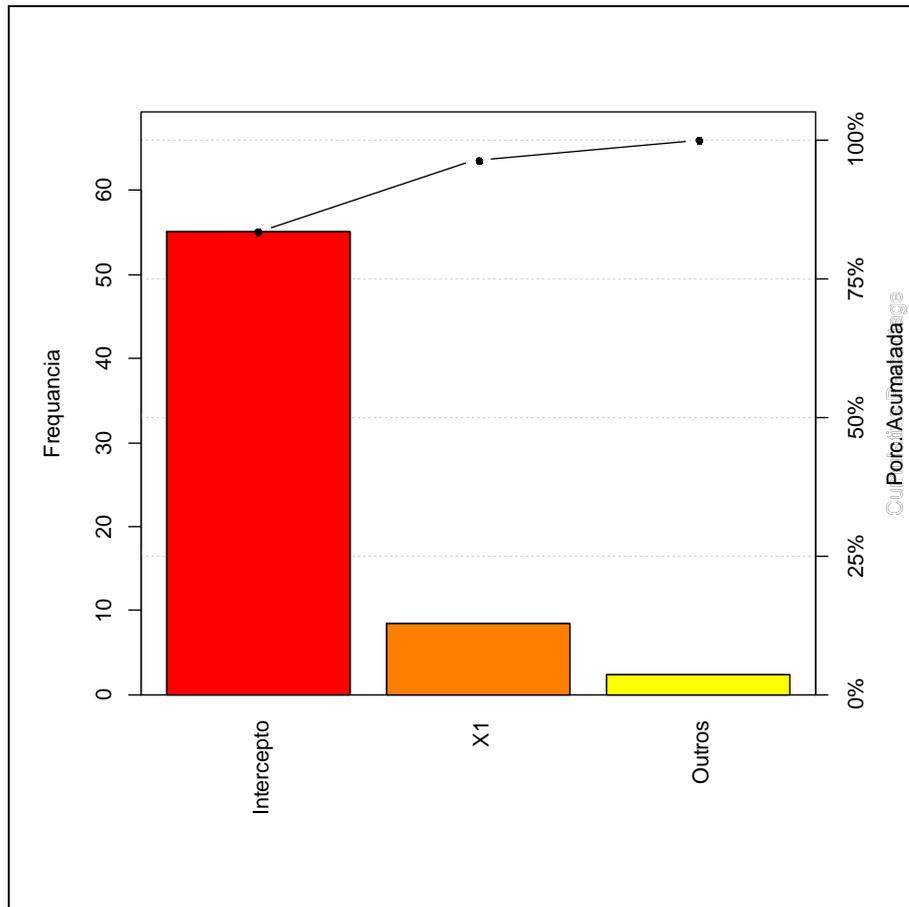
confiança de 95%. Conforme mostra a Tabela 6 que envolve a variável quantidade de oxidante, quantidade de H_2O_2 , quantidade de Fe^{2+} e a interação entre elas, os coeficientes dados pelo intercepto, Persulfato, foi estatisticamente significativo, sobre a variável resposta, remoção de Carbono (%).

Tabela 11: Coeficientes estimados pelo planejamento Box-Behnken.

Preditor	Estimativa	Desvio Padrão	Estat.t	P-valor	L.C. \pm 95%	
Intercepto	55,13	4,56	12,10	0,00	43,42	66,85
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	8,53	2,79	3,06	0,03	1,36	15,70
H_2O_2	1,87	2,79	0,67	0,53	-5,30	9,04
Fe^{+2}	0,48	2,79	0,17	0,87	-6,69	7,65
$I(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8^2)$	-2,15	4,11	-0,52	0,62	-12,71	8,41
$I(\text{H}_2\text{O}_2^2)$	-3,08	4,11	-0,75	0,49	-13,64	7,47
$I(\text{Fe}^{+2}^2)$	-4,42	4,11	-1,08	0,33	-14,98	6,13
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8:\text{H}_2\text{O}_2$	-2,18	3,95	-0,55	0,60	-12,32	7,96
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8:\text{Fe}^{+2}$	-2,25	3,95	-0,57	0,59	-12,40	7,89
$\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{+2}$	1,64	3,95	0,42	0,69	-8,50	11,79

O Gráfico 3 mostra o diagrama de Pareto, uma das formas de se avaliar visualmente a influência dos fatores estudados na resposta. A magnitude dos efeitos é representada pelas colunas enquanto que a linha transversal às colunas representa a magnitude dos efeitos com significado estatístico para $p=0,05$, ou seja, os fatores que são estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança.

Gráfico 3: Diagrama de Pareto do planejamento Box-Behnken mostrando a influência dos fatores estudados.



Analisando-se a Gráfico 3, observa-se que o fator quantidade de Persulfato de Sódio (X_1), foi o que influenciou de forma mais significativa atingindo um efeito estimado de aproximadamente 8,53, o que corresponde a 12,98% da variação. A explicação é que tendo uma maior proporção de reagente no meio, consequentemente, teremos uma maior conversão em produtos, o que resulta em uma maior remoção de Carbono. Isso se deve principalmente a maior presença de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), para reagirem com os hidrocarbonetos presentes.

De acordo com a Tabela 11 e partindo-se dos efeitos significativos propõe-se o modelo para superfície de resposta:

$$Y = 55,13 + 8,53 \cdot X_1 + 1,87 \cdot X_2 + 0,48 \cdot X_3 - 2,18 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,25 \cdot X_1 \cdot X_3 - 1,64 \cdot X_2 \cdot X_3 - 2,15 \cdot X_1^2 - 3,08 \cdot X_2^2 - 4,42 \cdot X_3^2 \quad (8)$$

4.3.2.1 Medida Descritiva da Qualidade do Ajuste

A Tabela 12 apresenta os resultados encontrados para o coeficiente de determinação R^2 e o R^2 Ajustado em que pode-se ter uma ideia da qualidade do ajuste do modelo de regressão.

Tabela 12: Coeficientes de Determinação para o modelo proposto pelo Planejamento Box-Behnken.

Desvio Padrão dos Resíduos	GL	R^2	R^2 Ajustado
7,890529589	5	0,712683744	0,195514482

O R^2 é uma medida descritiva da qualidade do ajuste obtido. Como obtivemos um R^2 de 0,71, indicando que um modelo quadrático representa bem a relação entre os efeitos e a resposta. Entretanto, para se conhecer se o modelo quadrático proposto possui significância estatística e se é útil para fazer previsão deve-se fazer uma análise de variância (ANOVA), para o modelo proposto.

Para avaliar a falta de ajuste no modelo de regressão aplica-se o teste de falta de ajuste. O teste assume que a normalidade, independência e homocedasticidade da variância dos resíduos sejam válidos. Assim, após o ajuste, é importante verificar se o modelo proposto é adequado. A síntese dos resultados da análise de regressão para todas as variáveis respostas analisadas é mostrada na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados da análise de regressão para o modelo box-Behnken.

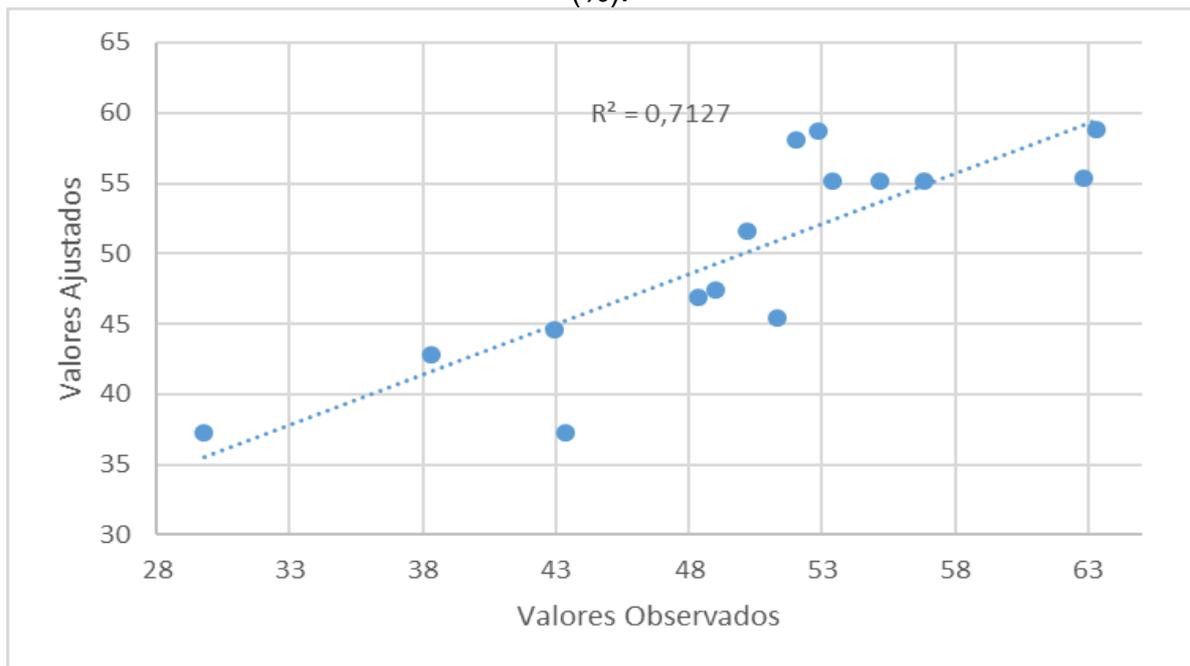
	Soma de quadrados	GL	Quadrado Médio	Estat. F
Regressão	772,181	9	85,798	28,379
Resíduos	311,302	5	62,260	20,594
Falta de Ajuste	305,256	3	101,752	33,656
Erro Puro	6,047	2	3,023	
Total	1394,785	19	252,833	

A análise da ANOVA mostra que o modelo proposto possui significância estatística, ao nível de 95% de confiança, uma vez que o valor de F (calculado), é 1,46 vezes maior que F (Tabelado) que é 19,38. Podemos observar também que no teste de falta de ajuste a relação entre F (calculado), e F (Tabelado), é maior que 1,

na ordem de 1,75 vezes. Portanto, se rejeita a hipótese de que o modelo quadrático é adequado. O coeficiente de determinação R^2 foi de aproximadamente 70%, indicando que o modelo consegue explicar 70% da variação total em torno da média.

A avaliação do modelo também pode ser feita através da observação do gráfico dos valores preditos versus os valores observados que são mostrados no Gráfico 4.

Gráfico 4: Valores observados versus valores preditos para remoção de Carbono (%).



Os valores preditos pelo modelo são representados pela reta, enquanto que os valores observados se representam pelos pontos. Salienta-se que, como o modelo é preditivo, os valores preditos se aproximam dos valores observados.

4.3.3 Análise dos Ajustes Obtidos (Análise dos Resíduos)

4.3.3.1 Teste de Normalidade dos Resíduos

Para testar as suposições do modelo proposto pelo planejamento BoxBehnken, foi realizada a análise de resíduos. Sendo assim, a primeira análise de resíduos é o teste de normalidade. A partir do software Action 3.0, obtivemos os seguintes resultados:

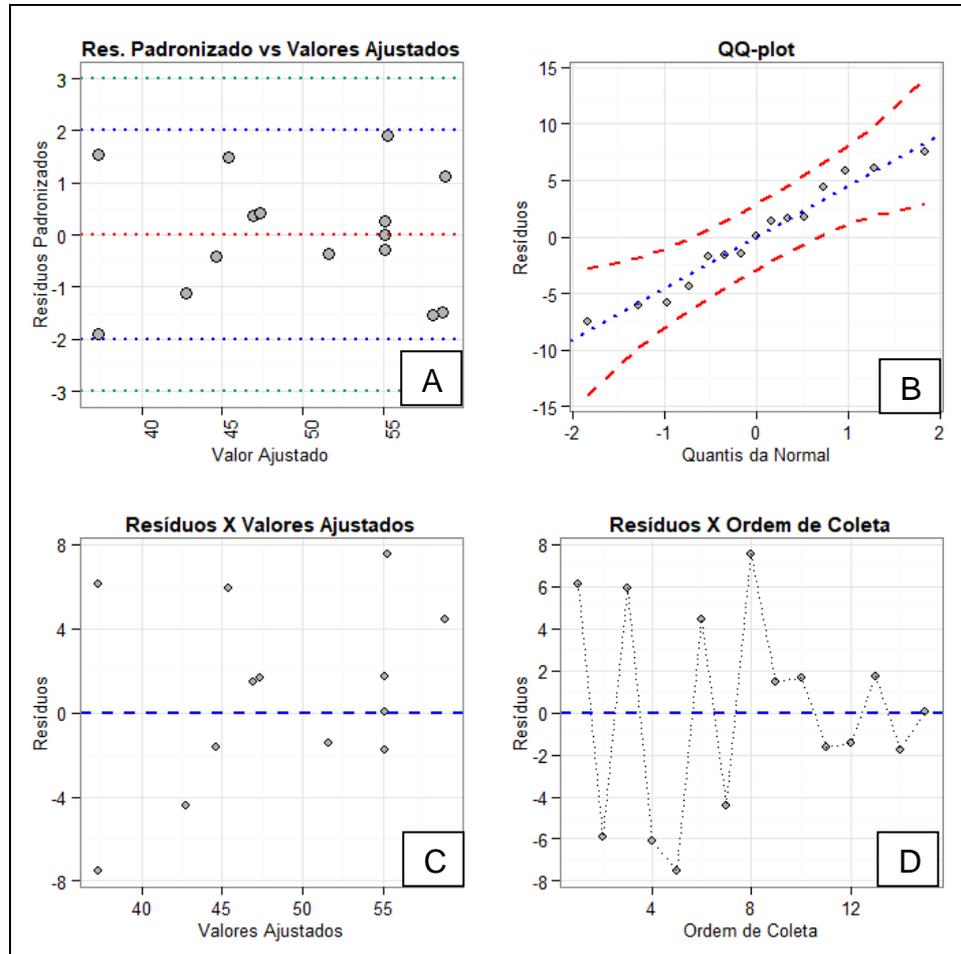
Tabela 14: Teste de normalidade dos resíduos para o modelo do planejamento BoxBehnken.

	Estatística	p-valor
Anderson-Darling	0,24	0,72
Shapiro-Wilk	0,96	0,63
Kolmogorov-Smirnov	0,09	0,98
Ryan-Joiner	0,99	0,79

A Tabela 14 apresenta os resultados dos testes estatísticos de Anderson-Darling, Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov e Ryan-Joiner. Como pode ser observado os pvalores obtidos para ambos os testes foram maiores que 5%. Sendo assim, pelos resultados obtidos temos que para qualquer estatística escolhida temos que os resíduos são normais.

O Gráfico 5(B), apresenta o diagrama quantil-quantil, observa-se, de maneira geral, que os resíduos se agrupam em torno da linha gerada no diagrama quantil-quantil. Quando a configuração de pontos no Gráfico 5(B) se aproxima de uma reta, a suposição de normalidade é sustentável. Como apresentado no, os resíduos ficam distribuídos em torno da reta e pela estatística de Anderson-Darlin, temos que o pvalor $> 0,05\%$, não rejeitamos a H_0 (p-valor = 0,85). Portanto, podemos afirmar que com um nível de confiança de 95%, que os resíduos tendem a uma distribuição normal.

Gráfico 5: (A) Resíduos padronizados versus Valores ajustados; (B) resíduos versus Quantis da Normal; (C) resíduos versus Valores Ajustados e (D) resíduos versus Ordem de Coleta.



No Gráfico 5(C), pode-se verificar a aderência a uma distribuição Normal. No Gráfico 5 (D), é apresentado um gráfico de Resíduos versus Ordem de Coleta, com esse gráfico pode-se verificar se os resíduos são independentes. O critério para a análise é que se os pontos do gráfico estiverem distribuídos de forma aleatória, é um indicativo de independência, por outro lado, se apresentar um padrão é indicativo de dependência nos resíduos. Para este estudo pode-se verificar a independência nos resíduos.

4.3.3.2 Teste de Independência

Para verificar se os resíduos são independentes, podemos utilizar técnicas gráficas, Gráfico 5(D), e testes estatísticos. A seguir, se tem o diagnóstico de independência avaliado pelo teste de Durbin-Watson. O teste de Durbin-Watson é utilizado para detectar a presença de auto correlação (dependência), nos resíduos de uma análise de regressão. A Tabela 15 mostra os resultados do teste de independência dos resíduos.

Tabela 15: Teste de independência dos resíduos.

DW	p-valor
2,778	0,806

Como podemos observar pela Tabela 15, pela estatística de Durbin-Watson, para nível de significância $\alpha = 0,05$ não se rejeita a hipótese de independência dos resíduos (p-valor 0,80). Portanto, podemos afirmar que com um nível de confiança de 95%, que os resíduos são independentes.

4.3.3.3 Testes de Homocedasticidade

Homoscedasticidade é o termo para designar variância constante dos erros ϵ_i para observações diferentes. O teste de Breusch-Pagan está baseado no efeito multiplicador de Lagrange, o experimento de Breusch-Pagan é bastante utilizado para testar a hipótese nula de que as variâncias dos erros são iguais (homoscedasticidade), versus a hipótese alternativa de que as variâncias dos erros são uma função multiplicativa de uma ou mais variáveis.

Sendo que esta(s),variável(eis), pode(m), pertencer ou não ao modelo em questão. É indicado para grandes amostras e quando a suposição de normalidade nos erros é assumida. A Tabela 16, mostra os resultados do teste de homocedasticidade obtidos através do software Action 3.0.

Tabela 16: Teste de homoscedasticidade pela estatística de Breusch-Pagan.

Qui-Quadrado	GL	p-valor
0,24	1	0,62

Através da Tabela 16 pode-se observar que para nível de significância $\alpha = 0,05$, conclui-se que, com 95% de confiança, não se rejeita a hipótese de variância constante, ou seja, os resíduos são homoscedásticos para o teste de Breusch-Pagan. Portanto, podemos concluir que existe homoscedasticidade dos resíduos (variância constante).

Desta forma pelos testes apresentados anteriormente, temos que os ajustes obtidos para o modelo quadrático de regressão, atendem as suposições com um nível de confiança de 95%.

4.3.4 Análise via Método de Superfície de Resposta (MSR)

Observando as superfícies de respostas obtêm-se também indícios que um modelo quadrático parece representar bem a relação entre a resposta (% de remoção de Carbono) e os fatores estudados. Os Gráfico 6 e Gráfico 7, mostram o contorno de área e a superfície de resposta para a remoção de Carbono (%), em função da quantidade de Persulfato, quantidade de H_2O_2 , para a quantidade de Fe^{2+} , no ponto central.

Gráfico 6: Contorno (área), de quantidade de Persulfato de Sódio, versus quantidade de H_2O_2 .

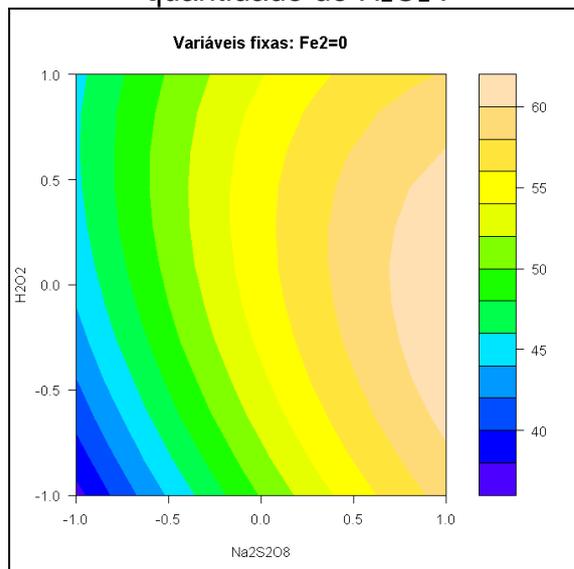
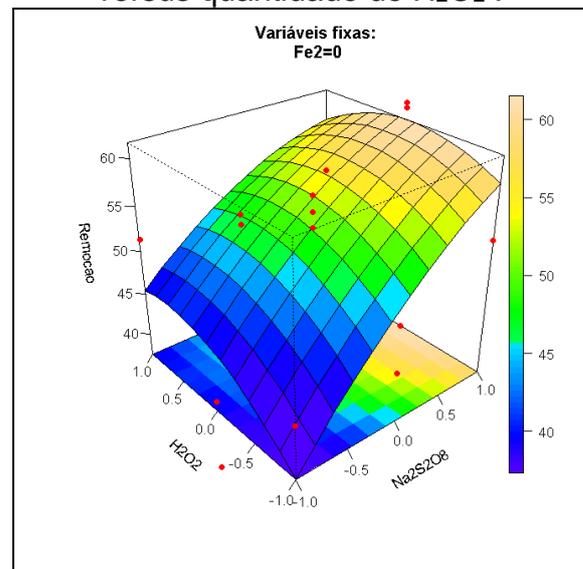


Gráfico 7: Superfície de resposta para a quantidade de Persulfato de Sódio, versus quantidade de H_2O_2 .



Quando se compara a relação entre os fatores quantidade de Persulfato de Sódio e quantidade de H_2O_2 , observa-se que o percentual de remoção de Carbono é mais efetivo para valores mais elevados dos fatores quantidade de Persulfato. A

remoção de Carbono aumenta proporcionalmente com a quantidade de Persulfato de Sódio se comparada ao aumento da quantidade de H_2O_2 . O percentual de remoção varia de 43,59% a 52,04%, para a condição de níveis altos (1) para Persulfato de Sódio e a condição entre os níveis baixo (-1) e intermediário (0), para Fe^{2+} .

O Persulfato de Sódio e o Peróxido de Hidrogênio podem ter atributos sinérgicos. Os radicais hidroxila podem iniciar a formação de radical Persulfato. Similarmente, os radicais sulfato podem estimular a formação de radicais hidroxila.

O Peróxido de Hidrogênio pode reagir com uma porção significativa dos contaminantes mais reativos, permitindo que os radicais sulfato destruam os compostos mais recalcitrantes em questão. Finalmente, uma combinação de radicais sulfato e Peróxido, pode fornecer um mecanismo de ataque multiradical, resultando em mais eficácia na destruição de contaminantes ou permitindo que os compostos recalcitrantes sejam mais rapidamente degradados (BLOCK et al., 2004).

Os Gráfico 8 e Gráfico 9 mostram o contorno de área e a superfície de resposta para a remoção de Carbono (%), em função da Persulfato de Sódio e a quantidade de Fe^{2+} , para a quantidade de H_2O_2 no ponto central.

Gráfico 8: Contorno (área), de quantidade de Persulfato de Sódio, versus quantidade de Fe^{2+} .

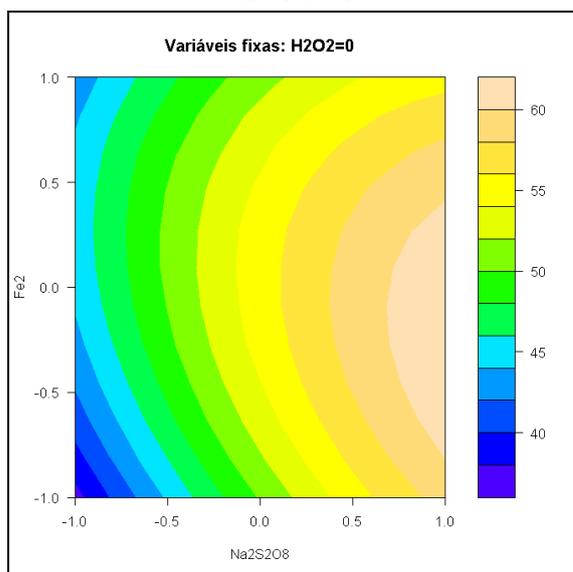
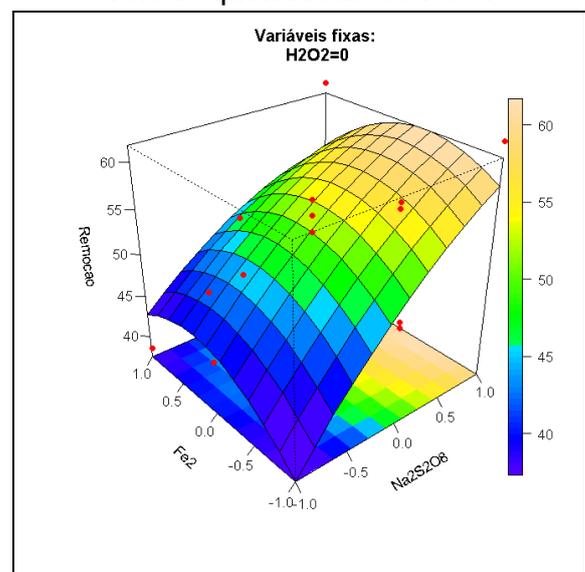


Gráfico 9: Superfície de resposta para a quantidade de Persulfato de Sódio versus quantidade de Fe^{2+} .



Quando se compara a relação entre os fatores quantidade de Persulfato de Sódio e quantidade de Fe^{2+} , pode-se observar que o percentual de remoção de Carbono é mais efetivo para valores mais elevados dos fatores quantidade de

Persulfato de Sódio e quantidade de Fe^{2+} , atingindo um percentual de 62,84%. A remoção de Carbono aumenta mais significativamente com o aumento da quantidade de Persulfato de Sódio para valores intermediários do fator quantidade de Fe^{2+} .

No sistema de reação homogêneo Fe^{2+} /Persulfato, os íons Fe^{2+} podem ativar Persulfato de Sódio para gerar $\text{SO}_4^{\cdot-}$ rapidamente apresentado na equação (9).



No entanto, as reações entre íons Fe^{2+} e $\text{SO}_4^{\cdot-}$ reduziram a eficiência da degradação dos contaminantes alvo, sendo assim o Ferro em excesso pode comprometer a eficiência da reação de oxidação do contaminante.

Os Gráfico 10 e Gráfico 11 mostram o contorno de área e a superfície de resposta para a remoção de Carbono (%), em função da quantidade de H_2O_2 , e quantidade de Fe^{2+} , para a quantidade de Persulfato de Sódio, no ponto central.

Gráfico 10: Contorno (área), de quantidade de H_2O_2 , versus quantidade de Fe^{2+} .

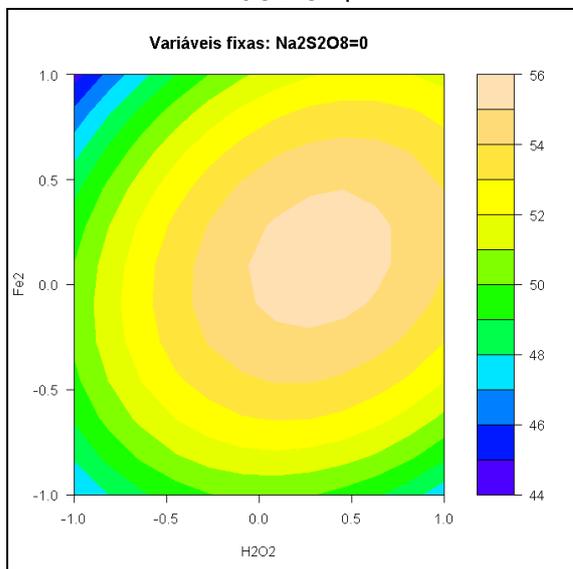
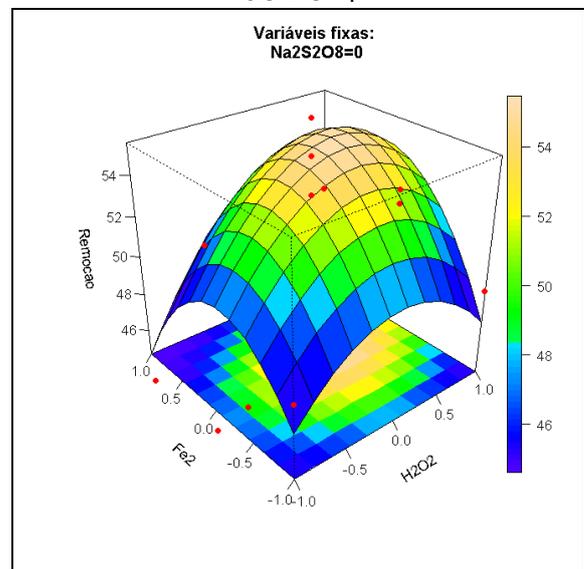


Gráfico 11: Superfície de resposta, de quantidade de H_2O_2 , versus quantidade de Fe^{2+} .



Quando se compara a relação entre os fatores quantidade de H_2O_2 , quantidade de Fe^{2+} , observa-se que o percentual de remoção de Carbono é de 50,18%. Os fatores Fe^{2+} e H_2O_2 foram utilizados como catalizadores na oxidação do Persulfato de Sódio, sendo que os dois fatores mostraram maior eficiência entre os níveis baixo (-1) e intermediário (0).

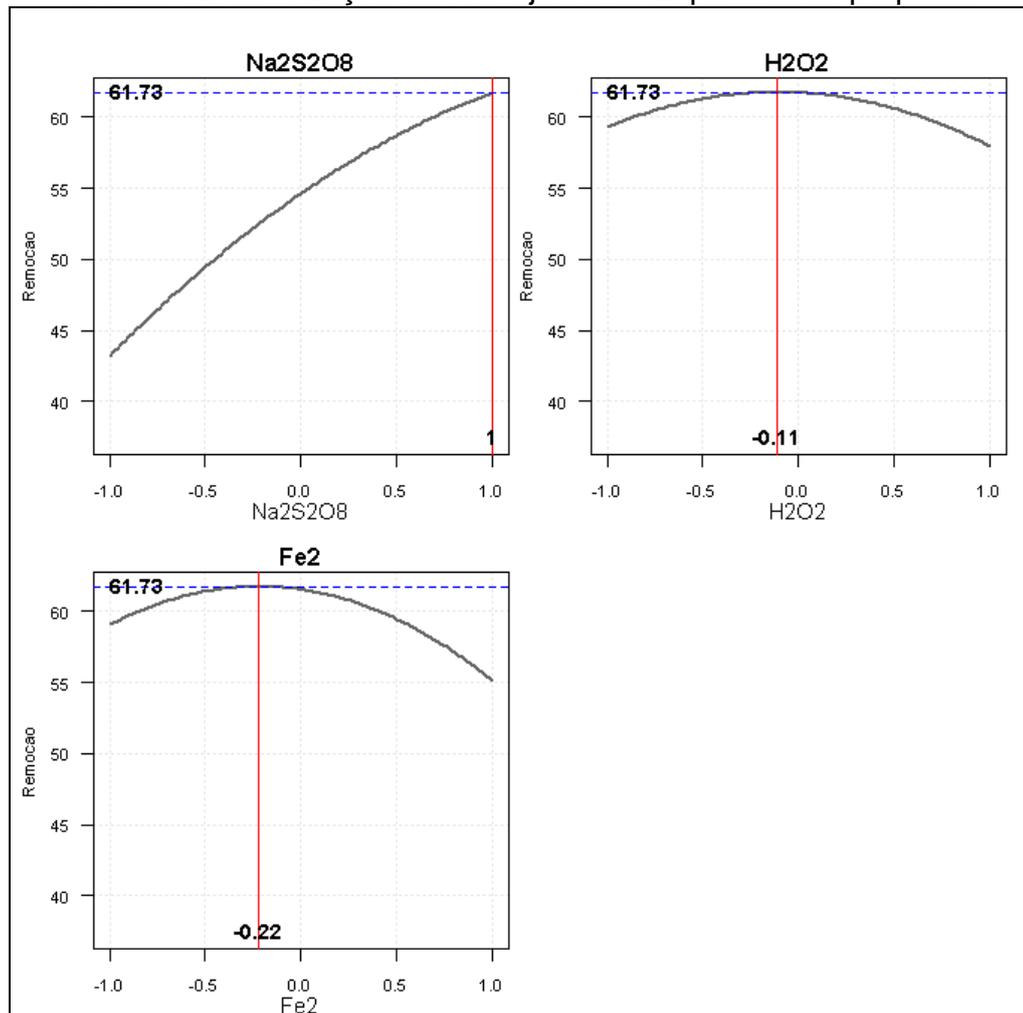
A ocorrência deste fenômeno pode ser atribuída às seguintes razões: Abaixo do volume de H_2O_2 , a quantidade do radical $HO\cdot$ aumenta rapidamente com o aumento do volume de H_2O_2 . Por conseguinte, a capacidade de oxidação do sistema Fenton foi aumentada e a eficiência de remoção de Carbono aumentou rapidamente.

No entanto, para maiores concentrações de H_2O_2 parte do íon Fe^{2+} catalítico foi oxidado a Fe^{3+} pelo excesso de H_2O_2 , e a capacidade de oxidação do sistema de Fenton diminuiu. Concentrações elevadas de H_2O_2 agem como um consumidor de radical $HO\cdot$ para produzir o radical hidroperóxil (HO_2), que tem uma capacidade de oxidação muito menor do que o radical $HO\cdot$ (Lee e Shoda, 2008; Jiang, et al.,2010). Assim, a eficiência de remoção de Carbono tende a aumentar de forma mais lenta, até não aumentar mais se a adição de H_2O_2 ultrapassar a dose ótima do sistema de reação.

4.3.5 Processo de Otimização

O Gráfico 12 apresenta os resultados do processo de otimização realizado a partir dos experimentos realizados. O processo de otimização foi realizado por meio do Método de Superfície de Resposta (MSR).

Gráfico 12: Otimização no Planejamento Experimental proposto



De acordo com o Gráfico 12 no parâmetro quantidade de Persulfato de Sódio, foi indicado à utilização das condições em nível alto (1). Pode-se observar também que existe uma tendência de aumento da degradação com o aumento das quantidades de Persulfato de Sódio adicionado, neste caso seria necessário realizar outros ensaios, testando concentrações maiores para comprovação.

No parâmetro quantidade de H₂O₂ foi indicado a condição no nível (-0,11) e para quantidade de Fe²⁺ foi proposto a condição em nível de (-0,22). Nestas condições provavelmente se obteria um percentual de remoção de 61,73% de remoção de Carbono orgânico.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados gerais pode-se concluir que, entre os processos oxidativos investigados em colunas, o que apresentou maior poder de degradação foi o processo contendo o oxidante químico Persulfato de Sódio com 18% de remoção de Carbono do solo contaminado testado. Para os outros oxidantes foram encontrados valores da ordem de 16,90% para o Permanganato de Sódio, 13,86% para o Reagente Fenton, 9,22% para o Percarbonado de Sódio, 7,66% para Fenton/Pirofosfato e Persulfato/H₂O₂.

Com relação ao planejamento de experimento aplicado em bancada para otimizar o uso do oxidante Persulfato de Sódio, onde foi utilizado o H₂O₂ e Fe²⁺ na otimização, conclui-se que

- O processo Na₂S₂O₈/H₂O₂/Fe²⁺ mostrou-se uma técnica eficiente na remoção de Carbono orgânico em solo contaminado por Diesel;
- O fator Persulfato de Sódio se mostrou a variável de maior significância.
- De acordo com o Método de Superfície de Resposta (MSR), para obter os melhores resultados, o Parâmetro de quantidade de Persulfato de Sódio deve estar em condições de altos níveis, quantidade de H₂O₂ e Fe²⁺ entre o nível baixo e intermediário;
- A corrida n° 6 do planejamento experimental apresentou maior degradação de Carbono, utilizando 2,57 gramas de Persulfato de Sódio, 2,14 mililitros de H₂O₂ e nenhuma quantidade de ferro.
- O modelo proposto apresentou significância estatística, ao nível de 95% de confiança. No entanto, cálculos estatísticos empregando a metodologia ANOVA mostra também que o modelo proposto não é útil para fazer previsões.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, Juliano de Almeida. **Otimização da reação de Fenton visando aplicações na remediação in-situ e ex-situ de águas subterrâneas**. 2005. 249p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

ANDREOZZI, Roberto et al. Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters. **Water Research**, Nápoles, ITA. v. 34, n. 2, p. 620–628, 2000.

ANTUNES Franklin. **Subsídio Para Estudos de Geologia de Engenharia**Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ, 2015.

Appl. Catal. B Environ., 202 (2017), pp. 1-11, 10.1016/j.apcatb.2016.09.006

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS **Rochas e solo NBR 6502** de 1995

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS. **Resíduos sólidos NBR 10.004** 1987. 48p

BERGER, T. M. **Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos totais de petróleo** – enfoque na aplicação do processo TERRAFERM®. 2005. 99f. Tese (Doutorado) – Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

BIGARELLA J J ; MAZUCHOWSKI , JZ. **Simpósio de Controle da Erosão** – Curitiba , 1985.

BLOCK, Philip A.; BROWN, Richard A.; ROBINSON, David. **Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation**. In: **Proceedings of the Fourth International Conference on the remediation of chlorinated and recalcitrant compounds**. Columbus, OH: Battelle Press, 2004. p. 24-27.

BLOCK, Philip. A.; BROWN, Richard A.; ROBINSON, David. Novel action technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation. In: International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 4., 2004, Philadelphia, PA. **Proceendings...** Philadelphia, 2004.

Bonini, marcelo g. Et al. **Production of the carbonate radical anion during xanthine oxidase turnover in the presence of bicarbonate**. **Journal of biological chemistry**, v. 279, n. 50, p. 51836- 51843, 2004

BORGES, A. F. **Avaliação dos mecanismos de transporte de hexaclorociclohexano (HCH)** no solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ. 1996. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1996.

BOSSMANN, Stefan H. et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 28, p. 5542-5550, 1998.

BOX, George EP; BEHNKEN, Donald W. **Some new three level designs for the study of quantitative variables. Technometrics**, v. 2, n. 4, p. 455-475, 1960.

BOX, George EP; BEHNKEN, Donald W. **Some new three level designs for the study of quantitative variables. Technometrics**, v. 2, n. 4, p. 455-475, 1960.

BRASIL. Decreto-lei nº 13.577, de 8 julho de 2009. **Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.**

BRASIL. Decreto-lei nº 1413, de 31 julho de 1975. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais. Diário Oficial da União, Brasília, 1 ago. 1975.

BRASIL. Decreto-lei nº 6.938, de 31 agosto de 1981. **Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.**

BRASIL. Lei nº 8.666, de 21 de junho de 1993. Regulamenta o art. 37, inciso XXI, da Constituição Federal, institui normas para licitações e contratos da Administração Pública e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 6 jun. 1993.

BRATBERG, D., HOPKINS, L. Risk Based Corrective Action and Risk Assessment Procedures in the United States: a 1995 Survey. In: **Proceedings of the 1995 Petroleum Hydrocarbon and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration Conference, Houston, Texas.** Nov. p. 25-31. 1995.

C. Liang, C.J. Bruell, M.C. Marley, K.L. Sperry **Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple.**

CAPUTO, Homero Pinto, **Mecânica dos solos e suas aplicações**, Rio de Janeiro 1998.

CARSON, R. **Primavera silenciosa**. São Paulo: Gaia Editora, 2010.

Chemosphere, 55 (2004), pp. 1213-1223, 10.1016/j.chemosphere.2004.01.029

CHIRON, Serge et al. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 366-377, 2000.

CHOI, H. et al. Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ozone in the presence of sand. **Water Science & Technology**, v. 43, n. 5, p. 349-356, 2001.

CLEARY, R. W.; MILLER, D. W. Aspectos fundamentais e monitoramento de poluição de água subterrânea. **Anais**. 2º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Fortaleza, Ceará, Brasil, ABAS, 1984, p. 313-329.

COELHO, Maurício Rizzato et al. **Solos: tipos, suas funções no ambiente, como se formam e sua relação com o crescimento das plantas**. In: MOREIRA, Fatima Maria de Souza; CARES, Juvenil Enrique; ZANETTI, Ronald; STÜRMER, Sidney Luiz. O ecossistema solo. 1. ed. Lavras: Editora da Universidade Federal De Lavras – UFLA, 2013. 45-62p.

COLBORN, T.; DUMANOSKI, D.; MYERS, J. P. **O futuro roubado**. Porto Alegre, L&PM, 1997.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União, Brasília, nº 249, 30 dez. 2009. p. 81-84.

CORSEUIL, Henry Xavier; MARINS, Marcus Dal Molin. Contaminação de Águas Subterrâneas por Derramamentos de Gasolina: o problema é grave? **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.2, n.2, p.50-54, 1997

CROZERA, E. H. Identificação das áreas contaminadas no município de Ribeirão Pires – São Paulo. 2001. 205 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

CUNHA, Alaine Santos da; BERTOLO, Reginaldo Antonio. Aplicação da técnica de oxidação química in situ com Permanganato de Potássio para a remediação de um aquífero raso contaminado por solventes clorados. **Revista do Instituto de Geociências – USP**, São Paulo, v. 12, n. 3, p. 85-97, dez. 2012.

CUNHA, R. C. A. **Avaliação de risco em áreas contaminadas por fontes industriais desativadas estudo de caso**. 1997. 128 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

CZERCZAK, Sławomir. Sodium Percarbonate. SIDS Initial Assessment Report For SIAM 20. Nofer Institute of Occupational Medicine Scientific Information Department. Poland. 2005.

DO NASCIMENTO SILVA, Douglas. Remediação de solos impactados com poluentes orgânicos usando os reagentes de Fenton. 2007. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2007.

DOE - DEPARTMENT OF ENERGY. In situ chemical oxidation using potassium permanganate. Piketon, Ohio, United States (DOE/EM-0496), 1999.

DOMINGUEZ, L. A. E. Determinação de focos secundários de contaminação por hexaclorociclohexano no solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias (RJ). Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz, 2001.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Centro nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos análises de solos. 2 ed., 2012 Rio de Janeiro, 1997.

FETTER, C. W. **Applied hydrogeology**. 2nd ed. New York: Macmillan Publishing Company, 1988.

FINOTTI ,Alexandra Rodrigues; CORSEUIL, Henry Xavier. Uso da Ação Corretiva Baseada no Risco - RBCA - Nos Casos de Contaminação de Solos e Águas Subterrâneas por Gasolina no Brasil - ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental VI – 042 -19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.

FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental**. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET. Santa Maria, RS: Universidade Federal de Santa Maria, v. 18, n. 1, p. 79-91, abril 2014. Disponível em: <<http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/reget/article/view/10662/pdf>>. Acesso em: 15 de março de 2016.

FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental**. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET. Santa Maria, RS: Universidade Federal de Santa Maria, v. 18, n. 1, p. 79-91, abril 2014. Disponível em: <<http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/reget/article/view/10662/pdf>>. Acesso em: 15 de março de 2017.

FMC Corporation and Orin RT, patent pending technology (2003)

GHISELLI, G. **Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas. 2002.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. **The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation**. *Ozone: Science & Engineering Journal*, Setembro 1987. 335-352.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: the Fenton reagent versus ozonation. *Environmental technology*, v. 25, n. 2, p. 155-164, 2004.

GUIGUER, N. **Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimento**. Waterloo Hydrogeologic, Inc. 2000. p. 356.

GUOD G. Fang, W. Wu, C. Liu, D.D. Dionysiou, Y. Deng, D. Zhou **Activation of persulfate with vanadium species for PCBs degradation: a mechanistic study**

Gusmão Filho, Jaime de Azevedo “Solos – da **Formação Geológica ao uso na engenharia**” 2ª edição, UFPE- 2008 – Recife – Pe.

HWANG, Yongwoo; MATSUO, Tomonori; HANAKI, Keisuke; SUZUKI, Noriyuki. **Removal of odorous compounds in wastewater by using activated carbon, ozonation and aerated biofilter**. *Water Research*, Tóquio, JPN. 28, v. 28, n. 11, p. 2309–2319, nov. 1994.

Hydrological Processes, v. 20, n. 7, p. 1567-1583, 2006.

KONG, Sung-Ho; WATTS, Richard; CHOI, Jin-Ho. **Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide**. *Revista Chemosphere*, 37, 1473–1482 Vol. 37, 1998.

KULIK, Niina et al. **Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil**. *Journal of Environmental Management*, v. 78, n. 4, p. 382-391, 2006.

KUNZ, Airton; PERALTA-ZAMORA, Patricio; MORAES, Sandra Gomes de; DURÁN, Nelson. *Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis*. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.

LEGRINI, Oliveros; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical processes for water treatment. Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LUNDSTEDT, Staffan; PERSSON, Ylva; ÖBERG, Lars. **Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. Chemosphere**, v. 65, n. 8, p. 1288-1294, 2006.

MANOEL FILHO, J. Ocorrência das águas subterrâneas. In: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. (Coord.) **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM; LABHIDUFPE, 1997. cap 2.

MARILENE, P.A., MARCELINO, P.G., JERÔNIMO, S. BARBOSA FILHO. Percarbonato como Fonte de Espécies Oxidantes em Processos Oxidativos Avançados em Solos. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia. Livro de Resumos, 2007. Disponível em: . Acesso em: 08 de novembro de 2017.

MAXIMIANO, A. **Determinação de valores de concentrações aceitáveis de BTEX E PAH no Solo e na água subterrânea utilizando o procedimento de ação corretiva baseada no risco (RBCA) aplicado a vazamentos de combustíveis na Cidade de São Paulo**. São Paulo: IGC/USP, 2001. 79p

MESQUITA, A.C. **Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos orgânicos recalcitrantes**. 2004. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências de Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MIYAZAWA, Mario; PAVAN, Marcos Antonio; OLIVEIRA, Edson L. de; IONASHIRO, Massao et al. Gravimetric **determination of soil organic matter. Brazilian Archives of Biology and Technology**. Curitiba, v.43, n.5, p.475-478, 2000. Disponível em: 70 . Acesso em 17 de agosto de 2018.

Moraes, Sandra Lúcia de ; Teixeira, Cláudia Echevengúá ; Maximiano, Alexandre Magno de Sousa- **“Guia de Elaboração de Planos de Intervenção para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas”** - 1ª edição revisada. Edição IPT e BNDES, São Paulo 2014.

MYERS Marcus N. **Overview of Field-Flow Fractionation Field-Flow Fractionation Research Center, Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112, USA, 1997**

NAKAGAWA, L. E. M. **Alteração das características do solo para remoção de hexaclorobenzeno de área contaminada**. 66p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Ecossistemas Terrestres e Aquáticos) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

NOBRE, R.C.M., NOBRE, M.M.M., 1999, "**Uso de oxidantes químicos na remediação de aquíferos contaminados por DNAPLs**". In: Anais do 4º Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental REGEO'99, pp 527-535, São José dos Campos, SP, Brasil.

O'MAHONY, Mark M. et al. **The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil.** *Chemosphere*, v. 63, n. 2, p. 307-314, 2006.

PANDIYAN, T. et al. **Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 146, n. 3, p. 149-155, 2002.

Pastore, EL ; Fontes, RM – Caracterização e Classificação de Solos. Peluffo, M ; Pardo, F ; Santos, A ; Romero A, **Use of Different Kinds of Persulfate Activation with Iron for the Remediation of a PAH – Contaminated Soil.** – *Science of the Total Environment* -563-564(2016) 649-656. – [journalhomepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://journalhomepage:www.elsevier.com/locate/scitotenv).

PICARELLI, Simone. **Avaliação da contaminação de solos por hidrocarbonetos e metais pesados em diques de contenção.** 2003. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais),- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

Pinto CS - Curso básico de mecânica dos solos - São Paulo: Oficina de Textos, 2000,

PIRES, Anderson Soares. **Determinação de processo oxidativo químico para tratamento off site de solos contaminados por hidrocarbonetos,** 2016

POTTER, T. L.; SIMMONS, K. E. Composition of petroleum mixtures. **Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series.** Massachusetts: Amherst Scientific Publishers, 1998. v. 2.

RIVAS, F. Javier. **Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: a short review of chemical oxidation based treatments.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 138, n. 2, p. 234-251, 2006.

RODRIGUEZ, C. P. M. **A influência das características dos solos na remediação de solos contaminados através de processos oxidativos avançados com Persulfato e reagente de Fenton.** 2006. 80 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006

RODRÍGUEZ, Miguel. **Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement.** Universitat de Barcelona, 2003.

SALOMÃO, F.X.T. & ANTUNES, F.S. 1998. Solos. In: OLIVEIRA, A.M.S. & BRITO, S.N.A. (eds.). *Geologia de Engenharia*. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia (ABGE), cap. 6, p.87-99

SALOMÃO, FS ANTUNES - *Geologia de Engenharia*. São Paulo, Oficina de Textos, 1998 .

SANBERG, Eduardo, **Comportamento dos contaminantes do solos e águas subterrâneas em depósitos de resíduos de refino de petróleo-borreiro- na refinaria Alberto Pasqualini, RS.** Dissertação (Mestrado) UFRGS , 2003.

Santos, A., Firak, D. S., Emmel, A., Siedlecki, K., Lopes, A., & Peralta-Zamora, P. (2018). **Evaluation of the Fenton process effectiveness in the remediation of soils contaminated by gasoline: Effect of soil physicochemical properties.** *Chemosphere*, 207, 154–161. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.05.087

SCHNEIDER, M. R. **Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina e álcool e influência sobre o risco à saúde humana.** 2005, 192 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

Schroth, M.H.; Oostrom, M.; Wietsma, T.W.; Istok J.D. In-situ oxidation of trichloroethene by permanganate: effects on porous medium hydraulic properties. **Journal of Contaminant Hydrology**, Volume 50, Issues 1–2, Pages 79-98, July 2001.

SCIVITTARO, Walkyria Bueno. **Correção do solo e adubação. Brasília: EMBRAPA.** Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fojvokoc02wyiv80bhgp5p7b35z48.html>>. Acesso em: 07 de setembro de 2018.

SHOLZ, D. K.; KUCKLICK, J. H.; POND, R.; WALKER, A. H.; BOSTROM, A.; FISCHBECK. Fate of Spilled Oil in Marine Waters: Where does it go? What does it do? How do Dispersants Affect it? In: AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Cape Charles, VA, n. 4691, p. 43, mar. 1999.

SILVA, J. R. L. da; MONTENEGRO, A. A. A.; SANTOS, T. E. M. dos. **Caracterização física e hidráulica de solos em bacias experimentais do semiárido brasileiro, sob manejo conservacionista.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 16, n. 1, p. 27-36, 2012.

SILVA, Paula Tereza de Souza. **Estudo dos processos oxidativos avançados para o tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 2007. 199 p. Tese de doutorado – Universidade Federal de Pernambuco (doutorado em Química Fundamental), Recife, 2007.

SILVA, Paula Tereza de Souza. **Estudo dos processos oxidativos avançados para o tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 2007. 199 p. Tese de doutorado – Universidade Federal de Pernambuco (doutorado em Química Fundamental), Recife, 2007.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004, 214 f. Tese (Doutorado) – Escola superior de agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

TEIXEIRA, C.P. E JARDIM, W.F. Caderno Temático volume 03 – **Processos oxidativos avançados** – Conceitos teóricos. Universidade Estadual de Campinas; Unicamp, Instituto de Química; Laboratório de Química Ambiental, 2004.

TEIXEIRA, C.P. E JARDIM, W.F. Caderno Temático volume 03 – **Processos oxidativos avançados** – Conceitos teóricos. Universidade Estadual de Campinas; Unicamp, Instituto de Química; Laboratório de Química Ambiental, 2004.

TEIXEIRA, Tiago Marques Araújo. **Montagem e teste laboratorial de coluna para obtenção de parâmetros de transporte e pré-avaliação da técnica de oxidação química em solo contaminado por 1,2-DCB**. 2012. 173 p. Dissertação de Mestrado - Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

TROVÃO, R. S. **Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de caso no município de Guarulhos – SP**. 2006. 224 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

VAZ, Luis F., **Classificação genética do solos e de horizontes de alteração de rochas em região antrópicas**, 1996

Villa, R.D., Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P. **Soil Remediation Using Coupled Process: Soil Washing with Surfactant Followed by Photo-Fenton Oxidation**. Journal of Hazardous Materials, 174, 770-775 (2010).

YU, Dapeng; LANE, Stuart N. **Urban fluvial flood modelling using a two-dimensional diffusion-wave treatment, part 2: development of a sub-grid-scale treatment**.