

Universidade de Passo Fundo
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil e Ambiental

Givago Mossi

OXIDAÇÃO QUÍMICA DE
HIDROCARBONETOS EM SOLO ARENOSO
E ARGILOSO INUNDADOS COM ÁGUA
CONTAMINADA

Passo Fundo

2015

Givago Mossi

**OXIDAÇÃO QUÍMICA DE
HIDROCARBONETOS EM SOLO ARENOSO
E ARGILOSO INUNDADOS COM ÁGUA
CONTAMINADA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, sob a orientação do Prof. Dr. Antônio Thomé e co-orientação da Profa. Dra. Luciane Maria Colla

Passo Fundo

2015

Givago Mossi

OXIDAÇÃO QUÍMICA DE HIDROCARBONETOS EM SOLO ARENOSO E ARGILOSO INUNDADOS COM ÁGUA CONTAMINADA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, sob a orientação do Prof. Dr. Antônio Thomé e co-orientação da Profa. Dra. Luciane Maria Colla

Data da aprovação: 27 de abril de 2015.

Os componentes da banca Examinadora abaixo aprovam a Dissertação

Dr. Pedro Domingos Marques Prietto
Universidade de Passo Fundo - UPF

Dr. Edson Campanhola Bortoluzzi
Universidade de Passo Fundo – UPF

Dr. Márcio Felipe Floss
Universidade de Passo Fundo - UPF

Dr. António José Pereira Mendes Roque
Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) - Portugal

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer imensamente aos meus orientadores Antônio Thomé e Luciana Maria Colla, pela ajuda e disposição para com minha dissertação e os conselhos e "críticas construtivas". Também gostaria de agradecer ao grupo de pesquisa em Geotecnologia Ambiental, principalmente ao professor Cleomar Reginatto, que sempre se disponibilizou a ajudar e discutir erros, e as estagiárias mais dedicadas, Naíma Macedo e Luana Mareth que acompanhou apenas uma parte do meu drama.

Não poderia deixar de agradecer aos meus pais, Primo Celso Mossi e Gessi Machado Mossi que seguraram as "pontas" para que mais essa etapa de minha vida fosse concluída, à vocês só tenho a agradecer. Seria muita hipocrisia minha deixar de agradecer também aos meus colegas de escritório pela grande compreensão e disponibilidade dada a mim para que a dissertação pudesse ser feita.

Meu agradecimento não seria completo se não agradecesse ao grande amigo Professor Neno, que sempre serviu de inspiração, meus amigos Marcos e Walquiria que me confortavam sempre em que eu pensava em fraquejar e é claro aos meus colegas de mestrado, pessoas maravilhosas que levarei sempre comigo, nunca esquecerei as risadas e choros, decepções e do Latina.

À vocês minha eterna gratidão.

RESUMO

Problemas com contaminação em águas subterrâneas acontecem com frequência em todo o mundo. Os mais comuns são contaminações por fontes contínuas de combustíveis fósseis. Entre os combustíveis refinados do petróleo cru está a gasolina octanada, que além dos compostos naturais no Brasil ela ainda é aditivada com 27 % de álcool etílico de cana-de-açúcar. O álcool aditivado acentua a contaminação de BTXE em meios aquosos e interações de água/solo. Isso acontece devido ao aumento de lipossolubilidade e da hidrossorção que a molécula de álcool adiciona nos hidrocarbonetos monoaromáticos. Além do espalhamento gradativo da pluma de contaminação, alguns tratamentos de descontaminação ou redução de concentração se inviabilizam por efeitos bio-físico-químicos que atacam primeiro as menores moléculas e acabam não atacando o contaminante em foco (BTXE). Levando em consideração estes problemas, criou-se um estudo dividido em 5 etapas onde em cada uma delas avalia um aspecto: técnica de remediação, parâmetros do solo, contaminante e agente oxidativo (Fenton) e a análise de concentração do BTXE em água dentro do solo inundado em meio difusivo com auxílio de um reator horizontal. Dentro do reator foram separados 5 pontos amostrais os quais foram monitorados em função do tempo. Os resultados foram muito favoráveis, diminuindo a concentração de até 95 % no final do experimento com solo arenoso. Foi avaliado que para o solo argiloso foi preciso o dobro de tempo para causar um efeito parecido ao contaminante quanto ao arenoso e que seria preciso no mínimo o dobro de concentração de agente oxidante para causar o mesmo efeito. No reator do solo argiloso, a queda de concentração demonstrou uma efetividade aproximada 50 % menor para as mesmas condições da areia. Com a observação dos resultados nos diferentes pontos amostrais, observou-se que não ocorreu só a degradação do contaminante, mas que houve uma migração reversa da pluma, demonstrando um fenômeno capaz de impedir ou diminuir seu movimento.

Palavras chave: Oxidação química; interações água/solo; contaminantes orgânicos; BTXE, reagente de Fenton.

ABSTRACT

Problems with contamination in groundwater happen with frequency worldwide. The most common contaminants are the continuous sources of the fossil fuels. Between the fuels refined from crude oil a one octanada gasoline, that addition of natural compounds, in Brazil the gasoline still are added with 27% for organic ethyl alcohol. Alcohol additive enhances the BTXE contamination in aqueous and Water / Soil interactions means. This is due to increased lipid solubility and hidrossorção that one alcohol molecule adds on monoaromatic hydrocarbons. In addition to the gradual spread of the contamination plume, some decontamination treatments reduct the concentration so impracticable by bio-physical-chemical hazards that attack first as molecules minor and end up not attacking the contaminant in focus (BTXE). Considering these problems, created up a study divided into 5 steps in where everyone evaluates hum appearance: remediation technique, soil parameters, contaminant and oxidative agent (Fenton); the concentration analysis BTXE do in soil within water awash in diffusive medium with aid hum horizontal reactor. In doing were separated reactors 5 sampling points, what were monitored by time function. The results were very favorable; decreasing the concentration of up to 95% do not definitive sandy soil experiment. Was notes the clay soil was twice needed rhythm paragraph cause a similar effect the contaminant as the sandy and what would need at least double the oxidizing agent concentration paragraph cause the same effect. On the ground reactor to clay, concentration loss showed a rough effectiveness 50% lower as a same as sand conditions. With the observation of results on different sampling points, there was that not occurred so that a contaminant degradation, but happened a reverse migration of the plume, demonstrating be a phenomenon able to prevent or decrease its movement. .

Keywords: Chemical oxidation; soil/water interactions; organic contaminants; BTXE, Fenton's reagent.

FIGURAS

FIGURA 1: INTERAÇÕES DE TROCAS DINÂMICAS DE ARGILOMINERAIS (2:1).....	21
FIGURA 2: ESQUEMA DE DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO BRUTO.	24
FIGURA 3: ESTRUTURA MOLECULAR DOS COMPOSTO BTXE	25
FIGURA 4: MECANISMOS DO TRANSPORTE DE CONTAMINANTES.....	28
FIGURA 5: DISPERSÃO HIDRODINÂMICA DE ÁGUA EM SOLO.....	30
FIGURA 6: CURVA BREAK THROUGH.....	32
FIGURA 7: EFEITO FILTRANTE DAS PARTÍCULAS DE SOLO.	35
FIGURA 8: TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO	38
FIGURA 9: DELINEAMENTO DE PESQUISA.....	45
FIGURA 10: CURVA PADRÃO DE BTXE.	48
FIGURA 11: PRODUÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA A)GASOLINA CONDICIONADA; B)AGITAÇÃO DE MISTURA; C)SEPARAÇÃO DE SOBRENADANTE E ÁGUA CONTAMINADA; D)VOLUME DE SOBRENADANTE E ÁGUA CONTAMINADA.	50
FIGURA 12: CONFIGURAÇÃO DO MODELO DO REATOR.	54
FIGURA 13: PENEIRAMENTO DO SOLO E MOLDAGEM DOS COPOS DE PROVA. A) PENEIRAMENTO DO SOLO, COM PENEIRA N°4; B) SOLO PENEIRADO CONDICIONADO EM BANDEJAS; C) MOLDAGEM POR CAMADAS NO CORPO DE PROVA, UTILIZANDO ESTACA; D) ESCARIFICAÇÃO DO SOLO A CADA CAMADA.	56
FIGURA 14: CURVA CARACTERÍSTICA DO NEOSSOLO QUARTZÊNICO ÓRTICO.....	58
FIGURA 15: CURVA CARACTERÍSTICA DO LATOSSOLO VERMELHO DISTRÓFICO HÚMICO	59
FIGURA 16: CONCENTRAÇÃO DE BTXE NA ÁGUA CONTAMINADA.CONCENTRAÇÃO DE BTXE NA ÁGUA CONTAMINADA.....	64
FIGURA 17: CONCENTRAÇÃO DE BENZENO NO EXPERIMENTO DE BANCADA.	65
FIGURA 18: CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO NO EXPERIMENTO DE BANCADA.	66
FIGURA 19: CONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO NO EXPERIMENTO DE BANCADA.	66
FIGURA 20: CONCENTRAÇÕES DE M - P XILENO NO EXPERIMENTO DE BANCADA.	67
FIGURA 21: CONCENTRAÇÕES DE O - XILENO NO EXPERIMENTO DE BANCADA.....	67
FIGURA 22: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE BENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 1.	69

FIGURA 23: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE BENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 2.....	70
FIGURA 24: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE BENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 3.....	70
FIGURA 25: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE BENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 4.....	71
FIGURA 26: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE BENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 5.....	71
FIGURA 27: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 1.....	72
FIGURA 28: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 2.....	72
FIGURA 29: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 3.....	73
FIGURA 30: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 4.....	73
FIGURA 31: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 5.....	74
FIGURA 32: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DO ETILBENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 1.....	74
FIGURA 33: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DO ETILBENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 2.....	75
FIGURA 34: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 3.....	75
FIGURA 35: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 4.....	76
FIGURA 36: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 5.....	76
FIGURA 37: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE O.M.P.-XILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 1.....	77
FIGURA 38: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE O.M.P.-XILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 2.....	77
FIGURA 39: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE O.M.P.-XILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PONTO AMOSTRAL 3.....	78

FIGURA 40: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE O.M.P.-XILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 4.....	78
FIGURA 41: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE O.M.P.-XILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 5.....	79
FIGURA 42: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE BENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 1.....	81
FIGURA 43: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE BENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 2.....	81
FIGURA 44: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE BENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 3.....	82
FIGURA 45: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE BENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 4.....	82
FIGURA 46: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE BENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 5.....	83
FIGURA 47: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 1.....	83
FIGURA 48: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 2.....	84
FIGURA 49: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 3.....	84
FIGURA 50: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 4.....	85
FIGURA 51: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 5.....	85
FIGURA 52: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 1.....	86
FIGURA 53: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 2.....	86
FIGURA 54: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 3.....	87
FIGURA 55: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 4.....	87
FIGURA 56: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE ETILBENZENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 5.....	88

FIGURA 57: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE O.M.P.-XILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 1.....	88
FIGURA 58: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE O.M.P.-XILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 2.....	89
FIGURA 59: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE O.M.P.-XILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 3.....	89
FIGURA 60: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE O.M.P.-XILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 4.....	90
FIGURA 61: GRÁFICO DE CONCENTRAÇÃO DE O.M.P.-XILENO EM FUNÇÃO DO TEMPO NO PUNTO AMOSTRAL 5.....	90

TABELAS

TABELA 1: ARGILOMINERAIS, ÁREAS ESPECÍFICAS DAS PARTÍCULAS E CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA DE CADA MATERIAL.	20
TABELA 2: TABELA DE VALORES DE INTERVENÇÃO DE MASSA	26
TABELA 3: PARÂMETROS DO BTXE	27
TABELA 4: VALORES DE COEFICIENTE DE TORTUOSIDADE DO SOLO.	31
TABELA 5: VALORES DE COEFICIENTE DE DIFUSÃO.....	31
TABELA 6: CLASSIFICAÇÃO DE COMPOSTOS HIDROFÓBICOS QUANTO A MOBILIDADE NO SOLO.	34
TABELA 7: AGENTE OXIDANTE E POTENCIAL DE DEGRADAÇÃO E_0 (V)	40
TABELA 8: NORMAL DA ABNT PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLO	47
TABELA 9: VALORES PARA O CÁLCULO ESTEQUIOMÉTRICO.....	52
TABELA 10: CÁLCULO DA ESTEQUIOMETRIA.	53
TABELA 11: PARÂMETROS DE MOLDAGEM DOS CORPO DE PROVA DE SOLO.	55
TABELA 12: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E GEOTÉCNICA NEOSSOLO QUARTZÊNICO ÓRTICO	58
TABELA 13: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E GEOTÉCNICA LATOSSOLO VERMELHO DISTRÓFICO HÚMICO	60
TABELA 14: PARÂMETROS DE MOLDAGEM DO CORPO DE PROVA DE ARGILA	61
TABELA 15: VALORES QUANTITATIVOS DE BTXE EM ÁGUA.	63
TABELA 16: RESULTADOS DA REDUÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE BTXE POR FENTON.	65
TABELA 17: EFICIÊNCIA DO REAGENTE DE FENTON NO SOLO INERTE (AREIA - FINA).	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Considerações iniciais	14
1.1.1	Problema de pesquisa.....	15
1.1.2	Justificativa	16
2	Objetivos.....	18
2.1	Objetivo geral	18
2.1.1	Objetivos específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Solo contaminado	19
3.2	Contaminantes orgânicos derivados de petróleo	23
3.2.1	Hidrocarbonetos Monoaromáticos (BTXE).....	25
3.3	Transporte de contaminantes na zona saturada	28
3.3.1	Processos Físicos	29
3.3.2	Processos Bio-Físico-Químicos	32
3.3.2.1	Retardamento ou Aceleração	32
3.3.3	Degradação ou Decaimento	36
3.4	Remediação de água e solo.....	37
3.5	Processos oxidativos avançados (POA's)	38
3.5.1	Peróxido de Hidrogênio	40
3.5.2	Reagente de Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$).....	41
3.5.3	Influência de concentração de peróxido de hidrogênio e de concentração de ferro	42
3.5.4	Influência do pH e temperatura.....	43
4	METODOLOGIA	44
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1.1	Planejamento experimental.....	44
4.1.2	Etapa 1: Análise e classificação dos solo.....	46
4.1.2.1	Amostragem.....	47
4.1.3	Etapa 2: Água Contaminada	49
4.1.4	Etapa 3: Experimento de Bancada	51
4.1.4.1	Programa experimental da Etapa 3.....	51
4.1.4.2	Experimento Laboratorial de Bancada.....	52

4.1.5	Etapa 4: Ensaio piloto	54
4.1.5.1	Moldagem e construção do ensaio piloto	54
4.1.5.2.	Planejamento Experimental da Etapa 4	57
4.1.6	Etapa 5: Ensaio com solo reativo.....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	Etapa 2: Água Contaminada	63
5.2	Etapa 3: Experimento de Bancada.....	64
5.3	Ensaio Piloto.....	68
5.3.1	Benzeno	69
5.3.2	Tolueno	72
5.3.3	Etilbenzeno	74
5.3.4	o-m-p Xilenos	77
5.4	Ensaio com solo reativo.....	80
5.4.1.	Benzeno	81
5.4.2	Tolueno	83
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	92
6.1	Recomendações para trabalhos futuros	92
	REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

O crescimento populacional e a economia atual alteram de forma indireta os ciclos biogeoquímicos dos elementos em depósitos naturais. A necessidade de exploração de recursos naturais passa a ser maior devido à globalização e a crescente necessidade de produção de energia. A partir da exploração de novas jazidas, compostos orgânicos distintos são descobertos diariamente, o que requer novos estudos e pesquisas a fim de utilização e valorização destes compostos (BENNEDSEN, 2011). Bennedsen (2011) descreve que mais de 8 milhões de compostos químicos foram caracterizados no mundo todo. Somente na Europa aproximadamente 60 mil compostos são comercializados sem a devida fiscalização e parte destes é tóxica à saúde humana. A avaliação da toxicidade dos mesmos requer muito tempo e dinheiro, sendo registrado um pequeno número de compostos tóxicos, acarretando a subestimação deste grupo e conseqüentemente na disposição e emissão deles ao meio ambiente.

A maioria destes poluentes é originada a partir da exploração nas bacias de combustíveis fósseis. Já os contaminantes são gerados no beneficiamento do petróleo em suas refinarias (ANP, 2014). Em 2013, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) estabeleceu no Brasil um sistema de controle para a exploração de petróleo e gás natural, fazendo o cadastramento das coordenadas referentes as jazidas sedimentares, modelando quantitativamente o material fóssil disponível no país (Lei nº 12.351 - *Dispõe sobre a Exploração e a Produção do Petróleo*, 2013).

Um grupo de contaminantes tóxico e abundante presente nos combustíveis fósseis são os hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo ou BTXE (benzeno, tolueno, xileno - orto, meta e para, e etilbenzeno) que estão presentes no petróleo cru. Caracterizam-se por serem hidrossolúveis, miscíveis e altamente voláteis (COELHO, 2006; HU, 2007; ANP, 2011; MSB, 2013). Considerando a toxicidade deste grupo, a

contaminação de solos e águas causam uma grande ameaça para a qualidade dos meios e de toda a cadeia hidrogeológica (GOUVEIA; NARDOCCI, 2007).

A contaminação dos meios citados é expandida devido as suas propriedades físico-químicas, formando plumas de contaminação que se estendem por grandes áreas podendo se movimentar rapidamente, pondo em risco pontos de abastecimento, poços de captação e até mesmo pontos de afloração de aquíferos (IGARIN, 2007; SILVIA; CORSEUL, 2012).

1.1.1 Problema de pesquisa

Nos países Europeus, existem mais de 250 mil pontos de contaminação identificados que exigem alguma forma de mitigação (BENNEDSEN, 2011). A Agência de Proteção Ambiental (EPA, 2010), estima que existam no território dos Estados Unidos mais de 1,5 milhão de tanques de armazenamentos só de gasolina, em 1998 através de legislações federais foram substituídos mais de 400 mil tanques os quais aproximadamente 250 mil apresentaram vazamentos (EPA, 2010). Bratberg e Hopkins (1995) estimaram que a cada dia mais de mil novos vazamentos são encontrados somente no território norte-americano.

Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2011), até o ano de 2010, existiam 16 refinarias, 501 bases de distribuição, 387 distribuidoras, 38.235 postos de revenda e cerca de 103 mil $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ em comercialização de derivados de petróleo.

Tiburtius et. al. (2005) comenta que em estudos realizados no Brasil, cerca de 27.000 postos de combustíveis operam em condição de risco. Em razão deste fato junto com o alto risco de poluição destes empreendimentos a contaminação de aquíferos é apenas uma questão de tempo.

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis é comum, principalmente com a frequência que episódios de contaminação acontecem. Tiburtius et. al. (2005) cita que as principais fontes de contaminação são pequenas, mas contínuas, como vazamentos de combustíveis em postos de distribuição e estocagem destes produtos.

Dentre os compostos derivados de petróleo, os hidrocarbonetos monoaromáticos ou BTXE são os mais tóxicos e cerca de 20 toneladas são lançadas todos os anos na atmosfera terrestre (HU et. al., 2007). Somente a gasolina é composta por cerca de 38%

de BTXE, no qual apresentam elevada mobilidade em meio aquoso e alta volatilidade em superfícies livres. No Brasil a gasolina é aditivada com aproximadamente 27% de etanol, aumentando consideravelmente os parâmetros de solubilidade e co-solvência em presença de água (FETTER, 1993; CORSEUIL; MARINS, 1998; ANDRADE, 2005).

De acordo com a CETESB (2012) toda contaminação de solos e águas subterrâneas representam risco a saúde humana e segurança pública, fazendo-se necessária uma técnica de recuperação da área degradada. Entre as técnicas de mitigação de áreas contaminadas, a mais aplicada no Brasil, é o deslocamento do material a um aterro controlado e não a descontaminação *in-situ*. Técnicas de descontaminação de áreas, em geral, são caras, exigem um tempo relativo de monitoramento, e no país ainda não existem muitas empresas no mercado para a execução destes tipos de projeto (CETESB, 2012).

Uma das técnicas de mitigação mais utilizadas e aceitas pelas legislações mundiais para degradação de compostos orgânicos voláteis é a chamada oxidação química (BENNEDSEN, 2011; EPA, 2011; CETESB 2012). O principal problema é a falta de conhecimento para a execução da técnica em meio de interação de solo e água e a falta de conhecimento do contaminante e da geoquímica do local de aplicação.

Na injeção de agente oxidante uma pluma é formada, que interveem com a pluma existente de BTXE. As plumas de contaminação dos BTXE tem alta mobilidade devido aos suas propriedades e podem atingir pontos de coleta de água com muita facilidade, os processos oxidativos avançados podem intervir nesse fenômeno através da formação de sua própria pluma. Quando o agente oxidante é adicionado no solo uma pluma é formada, regendo os mesmos parâmetros que uma pluma de contaminante, atingindo o contaminante, podendo reduzir sua velocidade de migração degradando o contaminante causando o efeito de difusividade descrita pela segunda lei de Fick, forçando o contaminante a migrar para uma área de menor concentração (KNOP, 2007; EVANGELISTA, 2009; BENNEDSEN, 2011)

1.1.2 Justificativa

A preocupação ambiental relacionada à grande "gama" de contaminação pontual por produtos derivados de petróleo, vem ganhando âmbito global com o passar dos anos. Estes impactos são atribuídos a somas de impactos negativos, relacionados

geralmente a má construção, implantação e/ou operação de projetos de mitigação. Desta forma há a necessidade de estudos e pesquisa para o aperfeiçoamento e efetivação das técnicas de remediação *in-situ*.

Como forma de mitigação para áreas contaminadas, existem técnicas de remediação de áreas poluídas. Muitas vezes as técnicas de remediação acabam saindo muito caro, o que torna a disposição do material contaminado em aterros controlados mais fácil e barato. Como descrito por Abdanur (2005) algumas aplicações de técnicas de mitigação ainda são processos inviáveis economicamente.

Técnicas baratas como biorremediação, acabam consumindo um tempo valioso, e muitas vezes não oferecendo níveis de degradação aceitáveis (SILVA e CORSEUL, 2012). Estudos recentes demonstraram que a biodegradação do etanol consome com rapidez todos os aceptores de elétrons disponíveis no meio, fazendo com que a biodegradação dos BTXE sejam afetadas (TIBURTIUS et. al., 2005).

Os processos oxidativos avançados (POA's) são muito utilizados como meio de remediação de efluentes, porém recentemente eles têm aparecido como uma excelente alternativa para remediação de água contaminadas e resíduos interados. No que diz respeito à partição solo/água, sistemas de mitigação de contaminação acontecem de forma muito lenta ou muito cara, ou das duas formas.

Um dos problemas dos oxidantes é que não são capazes de distinguir o que são contaminantes e o que são partículas reativas benignas nos meios, no caso dos solos, matérias orgânicas, microorganismos vivos e os próprios colóides do solo. Outro grande problema é a execução do projeto de mitigação, seu meio de injeção em solo, é feito por efeito gravitacional, o que pode retardar o processo de degradação pelo agente oxidante, por não conseguir entrar em contato com toda a pluma de contaminação (EPA, 2013).

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência da técnica de remediação por processos oxidativos avançados (POA), em solo argiloso e arenoso saturado contaminado com Hidrocarbonetos Monoaromáticos de Petróleo (BTEX).

2.1.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos serão:

- a) Determinar a dosagem ótima de agente oxidativo para água contaminada em escala de bancada.
- b) Aplicar a melhor dosagem de agente oxidante (determinado no objetivo específico a), em um reator com solo não reativo saturado e contaminado (BTXE) em escala piloto.
- c) Aplicar a mesma dosagem de agente oxidante em um reator com solo reativo saturado e contaminado (BTXE).
- d) Avaliar movimento de oxidante em função do tempo sem efeito dispersivo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Solo contaminado

A contaminação de um meio descreve-se a um local onde a poluição é confirmada, por meio de análises ou descoberta de substâncias não naturais intrusas no meio. De forma mais sucinta, é causada por substâncias ou resíduos depositados, acumulados, enterrados ou infiltrados em um solo onde agrega-se um passivo ambiental (COELHO, 2006).

As contaminações em meios complexos como o solo natural, em que os três meios físicos estão associados (sólido, líquido e gasoso), com características totalmente colidentes, criam, apesar da diferença de parâmetros para cada meio, uma interação entre ambos em geral através de fluxos do meio aquoso na infiltração da zona vadosa para a zona saturada, criando um movimento e carregamento envolvendo as três massas causando um movimento complexo, e somada as regras que englobam o transporte de contaminantes pode-se explicar como a contaminação é dada (PICARRELI, 2003).

A grande maioria das contaminações de solo e água é dado por contaminantes orgânicos. Os contaminantes em destaque os orgânicos, apresentam uma complexa gama de compostos e com cadeias de átomos que vão do mais simples (cadeias com menos de 5 carbonos) ao extremo em termos de arranjos geométrico e quantidade de carbonos (cadeias aromáticas). Os contaminantes orgânicos em sua grande maioria são derivados do petróleo variando de propriedades e características, podendo ser mais solúveis em água mais voláteis, menos ou mais densos, entre outros parâmetros, mudando de comportamento de acordo com o meio em que o está contaminando (NANNI, 2003).

Entre os meios mencionados, o solo ainda possui sua capacidade de troca catiônica (CTC), que são ampliados com o aumento de matéria orgânica em mistura com o solo e aos teores de argila que o solo possui (TEDESCO et. al., 1992). A CTC depende diretamente da composição química das partículas de solo bem como a granulometria a que o solo é composto, já a matéria orgânica amplia a CTC devido ao efeito chamado de sorção hidrofóbica (TEDESCO et. al., 1992; PICARELLI, 2003).

Sobre os argilominerais do solo, se diferem quanto ao tamanho das suas áreas específicas que determinam sua absorção. A Tabela 1 difere as argilas por áreas

específicas de seus argilominerais em relação a suas CTC (PICARELLI, 2003). Streckt et.al.,(2002) e Picarrelli (2003) concordam que a reatividade dos solos é complexa e são relativas a uma grande gama de parâmetros, entre elas as interações solo/contaminante a sorção hidrofóbica, argilominerais entre outros.

Tabela 1: Argilominerais, áreas específicas das partículas e capacidade de troca catiônica de cada material.

Mineral ou Partícula	Estrutura	Área		Capacidade de Troca Catiônica	
		Específica	unid.	unid.	unid.
Caulinita	1:1	10-20	m ² .g ⁻¹	3-15	cmol.kg ⁻¹
Haloisita	1:1	21-43	m ² .g ⁻¹	5-50	cmol.kg ⁻¹
Ilita	2:1	70-120	m ² .g ⁻¹	10-40	cmol.kg ⁻¹
Clorita	2:1	79-150	m ² .g ⁻¹	10-40	cmol.kg ⁻¹
Vermiculita	2:1	300-500	m ² .g ⁻¹	100-150	cmol.kg ⁻¹
Esmectita	2:1	700-800	m ² .g ⁻¹	60-150	cmol.kg ⁻¹
Alofana	Amorfa	70-300	m ² .g ⁻¹	25-70	cmol.kg ⁻¹
Silte	-	<0,1	m ² .g ⁻¹	Muito pequeno	cmol.kg ⁻¹
Areia Fina	-	<0,1	m ² .g ⁻¹	Muito pequeno	cmol.kg ⁻¹
Areia Grossa	-	<0,1	m ² .g ⁻¹	Muito pequeno	cmol.kg ⁻¹

Fonte: PICARELLI(2003)

Os argilominerais que formam as argilas possuem uma forma cristalina composta basicamente por silicatos e alumínio hidratados com menores porcentagens de outros elementos como magnésio, cálcio, sódio, oxigênio entre outros. As estruturas são formadas por camadas contínuas e tetraedros de silício (SiO₄) em formato hexagonal condensados por camadas octaédricas, em dimensões muito pequenas (SOUZA, 1992; PICÓ et. al., 1994; PINTO, 2006; CRAIG, 2013).

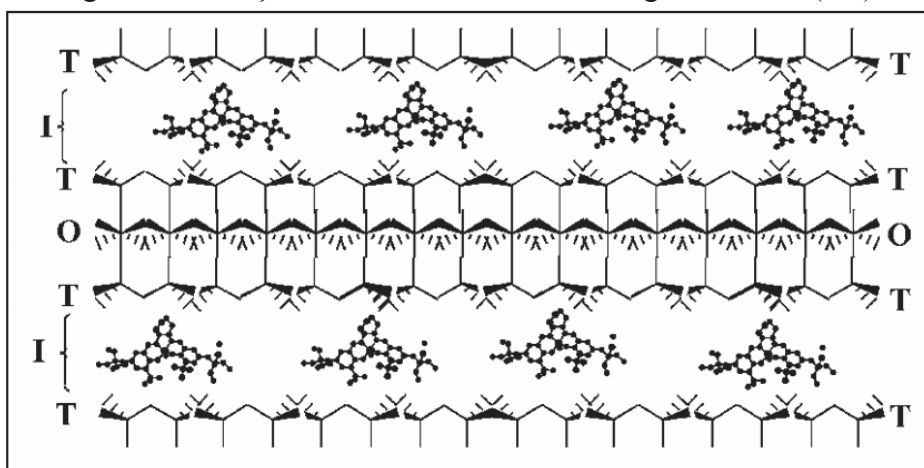
Como grandes adsorventes de cátions livres, os argilominerais podem chegar a ter 50 % do seu volume em vazios, devido a sua grande porosidade, também podem ser classificados como Amorfos (Alofanos) e Cristalinos (camadas de 1:1, 1:2, mistas regulares e as de estrutura em cadeias) (LOPES, 2006).

Os argilominerías 2:1 são assim chamados devido a duas camadas uma tetraédrica (T) e uma octaédrica (O), a união das camadas pode ser da forma TO = 1:1 não expansíveis e TOT = 2:1 extremamente expansíveis. Um dos exemplos mais comuns de argilominerías 2:1 são as montmorilonitas, que são camadas ligadas por

moléculas de Ca^{+2} , e celadonita que possui uma ligação de K^+ com a mesma função que o cálcio (CRAIG, 2013).

Segundo Zarth (2008) pode-se observar claramente a interface de ligação entre as camadas dos argilominerais. Estas interfaces permitem um fluxo de água em um ambiente natural, as tornando expansíveis e permitindo a troca de íons entre as superfícies, podendo reter contaminantes através de trocas dinâmicas entre químicos, funcionando da mesma forma para contaminantes orgânicos DNAPL's (compostos mais densos que a água) e LNAPL's (compostos menos densos que a água) Figura 1:

Figura 1: Interações de trocas dinâmicas de argilominerais (2:1).



Fonte: Zarth (2008)

Adams (2002) descreve que as argilas do solo são adsorventes naturais de contaminantes e que esta interação pode ser de caráter forte ou fraco, dependendo do grau de interação entre o contaminante e o argilomineral. O autor ainda comenta que a interação é controlada pela molécula de origem, estrutura molecular da substância, pH do meio, polaridade e carga molecular.

As características dos argilominerais são determinadas de acordo com a rocha a qual ela teve origem, formados pela decomposição das rochas através das ações do intemperismo sendo influenciado por cinco principais fatores.

- Clima: Influência tomada pela ação da precipitação e da temperatura.
- Material de Origem: Composição e conteúdo mineral.
- Biológico: Influência da formação de elementos orgânicos e minerais que modificam física e quimicamente o meio.

- Relevo: Persuado pela dinâmica das águas e dos processos erosivos e sedimentares.

- Tempo: Determinação temporal das ações.

Assim fechando o ciclo de formação do solo e com ele a formação de seus argilominerais (SALOMÃO et. al., 1998; LUCHESE, 2002; PINTO, 2006; CRAIG, 2013).

O solo também é classificado em perfis de horizonte, onde cada um deles contém suas características individuais e parâmetros que podem ser extremos. A composição do solo é demasiada de basicamente três fases distintas, uma fase sólida que consiste nas partículas minerais e matérias orgânicas; uma fase líquida onde ficam retidas águas e soluções do solo (minerais e íons dissolvidos); e a fase gasosa, que de forma geral são compostas por ar e compostos relacionados, ocorrendo variações de quantidade de cada fase em todo o perfil do solo (BAPTISTA, 2003; CORRER, 2008). Riser-Roberts (1998) ainda diz que o solo característico deve conter, 45% de material mineral (areia, argila e silte), 25% de ar, 25% de água e 5% de matéria orgânica.

Resende et. al. (2002) atribui classificação de acordo com o grau de intemperização da rocha mãe, medida através da textura do solo. Generalizando, a textura do solo é baseada através do teor de areias, argila e silte e seus devidos tamanhos (NASCIMENTO, 2011).

Na determinação dos solos para injeção de um processo de mitigação, a porosidade e a permeabilidade são alguns dos fatores indispensáveis para caracterização de risco de uma área contaminada, considerando a importância dos parâmetros para implantação de uma técnica de remediação. A porosidade do solo é uma relação entre os volumes de espaços vazios e seu volume total e a permeabilidade é definida como a capacidade de um fluido, de certa densidade passar por dentre estes poros em função do tempo, não criando danos a estrutura. Apesar de parecidos, os dois parâmetros são independentes, podendo existir solos de alta porosidade e baixa permeabilidade e vice-versa (VIEIRA, 1975).

O solo é composto por três fases distintas (sólida, líquida, gasosa), estado este devido a porosidade existente no meio, sendo preenchidos por ar, água ou contaminante. De acordo com Silva (2007) sabe-se que a contaminação de solos está diretamente ligada a contaminação das águas subterrâneas, o que causa preocupação visto que grande parte da água potável mundial se encontra na superfície do planeta.

As águas subterrâneas são depositadas abaixo da superfície do solo, e acima de uma rocha quase impermeável, preenchendo os vazios do solo, fraturas, falhas e fissuras das rochas (BOSCARDIM et al., 2004).

Durante a infiltração, uma pequena porcentagem da água fica aderida sobre os colóides do solo e outra parte sobre um efeito chamado capilaridade, que consiste em um fenômeno adesivo sendo empurrado para zonas fora da saturada. A classificação grotesca das zonas do solo se baseia em Saturada e Vadosa, sendo que a definição destas zonas depende da proporção relativa de água ocupante nos espaços porosos (FEITOSA, 1997; SOARES, 2008).

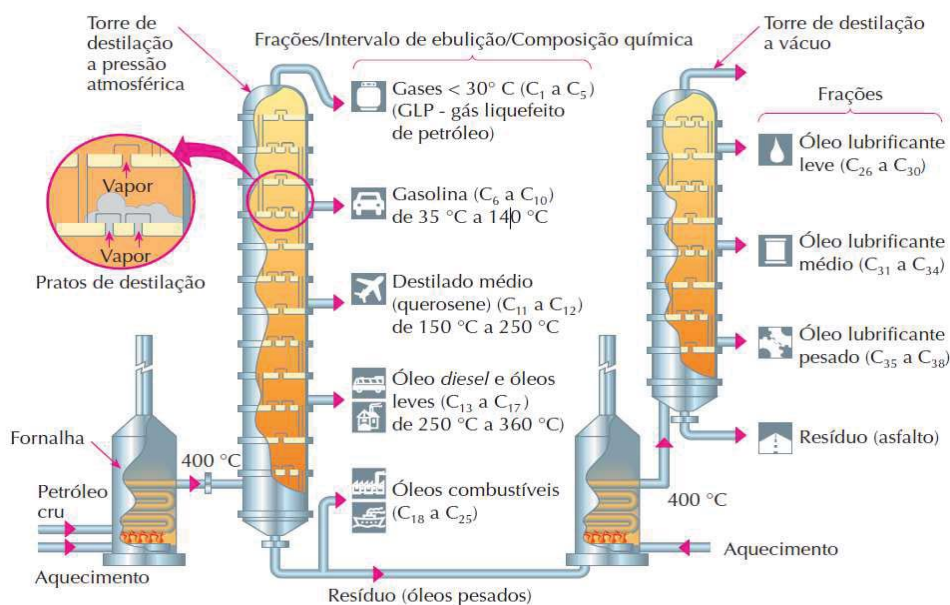
3.2 Contaminantes orgânicos derivados de petróleo

A Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2013) descreve que as indústrias petroquímicas são responsáveis pela grande produção mundial de precursores e derivados químicos com alto valor agregado, dentre eles alguns tipos de fármacos, borrachas, tintas, polímeros, óleos e todos os tipos de combustíveis.

Os vazamentos ocorrentes de acidentes e disposições impróprias são os principais fatores de fontes de contaminação por derivados de petróleo. A má manipulação, vazamentos de tanques e transportes inadequados são os maiores ocasionadores destes passivos ambientais (EVANGELISTA, 2009).

Para melhor entendimento de como os contaminantes orgânicos funcionam primeiramente se faz necessário o conhecimento do processo de refinamento do petróleo. O processo acontece através de uma destilação atmosférica controlada junto com uma destilação direta, sendo possível que a separação de compostos de peso moleculares leves e medianos, já para compostos com uma octanagem maior é utilizada uma destilação a vácuo onde ocorrem os cortes de gasóleo que alimentam o processo de craqueamento catalítico em leito de fluidizado (ANP, 2013). A Figura 2 demonstra como funciona o processo de destilação de petróleo.

Figura 2: Esquema de destilação de petróleo bruto.



Fonte: ANP (2013)

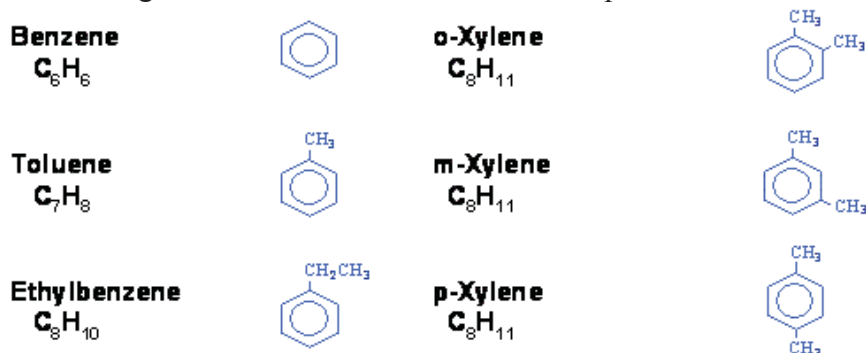
Para que o processo de destilação tenha um bom funcionamento é utilizada muita água para o resfriamento dos bicos das torres, o efluente gerado pode chegar a 1,6 vezes a mais que a quantidade de petróleo refinado, e 95 % deste efluente vêm dos resfriamentos das torres (COELHO, 2006).

Todos os compostos derivados de petróleo são compostos com cadeias de carbonos, monoaromáticas, poliaromáticas e cadeias simples. As cadeias simples, em geral, são cadeias curtas de carbono que apesar de tóxicos são compostos que não oferecem risco em tempos prolongados, efeito dado pela fácil disseminação molecular destes compostos. Já os componentes monoaromáticos e poliaromáticos são altamente tóxicos e mais difíceis de degradar, isso ocorre devido a sua cadeia molecular mais complexa e formada por anéis benzênicos, assim a degradação destes compostos se torna mais complexas (ANP, 2011).

Hu et. al., (2007) descreve que os hidrocarbonetos monoaromáticos estão presentes em todos os compostos derivados da destilação do petróleo cru. Dos gases ao resíduo de asfalto, os assim chamados BTXE ou hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo, ficam sorvidos em seus meios, devido as suas propriedades físico-químicas. A gasolina convencional carrega em seu composto 18 % de seu valor total em hidrocarbonetos monoaromáticos.

A Figura 3 demonstra a estrutura molecular dos hidrocarbonetos monoaromáticos encontrados nos derivados de petróleo.

Figura 3: Estrutura molecular dos composto BTXE



Fonte: ANP (2013), HU et. al., (2007)

Os compostos BTXE são expostos à atmosfera terrestre através da utilização dos compostos derivados de petróleo, calcula-se que 20 toneladas são lançadas na atmosfera todos os anos. O composto mais tóxico também é o mais emitido, o tolueno é altamente cancerígeno e altamente volátil, em uma atmosfera urbana a ordem de concentração fica dentre 10 e 50 $mg.kg^{-1}$ em base volumétrica (HU et. al., 2007).

3.2.1 Hidrocarbonetos Monoaromáticos (BTXE)

Os BTXE são conhecidos e bem estudados, fazem parte da composição dos refinados do petróleo. Corseuil e Marins (1998), Fetter (1993) e Andrade (2005) concordam que os hidrocarbonetos monoaromáticos são compostos hidrossolúveis e voláteis e que apesar de serem mais leves que a água (LDNAPL, *Light non aqueous phase liquids*) conseguem atingir grandes índices solubilidade, podendo se espalhar com grande facilidade.

O excesso a exposição destes contaminantes podem causar problemas com a formação das células sanguíneas, podendo evoluir para leucemia, isso acontece por que o metabolismo acaba sofrendo transformações causadas por algumas enzimas específicas (TIBURTIUS et. al., 2005). O quadro mais crítico para exposição destes compostos é o do benzeno, que é admitido 5 μg por litro de água (IPCS, 1993; EVANGELISTA, 2009). Os valores de intervenção para os hidrocarbonetos monoaromáticos estão descritos na Figura 08.

Tabela 2: Tabela de valores de intervenção de massa
 1: Padrão de Potabilidade da Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde.
 2: Resolução do CONAMA 420/09 dispoendo sobre valores de intervenção de contaminantes em águas subterrâneas.

Substância		Solo (mg.Kg ⁻¹ de massa seca)				Água Subterrânea (µg.L ⁻¹)
		Prevenção	Intervenção			Intervenção
Ref.	Agrícola APMax		Residencial	Ind.		
Benzeno	NA	0,03	0,06	0,08	0,15	5 ⁽¹⁾
Tolueno	NA	0,14	30	30	75	700 ⁽²⁾
Etilb.	NA	6,2	35	40	95	300 ⁽²⁾
Xilenos	NA	0,13	25	30	70	500 ⁽²⁾

Fonte: Resolução CONAMA 420/09

O efeito de co-solvência deste grupo monoaromático é bastante aumentado na gasolina brasileira devido ao acréscimo de etanol. Apesar de serem compostos serem mais leves que a água, por esses efeitos acredita-se que uma grande porcentagem dela se dissolvem no meio aquoso (EVANGELISTA, 2009). Na Tabela 02, encontram-se os parâmetros dos compostos BTXE.

Tabela 3: Parâmetros do BTXE

PARÂMETROS	Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		Isômeros de Xileno	
	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	C_8H_{10}	Orto	Meta	Para	
Fórmula Molecular								
Peso Molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	78,11	92,14	106,17	106,16	106,16	106,16	106,16	106,16
Ponto de Ebulição ($^{\circ}C$)	80,10	110,60	136,20	144,40	144,40	131,90	138,30	138,30
Ponto de Fusão ($^{\circ}C$)	5,50	-95,00	-94,97	-25,20	-25,20	-47,90	13,30	13,30
Temperatura Crítica ($^{\circ}C$)	288,90	318,60	343,90	357,10	357,10	343,80	343,00	343,00
Pressão Crítica (atm)	48,30	40,55	35,60	541,50	541,50	513,50	509,40	509,40
Calor Latente de Vaporização ($cal \cdot g^{-1}$)	94,10	86,10	80,10	82,90	82,90	81,90	81,00	81,00
Calor de Combustão ($cal \cdot g^{-1}$)	-9,69	-9,68	-9,87	-9,75	-9,75	-9,75	-9,75	-9,75
Viscosidade (Cp)	0,61	0,58	0,70	0,77	0,77	0,59	0,62	0,62
Reatividade com Água	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO
Polymerização	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO
Ponto de Flugor em sistema fechado($^{\circ}C$)	-11,10	4,40	26,70	17,20	17,20	29,80	27,20	27,20
Temperatura de Ignição ($^{\circ}C$)	592,14	536,50	460,30	465,30	465,30	530,40	465,90	465,90
Taxa de Queima ($mm \cdot min^{-1}$)	6,00	5,70	5,80	5,80	5,80	5,80	5,80	5,80
Taxa de Evaporação (base éter =1)	2,80	4,50	934,00	9,20	9,20	9,20	9,20	9,90
Densidade Relativa do Líquido a 30 $^{\circ}C$ ($g \cdot ml^{-1}$)	0,87	0,87	0,87	0,88	0,87	0,88	0,86	0,86
Pressão de Vapor a 25 $^{\circ}C$ (kPa)	12,70	3,80	1,27	0,88	1,27	0,88	1,10	1,17
Solubilidade em Água em 30 $^{\circ}C$ ($mg \cdot L^{-1}$)	1780,00	515,00	152,00	175,00	175,00	162,00	185,00	185,00
Constante de Henry em 30 $^{\circ}C$ ($kPa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$)	0,557	0,66	0,842	0,551	0,842	0,73	0,69	0,69
Coefficiente de Partição Octanol-Água em 30 $^{\circ}C$ (LogP)	2,13	2,73	3,15	3,12	3,15	3,2	3,15	3,15

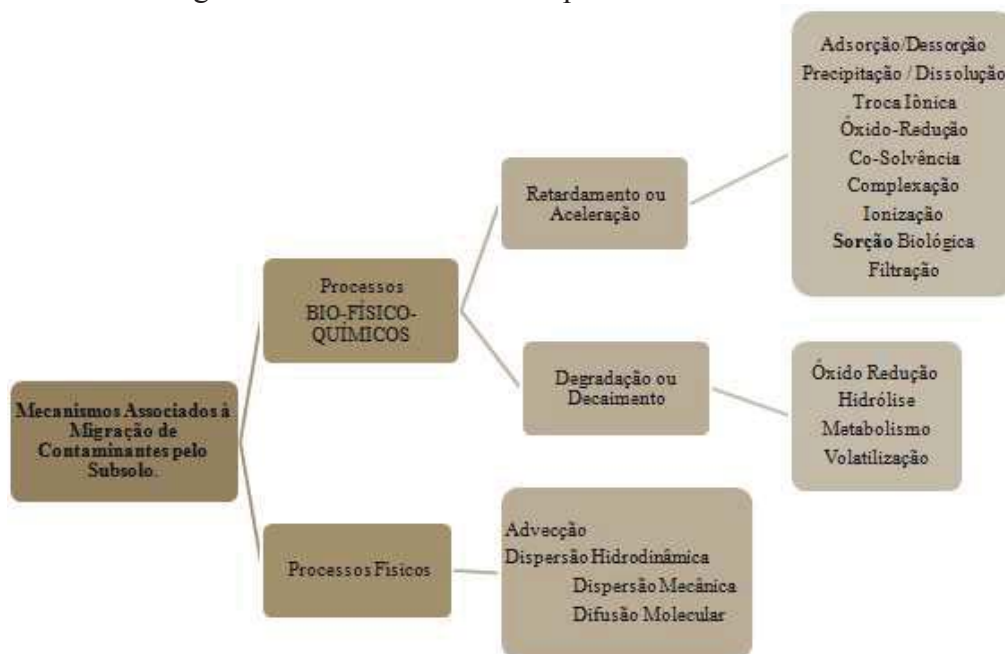
Fonte: CETESB (2007); EVANGELISTA (2009).

3.3 Transporte de contaminantes na zona saturada

O transporte de contaminantes se dá através de meios físicos químicos e biológicos, onde tais meios podem acelerar o transporte ou retardá-lo. O movimento dos poluentes em solos saturados não depende apenas do fluxo do fluido e sim uma soma de fatores entre os mecanismos dos meios físicos químicos e biológicos (COELHO et. al. 2009).

De acordo com Knop e Thomé (2008) os mecanismos de migração de contaminantes podem ser subdivididos entre dois mecanismos de transporte, nos chamados Bio-Físico-Químicos, sendo eles os processos de Retardamento ou Aceleração e Degradação ou Decaimento, como demonstrado na Figura 4. Ainda há à existência da ação de processos puramente físicos como a Advecção e a Dispersão Hidrodinâmica.

Figura 4: Mecanismos do transporte de contaminantes



Fonte: KNOP e THOMÉ (2008)

3.3.1 Processos Físicos

Os processos de transporte através dos meios físicos acontecem de acordo com três fenômenos, advecção, dispersão mecânica e molecular, como demonstrados no esquema da Figura 09. Os processos estão especificados a seguir.

Advecção - é o fenômeno onde um componente é transportado devido ao fluxo que a água percorre dentro do solo, os solutos dissolvidos se movimentam com a mesma velocidade média da água sem alterar a concentração na solução (KNOP, 2004). Soares (2009) ainda comenta que tais movimentos são dependentes de fatores topográficos, altura do lençol freático e perfis de solo. As equações diferenciais 01 e 02 modelam o transporte por advecção.

$$\frac{\partial C}{\partial T} = V_x \times \frac{\partial C}{\partial x}$$

Equação 1

$$V_x = \frac{k}{n} \times i$$

Equação 2

Onde:

C = concentração do soluto em g.L⁻³

V_x = velocidade de percolação em m³.T⁻¹

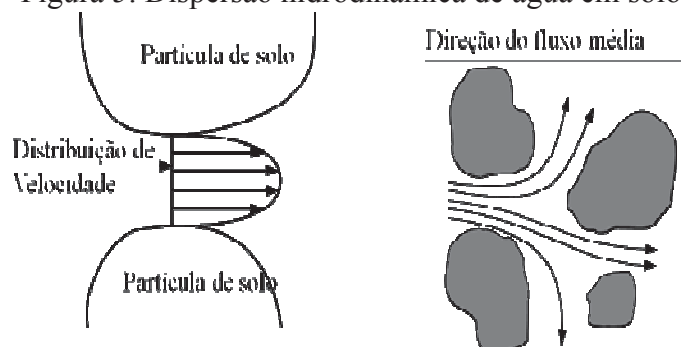
k = coeficiente de condutividade hidráulica em m³.T⁻¹

n = porosidade

i = gradiente hidráulico (adimensional).

Dispersão - este fenômeno acontece através do espalhamento da concentração do contaminante, acontecendo por dois fenômenos distintos, a dispersão hidrodinâmica e molecular. A dispersão hidrodinâmica é um fenômeno de redução de velocidade que acontece através da restrição de fluxos porosos do solo, demonstrado na Figura 10.

Figura 5: Dispersão hidrodinâmica de água em solo



Fonte: KNOP e THOMÉ (2008)

A dispersão por difusão molecular ocorre com a independência da velocidade do fluxo do fluido. O contaminante se desloca de uma área de maior concentração para uma área de menos concentração, sendo proporcional ao gradiente de concentração do poluente e pode ser expressa pela primeira lei de Fick (KNOP, 2004). Equação 03.

$$F = -D_o \times \frac{\partial C}{\partial x}$$

Equação 3

Onde:

F = fluxo de massa de soluto por unidade de área por unidade de tempo

D_o = coeficiente de difusão $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$\frac{\partial C}{\partial x}$ = gradiente de concentração $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$.

O sinal de negativo da equação indica que o movimento ocorre das áreas de maior concentração para as áreas de menos concentração. Para a determinação da variação da concentração em função do tempo utiliza-se a segunda lei de Fick, Equação 04(KNOP, 2004).

$$\frac{\partial C}{\partial T} = D_o \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Equação 4

Sharma and Reddy (2004) descrevem que nos meio porosos a difusão é menor do que e uma solução livre, isso se devendo a tortuosidade das trajetórias de fluxo e as

retenções de íons e moléculas nas superfícies das partículas, por isso se emprega o coeficiente de difusão efetiva, D^* .

$$D^* = \omega \times D_0 \quad \text{Equação 5}$$

De acordo com Knop (2004), o coeficiente de tortuosidade, pode ser determinado em laboratório através de ensaios. Estimativas destes valores podem ser obtidas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4: Valores de coeficiente de tortuosidade do solo.

Solos		Condições de Saturação	Valores ω
Traçador			
^{36}Cl	Misturas de areia e bentonita	Saturado	0,59-0,84
^{36}Cl	Misturas de areias e bentonita 50 %	Saturado	0,08-0,12
^{36}Cl	Mistura de areia e bentonita	Saturado	0,04-0,49
Traçador			
Cl^-	Solo superficial arenoso	Não Saturdo	0,21-0,35
Cl^-	Areia	Não Saturdo	0,025-0,29
Cl^-	Solo superficial silto-arenoso	Não Saturdo	0,064-0,26
Cl^-	Argila	Não Saturdo	0,091-0,28
Cl^-	Solo superficial siltoso	Não Saturdo	0,031-0,57
Cl^-	Solo superficial silto-argiloso	Saturado	0,08-0,22
Cl^-	Argila siltosa	Saturado	0,13-0,30
Cl^-	Argila	Saturado	0,28-0,31
Traçador			
Br^-	Solo superficial silto-arenoso	Saturado	0,19-0,30
Br^-	Solo superficial arenoso	Saturado	0,25-0,35
Traçador			
^3H	Mistura de areias e bentonita	Saturado	0,33-0,70
^3H	Mistura de areia e bentonita	Saturado	0,01-0,22

Fonte: Modificado de KNOP (2004)

Tabela 5: Valores de coeficiente de difusão.

Substância	D_0 ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
OH^-	$52,8 \times 10^{-6}$
Cl^-	$20,3 \times 10^{-6}$
H^+	$93,1 \times 10^{-6}$

Fonte: Modificado de Barone et.al., (1988)

3.3.2 Processos Bio-Físico-Químicos

São processos que incluem os processos que interagem nas fases biológica, física e química dos solos. Entre os principais estão os processos de retardamento ou aceleração e a degradação ou decaimento como descritos na Figura 09.

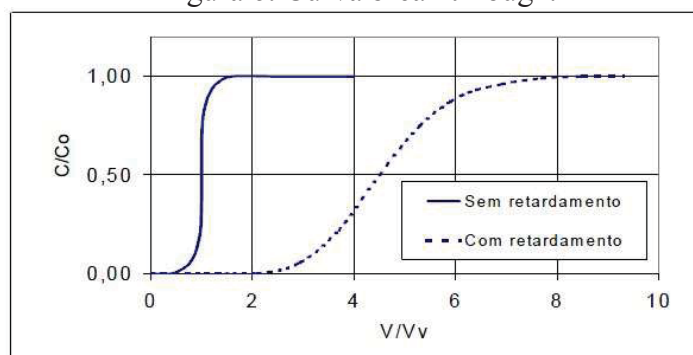
3.3.2.1 Retardamento ou Aceleração

Os processos de retardamento ou aceleração são divididos em:

Adsorção-Dessorção - Coelho (2006) descreve que durante a migração de poluentes em solo, ocorrem os fenômenos de adsorção ou dessorção. De modo geral cada solo tem sua capacidade de retenção de contaminante.

A quantidade de contaminante que se dissolve em água aumenta conforme a quantidade acumulada no solo, se aproximando da capacidade máxima de retenção, podendo ser avaliado com a ajuda de uma curva *Break Through* (Figura 13), onde se correlaciona a capacidade de saturação do contaminante no solo em função de um volume conhecido (YONG et. al., 1992).

Figura 6: Curva break through.



Fonte: COELHO (2007)

A adsorção é um mecanismo de retenção importante para íons e moléculas polares. A adsorção por troca iônica é mais lenta que a molecular, de modo geral, a camada de substâncias adsorvidas por troca iônicas, as demais são atraídas por forças de

Van der Waals (KNOP, 2007). O mesmo autor ainda defende que o fenômeno de adsorção é o principal mecanismo de retenção de metais em solução, porém é apenas um dos mecanismos de retenção para contaminantes orgânicos.

Como determinado por Knop e Thomé (2008) o processo pode ser reversível na dessorção de cátions e ânions em função da mudança de pH, por exemplo. As equações mais utilizadas para o ajustamento e obtenção da curva são as equações 6 e 7, equações estas propostas por Freundlich e Langmuir. Os métodos empíricos de transporte de contaminantes orgânicos devem passar por uma correlação matemática para ser aplicado na definição da adsorção, demonstrado na equação (7).

$$S_c = K_d \times C \quad \text{Equação 6}$$

$$K_d = K_{oc} \times f_{oc} \quad \text{Equação 7}$$

Onde K_{oc} é o coeficiente de partição para contaminante orgânico em uma fase de carbono orgânico hipoteticamente puro e f_{oc} pode ser calculado a partir da relação entre f_{oc} e matéria orgânica (SHARMA and REDDY, 2004).

$$f_{oc} = OM \times (1.724)^{-1} \quad \text{Equação 8}$$

Sorção Hidrofóbica - é um mecanismo típico de retenção de substâncias orgânicas (apolares) na matéria orgânica do solo. Caracterizado pelo processo de partição, distribui sua matéria orgânica entre duas fases, a solução e a matéria orgânica do solo por dissolução, exclusivamente (KNOP, 2007).

A matéria orgânica do solo age como um meio solubilizante, funcionalmente como um solvente orgânico como octanol (CHIOU et. al., 1983). Compostos orgânicos neutros, passam da fase orgânica por serem mais afins à um solvente orgânico. Quanto menos polar for o composto, maior será sua tendência a ser particionado na fase orgânica. Chiou (1989) descreve que os compostos menos solúveis em água têm maior tendência a serem sorvidos na matéria orgânica, se diferenciando da adsorção pela distribuição homogênea do material sorvido ao longo da fase hidrofóbica. A partição é quantificada por meio do coeficiente octanol-água (K_{ow}), que é uma medida de tendências, onde uma substância tem preferência em se dissolver em água ou em octano

(solvente orgânico). O coeficiente é medido através da Equação 09 que diz razão a concentrações no octanol e na água, após atingirem equilíbrio.

$$Kow = \frac{C_{\text{Octanol}}}{C_{\text{água}}}$$

Equação 9

Quanto maior for este coeficiente, maior é a tendência da substância a ser sorvida no composto orgânico dizendo se ele é um composto hidrofóbico ou não (FETTER, 1993). O coeficiente Kow é relacionado ao grau de solubilidade na água, para a maioria dos compostos orgânicos, de modo geral os hidrocarbonetos têm uma baixa solubilidade em água, apresentando altos valores de Kow, já substâncias que sofrem ionização ou que se associam em solução podem apresentar valores não usuais de Kow (KNOP, 2007). Nos valores apresentados na Tabela 6, pode-se observar a classificação dos compostos hidrofóbicos referente a sua mobilidade em solo.

Tabela 6: Classificação de compostos hidrofóbicos quanto a mobilidade no solo.

K_{oc}	Classe
0-50	muito alta
50-150	alta
150-500	média
500-2000	baixa
2000-5000	muito baixa
> 5000	imóvel

Fonte: Modificado de KNOP (2007)

Precipitação e Dissolução - Precipitação é o desprendimento de substâncias em solução, que ocorre quando a sua concentração na solução excede o grau de solubilidade, precipitando o excesso. A dissolução é o oposto da precipitação, se a concentração chegar a níveis menores que o grau de solubilidade, o material precipitado pode dissolver a substância precipitada e nivelar a concentração. Este processo é fortemente afetado pela temperatura e o pH (KNOP; THOMÉ, 2008).

Os produtos que mais sobrem com estes fenômenos são cátions e ânions inorgânicos ou moléculas orgânicas polares ou apolares, se a sua concentração for aumentada no meio, o transporte facilitado (KNOP, 2007).

Co-Solvência - Este fenômeno consiste na dissolução de uma substância em mais de um solvente, ocorrendo principalmente em substâncias orgânicas. Em presença de

solventes, ocorre um aumento de interação entre o soluto e o solvente juntamente com a água. Esta mistura pode aumentar gradativamente a mobilidade se comparado com casos de solvência em água pura, podendo aumentar a capacidade de solubilidade de uma substância orgânica e diminuir a sorção do solo (KNOP, 2007).

Complexação - É determinada como uma ligação coordenada entre um cátion metálico e ou moléculas polar, chamados de ligantes. A ligação formada pode ser covalente ou eletrostática com determinada por Fetter (1993). Isso faz com que aumente a mobilidade do metal e pode envolver os íons metálicos livres, diminuindo assim as oportunidades de adsorção e precipitação dos íons (LAGREGA et al., 1994).

Ionização - Quando ácidos orgânicos podem doar elétrons em soluções aquosas o que aumenta significativamente sua mobilidade em água (LAGREGA et al.,1994). Knop e Thomé (2008) descrevem que ácidos e bases fracas afetam profundamente o grau de ionização dentro de uma faixa normal de pH dos solos, necessariamente considerando as características de sorção das formas ionizadas e não ionizadas.

Filtração - Os contaminantes podem carregar partículas em suspensão ou podem ser do próprio meio, como microrganismos ou pós pouco solúveis, ou conter substâncias sorvidas, como é o caso dos metais ou compostos orgânicos sorvidos em grãos de argila ou matéria orgânica coloidal (KNOP, 2007).

As partículas que possuem maiores mobilidade através da malha de poros no solo acabam formando uma membrana de alta resistividade, dificultando a percolação e a entrada de partículas finas no solo. As partículas consideráveis na solução coloidal são maiores que as dimensões de moléculas em soluções verdadeiras (VOYUTSKY, 1978). As partículas que conseguem penetrar no solo, podem ficar retidas ao longo da trajetória de fluxo, como demonstrado na Figura 15.

Figura 7: Efeito filtrante das partículas de solo.



Fonte: KNOP (2007)

3.3.3 Degradação ou Decaimento

Óxido/Redução - Reações como as de oxidação e redução, resultam da troca ou mudança de valências dos elementos envolvidos e produção de novos elementos, através de ganho ou perda de elétrons. A perda de elétrons resulta no fenômeno de oxidação e o ganho de elétrons resulta no fenômeno de redução, de forma a tenderem o equilíbrio (KNOP, 2007).

No meio ambiente estas reação podem ser controladas por microrganismos e agem como catalisadores, obtendo através da oxidação dos compostos energia para sua sobrevivência (FETTER, 1993). Em processos como tratamento de áreas degradadas, pode-se instruir para que esses dois fenômenos aconteçam de forma controlada, gerando resíduos menos agressivos.

Hidrólise - É definida como a reação de substâncias com moléculas de água, uma troca acontece do grupo aniônico X da substância, por uma hidroxila (OH⁻), resultando na decomposição da substância. Pode ser representada pela Equação 10.



Equação 10

Para a maioria das substâncias, a hidrólise tem um efeito quase que insignificante em comparação à outros transformadores de substâncias orgânicas (KNOP, 2007).

Metabolização - Decorre da degradação biológica, que transforma moléculas orgânicas em outras menores, como consequência da atividade metabólica do microorganismo no solo, transformando as substâncias em geral em CO₂ e H₂O. Dentre as reações, incluem-se a oxidação biológica, a redução, desalogenação, hidrólise e clivagem de anel entre outras mais (FETTER, 1992; KNOP, 2007).

O metabolismo pode ser descrito como aeróbio ou anaeróbio, em solos muito profundos a predominância dos metabolismos microbianos é anaeróbio, por ser muito isolado (FREEZE; CHERRY, 1979).

Volatilização - Processo de difusão pela qual uma substância passa da sua fase líquida ou sólida para a gasosa. Ocorre continuamente até que a pressão parcial desta fase seja igual a pressão de vapor, que por sua vez é uma propriedade relacionada com

as forças coesivas entre as moléculas sendo função apenas da temperatura (COELHO, 2009). A volatilização pode ser estimada com base na lei de Henry, determinando condições de equilíbrio, existindo uma relação linear entre a pressão parcial da fase gasosa acima do líquido e a sua fração molar dissolvida no líquido, demonstrada na Equação 11.

$$H_i = \frac{P_i}{x_i}$$

Equação 11

Onde: P_i é a pressão parcial da substância expressa em atm., x_i é a fração molar da substância na fase líquida em mol.m⁻³ de água e H_i a constante de Henry dada em atm.mol⁻¹.m⁻³.

A lei de Henry é válida quando a substância é pouco solúvel, e a substância não reage com o solvente ou com as substâncias dissolvidas.

3.4 Remediação de água e solo

Após décadas de pesquisas e estudos sobre como mitigar áreas contaminadas, foi descoberto que muitas formas de remediação são viáveis, algumas levam tempo para serem concluídas, outras não oferecem eficiências adequadas ou acabam por serem muito caras para serem postas em prática, dependendo do caso (TEEL; WATTS, 2005).

Novas formas de remediação estão sendo desenvolvidas todos os dias, com aumento da tecnologia e o avanço da ciência, algumas técnicas consideradas viáveis antigamente, hoje não passam de história. Bennedsen (2011) descreve que as primeiras abordagens de técnicas de remediação interações de solo e água, eram focadas em escavações para disposição em aterros, filtrações com carvão ativo, atenuação natural e biorremediação.

Hoje muitas delas evoluíram, muitas têm melhor funcionamento se utilizadas de forma agregada e algumas são desconsideráveis. As técnicas de remediação são divididas em três grandes categorias, as contêntivas, as para remoção e as de degradação. A Figura 16 demonstra uma lista das principais técnicas de remediação.

Figura 8: Técnicas de remediação



Fonte: Modificado BENNESEN (2011)

3.5 Processos oxidativos avançados (POA's)

De Meritns foi o pioneiro na utilização de agentes como oxidantes para obtenção de degradação de contaminação, em 1886, utilizou ozônio (O_3) como desinfetante obtendo respostas agradáveis sobre o feito. Em 1973 durante o *Primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes*, foi utilizado o termo Tecnologias de Oxidação Avançada, alguns anos depois, em vários estudos foram feitos utilizando agentes oxidativos e combinações de fatores, assim até os processos mais complexos como foto catálise e utilização de radiação para degradação de meios (GÁLVEZ et al., 2001).

Os POA's vêm se mostrando processos de remediação com alta eficiência, na utilização em remediações de áreas contaminadas. Por ser um processo com grande capacidade de degradação de vários compostos orgânicos e por não apresentar alto custo de aplicação (CHAMARRO et al., 2001).

A caracterização dos processos oxidativos é que a grande maioria de contaminantes orgânicos podem ser transformados em dióxido de carbono (CO_2), água e íons inorgânicos, através de suas reações de degradações que envolvem espécies transitórias oxidantes principalmente os radicais hidroxila, no qual tem um potencial de

oxidação de 2,8 V, menor apenas que o do flúor (F₂), que é de 3,03 V (HUANG et. al., 1993; DOMÈNECH et al., 2001; TEXEIRA e JARDIM, 2004; EVANGELISTA, 2009).

Bennedsen (2011) descreve que todas as técnicas de oxidação química são baseadas no poder de oxidação que cada agente oxidante tem, ou potencial de redução $E_0(V)$. Este potencial pode ser descrito como um processo de oxido/redução entre as reações do material degradante com o material oxidante, ou seja, a tendência que o contaminante tem de adquirir elétrons e assim se reduzir (degradar).

As técnicas de oxidação, são conhecidas por serem uma processo muito eficiente porem nada seletivo, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente de sua toxicidade. Podem degradar compostos orgânicos em qualquer meio presente, água, ar e solo, podendo modificar características pedogenéticas do solo.

Os POA's, tem recebido uma atenção grande nas últimas décadas. A complexibilidade do processo a que faz parte, demonstra as limitações que esta técnica pode ter, e a grande área de atuação que ela agrega, por exemplo, utilização de radicais hidroxilas (HO·) para degradação de contaminantes, é teoricamente um processo limpo, gerando como sub-resíduo, na pior das hipóteses gás carbônico (CO₂), (BRITO; SILVA, 2012).

Mansilla et al., (1997) descreve que os radicais hidroxilas, que tem um ótimo potencial oxidativo (2,8 V), são gerados por reações de fortes oxidantes como Ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), alguns semicondutores como dióxido de titânio (TiO₂) e oxido de zinco (ZnO) e radiação ultravioleta.

Bennedsen (2011) demonstrou que tanto o peróxido de hidrogênio quanto o persulfato, são oxidantes de ligações simples de oxigênios. Os átomos de oxigênios dos grupos peróxidos, são oxidantes em estágio 1, onde a ligação de oxigênio com oxigênio é bastante instável e facilmente divididas em outras espécies reativas. Existem várias formas diferentes de peróxidos, pergamatos, persulfatos, perboratos e perfosfatos que são utilizados nos POA's.

Mesmo que o potencial de redução seja suficientemente alto para degradar BTXE, estes potenciais podem ser afetados por parâmetros como temperatura, pH, concentração de reagentes, catálise, reação de produtos, concentrações de matéria orgânica do solo entre outras (BENNEDSEN, 2011).

A presente pesquisa tem como foco estudar e avaliar a oxidação química de BTXE, sem solo argiloso e arenoso através dos POA's, utilizando o reagente Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂), e o reagente de FENTON, catalisado por Ferro ferroso (Fe II).

3.5.1 Peróxido de Hidrogênio

Para remediação de águas subterrâneas em solos será utilizado o peróxido de hidrogênio, oxidante muito aceito em tratamento de águas *ex-situ*, (BENNEDESN, 2011; EVANGELISTA, 2009). O Peróxido de Hidrogênio é um oxidante muito forte com um potencial de oxido redução de 1.78 V como demonstrado na Tabela 7.

Tabela 7: Agente Oxidante e Potencial de Degradação E_0 (V)

Agentes Oxidantes	Fórmula Molecular	Potencial E_0 (V)
Flúor	F_2	3,03
Radical Hidroxila	$OH\cdot$	2,8
Oxigênio Atômico	$OH\cdot$	2,42
Ozônio	O_3	2,07
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	1,78
Radical Per hidroxila	$HO\cdot_2$	1,7
Permanganato de Potássio	$KMnO_4$	1,69
Ácido Hipobromoso	$BrO\cdot$	1,59
Dióxido de Cloro	ClO_2	1,57
Ácido Hipocloroso	$HOCl$	1,53
Ácido Hipoiódoso	HIO	1,45
Cloro	Cl_2	1,36
Oxigênio	O_2	1,23
Bromo	Br	1,09
Iodo	I	0,54

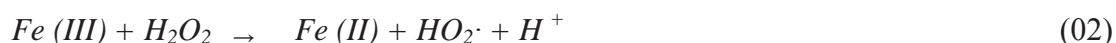
Fonte: Modificado de Evangelista, (2009) e Bennedsen, (2011).

O oxigênio atômico dos grupos de peróxidos e persulfatos, tem a mesma simples ligação de oxigênio-oxigênio, com uma estado de oxidação 1, sendo que suas ligações são extremamente instáveis, os grupos de oxigênios criam outros compostos reativos (BENNEDSEN, 2011). Se considerado que as taxas de oxidação da maioria dos compostos orgânicos é muito baixa, por isso é adequado que as taxas de oxidação do agente oxidante sejam elevadas, o que é o caso do peróxido de hidrogênio (WATTS, 2005).

3.5.2 Reagente de Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$)

A reação de Fenton foi descoberta a mais de 100 anos, mais precisamente em 1894 por H.J.H. Fenton, que observou que seus experimentos de oxidação de ácido tartárico era catalisada por sais de ferro (FENTON, 1894). Em 1983 o mecanismo foi postulado por Haber - Weiss mostrando que o reagente oxidante da reação era o radical hidroxila (EVANGELISTA, 2009).

O Fenton é basicamente definida como um processo em que o peróxido de hidrogênio é degradado, convertendo-o em radicais de hidroxila. Existem uma série de reações, as quais são válidas a decomposição do peróxido de hidrogênio na ausência da luz e na ausência de compostos orgânicos, essa seqüência de reações foi então chamada de reação térmica de Fenton. (PIGNATELLO; OLIVEIROS; MACKAY; 2006).



Sendo a reação líquida das reações (01) a (07), já na ausência de ferro (08):



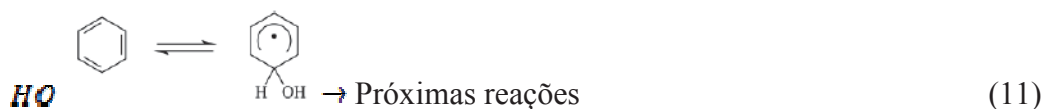
Como há possibilidades da reação do Fenton ocorrer com o ferro em dois estados de oxidação, quando ela é iniciada com o ferro na valência(II), ocorre uma rápida degradação e assim gerando grandes quantidades de radicais de hidroxila, como demonstrado na reação 01 (EVANGELISTA, 2009). Em condições que existem grandes quantidades de peróxido, os radicais de hidroxila serão formados devido da razão molar do ferro.

O radical hidroxila tem um grande potencial oxidativo 2.76 E₀(V), estas reações podem degradar rapidamente grande parte de contaminantes orgânicos, reagindo com >

de 95 % dos contaminantes orgânicos com taxas controladas de difusão $k > 10^9 \text{ m.s}^{-1}$ (BENNEDESN, 2011).

As reações de 01 a 07 condizem a ciclos de íons de ferrosos e íons férricos. Na Equação 01 a reação é bem mais rápida que a reação 03, onde é formado o radical hidroxila, é chamada de etapa limitante na reação de Fenton. A reação de Fenton é iniciada o ferro de valencia três (Fe (III)) onde ocorre baixas taxas de geração de radicais hidroxila. Quando o pH é elevado tem-se a produção de Fe(III), o que precipita oxihidrato férrico que pode causar problemas, porém quando grandes excessos de peróxido de hidrogênio são adicionados, toda a presença de Fe(II), é utilizada na degradação, ocorrendo rapidamente a oxidação do Fe(II e III), assim independentemente do estado inicial da oxidação do ferro o sistema oxidativo funcionará (EVANGELISTA, 2009).

Quando o reagente de Fenton é exposto à contaminantes aromáticos, tais como o BTXE, ocorrem cinco substituições eletrolíticas no anel benzênico (cinco trocas de hidrogênio por radicais hidroxila), de acordo com as reações 9,10 e 11 (BUXTON et. al., 1988).



3.5.3 Influência de concentração de peróxido de hidrogênio e de concentração de ferro

Existem dois importantes fatores que afetam a taxa de reação de Fenton, a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração de íons de ferro. A concentração de íons de ferro é importante para a cinética da reação de degradação do contaminante (CHAMARRO; MARCO; ESPLUGAS, 2000).

A dosagem de peróxido de hidrogênio deve estar de acordo com a concentração inicial do poluente (estequiometria). O agente é exotérmico e este parâmetro funciona

juntamente com a agilidade do agente na reação, produzindo hidroxilas. O pH da água deve passar por uma correção de pH, se for o caso, depois da adição do peróxido de hidrogênio se inicia o processo de degradação, havendo então um decaimento acentuado do pH, este fenômeno ocorre devido a adição de solução de ferro e depois a adição do agente oxidante (NESHEIWAT; SWANSON, 2000; BAUTISTA et al., 2008).

Bigda (1995) sugere que a razão molar ótima para a adição de ferro é de 1:5 (Fe II/H₂O₂), mas deve-se tomar cuidado com as reações, pois o excesso de íons de ferro provocam inibição no processo de degradação, nessas condições o Fe(II), pode competir com o contaminante pelo radical hidroxila, como demonstrado na reação 04.

3.5.4 Influência do pH e temperatura

As reações demonstradas, ocorrem com pH próximos a 3 desta maneira, os íons Fe (II), ainda são mantidos em solução. Caso pH seja menor que 3 o ferro ferroso (Fe III), se torna permanente na solução, quando fica $3 < \text{pH} < 5$ o mesmo ferro forma ferro coloidal ou óxidos coloidais de ferro, e $\text{pH} < 5$ o Fe (III) precipita em forma de Fe₂O₃H₂O, fazendo a quebra do peróxido de hidrogênio em O₂ e H₂O (PIAGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; BAUSTISTA et al., 2008).

As reações de Fenton em temperaturas abaixo de 18 °C se tornam mais lentas, devida a necessidade de energia que os reagentes precisam para ativação. O aumento de temperatura aumenta a cinética da reação, todavia, o aumento demasia a degradação do peróxido de hidrogênio inviabilizando assim a geração de radicais hidroxila (BAUTISTA et al., 2008).

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

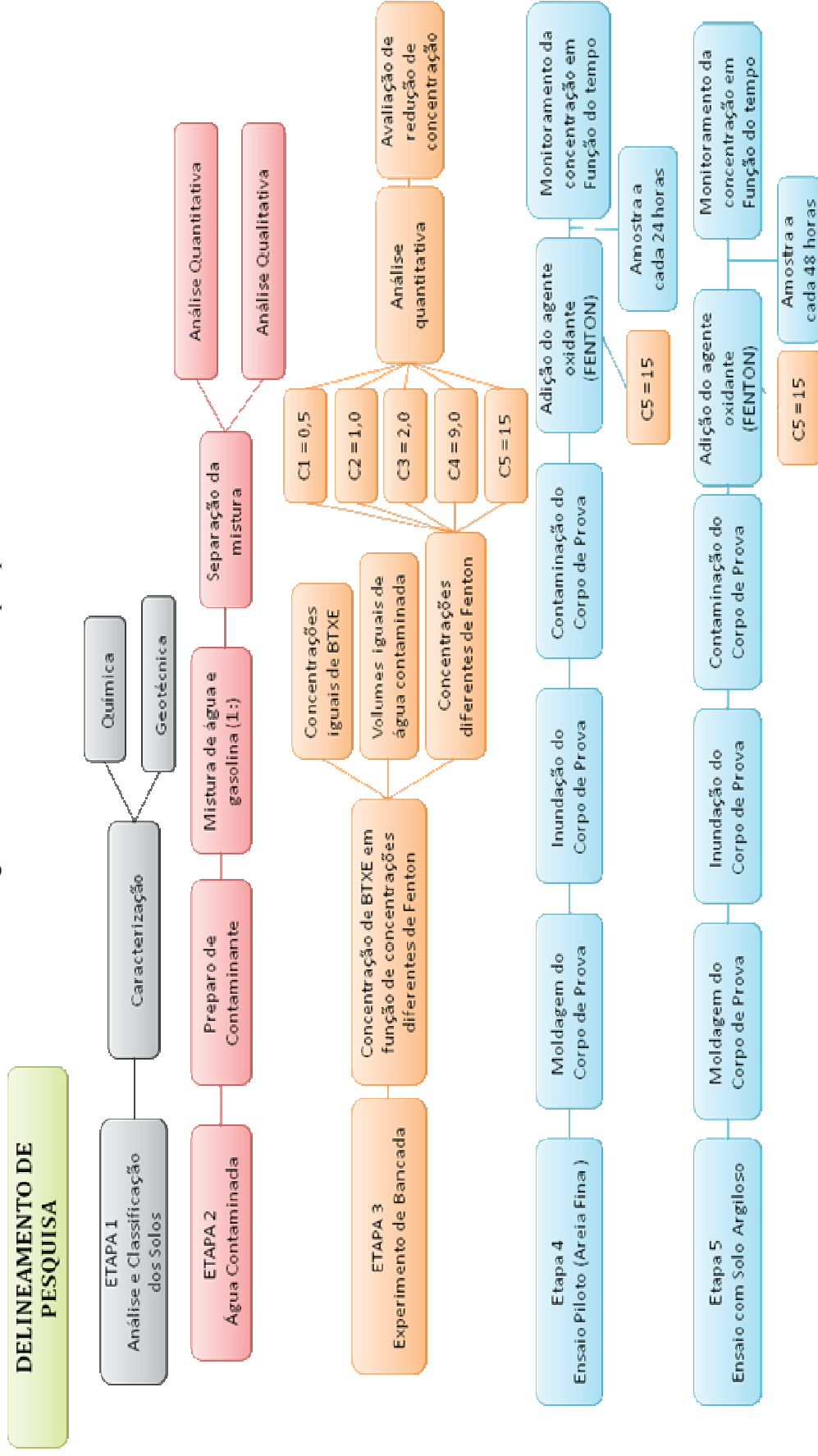
4.1.1 Planejamento experimental

A Figura 9 apresenta o fluxograma do delineamento da pesquisa. O fluxograma é dividido em quatro etapas, para melhor entender o funcionamento da aplicação da técnica de remediação adotada. Os processos oxidativos avançados, são técnicas de remediação promissoras e muito viáveis escolhida para aprofundar o estudo de eficiência em solos tropicais.

O fluxograma demonstra o planejamento da pesquisa dividida em etapas para cada fase da pesquisa. Na primeira etapa foi realizada a classificação dos solos que serão bases para a pesquisa. Segundamente foi definida a contaminação, partindo de combustíveis fósseis, principais fontes de contaminação subterrânea por compostos hidro carbonados. Na etapa três foi realizado um experimento de bancada com água contaminada no qual variava-se a concentração de reagente de Fenton, mantendo a mesma contaminação e volume de água contaminada. E nas etapas 4 e 5 foram realizados os ensaios de remediação através de POA's em meios de solo inundados com água contaminada.

Para os experimentos das Etapas 3, 4 e 5, o experimento da etapa 2 foram feitos da mesma maneira que a descrita nos materiais e métodos. Todos os testes cromatográficos das Etapas citadas foram enviados em um período de 72 horas para a empresa Laboratório Eurofins Alac de Garibaldi - RS, que utiliza os métodos 5030 e 5035 da EPA, credenciado pela Cgcre/Inmetro de acordo com a ABNT NBR ISP/IEC 17025.

Figura 9: Delineamento de pesquisa.



4.1.2 Etapa 1: Análise e classificação dos solo

Dois tipos de solo foram utilizados: um solo denominado de areia fina proveniente de uma jazida do município de Osório - RS, com uma formação de 99,9% de quartzo com resquícios de glauconita, ilmenita, turmalina e magnetita, de granulometria uniforme com uma permeabilidade natural de 10^{-4} cm.s⁻¹ com presença inferior a 1 % (0,7%) de matéria orgânica podendo ser considerado como inerte (DONATO, 2007). O segundo solo é um solo argiloso residual de basalto pertencente a província geológica do planalto Rio-Grandense, que recebeu derrames vulcânicos no período mesozóico sobre rochas sedimentares, é classificado pedologicamente como Latossolo Vermelho distrófico húmico, sendo muito profundo, drenado e altamente intemperizado apresentando uma seqüência de horizontes A-B_w-C, sendo B_w do tipo latossólico. Solos como esse tem pouco incremento de argila com a profundidade devido a transição gradual entre os horizontes e, por serem muito intemperizados têm predomínio de caulinita e óxidos de ferro, proporcionando baixa capacidade de troca catiônica (CTC < 17 cmol.kg⁻¹), acentuada acidez e baixo estoque de nutrientes, colorando-o de forma vermelha o que confere uma baixa saturação por bases (<50%) e elevado teor de ferro (> 18%), o que os caracteriza como distroférricos, seguindo com uma permeabilidade natural teórica de 10^{-7} cm.s⁻¹, quanto as características geotécnicas esse solo é classificado como CH, ou argila de alta plasticidade. (BERTORELLI; HARALYI, 1998; STRECK ET. AL., 2002; GIRARDELLO ET. AL., 2007; REGINATTO, 2009; CECCHIN 2014).

Tedesco et.al. (1992) descreve a metodologia utilizada para a caracterização físico-química dos solos, definindo pH em água; teor de argila presente no solo; concentração de matéria orgânica; macro nutrientes existentes (N,P, K, S, Ca, Mg); micronutrientes (Mn, Zn, Cu, Fe, Mo, B, Cl); cátions trocáveis (Al, Na); acidez potencial (Al+H); capacidade de troca de cátions (CTC); saturação por bases; saturação por alumínio e; saturação por K.

Na Tabela 8, está descrita uma relação das normas técnicas utilizadas para a retirada dos parâmetros de classificação dos solos.

Tabela 8: Normal da ABNT para classificação de solo
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

Normas	Nomenclatura das normas
NBR 13600/1996	Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440°C
NBR 6457/1986	Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização
NBR 6502/1995	Rochas e Solos
NBR 6508/1984	Determinação da massa específica - grãos de solo que passam na peneira 4,8 mm
NBR 7181/1984	Análise granulométrica
NBR 7180/1984	Determinação do limite de plasticidade
NBR 6459/1984	Determinação do limite de liquidez

O solo arenoso é proveniente de Osório - RS a 29°53'29,47" S e 50°16'13,60" O, coletados a um metro e meio de profundidade e postos em sacos de plástico para preservação dos parâmetros naturais.

O solo argiloso foi obtido na própria Universidade de Passo Fundo, no Centro de Tecnologias (CETEC) a 28°13'35,24" S e 52°23'17,32" O, coletado a um metro e meio de profundidade. A coleta foi feita pela manhã no lado leste do talude, sem presença de insolação. Foram retirados 2 blocos indeformados de 27000 cm³ (A: 30cm x L: 30cm x C: 30cm), com auxílio de colheres, estiletes, espátulas e enxadas. Antes do bloco se desprender do solo, uma seta foi desenhada junto ao bloco para determinar o fluxo de água natural do solo, então uma camada de filme plástico foi envolto ao bloco para que a umidade e outros parâmetros naturais do solo fossem mantidos quando os ensaios eram realizados.

4.1.2.1 Amostragem

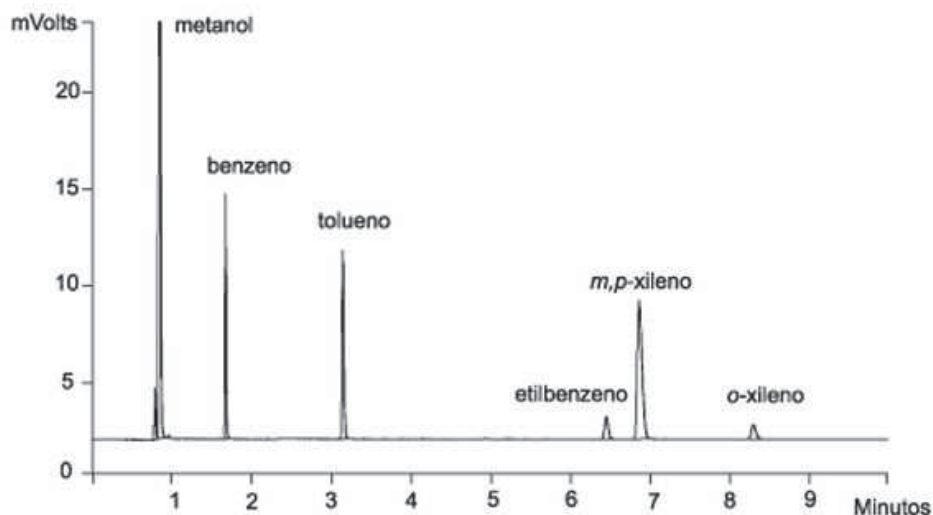
As amostragens foram distribuídas de acordo com a necessidade de cada etapa, determinando os valores quantitativos da água contaminada na primeira etapa, como conhecimento destes valores de água contaminada pode-se determinar a queda de

concentração de cada ensaio de bancada com adição de diferentes concentrações de reagente de Fenton na etapa 3. Nas etapas 4 e 5, foram determinados os valores de injeção de contaminante e os valores nos pontos de amostragem em função da distância no corpo de prova e posteriormente a diminuição da concentração relacionada a adição do reagente de Fenton em função do tempo e distância do corpo de prova.

As amostras foram retiradas com auxílio de pipetas volumétricas e então contidas em frascos amostrais de 40 ml de vidro estéril com tampa de vedação em teflon, e enviadas para análise via transporte público (ônibus) embalados em caixas de isopor com plástico bolha e gelos recicláveis para que a temperatura nunca ultrapassasse 5 ° C. As análises de contaminantes orgânicos voláteis, precisam ser lidas em um período menor ou igual a cinco dias corridos após a retirada das amostras (). Devido a este fato, as amostras eram enviadas no máximo a cada 3 dias de coleta, tendo o cuidado de nunca deixar o envio das amostras para dias próximos ao final de semana.

A leitura das amostras eram feitas no mesmo dia posterior ao envio, e utilizavam um padrão de controle analítico de PCA (Surrogate) como demonstrado na Figura XX, através dos métodos 5030 e 5035 da EPA.

Figura 10: Curva padrão de BTXE.



4.1.3 Etapa 2: Água Contaminada

A água contaminada foi produzida a partir de gasolina comum sem meio aditivos. Conforme a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do estado de São Paulo (2013), postos de combustíveis que apresentam vazamentos tem seus produtos alterados, com adição não controladas de outras substâncias. Todas as análises utilizaram a mesma gasolina comum do mesmo posto de combustível.

A água contaminada foi produzida com base nos estudos de transporte de contaminantes oleosos, principalmente em estudos sobre transporte de combustíveis fósseis. A revisão também abrangeu conhecimento sobre fases miscíveis de compostos orgânicos mais densos (DNAPL's) que a água e compostos orgânicos menos densos que a água (LNAPL's), disseminando a ocorrência de plumas de contaminação em aquíferos e água subterrânea.

A gasolina comum, comercializada no Brasil, é aditivada com cerca de 27 % de álcool derivado da cana de açúcar, esse processo é feito para substituir a adição do chumbo tetraetila adicionado aos combustíveis até o final dos anos 70, estes aditivos funcionam como controladores de combustão. Porém com todo o benefício trazido pelo aumento da tecnologia química, a gasolina se tornou mais lipossolúvel em água, aumentando a miscibilidade e volatilidade de compostos hidrocarbonados, os tornando grandes poluidores de águas. Quando um combustível já filtrado pronto para consumo como meio energético entra em contato com a água, tende a misturar-se criando um composto heterogêneo, dividido em duas fases distintas, uma oleosa mais densa que a água, e outra composta por materiais pouco densos, que tem algumas características incomuns, como solubilidade, volatilidade e fases miscíveis em água, que é chamada sobrenadante ou de água contaminada (CASTELLO et. al., 2011; FERREIRA, 2010; MARALHÃO, 2007; TIBURTIUS, 2005).

Esta parte sobrenadante ou a água contaminada propriamente dita, retém em seu interior moléculas menores de compostos orgânicos presentes nos combustíveis, os chamados hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo, que é o objeto de estudo.

Para que esta água contaminada pudesse ser utilizada no experimento, foram utilizados 2 baldes de polipropileno rígido de 20 litros, 20 litros de gasolina comum, papel alumínio, plástico filme e uma agitador do tipo mecânico da marca Servylab, modelo Fisotom 715. Cada balde foi forrado com papel alumínio e com plástico filme, o que evita a absorção de radiação UV e a volatilização de compostos tóxicos. Em cada balde de polipropileno foram introduzidos 10 litros de gasolina comum e 10 litros de água destilada, utilizando os próprios

recipientes de contenção e transporte do combustível como dosadores da água, então foram agitados com auxílio do agitador mecânico por 1 hora, depois novamente isolados com papel alumínio e plástico filme e postos em repouso por 24 horas.

Após as 24 horas, a mistura heterogênea estava com duas fases bem definidas, fazendo-se possível a separação do sobrenadante e da água contaminada. Logo que separadas as duas fases, a água contaminada foi contida em recipientes de teflon com tampas de plástico resistentes isolados com uma membrana e contidas em refrigeração constante, aproximadamente 5°C, a parte oleosa foi descartada.

Em dois béqueres com tamanhos diferentes, um de 2 litros e outro de 0,5 litros, pôde-se avaliar a quantidade de gasolina pura e a quantidade de água contaminada por mistura, demonstrado na Figura 11 c) e d), respectivamente.

Figura 11: Produção de água contaminada a) gasolina condicionada; b) agitação de mistura; c) separação de sobrenadante e água contaminada; d) volume de sobrenadante e água contaminada.



Assim que foi retirado o sobrenadante, foram retiradas três amostras de 40 mL cada uma e colocadas em frascos de vidro com tampas de teflon, posteriormente embalados em isopores e enviados para a cromatografia para a avaliação do teor de contaminação. O laboratório responsável pelas análises é o Laboratório Eurofins Alac de Garibaldi - RS, que utiliza os métodos 5030 e 5035 da EPA, credenciado pela Cgcre/Inmetro de acordo com a ABNT NBR ISP/IEC 17025.

4.1.4 Etapa 3: Experimento de Bancada

O experimento de bancada foi realizado com a intenção de determinar a quantidade necessária de reagente de Fenton no processo de oxidação de água contaminada com BTXE.

Corseul e Marins (1998) e Britto et. al. (2005) concordam que para remediação de meios de interação entre solo e água, fazem-se necessários valores de reagente de Fenton muito acima dos valores prescritos pelos cálculos estequiométricos, de 9 à 15 vezes do valor estequiométrico teórico.

4.1.4.1 Programa experimental da Etapa 3

O planejamento desta etapa foi baseada com fatores de controle com base na mesma concentração de água contaminada e com o mesmo volume de teste e com cinco variação de concentrações de reagente de Fenton. Cada concentração de reagente de Fenton condiz com o necessário de reagente de Fenton calculado pela estequiometria baseado pelo valor total da concentração do contaminante. As concentrações de reagente de Fenton variaram de 50% (C1) do valor calculado, 100% (C2) do valor calculado, 200% (C3) do valor calculado, 900% (C4) e 1500% (C5) do valor calculado, os valores de C4 e C5 foram baseados em pesquisas de descontaminação de água subterrânea.

Como controle de ruídos, foram utilizadas vidrarias esterilizadas e individuais para cada variação de concentração, também foi controlado o volume de água contaminada (600 mL para cada balão) e de adição de reagente de Fenton (10 mL). Outras variáveis controladas, foram o tempo de reação (15 mim) e a temperatura do laboratório (~24°C).

As variáveis que não controladas foram definidas no processo de envio de amostras para o laboratório. As amostras foram enviadas no mesmo dia de coleta, porem o laboratório poderia demorar de 1 a 5 dias para fazer a leitura das amostras, apesar de serem enviadas com a devida refrigeração não se pode ter certeza das condições de transporte.

As amostras foram retiradas em triplicata para cada concentração de reagente de Fenton, e em cada amostra continha 40 mL.

4.1.4.2 Experimento Laboratorial de Bancada

Logo após o recebimento dos valores das análises da água contaminada, foi realizado o tratamento dos dados e os cálculos estequiométricos para dar início ao experimento.

A estequiometria foi efetuada através dos cálculos com base na massa molar do composto BTXE e do reagente de Fenton. Bigda (1995), descreve que devido a atuação catalítica do ferro no processo de oxidação pelo agente oxidante Fenton, que existe uma relação molar ótima entre a concentração de íons de ferro ferroso e a concentração de peróxido de hidrogênio, onde seria representada como 5:1 (para cada cinco partes de peróxido de hidrogênio, uma seria adicionada de ferro ferroso), assim pode-se observar as relações estequiométricas para reações de degradação otimizadas através da Tabela 9.

Tabela 9: Valores para o cálculo estequiométrico

Composto BTXE	Fórmula Molecular	Massa Molar BTXE (g)	Massa Molar necessária de H₂O₂ (g)
Benzeno	C ₆ H ₆	78,06	510
Tolueno	C ₇ H ₈	92,07	612
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106,08	714
o-Xileno	C ₈ H ₁₀	106,08	714
m-p-Xileno	C ₈ H ₁₀	106,08	714

Martins et.al., (2011) descreve que a relação ideal entre peróxido de hidrogênio e do ferro ferroso é de 5:1 e pode ser correlacionado com a proporção dos mesmos, sendo que a cada 1000 (mg.L⁻¹) de H₂O₂ utiliza-se 50 (mg. L⁻¹) de Fe⁺² na forma de sulfato ferroso. Os reagentes foram comprados da empresa LABSYNTH Produtos para Laboratório Ltda; Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 50 % puro com um teor variável de 49,0-51,0 %; Sulfato de Ferroso (FeSO₄.7H₂O), com teor de 99,0%.

Os cálculos foram feitos com os valores molares conhecidos de ambos compostos (Tabela 6), contaminante e agente oxidante, o qual demonstrou a quantidade necessária de reagente de Fenton para degradar uma quantidade "X" de água contaminada, este cálculo foi feito com o auxílio da Equação 12.

$$C_{H_2O_2} = \frac{MM_{H_2O_2} \times C_{\text{água cont}}}{MM_{BTXE}}$$

Onde: $C_{H_2O_2}$ = concentração de peróxido necessário ($g.L^{-1}$); $MM_{H_2O_2}$ = massa molar de peróxido de hidrogênio (g); $C_{\text{água cont.}}$ = concentração de água contaminada ($g.L^{-1}$); MM_{BTXE} = massa molar total do BTXE (g).

Nesta fase do experimento, foram testados diferentes concentrações de reagente de Fenton para a mesma concentração de água contaminada. Todos os experimentos foram efetuados no Centro Tecnológico da Universidade de Passo Fundo, no laboratório de Geotecnia Ambiental, os experimentos foram efetuados em balões volumétricos de vidro com capacidade de 1000 mL, balões estes que foram hermeticamente fechados com tampas de teflon as quais não permitiam contato com o ar externo.

Assim que realizados os cálculos estequiométricos, foram separados balões volumétricos de 1000 mL e adicionados 600 mL de água contaminada. Uma vez conhecida a concentração de BTXE foram adicionados 5 concentrações diferentes de reagente de Fenton, calculados de acordo com o que a literatura utiliza para fazer remediações de água e interações de água solo contaminados com contaminantes orgânicos. A Tabela 10 demonstra as concentrações estequiométricas e os códigos utilizados para o experimento de bancada. Cada código é referente a um valor adotado pelo cálculo estequiométrico, o código C2 representa a quantidade certa de reagente de Fenton para oxidar os valores de BTXE na água, os outros valores adotados são representações em vezes de cada concentração de reagente de Fenton.

Tabela 10: Cálculo da estequiometria.

CC	Códigos de concentração Adotados	Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) em mL.	Sulfato Ferroso ($FeSO_4$) em g.	Volume Adicionado (mL)
C1	0,5	0,18	0,07685	10
C2	1	0,36	0,1537	10
C3	2	0,72	0,3074	10
C4	9	3,24	1,3835	10
C5	15	5,40	2,3055	10

Logo após separadas as diferentes concentrações de reagente, ambos foram equilibrados volumetricamente com água destilada e auxílio de 5 proveta graduada de 100 mL, deixando todas as concentrações com o mesmo volume de 20 mL.

4.1.5 Etapa 4: Ensaio piloto

4.1.5.1 Moldagem e construção do ensaio piloto

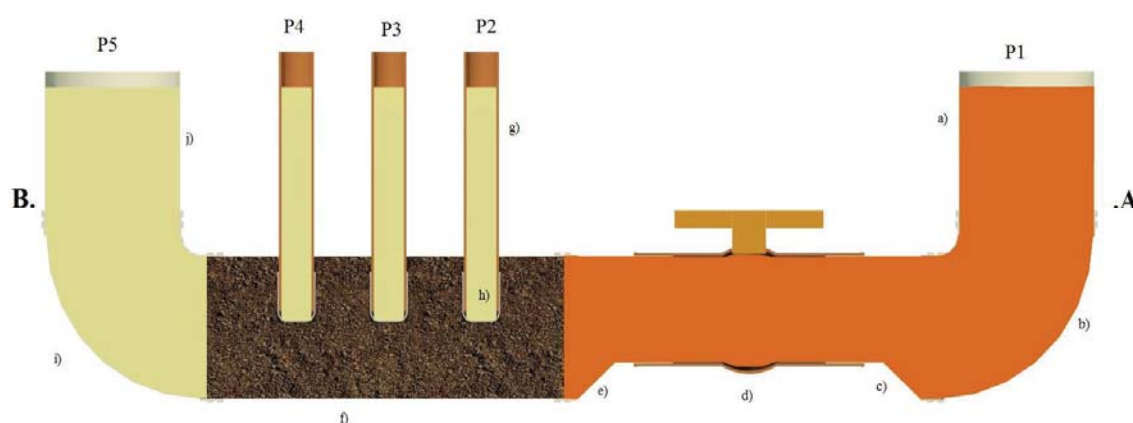
O ensaio piloto partiu da moldagem de um corpo de prova de solo inerte (areia fina de Osório) e a preparação e montagem do reator.

O reator de areia foi moldado com solo desestruturado dentro de um tubo de PVC de 100 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento. A areia fina foi peneirada com o auxílio de uma peneira n°4, deixando-o homogêneo e pronto para moldagem.

O reator foi projetado e construído com fluxo unidimensional configurado de forma horizontal. Isto foi definido devido ao objetivo principal da pesquisa, que foi determinar e monitorar a difusão do agente oxidante em solos com diferentes reatividades.

Na Figura 12, pode-se observar a configuração de moldagem do reator.

Figura 12: Configuração do modelo do reator.



a) tubo de PVC (D: 100mm x comp.: 100mm); b) joelho de PVC (90° 100mm); c) redutor de PVC (100mm para 75mm); d) registro soldável PVC (75mm); e) redutor de PVC (100mm para 75mm); f) corpo de prova PVC (D: 100 mm x comp.: 500mm); g) piezômetros de PVC (D:10 mm x alt: 250 mm); h) filtros de geotêxtil; i) joelho de PVC (90° 100mm); j) tubo de PVC (D: 100mm x comp.: 100mm);

A moldagem do reator foi feita em peças comerciais de PVC. Na Figura 12, pode-se observar como o reator foi montado, colando as peças de "a)" com a "b)", o conjunto "a)b)" com a "c)" e assim sucessivamente, todas as peças foram coladas com adesivo plástico para PVC e vedadas com silicone industrial.

As peças foram montadas após a moldagem do corpo de prova de areia. Os parâmetros utilizados para moldagem, podem ser analisados na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros de moldagem dos corpo de prova de solo.

Areia Fina	Valores	Un.
Peso específico dos grãos	26,5	kN/m ³
Compacidade relativa	0,50	-
Umidade do solo	10,48	%
Índice de vazios natural	0,75	-
Índice de vazios máximo	0,85	-
Índice de vazios mínimo	0,60	-
Peso específico	15,14	kN/m ³
Diâmetro do tubo	10	cm
Comprimento do corpo de prova	50	cm
Volume do corpo de prova	3.767,43	cm ³
Peso final desejado no corpo de prova	6,30	kg
Peso seco de solo	5,73	kg
Peso utilizado para moldagem	6,33	kg

Para a moldagem do corpo de prova de areia, foram utilizados valores de análises feitas em laboratório e valores buscados na literatura.

De acordo com a Figura 12, o reator é dividido em partes, onde o tubo de PVC (f) é a seção responsável por segurar corpo de prova do solo e para a retirada de análises de água em solo. O corpo de prova foi moldado em camadas de cinco centímetros com um peso de 630 gamas por camada, fechando o peso calculado em relação ao peso específico natural do solo em relação ao volume do tubo de PVC de 50 centímetros, demonstrado na Figura 21.

Na moldagem do corpo de prova de areia foram utilizados georrede envoltas a geotêxtis. As georredes foram feitas de acrílico com abertura de 1 mm² e espaçamento de aproximadamente 3 mm entre as áreas filtrantes, o geotêxtil utilizado é um agulhamento

produzido de fios de polipropileno aleatoriamente interligados, tem uma capacidade de drenagem de $1019 \text{ L.mim}^{-1}.\text{m}^{-2}$, e uma abertura máxima de malha de 0.3 mm, o que idealiza a utilização do geotêxtil tanto para a areia fina como para o solo mais argiloso.

Figura 13: Peneiramento do solo e moldagem dos copos de prova. a) Peneiramento do solo, com peneira n°4; b) solo peneirado condicionado em bandejas; c) moldagem por camadas no corpo de prova, utilizando estaca; d) escarificação do solo a cada camada.



Após a moldagem do corpo de prova, o mesmo foi inundado com água destilada através de uma carga criada com 20 cm de coluna de água sobre o corpo de prova de areia, (na seção a), a inundação se deu do ponto A em direção ao ponto B até que a água inundasse-o por completo (seção j) sem que houvesse diferença de carga hidráulica (Figura 12). A contaminação do corpo de prova foi feita com a água contaminada da Etapa 2. De acordo com a seção geral do reator, para que a contaminação fosse a mais homogênea possível, a válvula da seção d) foi fechada e então foram secas as seções a), b), c), i) e j) (Figura 13), então adicionando uma carga de 20 cm de água contaminada e em seguida aberta a válvula da seção d). O volume de vazios calculado foi utilizado com volume de líquido expelido pela carga hidráulica e assim homogeneizando a contaminação. Depois de toda a água destilada retirada e o CP totalmente contaminado a válvula da seção d) foi fechada e as seções a), b) e c) foram secas e depois enchidas com a solução de reação de Fenton, com a concentração C5, de modo

que não houvesse diferença de carga hidráulica e então foi aberta a válvula da seção d), deixando o Agente Oxidante em fase livre para com a água contaminada.

4.1.5.2. Planejamento Experimental da Etapa 4

O planejamento experimental do ensaio piloto foi baseado com as mesmas variáveis de controle do planejamento da etapa 3. Foi adotada a concentração descrito pelo código C5.

Depois de ter o reator montado, cinco pontos de coleta coexistiam (P1, P2, P3, P4 e P5), cada ponto de coleta correspondia a uma distância em solo (P2, P3 e P4) bem como entrada do reagente no sistema (P1) e saída (P5). Cada amostragem foi retirada com intervalo de 24 horas durante em um período de 7 dias (168 horas), foram retiradas 5 amostragens por dia durante 7 dias consecutivos dando um total de amostras de 35 amostras.

Os controles de ruídos adotados nessa fase do experimento foram, a saturação do solo, temperatura do laboratório (~24°C) e a contaminação de cada ponto do reator, para que isso não acontecesse foi utilizada um conjunto de pipeta e pela para cada ponto de coleta de forma a que a pipeta utilizada no ponto 1 (P1) nunca fosse utilizada no ponto 2 (P2) ou em demais pontos.

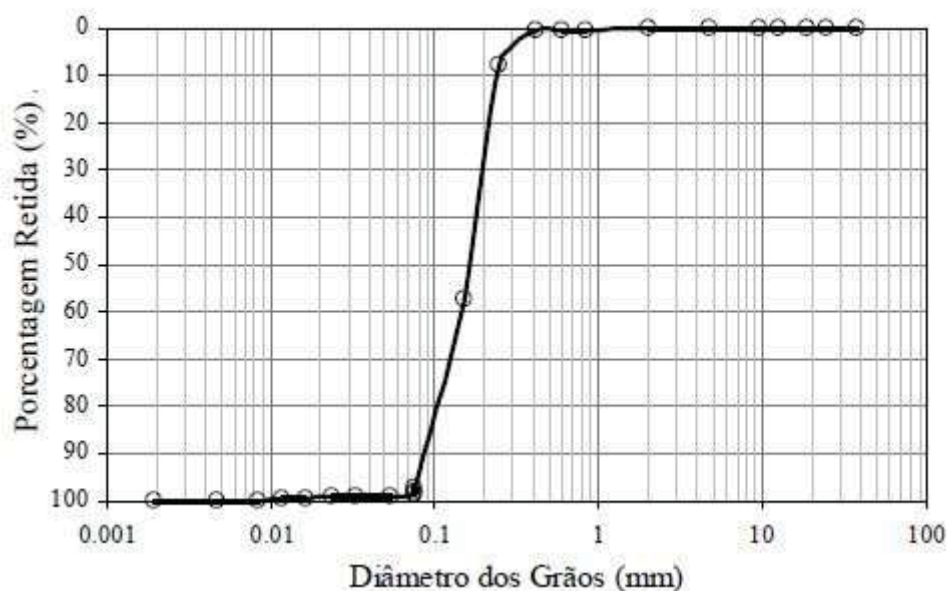
O solo utilizado para a pesquisa é classificado pedologicamente como *Neossolo Quartzênico órtico* (STRECK, et al., 2008). Do ponto de vista geotécnico, é classificado como S P-W, classificado entre areia mal graduada e areia bem graduada. As características geotécnicas e físicas do solo são apresentada na Tabela 12, e na Figura 14 é apresentada a curva granulométrica característica do material de estudo.

Tabela 12: Caracterização física e geotécnica Neossolo Quartzênico órtico

Parâmetros	Valores	Un.
Areia fina	~98	%
Resquícios de glauconita, ilmenita, turmalina e magnetita	~1	%
Matéria Orgânica	< 3	%
Peso específico real dos grãos (γ_s)	26,3	kN.m ⁻³
Coefficiente de curvatura, CC	1,3	-
Coefficiente de não uniformidade, CNU	2,1	-
Diâmetro efetivo, D10	0,09	-
Diâmetro médio, D50	0,16	-
Índice de vazios, e médio	0,59	-
índice de vazios, e máximo	0,88	-
Condutividade hidráulica	5,68x10 ⁻⁷	m.s ⁻¹
Porosidade $n_{médio}$	37	%

Fonte: DONATO (2007)

Figura 14: Curva característica do Neossolo Quartzênico órtico



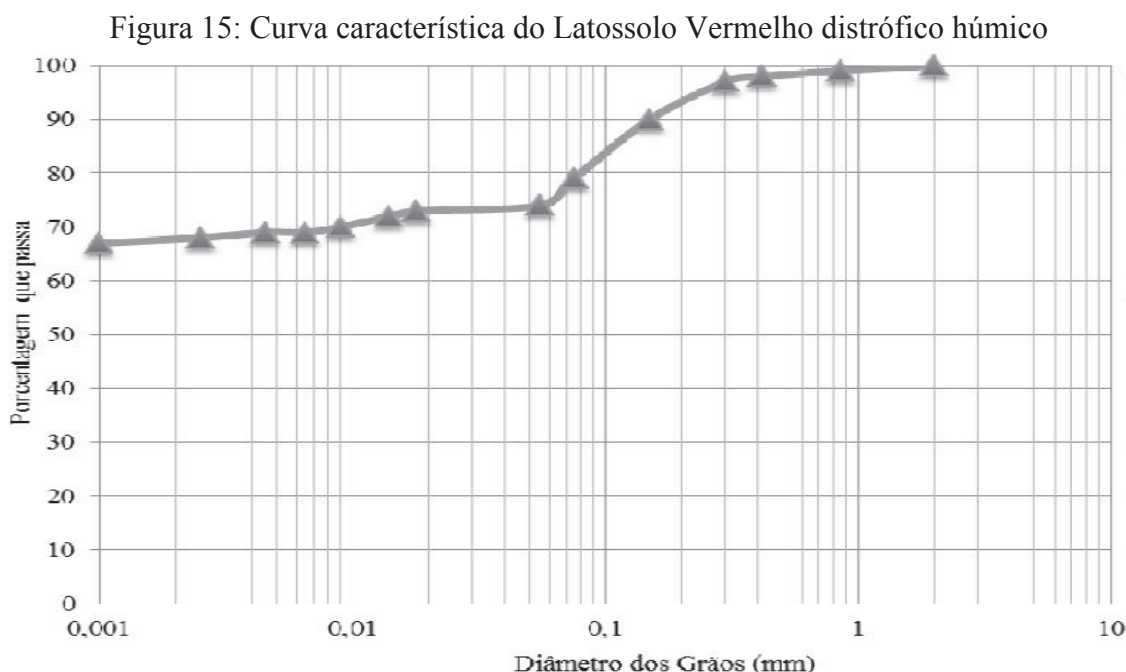
A areia fina de Osório é considerada uma areia limpa, uniforme e inerte (CRUZ C., 2008.). Pinto et al., (2006) define que as areias com um coeficiente de não uniformidade (CNU) com valores menores que 2 são consideradas uniformes e valores de coeficiente de curvatura (CC) entre 1 e 3 podem ser considerados materiais bem granulados, no caso da areia

de fina de Osório, seu valores determinam - a como moderadamente a mal granulada, tendo uma uniformidade grande grãos.

A condutividade hidráulica media/alta representa a grande capacidade que o solo tem de lixiviação, somado a pouca capacidade de reação do solo, fazendo com que contaminantes orgânicos drenem com maior facilidade pelo meio, espalhando contaminante com muita facilidade e aumentando a área das plumas de contaminação (KNOP, 2008).

4.1.6 Etapa 5: Ensaio com solo reativo

O solo argiloso, utilizado na pesquisa, é classificado pedologicamente como um *Latossolo Vermelho distrófico húmico* (STRECK, et al., 2008). Geotecnicamente é classificado como CH, ou argila de alta plasticidade. A caracterização geotécnica, física e química do solo está apresentada na Tabela 13, e na Figura 15 pode-se observar a curva granulométrica característica do solo estudado.



O solo apresenta um alto teor de argila, um pH acidificado com baixo teor de matéria orgânica, também se caracteriza por ter uma baixa CTC, tais características determinam a predominância do argilo-mineral caulinita, que também caracteriza o argilo-mineral como não

expansiva de 1:1, com uma área específica de grãos de 10 a 20 m².g⁻¹ e uma CTC baixa, entre 3 à 15 cmol.kg⁻¹ sendo um solo de reatividade média/baixa (STRECK et al., 2008).

Tabela 13: Caracterização física e geotécnica Latossolo Vermelho distrófico húmico

Parâmetro	Valor	Un
Argila	68	%
Silte	5	%
Areia	27	%
Limite de Liquidez	53,0	%
Limite de Plasticidade	42,0	%
Peso Específico Real dos Grãos	26,7	kN.m ⁻³
Índice de Vazios	34	%
Grau de Saturação	16,3	%
Porosidade	54	%
pH	5,1	-
Matéria Orgânica	< 0,7	%
Condutividade Hidráulica	1,12 x10 ⁻⁵	m.s ⁻¹
Índice SMP	5,2	-
Fósforo	0,7	mg.dm ⁻³
Potássio	23	mg.dm ⁻³
Alumínio	2,7	cmolc. dm ⁻³
Cálcio	1,1	cmolc. dm ⁻³
Magnésio	0,7	cmolc. dm ⁻³
H+Al	10,9	cmolc. dm ⁻³
CTC	12,7	cmolc. dm ⁻³
Saturação de Bases	15	%
Saturação de Alumínio	60	%

O solo apresentou um teor muito baixo de matéria orgânica, como o solo foi coletado à aproximadamente 1,2 metros de profundidade, a matéria orgânica tende a ficar retida nos primeiros 15 a 30 centímetros de profundidade, o baixo teor também pode ser explicado devido à falta de vegetação de médio e grande porte, as quais tem raízes mais profundas que podem aumentar a concentração de matéria orgânica, devido a degradação de matéria de carbono entre outros fatores, a sorção hidrofóbica não será um fator com relevância, pois sua

concentração em solo subterrâneo é muito baixo, e de acordo com Gaboreau et. al. (2002) quando o teor de matéria orgânica é inferior a 1 % do total de massa.

Como é possível observar nas Tabelas 13 e 14, que a porosidade dos solos argilosos é maior do que nos solos arenosos. Azevedo e Dalmolin (2004) descrevem que a movimentação de gases e água nos solos argilosos é mais lenta que nos arenosos, apesar de serem mais porosos eles apresentam uma condutividade hidráulica bem mais baixa que a das areias e também um fator de retardamento quase insignificante se comparado com a argila.

Tabela 14: Parâmetros de moldagem do corpo de prova de argila

Latossolo vermelho distrófico húmico	Valores	Un.
Peso específico dos grãos	26,70	kN/m ³
Umidade do solo	33	%
Volume de vazios	1984,30	cm ³
Volume de sólidos	1626,30	cm ³
Porosidade	54,95	%
Peso específico	12,03	kN/m ³
Diâmetro do tubo	10	cm
Comprimento do corpo de prova	50	cm
Volume do corpo de prova	3.767,43	cm ³
Peso final desejado no corpo de prova	5,862	kg
Peso de solo seco	4,342	kg
Peso utilizado para moldagem	5,90	kg

Nesta etapa foi utilizado, a mesma metodologia e planejamento experimental da etapa 4, com alguns ajustes de moldagem de corpo de prova e ajustes no reator para melhor se adequar as características do solo argiloso.

A primeira mudança foi efetuada na moldagem do corpo de prova. Foi utilizado um socador de madeira do tamanho exato ao tamanho do tubo de PVC, onde o solo pudesse ser compactado de forma homogênea e sem formação de cerosidade nas camadas da moldagem, diminuindo assim a atenuação do solo. Foram feitas 10 camadas de 5 cm cada onde cada camada teve uma massa de 586,2 g formado um corpo de prova moldado com características do solo natural representadas na Tabela 14.

A segunda mudança foi na seção (tamanho) dos piezômetros, na Etapa 4 observou-se que a seção dos piezômetros (10 mm) não continha 40 mL de água (o necessário para mandar para análise), sendo necessário esperar muito tempo para que mais água entrasse no piezômetros, como a permeabilidade na areia era maior do que no solo argiloso não foi considerado um problema, porém para o ensaio em argila seria. A seção dos piezômetros foram ampliadas para 1" (polegada) ou 25 mm de diâmetros, para que tiveram um volume maior de amostragem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Etapa 2: Água Contaminada

Os resultados cromatográficos da água contaminada podem ser avaliados na Tabela 15.

Tabela 15: Valores quantitativos de BTXE em água.

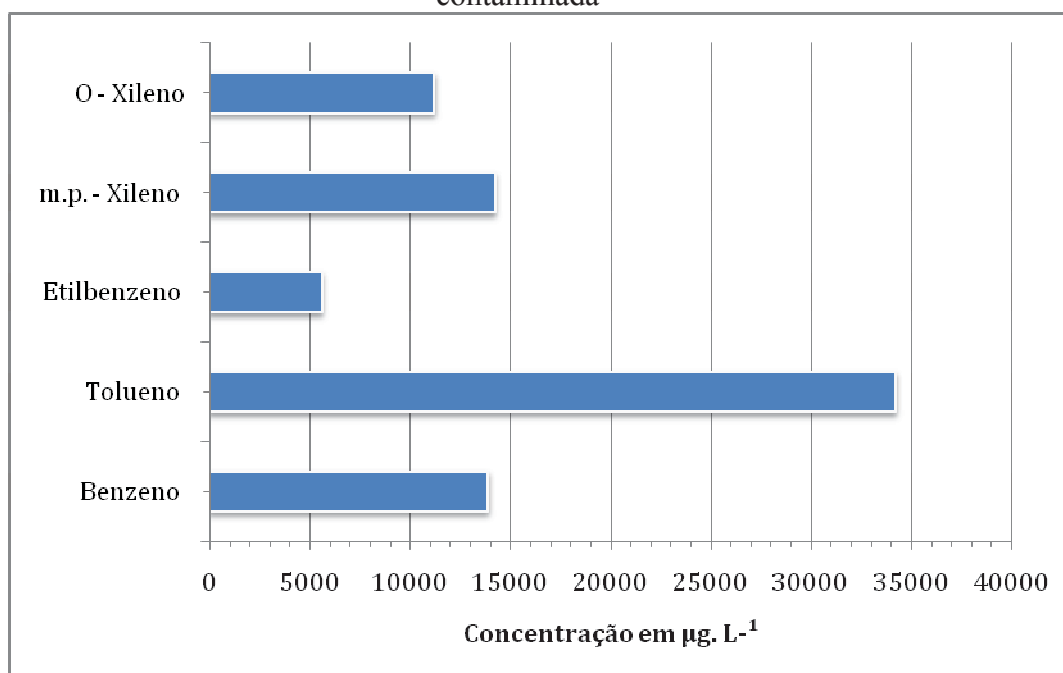
Análise Cromatográfica	Média	Desvio Padrão	Coef. de Variação	CONAMA	Conc.
				420/09 357/05	Excedida
BTXE	$\mu\text{g.L}^{-1}$	σ	cv	$\mu\text{g.L}^{-1}$	vezes
Benzeno	13906,35	983,42	7%	1	~13 mil
Tolueno	34241,12	2224,31	6%	700	~48
Etilbenzeno	5609,46	525,83	9%	300	~18
m.p. - Xileno	14251,22	229,51	2%	500	~28
O - Xileno	11225,08	1003,45	9%	500	~22

Os resultados cromatográficos da água contaminada apresentaram altas concentrações de compostos do contaminantes por mL de água destilada. Na Tabela 12 pode-se observar que as concentrações de intervenção descritas pela legislação vigente foram excedidas, como o benzeno que teve uma concentração de quase 13 mil vezes maior do que a permitida.

Pode -se observar também que o coeficiente de variação da triplicata de análises foi pouco relevante se considerando os valores atingidos pelas concentrações do composto na criação da água contaminada. O desvio padrão das amostragens define que as análises cromatográficas tendem a ter uma variação de 1000,00 $\mu\text{g.L}^{-1}$, tanto para mais quanto para menos. Estes valores de variação podem ser expressados também devido a ruídos de controle de amostragem, como coleta de análise e taxa de evaporação dos compostos orgânicos.

O gráfico da Figura 16 demonstra a concentração de cada composto do BTXE.

Figura 16: Concentração de BTXE na água contaminada. Concentração de BTXE na água contaminada



Através do gráfico da Figura 16, pode-se observar que o composto maior concentração na água foi o tolueno também sabe-se que o tolueno é o composto em maior concentração dentre os hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo. De acordo com Hu et al., (2007) o tolueno, apesar de não ser mais tóxico é o mais concentrado na gasolina comum vendida comercialmente no Brasil, e o que tem a segunda maior solubilidade em água entre os compostos, 515 mg.L^{-1} à 30°C , sendo o mais solúvel em água o benzeno (1780 mg.L^{-1} à 30°C).

Silva et al., (2009) e Bonfim et al., (2012) comprovam em seus experimentos de quantificação de benzeno que o composto é o menor em concentração na gasolina porem é o composto mais solúvel em água, então no experimento quem mais se solubilizou em relação a sua concentração na gasolina e a concentração adquirida na água contaminada foi o benzeno.

5.2 Etapa 3: Experimento de Bancada

Os resultados dos experimentos de bancada podem ser observados na Tabela 16.

Tabela 16: Resultados da redução de concentração de BTXE por Fenton.

CC	CE	Benzeno ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Tolueno ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Etilbenzeno ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	m-p Xileno ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	o Xileno ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	TR(%)
C0	A.C.	13624,54	33008,00	5610,47	14416,51	11011,6	122
C1	0,5	399,28	1068,20	280,96	777,14	768,14	119
C2	1,0	1386,96	3641,26	1696,18	4690,86	2885,05	109
C3	2,0	326,74	764,35	213,45	588,71	583,26	105
C4	9,0	313,33	478,46	106,61	330,22	262,74	103
C5	15,0	77,88	153,47	38,66	168,52	79,55	118
P.I.L.	-	1,00	700,00	300,00	500,00	300,00	-

CC: código de concentração; CE: concentração estequiométrica; AC: água contaminada;

P.I.L.: Ponto de Intervenção Legislativa, para água doce potável.

Os resultados foram analisados e tratados, com os resultados demonstrados na Figura 17, onde apresenta-se o gráfico de barras que aponta a redução de concentração em cada ponto de CC.

Figura 17: Concentração de benzeno no experimento de bancada.

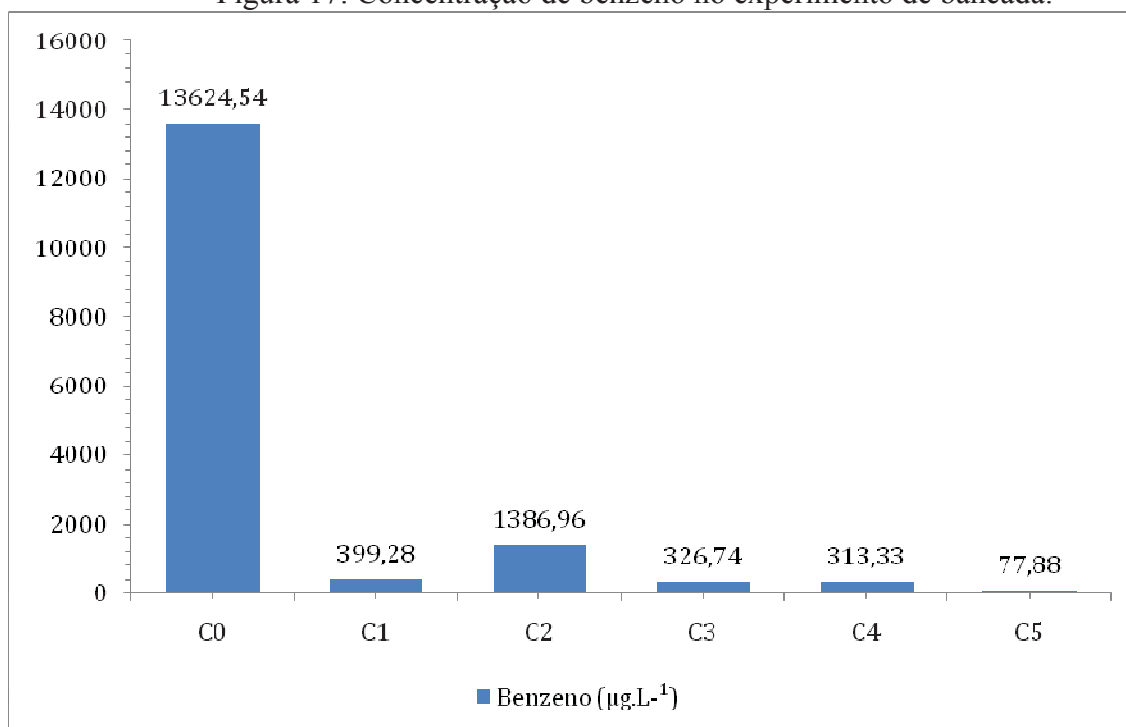


Figura 18: Concentração de tolueno no experimento de bancada.

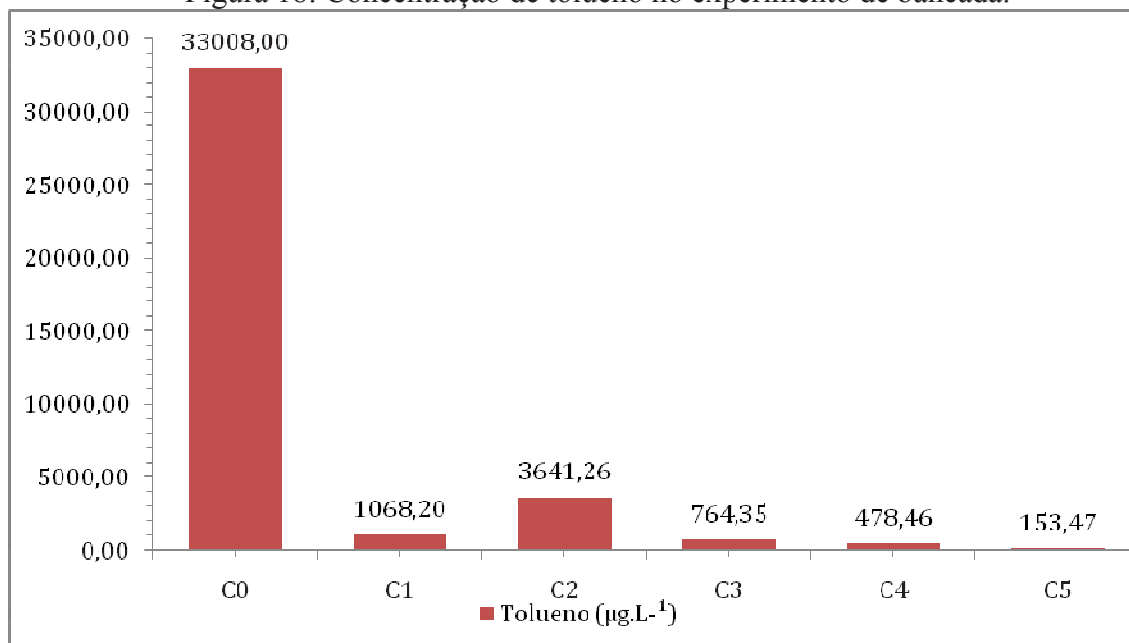


Figura 19: Concentração de etilbenzeno no experimento de bancada.

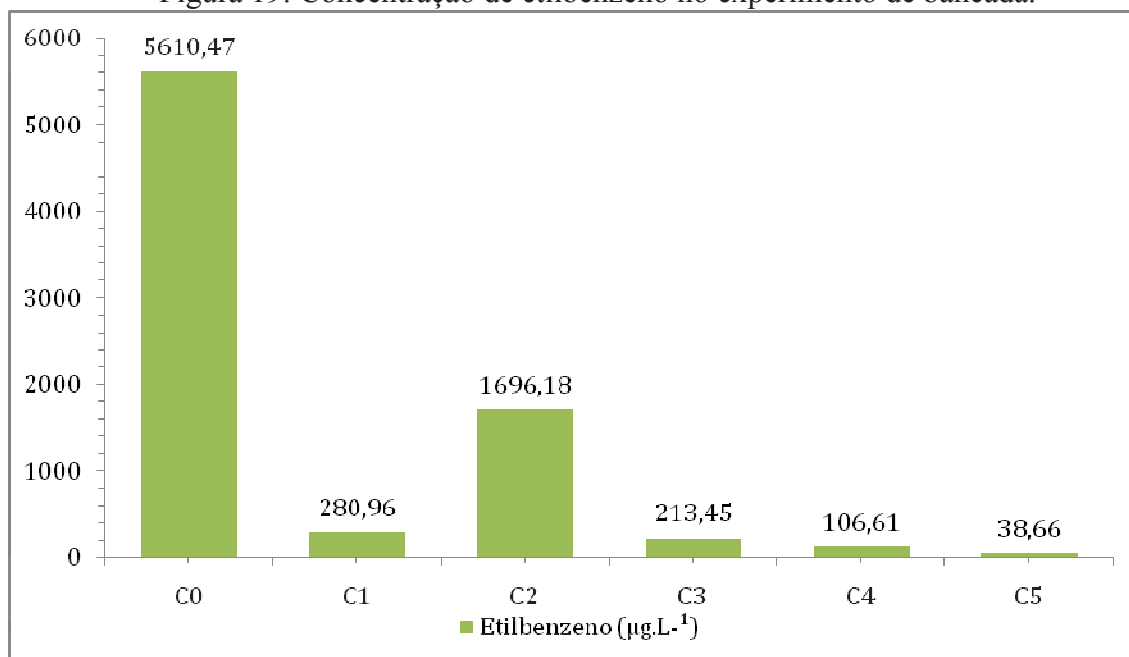


Figura 20: Concentrações de m - p xileno no experimento de bancada.

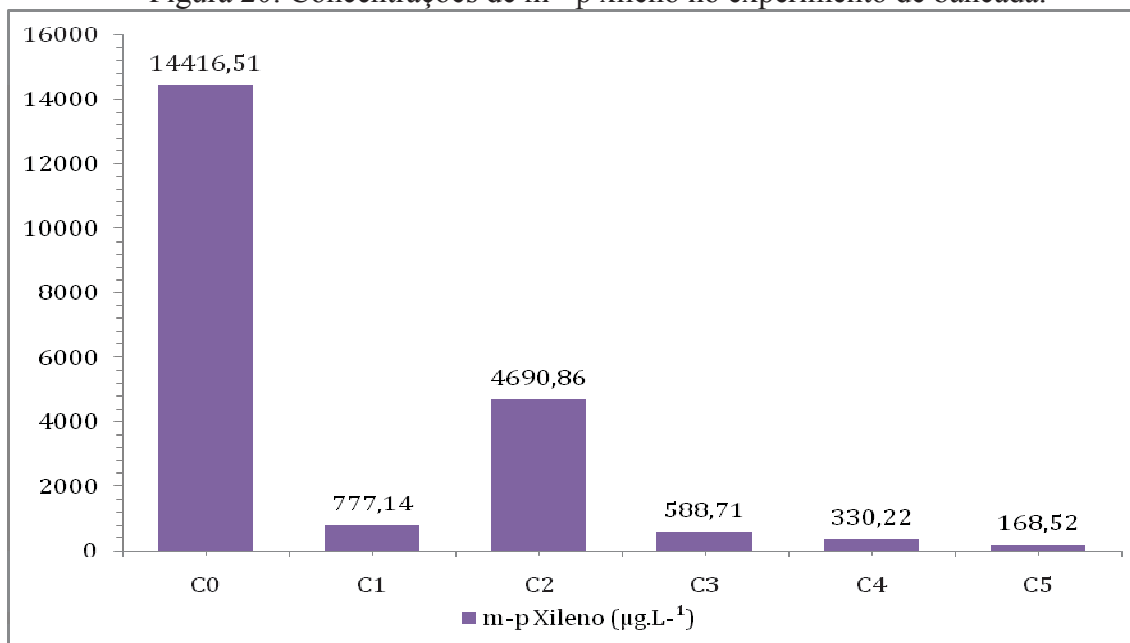
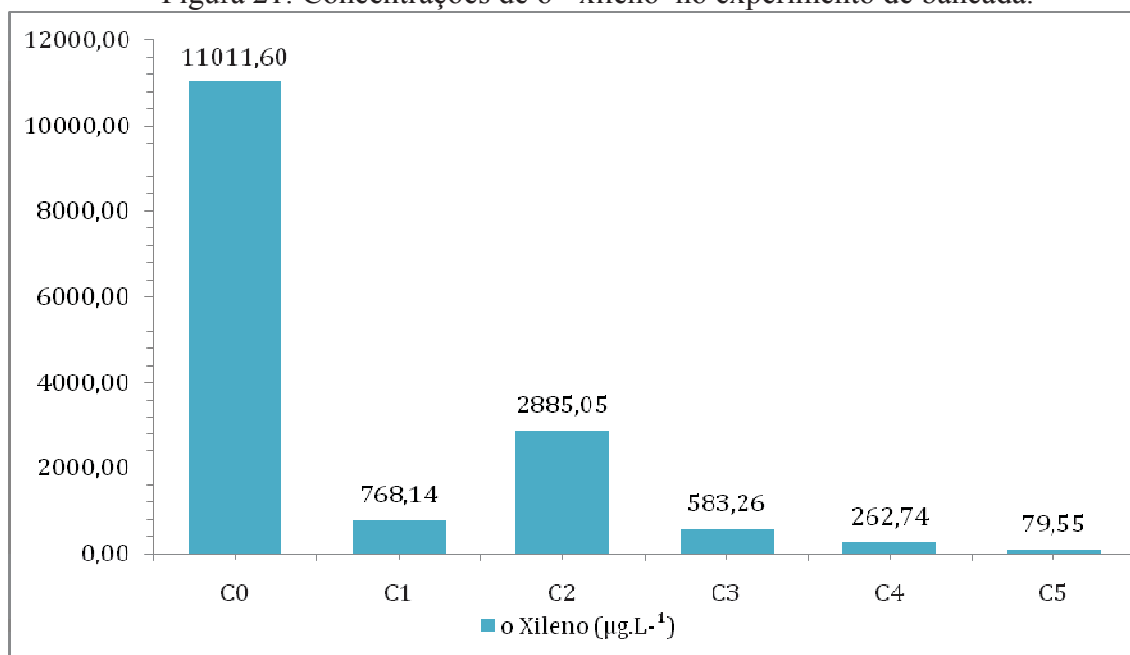


Figura 21: Concentrações de o - xileno no experimento de bancada.



Assim como demonstrado nas análises da água contaminada, os compostos do BTXE atingiram valores de concentração inicial (C0), muito acima do permitido pela legislação brasileira para potabilidade de água doce. Os gráficos das Figuras 17, 18, 19, 20 e 21 demonstram que após a adição da remediação em diferentes concentrações, alguns compostos atingiram o limite máximo permitido para a potabilidade de água doce, como os

tratamentos C1, C3, C4 e C5 para o composto etilbenzeno. Somente os testes C4 e C5 atingiram os valores de potabilidade dos compostos tolueno, m-o-p xilenos. Entretanto, nem um teste realizados conseguiu fazer com que o benzeno atingisse níveis aceitáveis de concentração para água potável, e em nem uma outra classificação de acordo com a legislação em vigência, o tornando o composto com maior resistência ao tratamento oxidativo por Fenton (CONAMA 357 de 2003; 420 de 2009).

Como Phelps (1996) descreveu que o benzeno por ter sua estrutura fechada e unificada com balanço elétrico quase que perfeito, o composto é considerado o mais resistente dentre os compostos orgânicos hidrocarbonados, além de ser o mais tóxico, volátil e hidrossolúvel. Por sua permissão legislativa ser tão baixa, a concentração aceitável de benzeno é muito difícil de ser alcançada.

5.3 Ensaio Piloto

O ensaio piloto contou com um teste de remediação em areia fina com 99,9 % de quartzo, sendo considerada inerte, e assim sendo possível entender como o agente oxidante (Reagente de Fenton) se comportou em relação ao contaminante (Água com BTXE) em um meio composto sem intervenção de fatores químicos, sendo intervinda somente por fatores físicos em um meio puramente difusivo.

Uma relação de porcentagem de concentração relacionando os dados de entrada no reator e posterior ao teste está demonstrada na Tabela 17.

Tabela 17: Eficiência do Reagente de Fenton no solo inerte (areia - fina).

Reator	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m.p - Xileno	o - Xileno
Ponto 01	90,08%	84,01%	93,58%	84,25%	81,20%
Ponto 02	94,74%	96,67%	80,00%	97,70%	96,86%
Ponto 03	44,95%	47,29%	13,00%	67,51%	41,29%
Ponto 04	41,61%	62,12%	51,77%	60,60%	56,59%
Ponto 05	95,56%	95,30%	94,92%	94,57%	91,94%

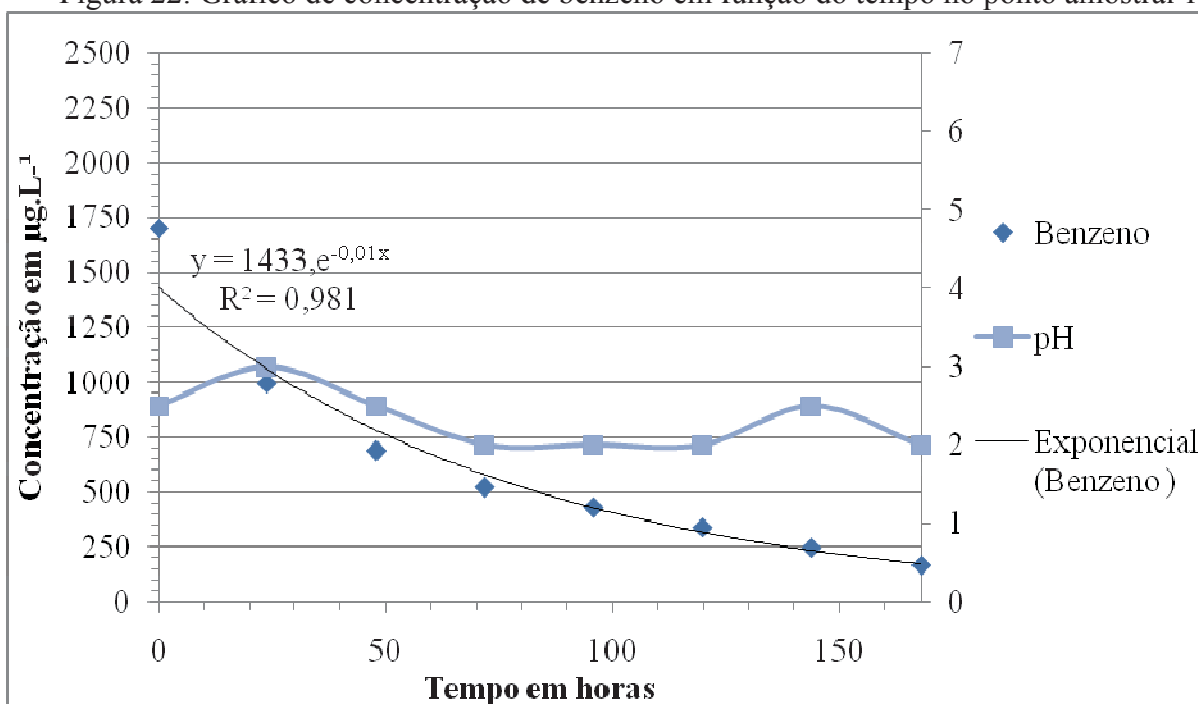
As amostragens resultaram em um teste de sete dias (168 horas), e as concentrações das análises foram demonstradas em microgramas de concentração por litro de água.

De acordo com a Tabela XX, pode -se observar que as concentrações diminuíram muito mais nos pontos amostrais 1 e 5, onde a água contaminada não estava em contato com o solo, e sim em fase livre. O ponto amostral 3, foi o ponto onde houve a menor queda de concentração.

5.3.1 Benzeno

A análise das amostras do benzeno foram inseridos nos gráficos das Figuras 22, 23, 24, 25 e 26.

Figura 22: Gráfico de concentração de benzeno em função do tempo no ponto amostral 1.



No ponto amostral 1, pode-se observar que uma certa linearidade de queda de concentração, observou-se também que a concentração do pH é muito baixa devido a adição do agente oxidante que por sua vez é de pH 1,5 - 2. A queda de concentração deveria ser instantânea assim como a queda do pH como demonstrado nos testes de bancada, uma vez que o agente oxidante entrou em contato com toda água contaminada em fase livre

(Bennedsen ,2011). Este efeito pode ser observado para todos os compostos do ponto amostral 1.

Figura 23: Gráfico de concentração de benzeno em função do tempo no ponto amostral 2.

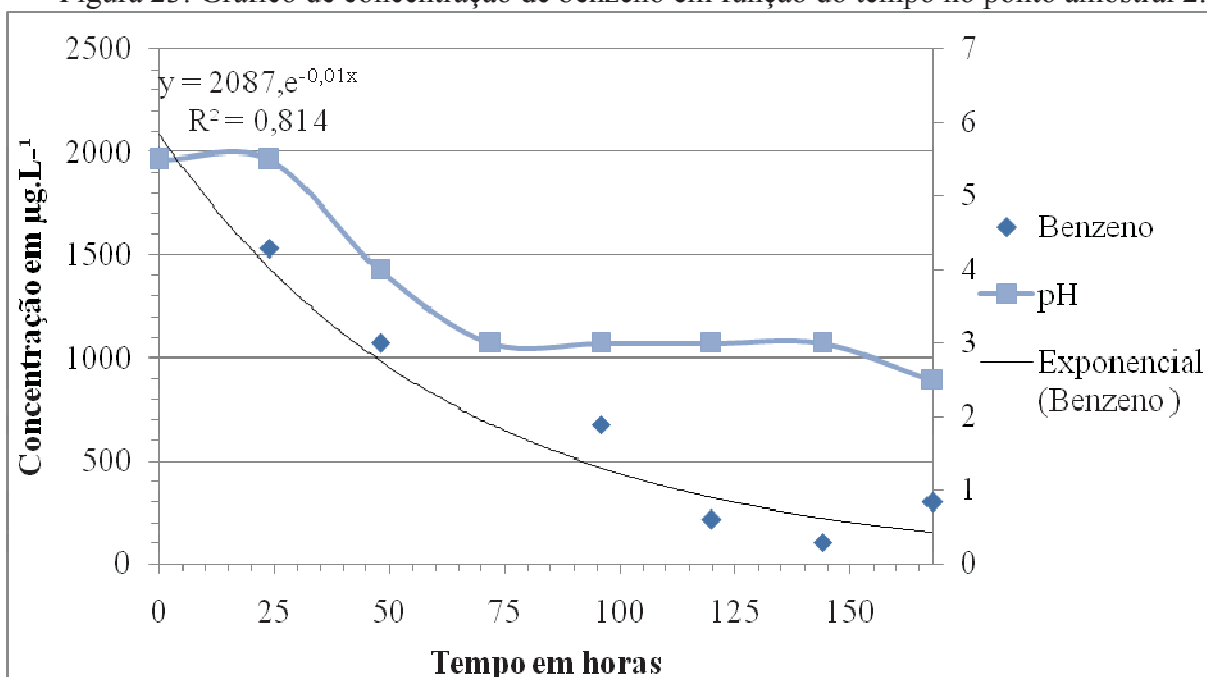
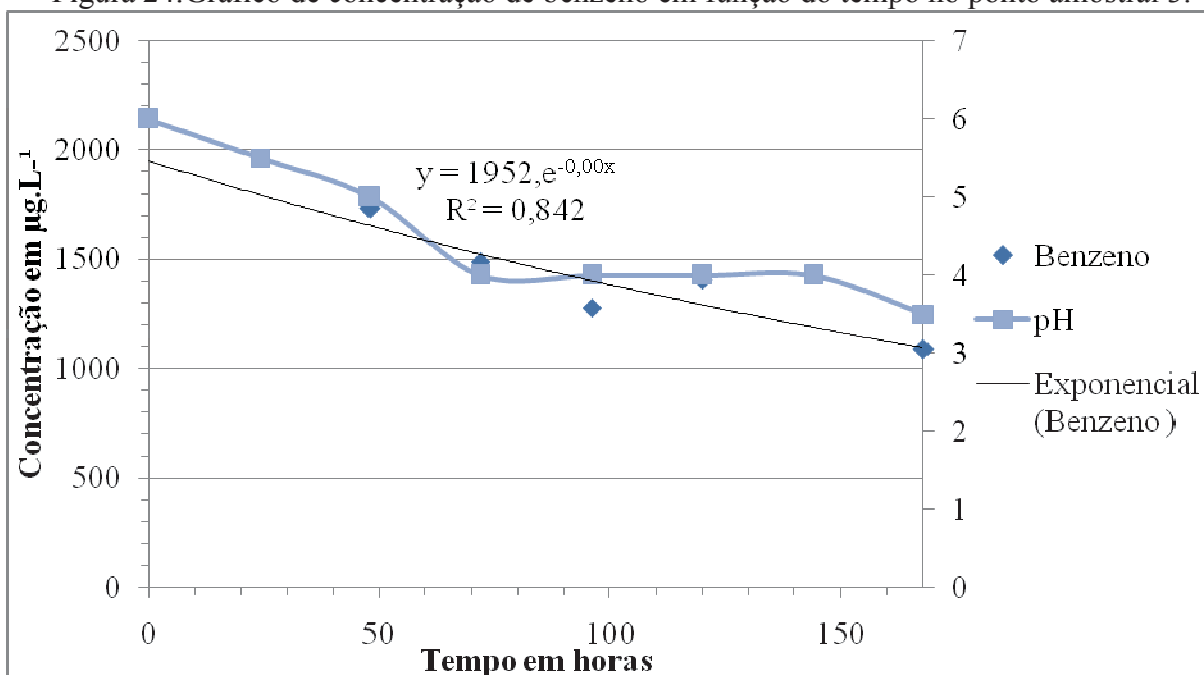


Figura 24: Gráfico de concentração de benzeno em função do tempo no ponto amostral 3.



Nos pontos amostrais 2 e 3, representados pelos gráficos das Figuras 23 e 24, pode-se observar que existe uma queda do pH em função do tempo e da distância dentro do reator.

Este é um efeito que também pode ser observado para todos os compostos. Este fenômeno é explicado devido ao efeito difusivo que as hidroxilas formadas pelo reagente de Fenton tem e provando a rapidez com que elas se movimentam em meio de água e solo (Bennedsen, 2011).

A concentração teve uma redução considerável, mas sem relação direta com a queda do pH.

Figura 25: Gráfico de concentração de benzeno em função do tempo no ponto amostral 4.

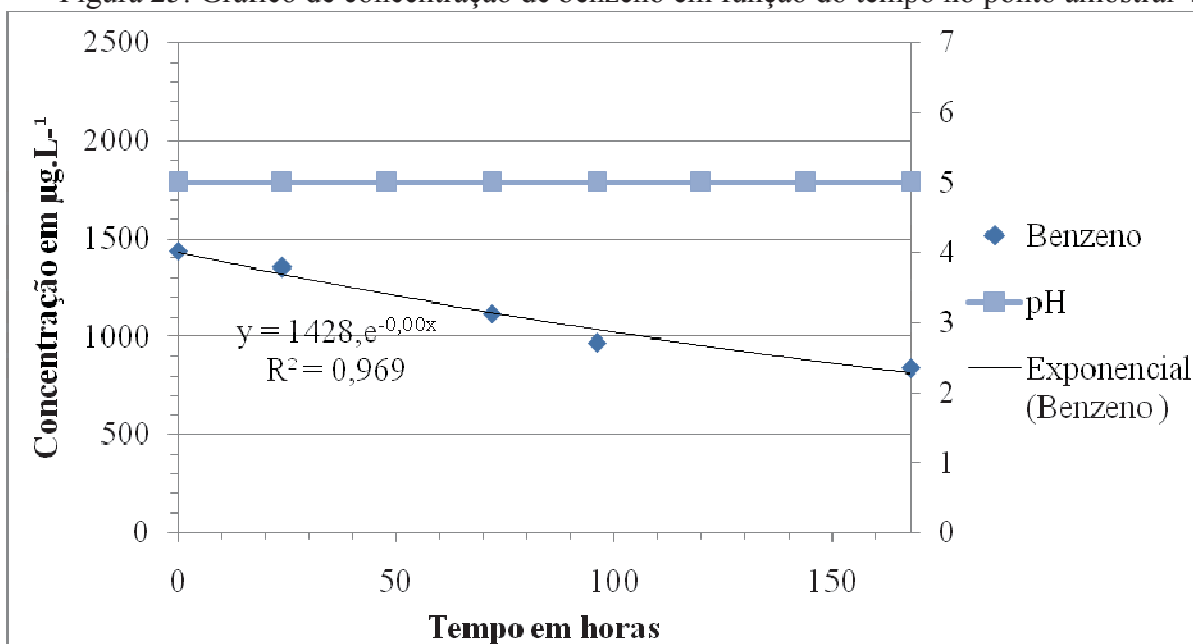
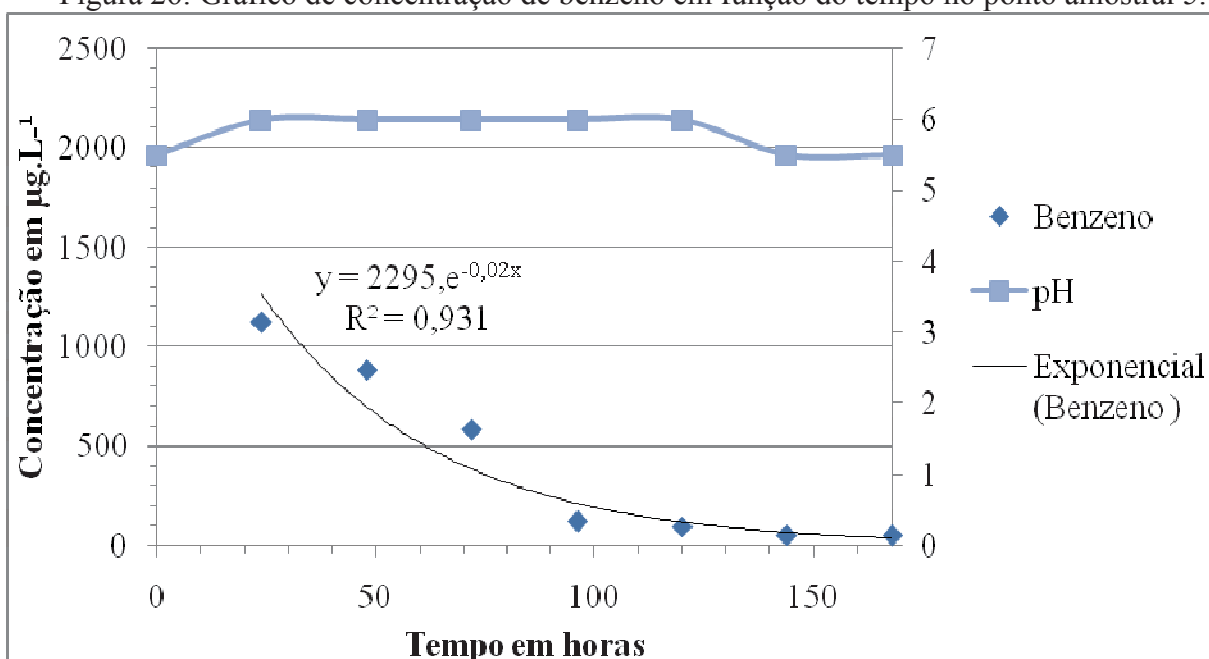


Figura 26: Gráfico de concentração de benzeno em função do tempo no ponto amostral 5.



5.3.2 Tolueno

Figura 27: Gráfico de concentração de tolueno em função do tempo no ponto amostral 1.

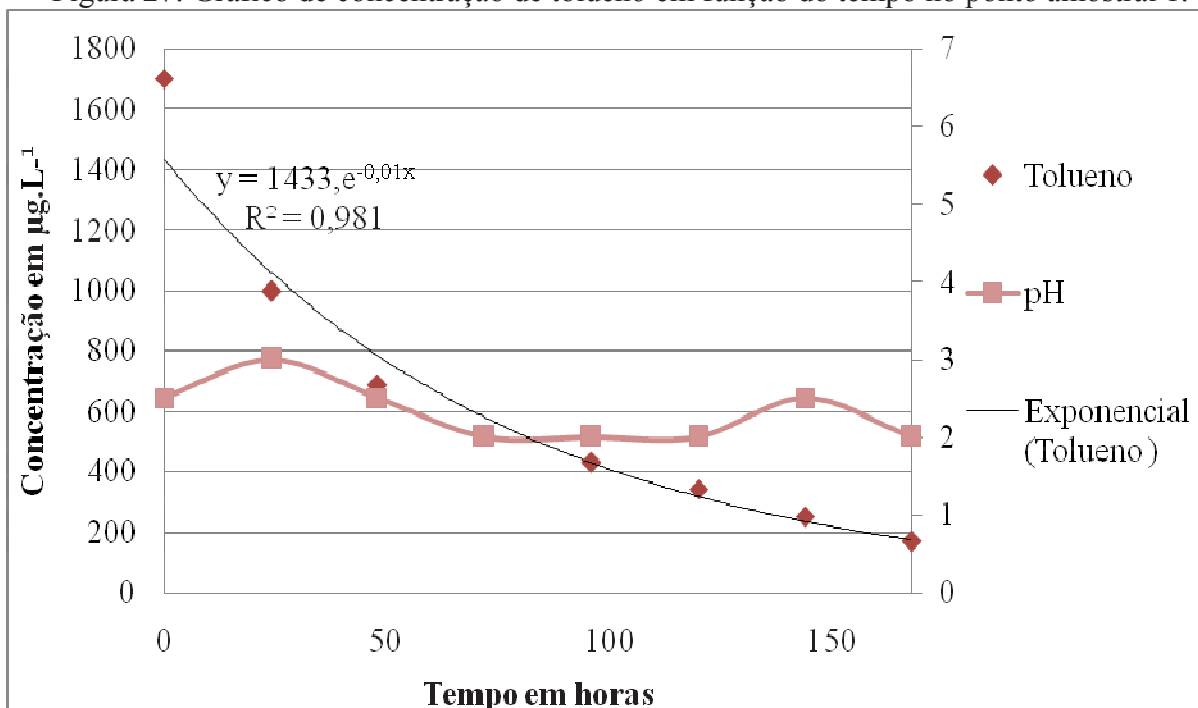


Figura 28: Gráfico de concentração de tolueno em função do tempo no ponto amostral 2.

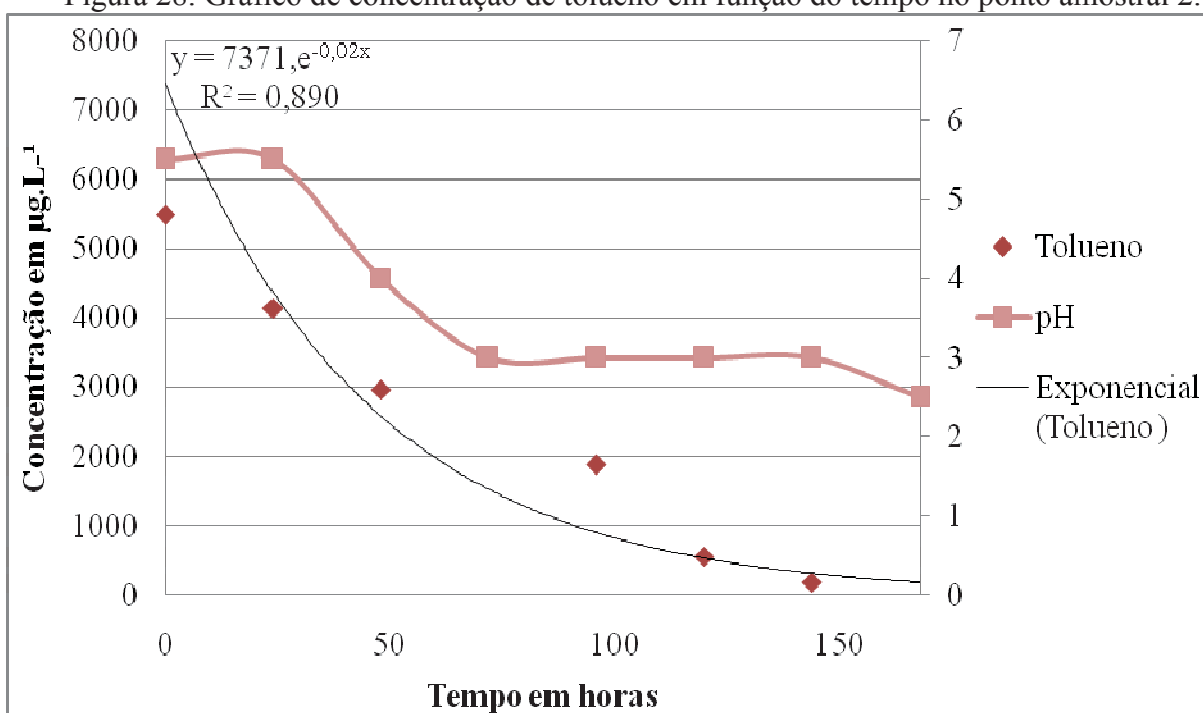


Figura 29: Gráfico de concentração de tolueno em função do tempo no ponto amostral 3.

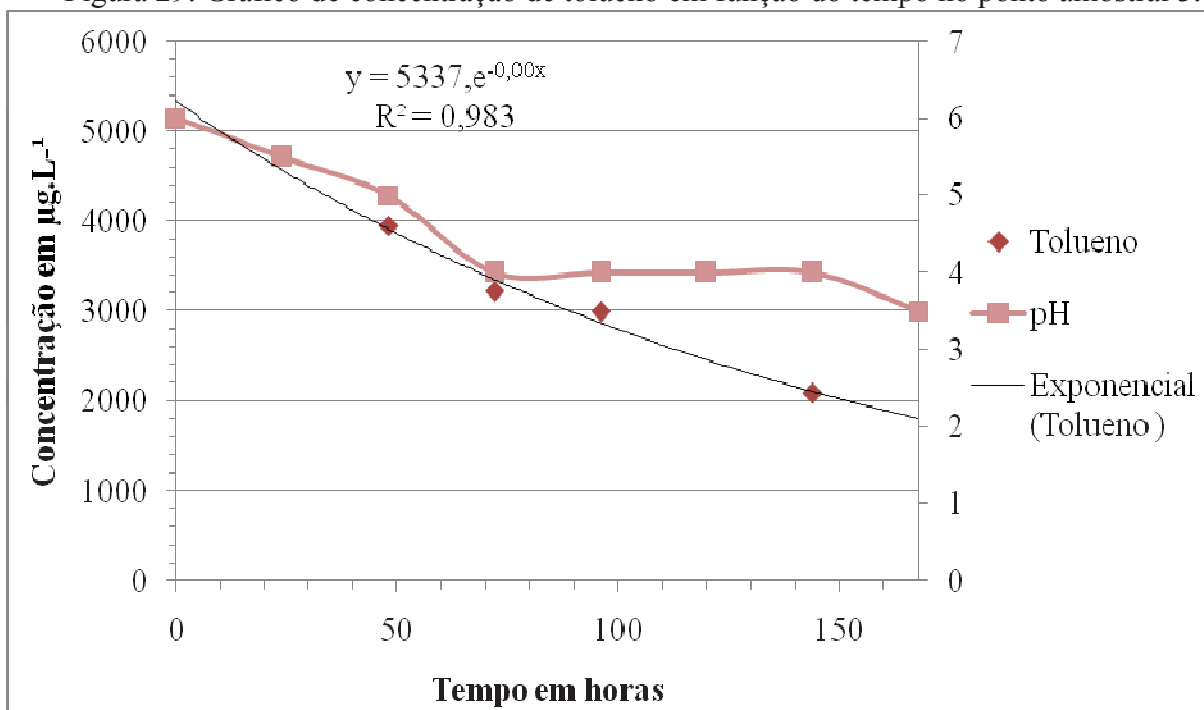


Figura 30: Gráfico de concentração de tolueno em função do tempo no ponto amostral 4.

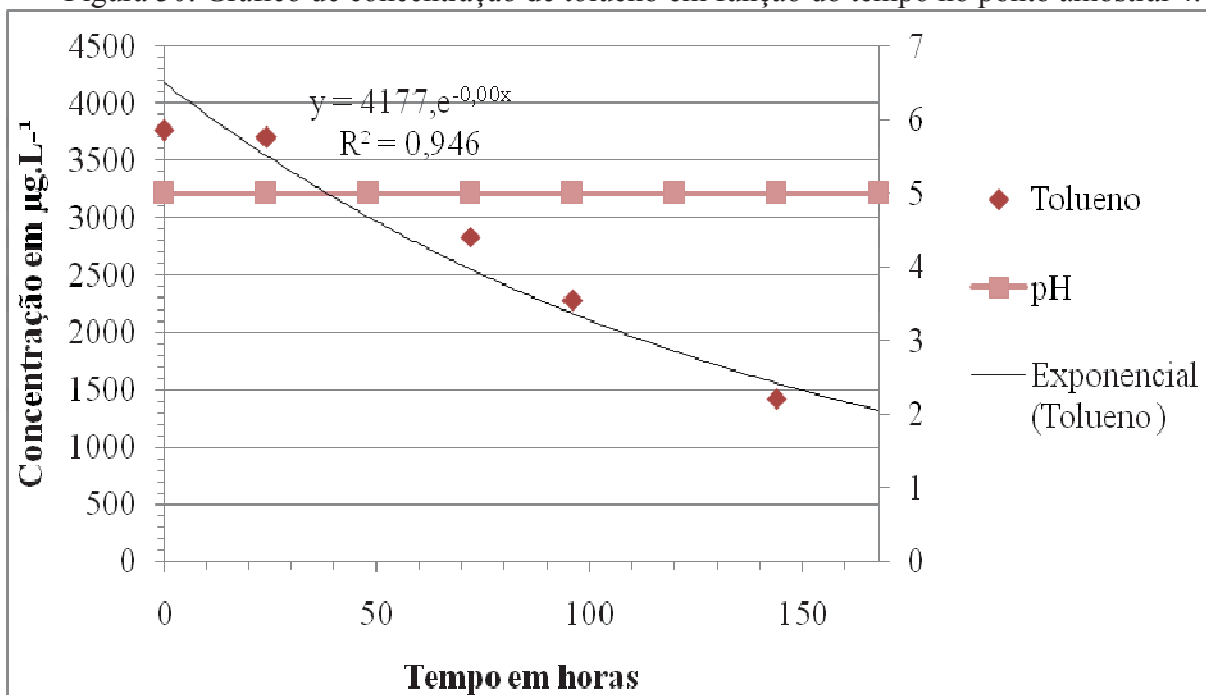
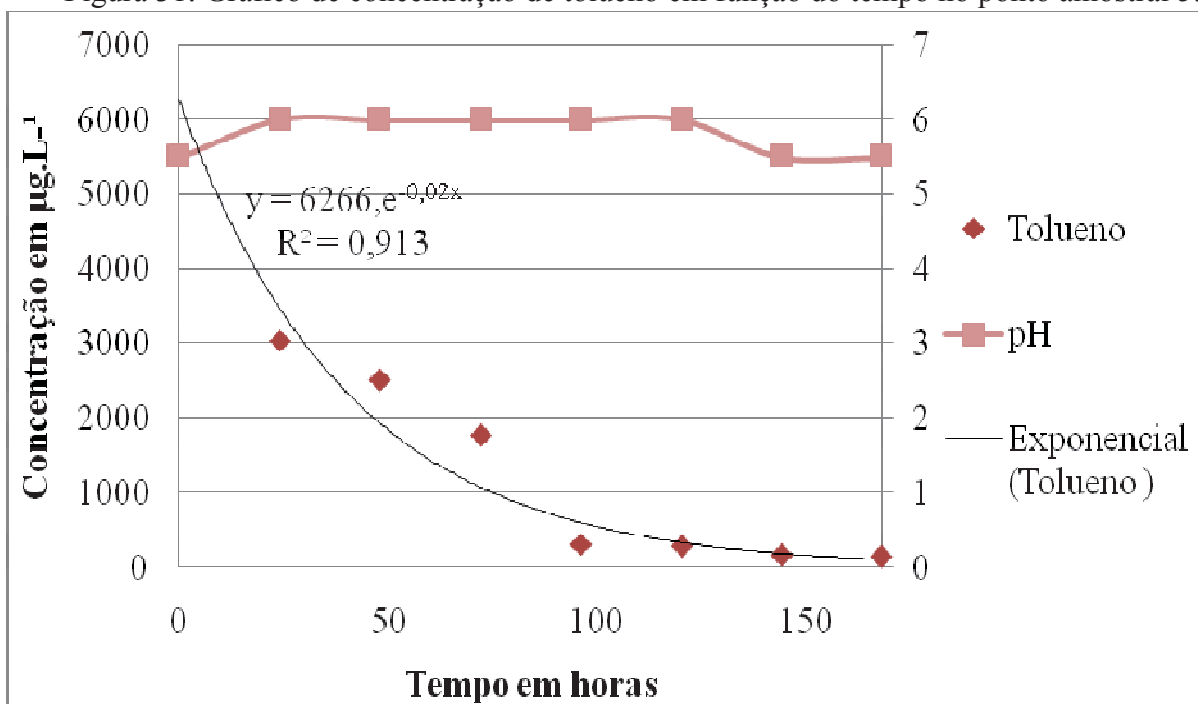


Figura 31: Gráfico de concentração de tolueno em função do tempo no ponto amostral 5.



5.3.3 Etilbenzeno

Figura 32: Gráfico de concentração do etilbenzeno em função do tempo no ponto amostral 1.

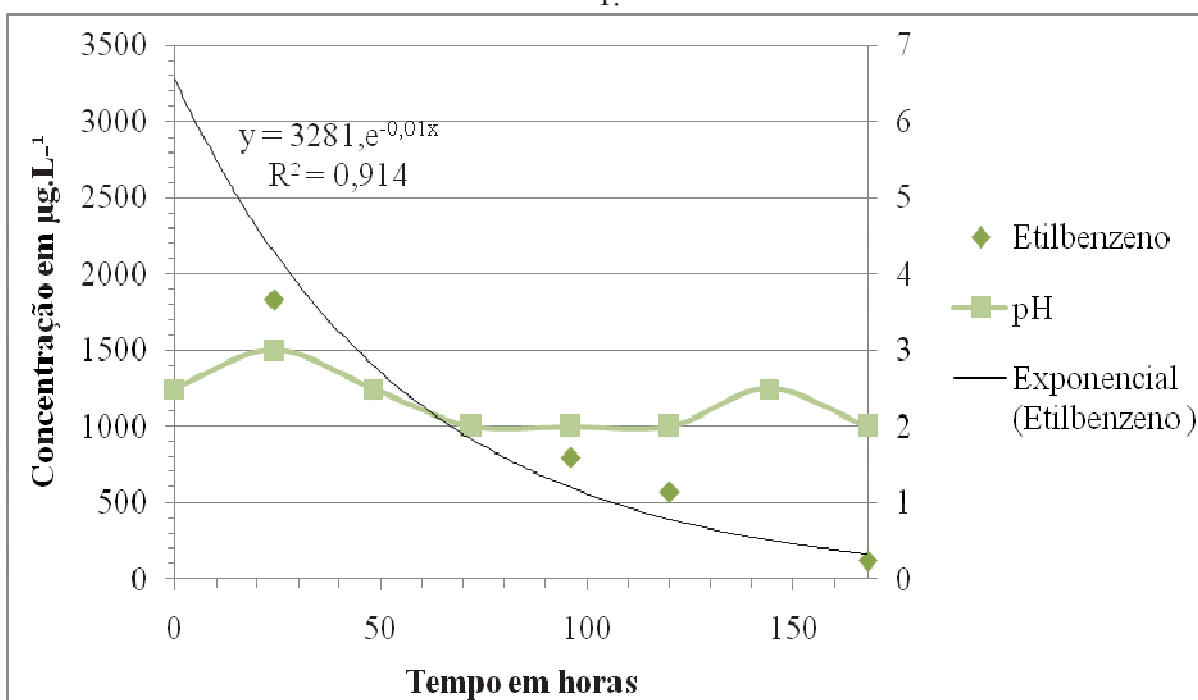


Figura 33: Gráfico de concentração do etilbenzeno em função do tempo no ponto amostral 2.

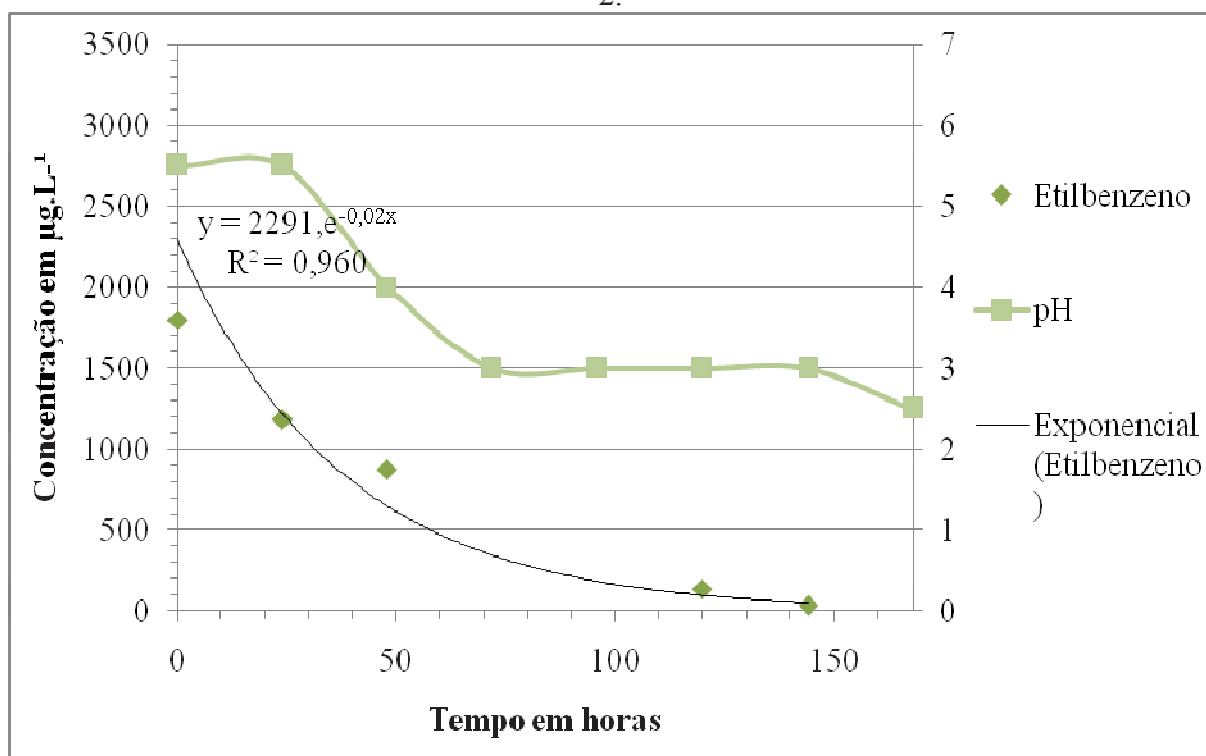


Figura 34: Gráfico de concentração de etilbenzeno em função do tempo no ponto amostral 3.

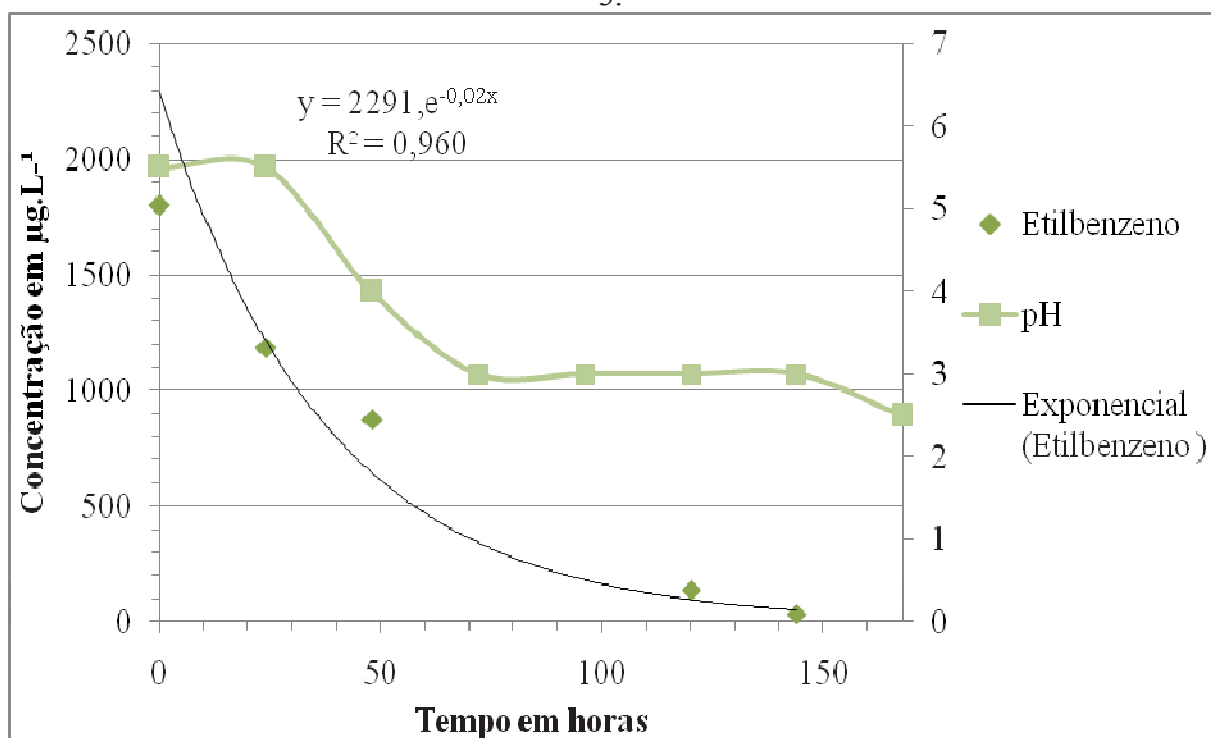


Figura 35: Gráfico de concentração de etilbenzeno em função do tempo no ponto amostral 4.

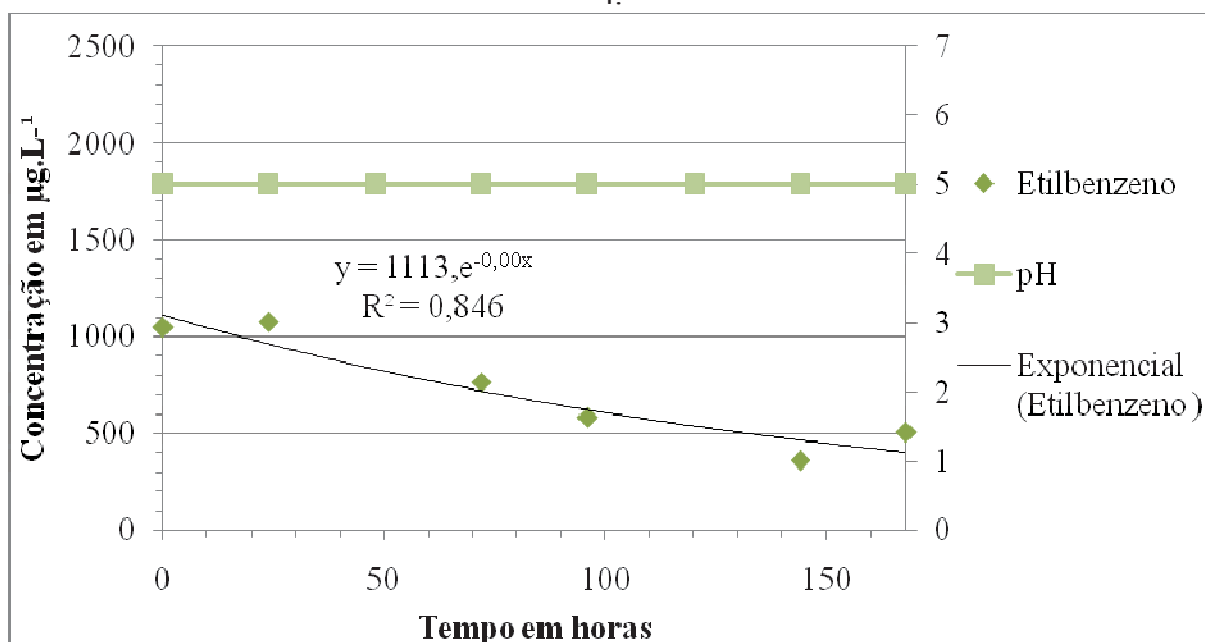
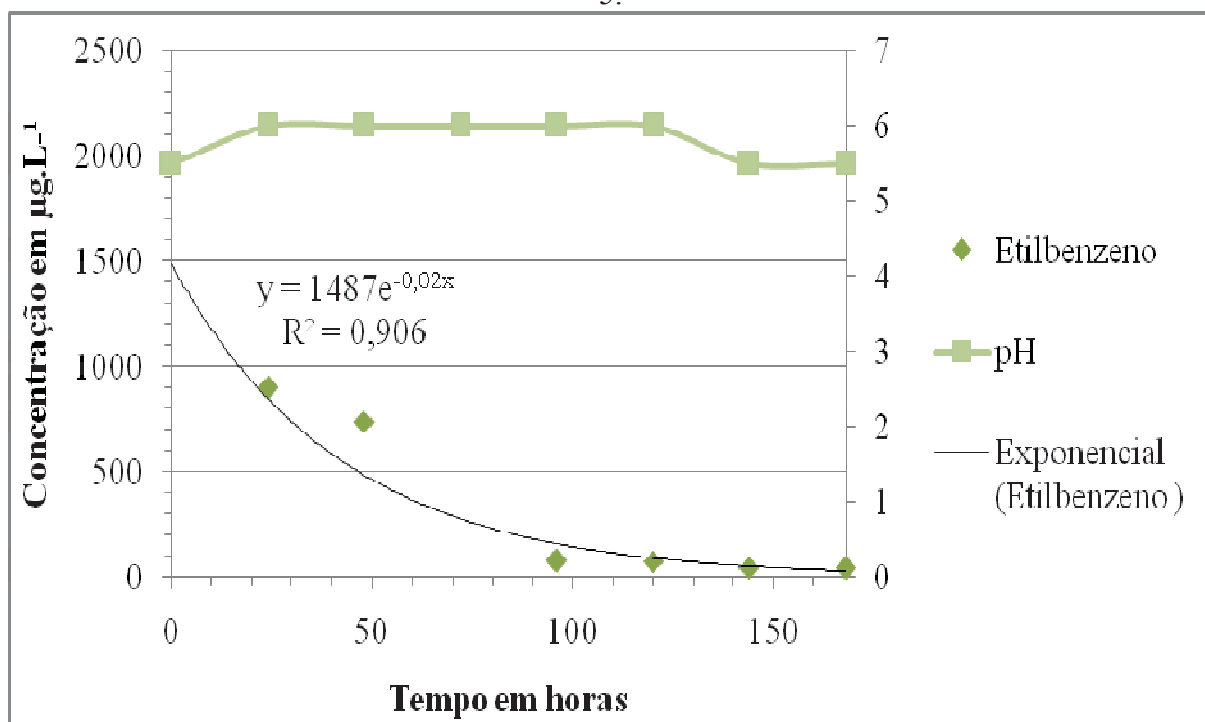


Figura 36: Gráfico de concentração de etilbenzeno em função do tempo no ponto amostral 5.



5.3.4 o-m-p Xilenos

Figura 37: Gráfico de concentração de o.m.p.-xileno em função do tempo no ponto amostral 1.

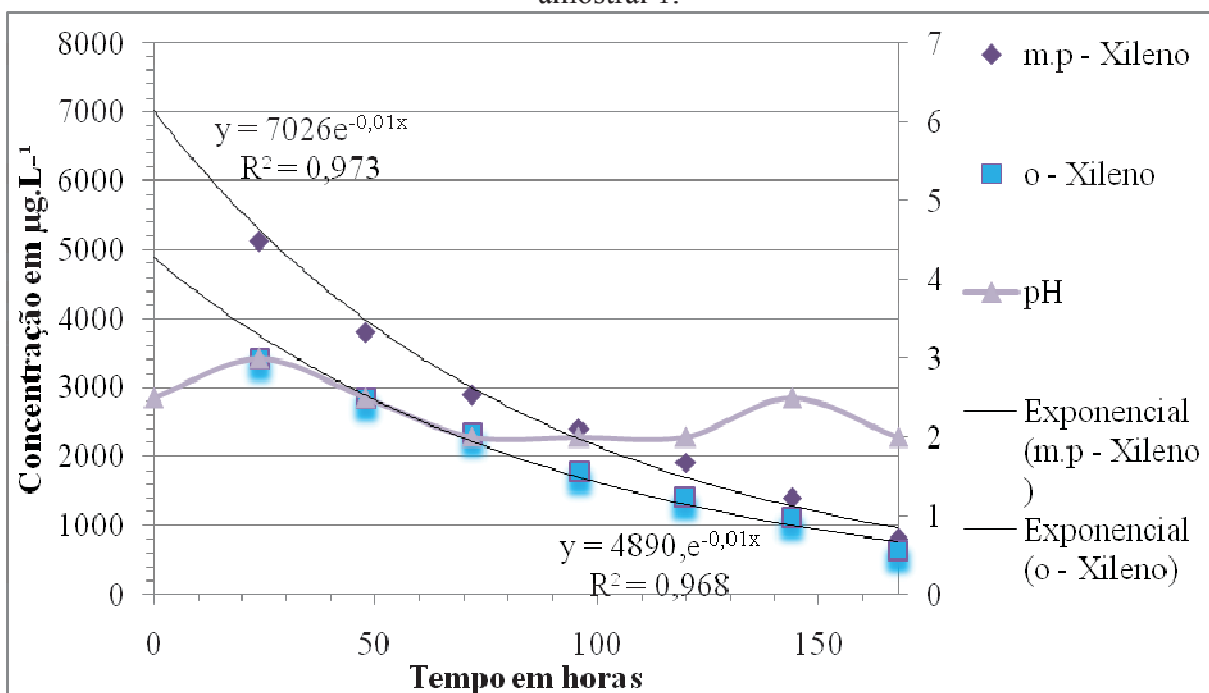


Figura 38: Gráfico de concentração de o.m.p.-xileno em função do tempo no ponto amostral 2.

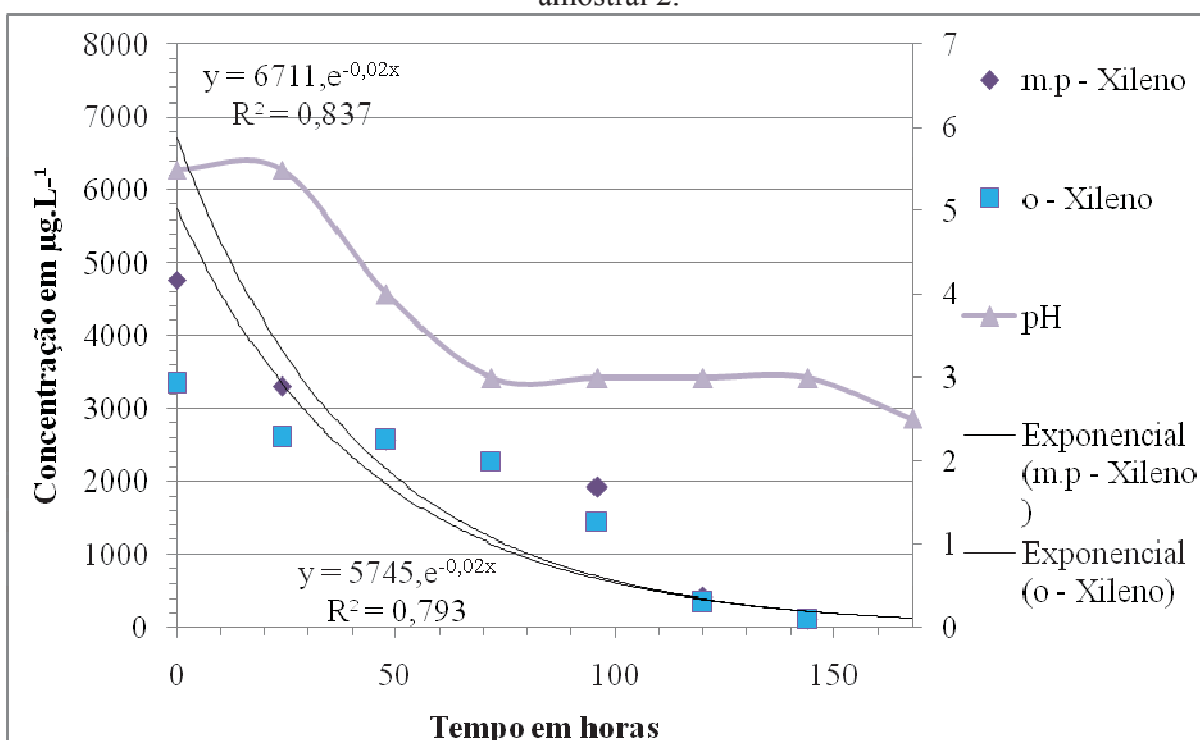


Figura 39: Gráfico de concentração de o.m.p.-xileno em função do tempo no ponto amostral 3.

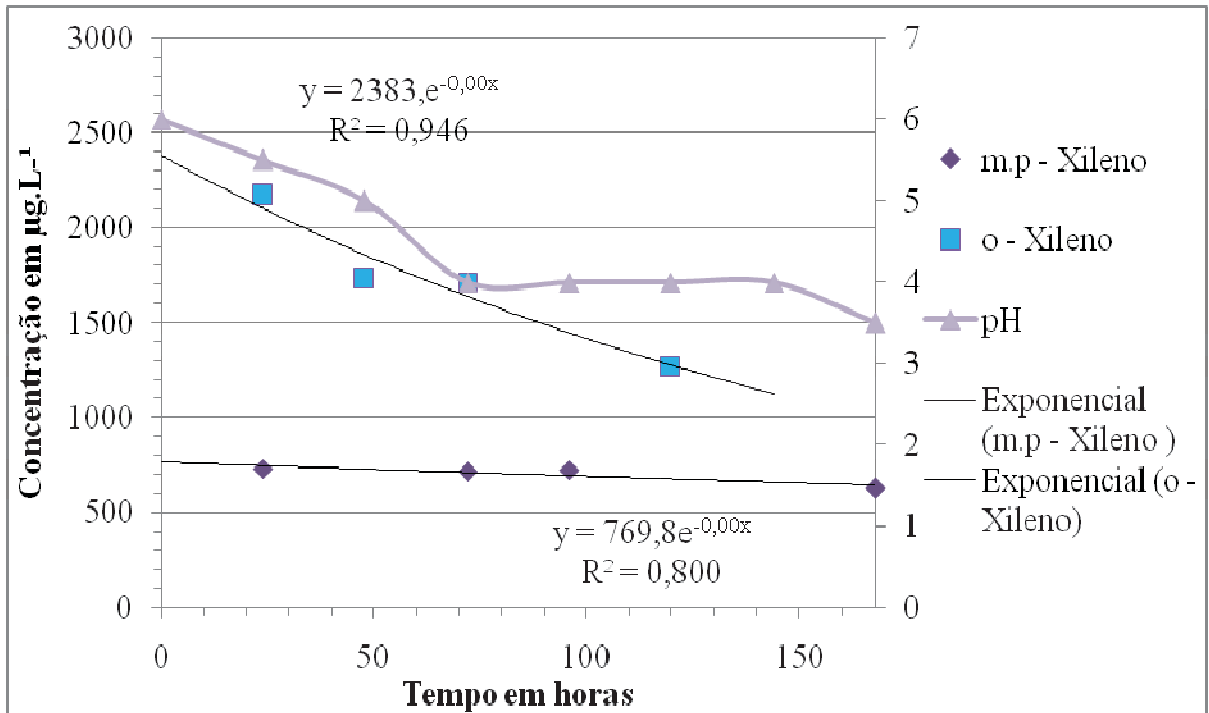


Figura 40: Gráfico de concentração de o.m.p.-xileno em função do tempo no ponto amostral 4.

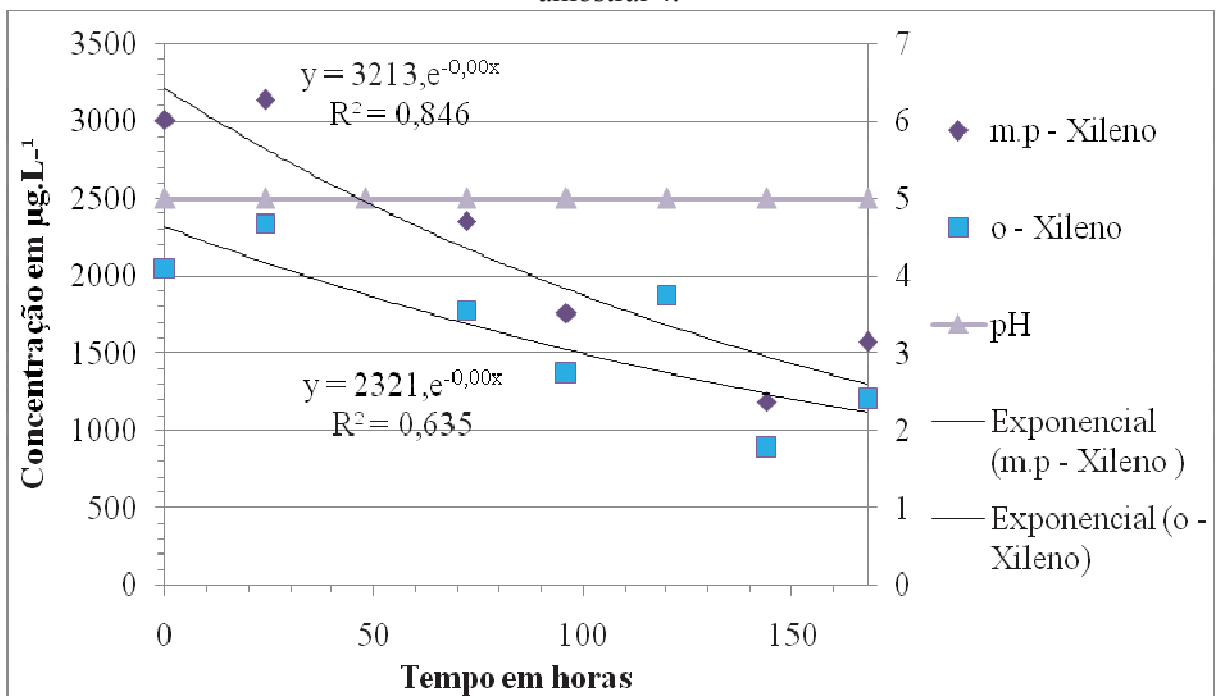
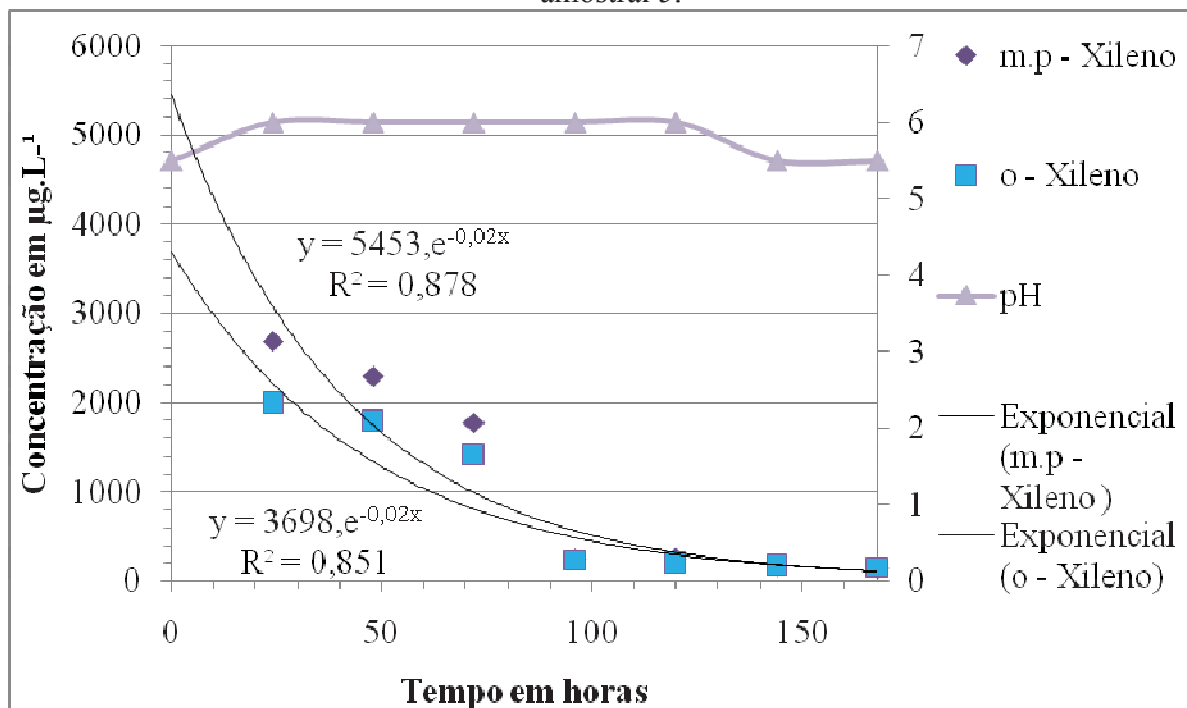


Figura 41: Gráfico de concentração de o.m.p.-xileno em função do tempo no ponto amostral 5.



Como observados nos gráficos das Figuras 22 á 41, todos os pontos tiveram uma redução de suas concentrações. De acordo com Bennedsen (2011) as reações do peróxido de hidrogênio em solo acabam sendo mais lentas quando o pH é reduzido, podendo levar até 10 dias (240 horas) para obter resultados em que seriam obtidos em 24 horas com um pH alcalino. Porém a redução dos contaminantes pode ser dado por um efeito de migração dos contaminantes para pontos de menor concentração, ou seja, o ponto amostral 1 foi responsável por receber a carga do agente oxidante (reagente de Fenton), e se comparado com os resultados dos ensaios de bancada, as reações deveriam ser quase que instantâneas, diferentemente do que foi observado através dos gráficos que demonstraram uma queda lenta e quase linear durante os sete dias, nos pontos em que a água estava em fase livre, divergindo com os resultados citados por Bennedsen (2011).

Se comparados os resultados com os efeitos de retardamento dada pelos transportes de contaminantes e as leis regidas por Fick, faz-se possível delimitar que houve uma grande queda de concentração no ponto amostral 1 e devido a grande concentração de reagente de Fenton toda a água contaminada no ponto amostras 1 não foi o suficiente para acabar com a concentração do agente oxidante, assim da mesma forma que o contaminante avançava através do na água dentre o solo, o contaminante, atendendo-se a segunda lei de Fick, migrou de seu ponto de maior concentração para um ponto de menor concentração, demonstrando a

queda lenta e quase linear de todos os compostos no ponto amostral 1, e explica o porque o ponto amostras 3 teve as menores reduções dos contaminantes (KNOP, 2007;EVANGELISTA, 2009; BENNEDSEN, 2011).

5.4 Ensaio com solo reativo

Os dados do experimento de solo reativo estão demonstrados nos gráficos das Figuras 42 à 61. Foi escolhido um solo argiloso como meio reativo (Latosolo Vermelho distrófico típico), o ensaio foi feito da mesma forma que o experimento piloto, a única diferença adotada como meio de adequação, foi o tempo de coleta de amostragem, alterado para 48 horas durante 2 semanas (336 horas). Devido a diminuição da condutividade hidráulica, foi necessário alterar o tempo de coleta de análise para que a resposta fosse comparável ao tempo em função da difusão do oxidante do experimento piloto.

Como a condutividade 1000 vezes menos que a da areia, a argila ainda tem parâmetros de retardamento diferenciados devido aos argilominerais que estão presentes no solo. Os argilominerais trabalham como absorventes naturais em materiais amorfos, a interação é controlada também de acordo com o material de origem, a estrutura molecular do contaminante, polaridade de cada substancia, pH do meio e carga molecular (ADAMS, 2002; LOPES, 2006; ZARTH, 2008; CRAIG, 2013).

No primeiro ponto de coleta das amostras, notou-se que as concentrações dos compostos foram bem inferiores ao da água contaminada analisada para todos os compostos (Figura xx). Notou-se também, assim como no ensaio piloto, que o pH teve uma queda brusca entre a primeira e a segunda coleta de análises, onde a primeira coleta corresponde a análise branca e a segunda já com o reagente de Fenton adicionado nesta caso após 48 horas.

5.4.1. Benzeno

Figura 42: Gráfico de concentração de benzeno em função do tempo no ponto amostral 1.

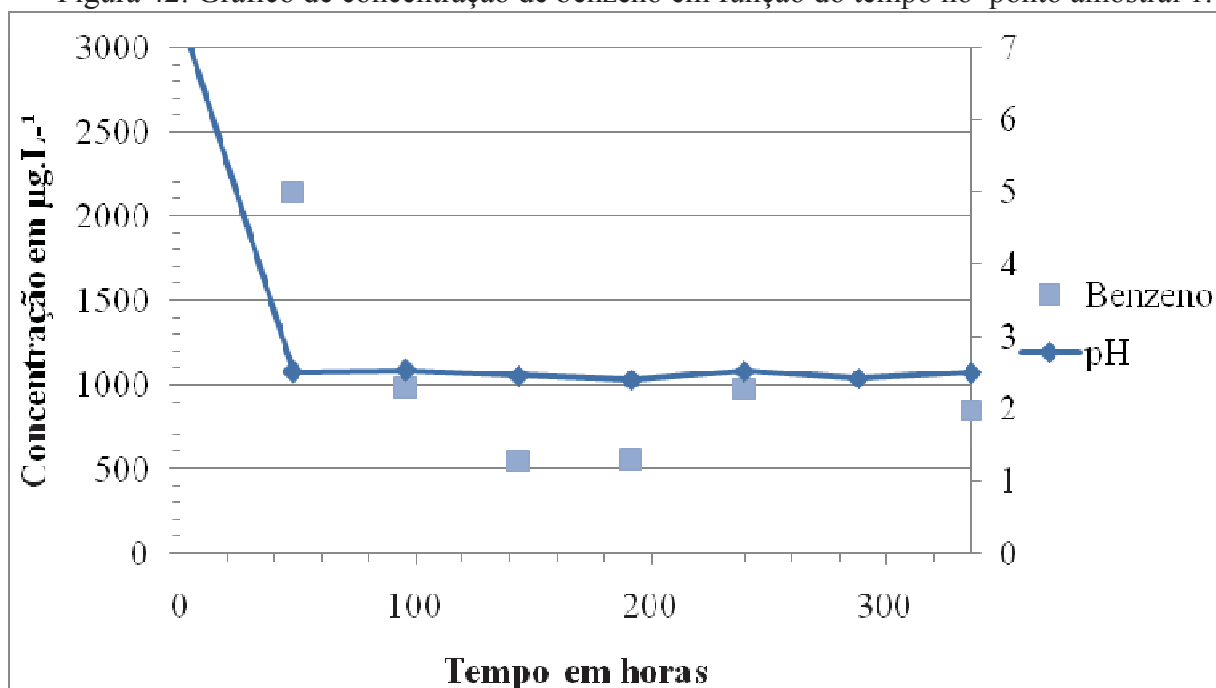


Figura 43: Gráfico de concentração de benzeno em função do tempo no ponto amostral 2.

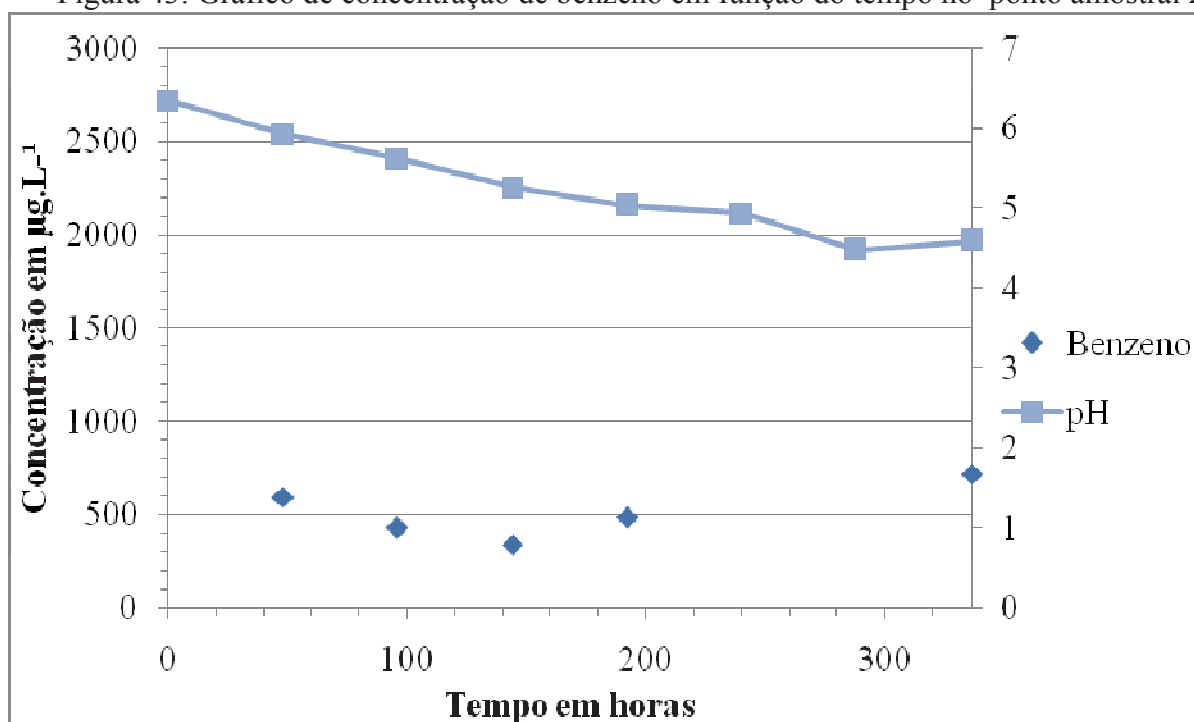


Figura 44: Gráfico de concentração de benzeno em função do tempo no ponto amostral 3.

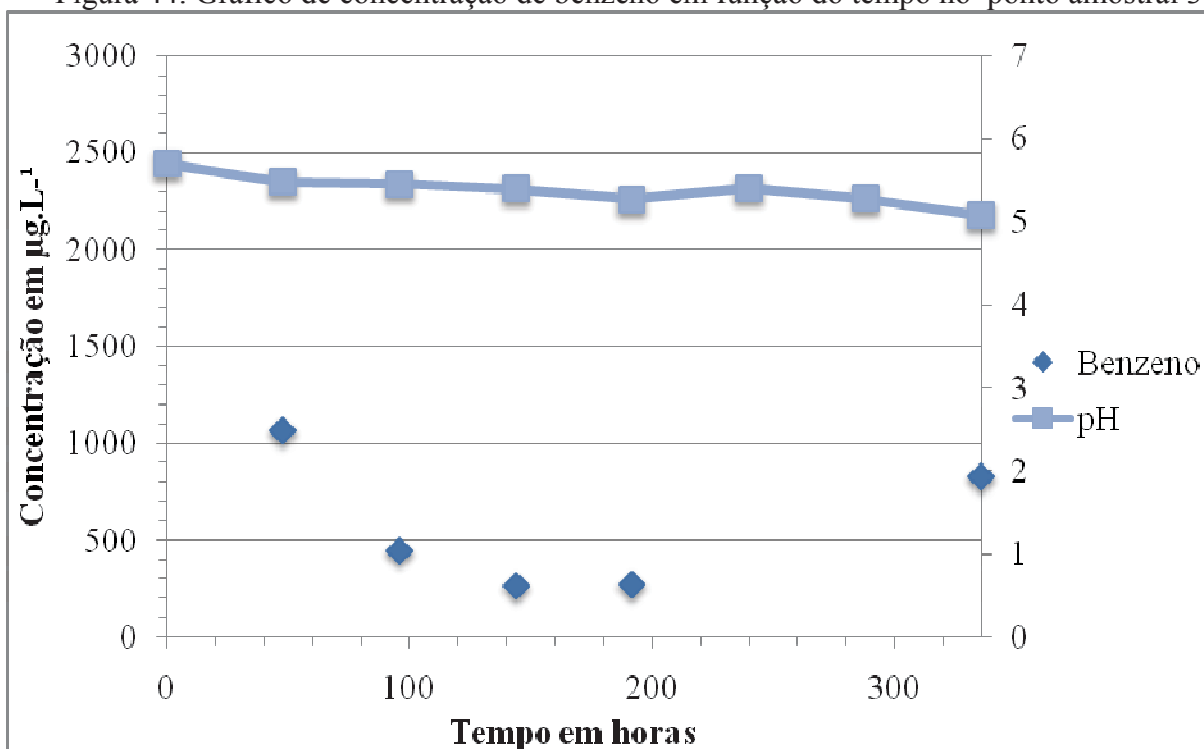


Figura 45: Gráfico de concentração de benzeno em função do tempo no ponto amostral 4.

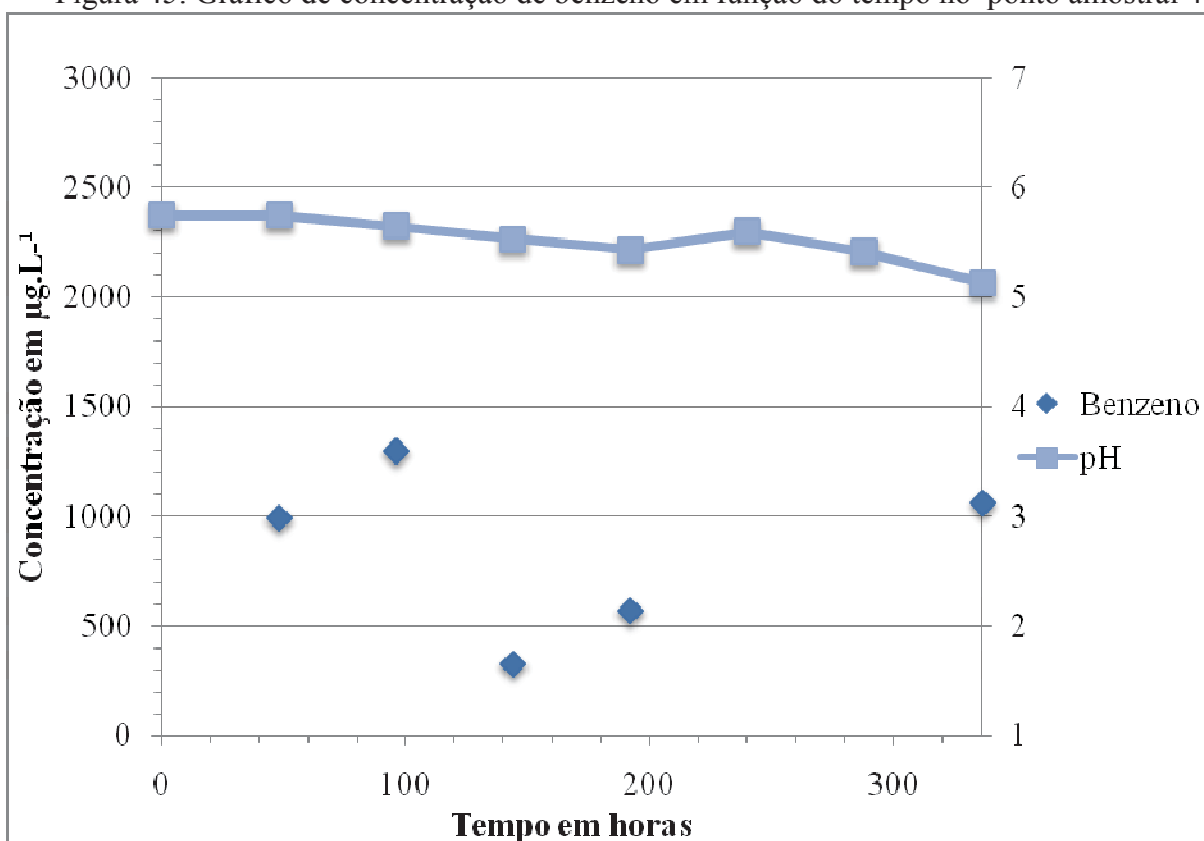
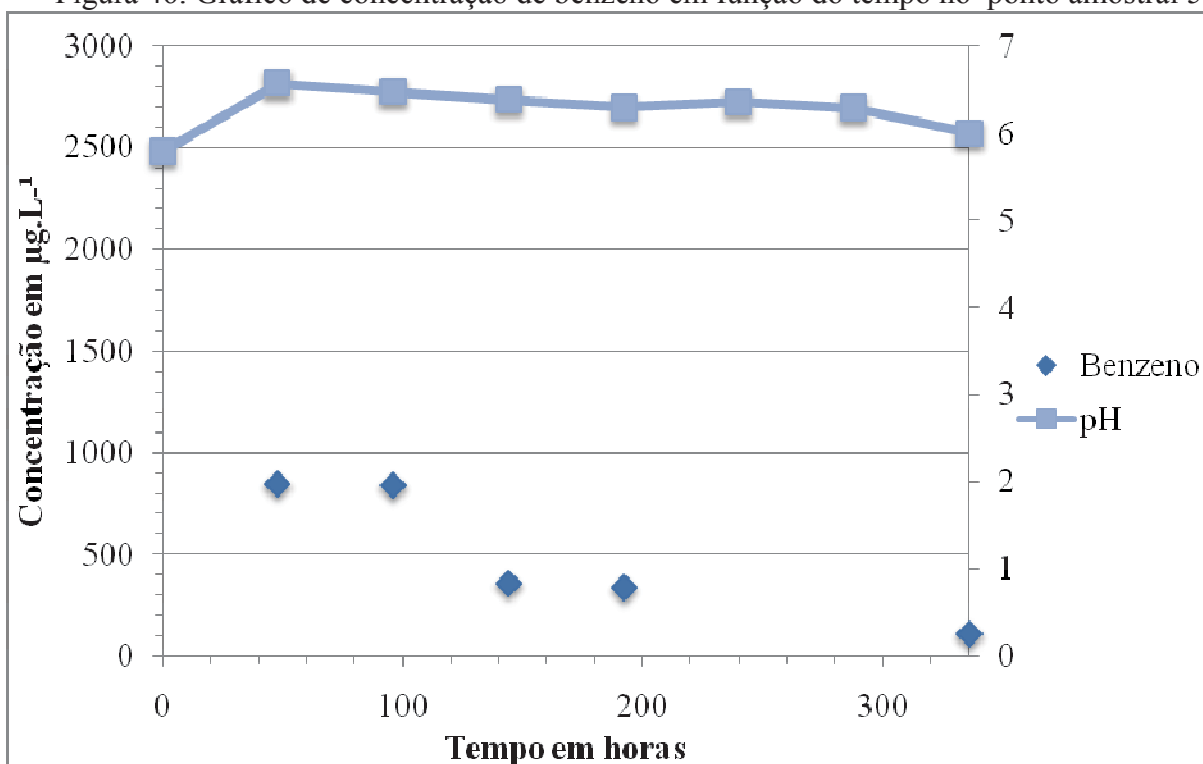


Figura 46: Gráfico de concentração de benzeno em função do tempo no ponto amostral 5.



5.4.2 Tolueno

Figura 47: Gráfico de concentração de tolueno em função do tempo no ponto amostral 1.

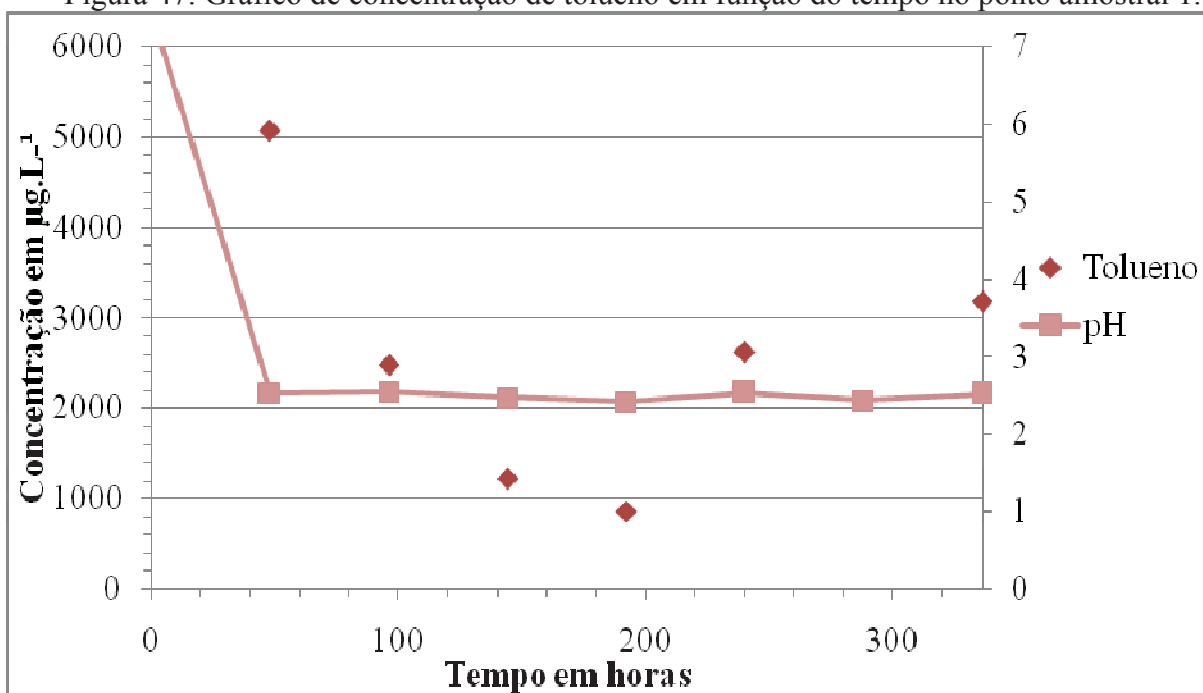


Figura 48: Gráfico de concentração de tolueno em função do tempo no ponto amostral 2.

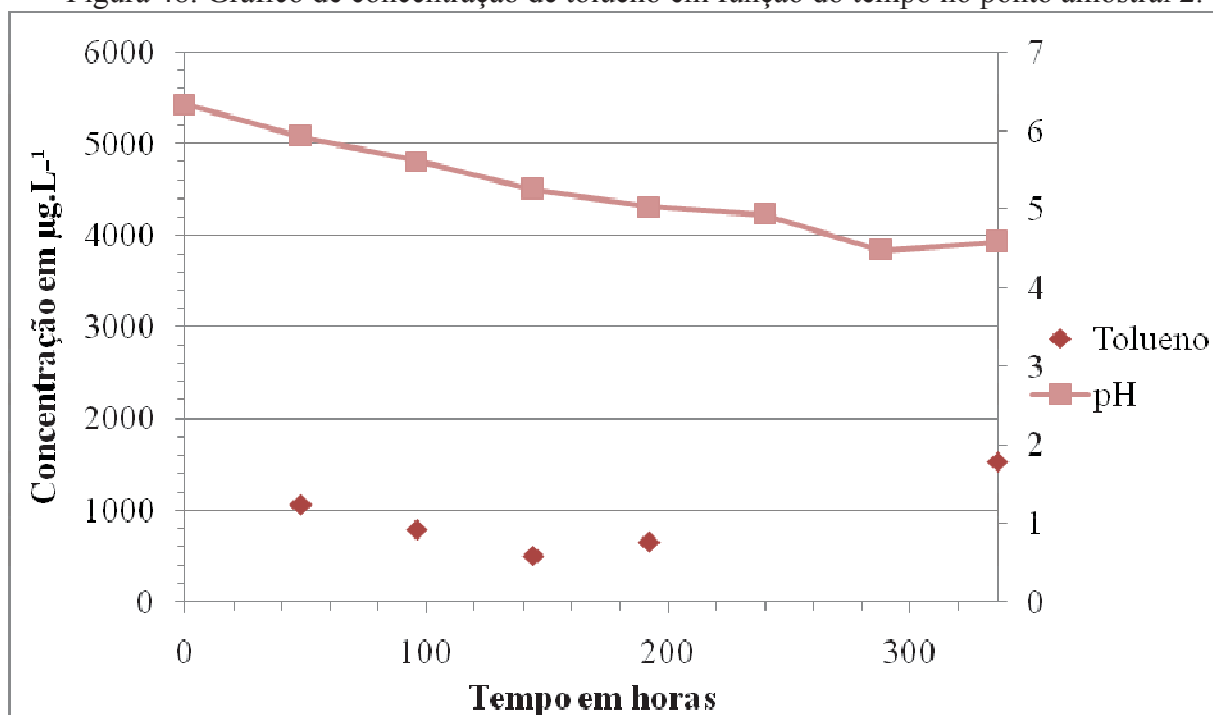


Figura 49: Gráfico de concentração de tolueno em função do tempo no ponto amostral 3.

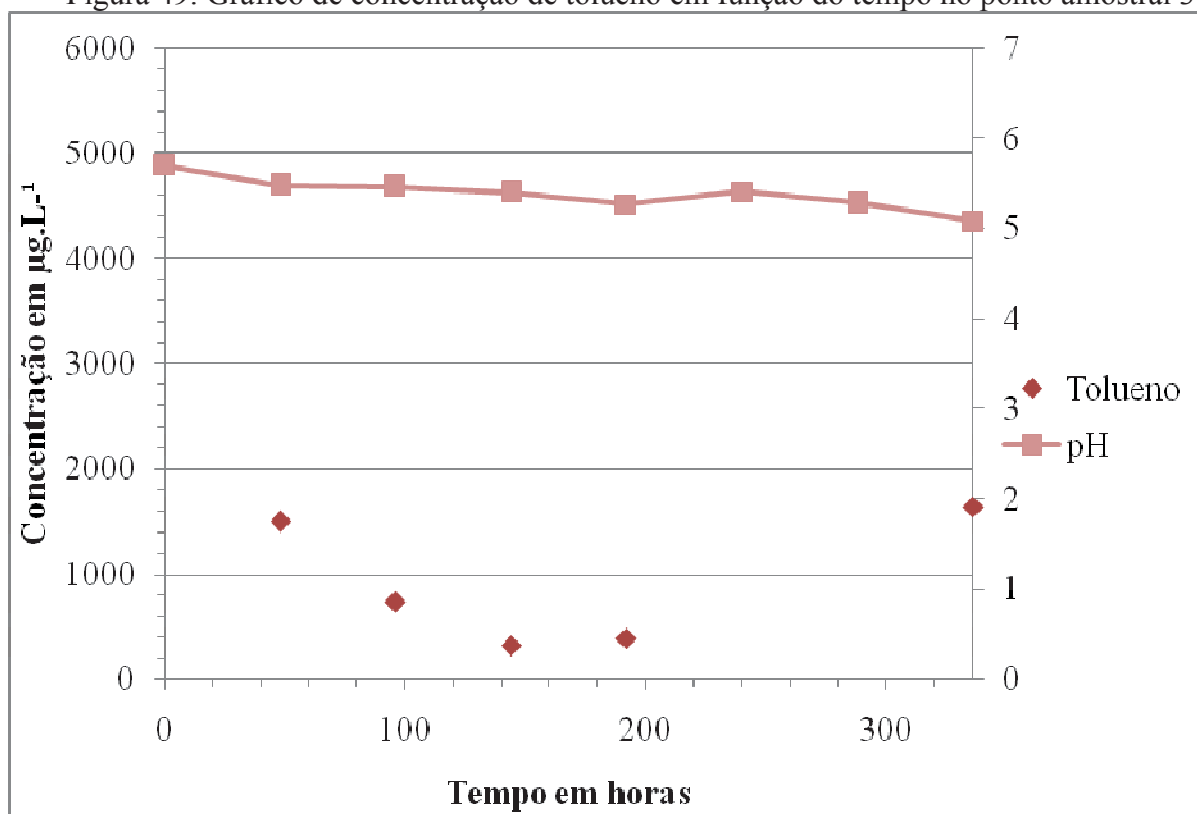


Figura 50: Gráfico de concentração de tolueno em função do tempo no ponto amostral 4.

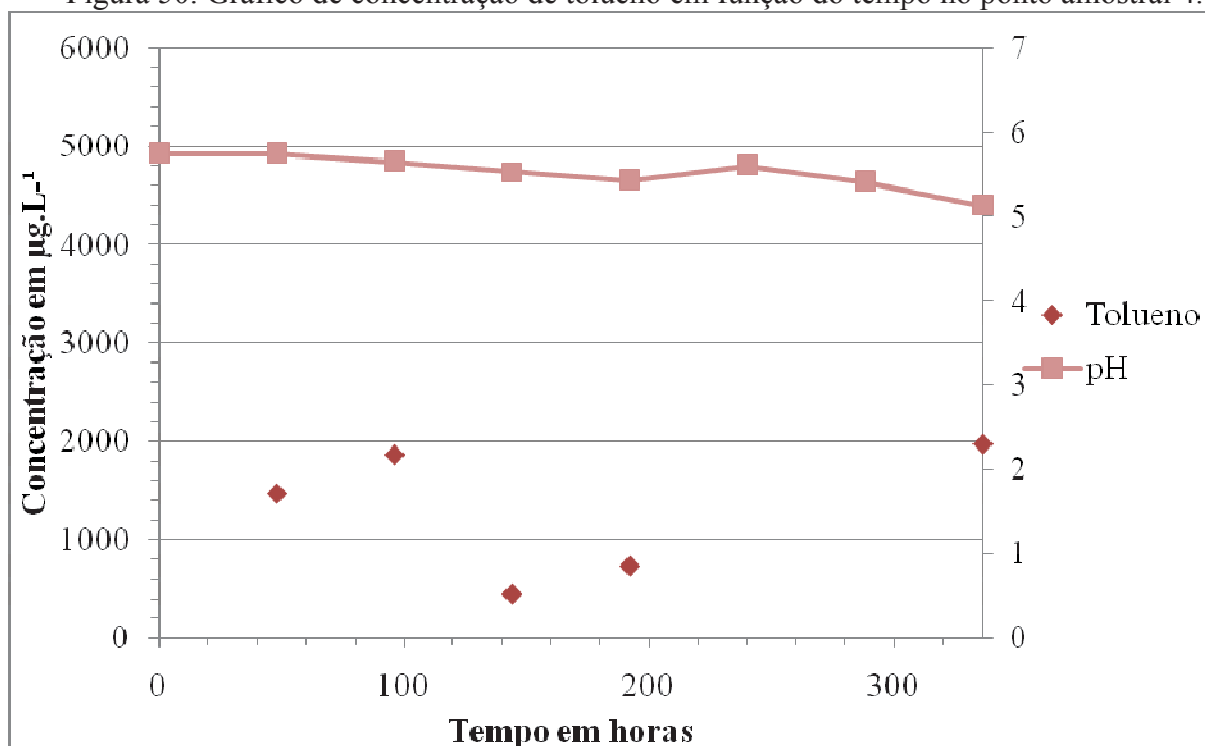
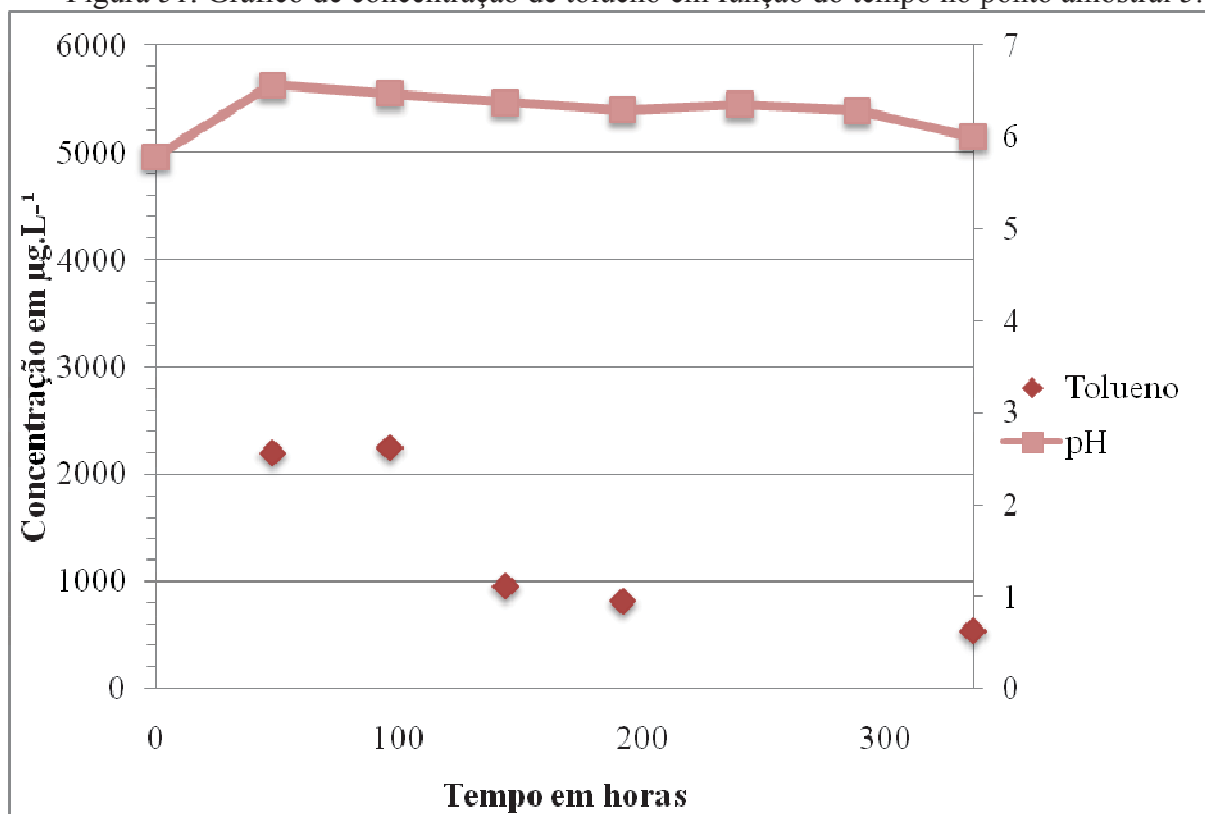


Figura 51: Gráfico de concentração de tolueno em função do tempo no ponto amostral 5.



5.4.3 Etilbenzeno

Figura 52: Gráfico de concentração de etilbenzeno em função do tempo no ponto amostral 1.

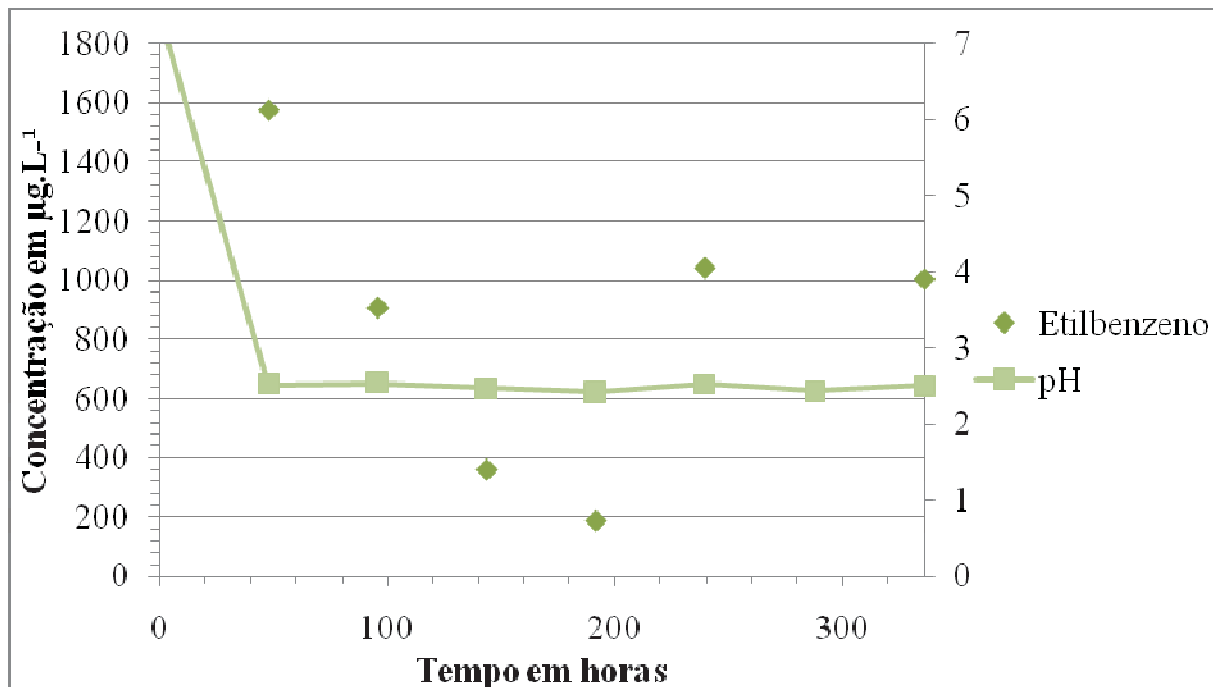


Figura 53: Gráfico de concentração de etilbenzeno em função do tempo no ponto amostral 2.

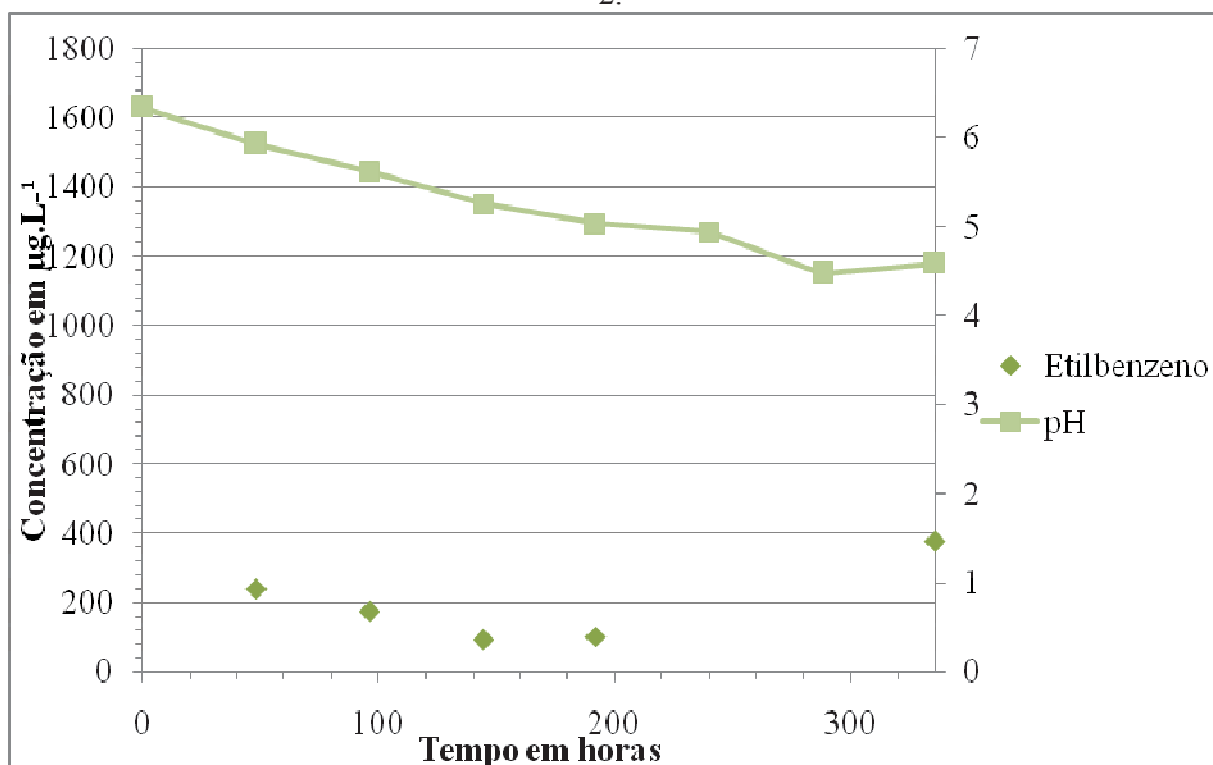


Figura 54: Gráfico de concentração de etilbenzeno em função do tempo no ponto amostral 3.

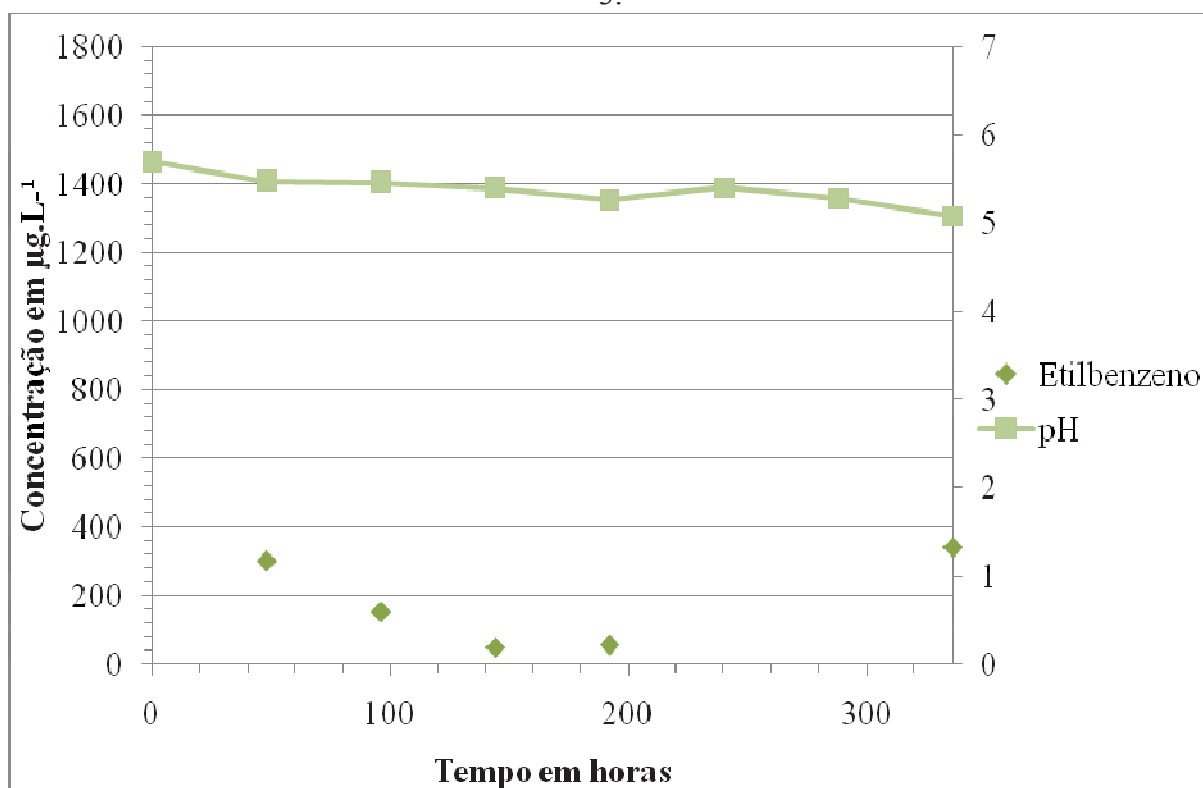


Figura 55: Gráfico de concentração de etilbenzeno em função do tempo no ponto amostral 4.

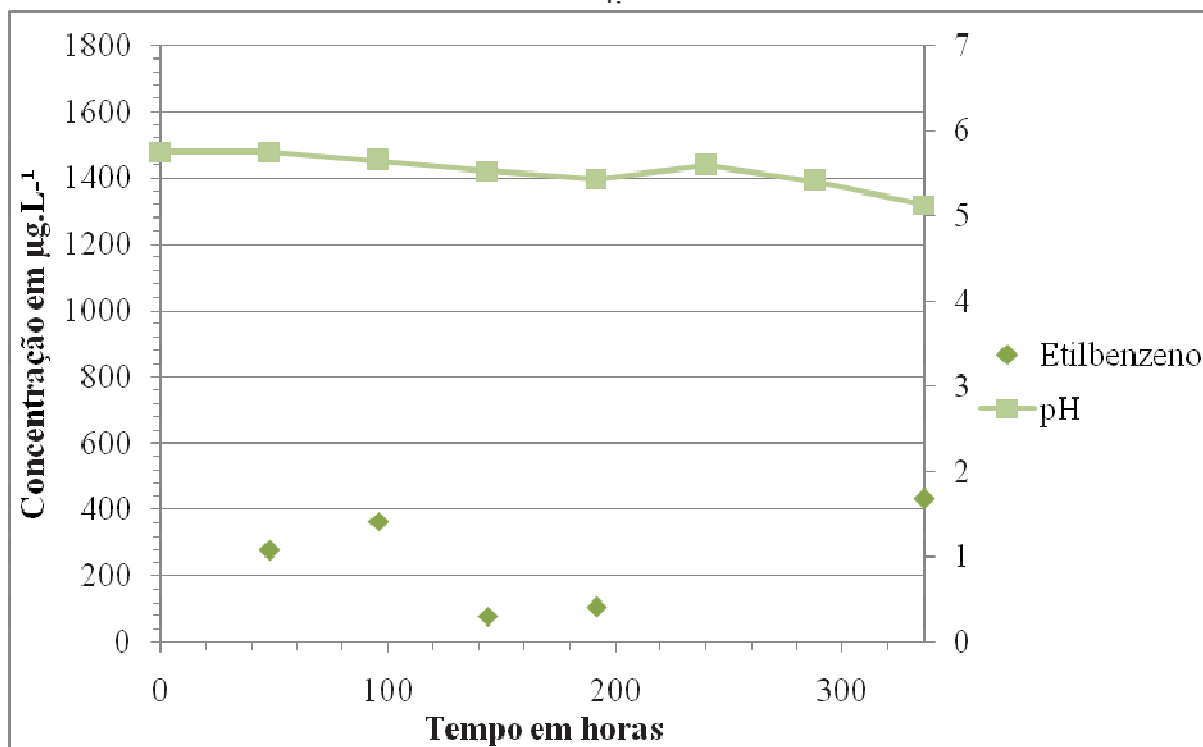
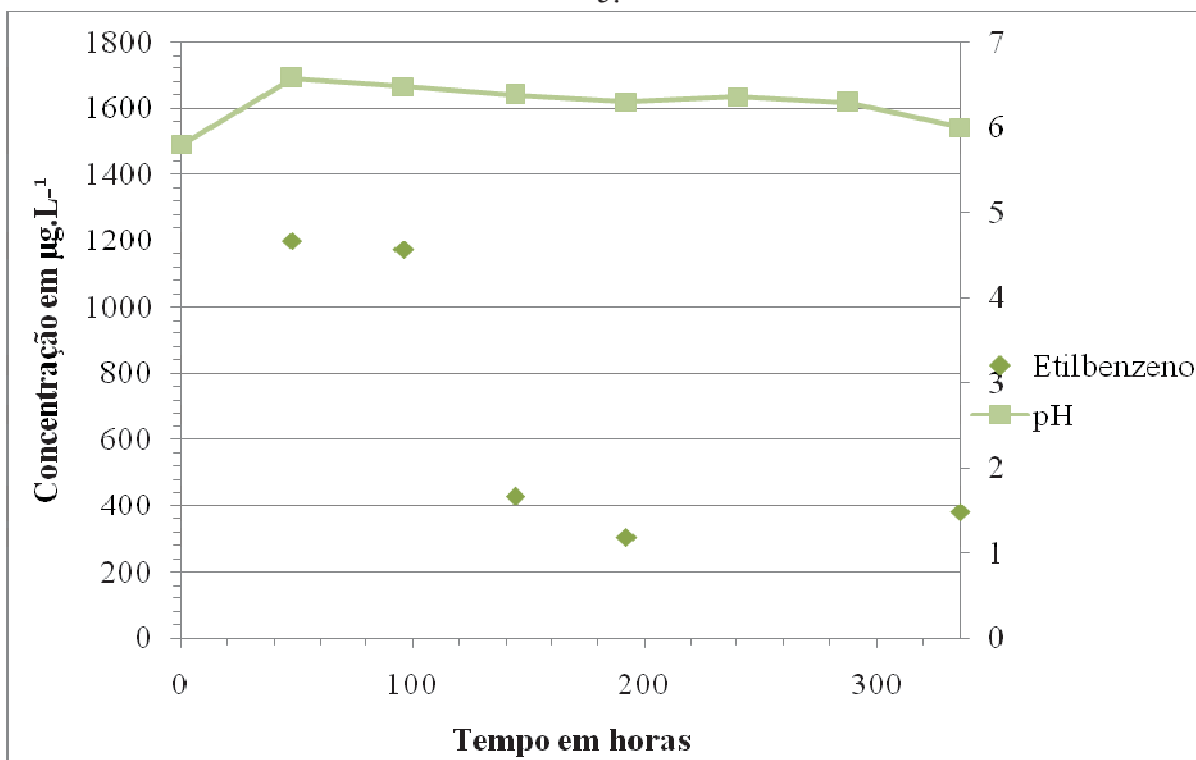


Figura 56: Gráfico de concentração de etilbenzeno em função do tempo no ponto amostral 5.



5.4.4 o-m-p Xileno

Figura 57: Gráfico de concentração de o.m.p.-xileno em função do tempo no ponto amostral 1.

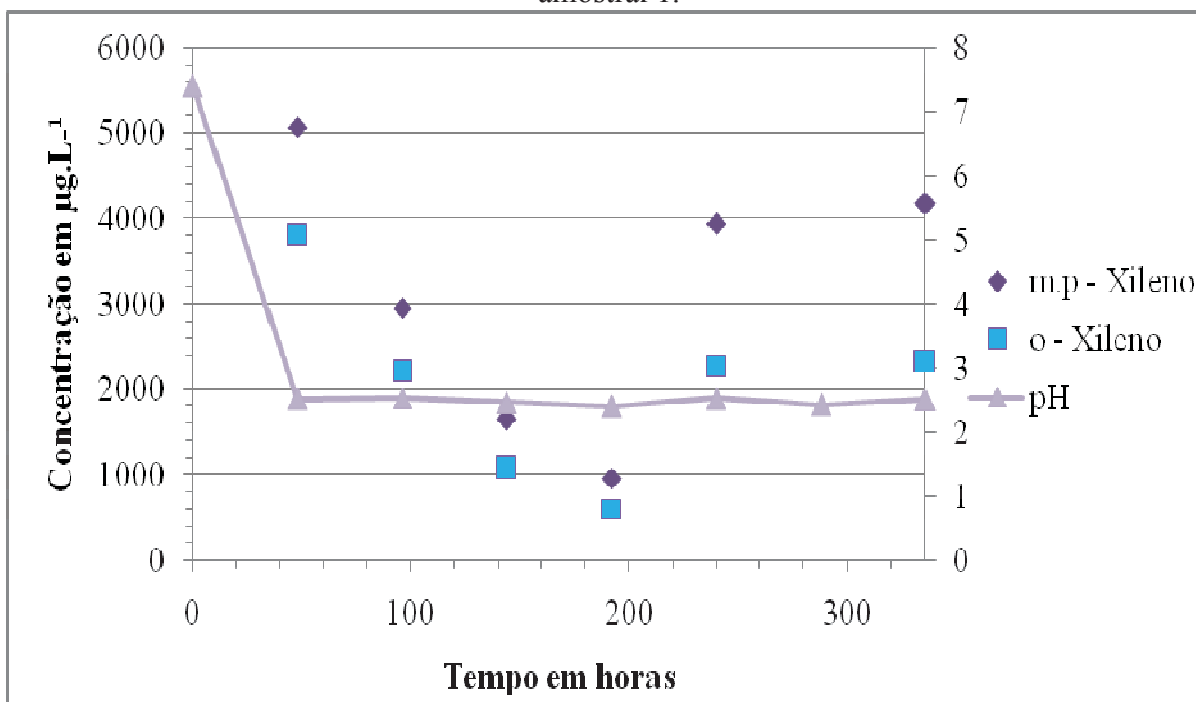


Figura 58: Gráfico de concentração de o.m.p.-xileno em função do tempo no ponto amostral 2.

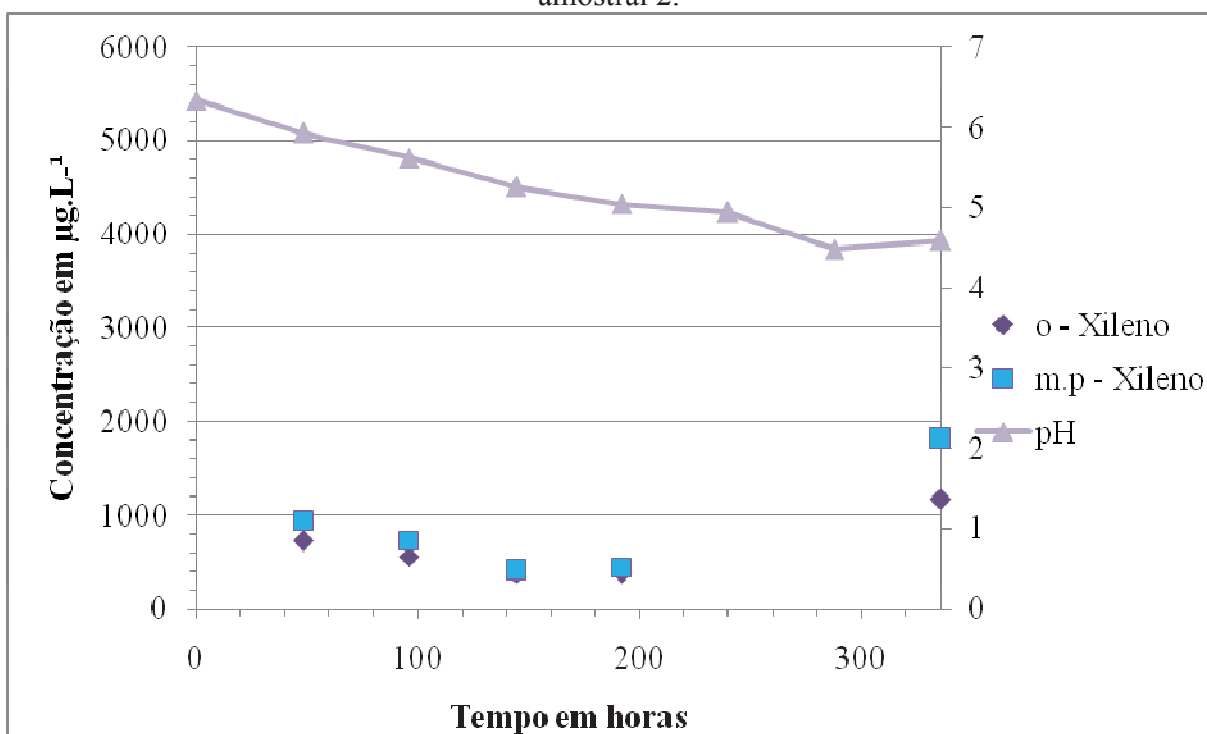


Figura 59: Gráfico de concentração de o.m.p.-xileno em função do tempo no ponto amostral 3.

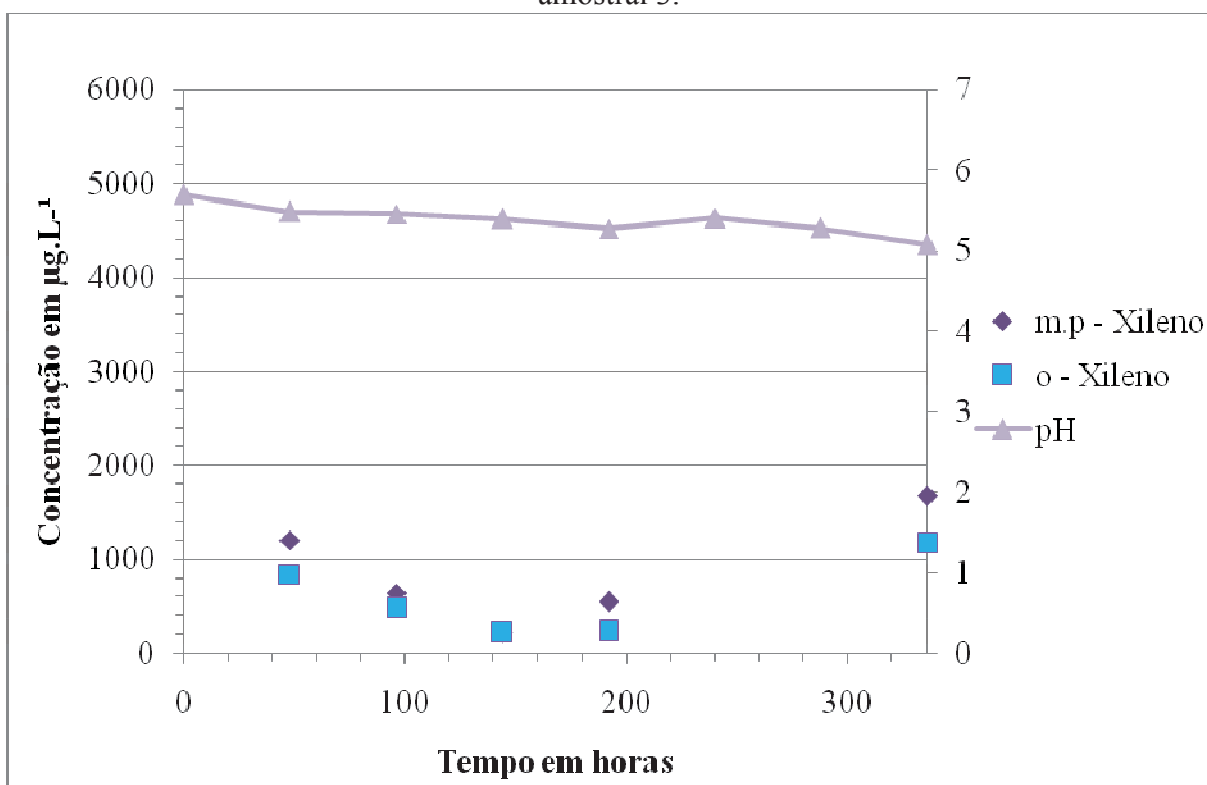


Figura 60: Gráfico de concentração de o.m.p.-xileno em função do tempo no ponto amostral 4.

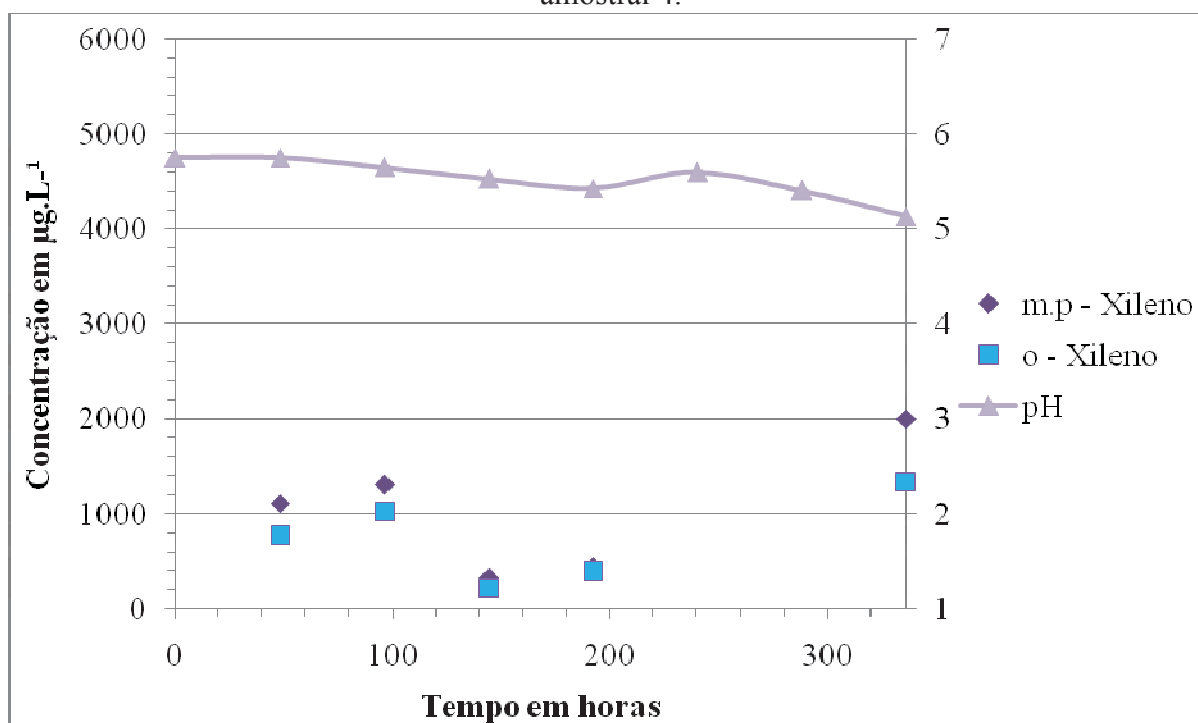
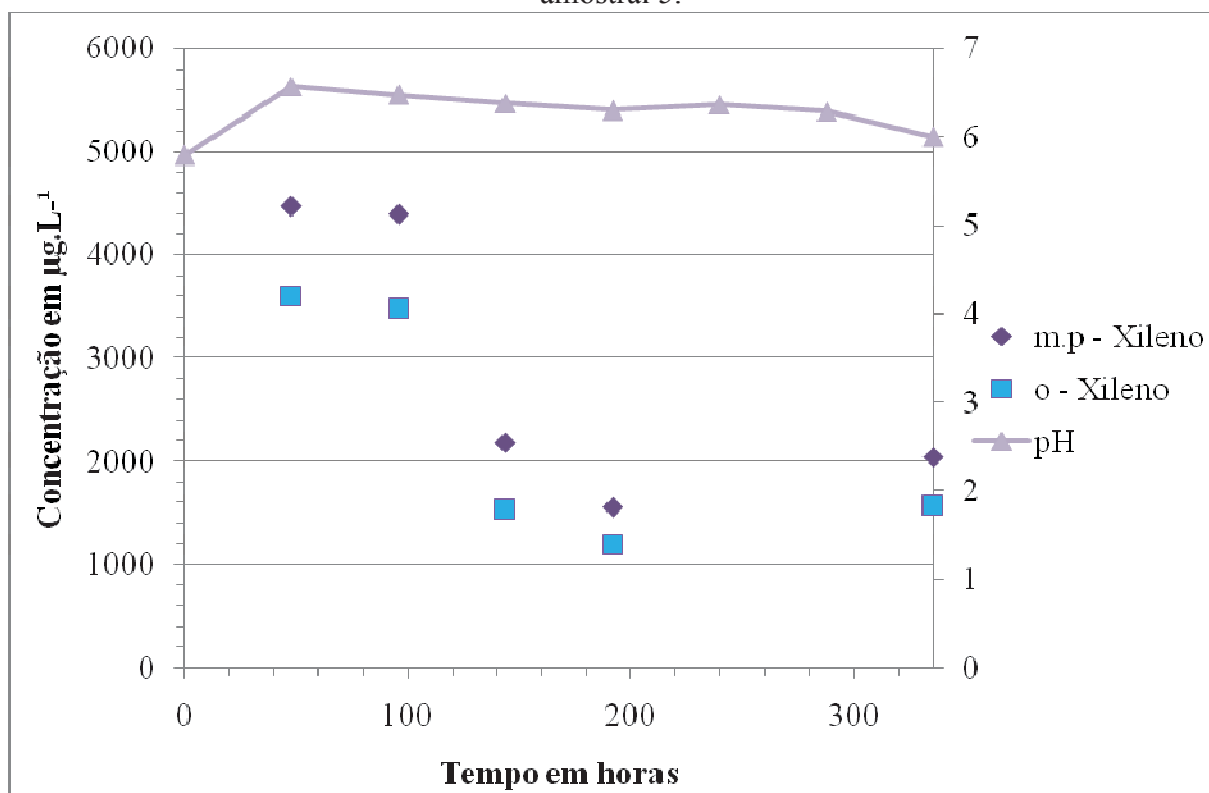


Figura 61: Gráfico de concentração de o.m.p.-xileno em função do tempo no ponto amostral 5.



Lembrando que os pontos 2, 3 e 4, são pontos de coleta dentro do reator com interações água/solo, e que os pontos 1 e 2 são pontos de água livre.

Observou-se que nos gráficos das Figuras 43, 48, 53 e 58, que correspondem ao ponto de amostragem 2, que um decaimento de concentração ocorreu até entre o tempo de 144 horas e 196 horas e logo após a concentração aumentos gradativamente, o mesmo comportamento foi analisado nos gráficos das Figuras 44, 49, 54 e 59 que correspondem ao ponto 3 (12,5 cm a direita do ponto 2, aos 25 cm do corpo de prova de argila).

Gavão et.al., (2000) descreve que a adsorção é provavelmente o tipo mais importante de interação entre contaminantes orgânicos e solo, também descreve que o tempo de contato entre ambos favorece a intensidade da adsorção e aumenta recalcitrância do contaminante adsorvido. Esteves (2012) descreve outro efeito que pode ter acontecido é chamado o efeito de "tailing e rebout", que é quando o tratamento é feito em um dos meios e acaba sendo desorvido pelo meio recalcitrante, o que explicaria a degradação e a posterior acensão de contaminação no meio. Ambos tem uma forte teoria que fundamenta o presente experimento, assim como no teste piloto as concentrações do BTXE tiveram queda considerável e a migração da pluma de contaminação inversa a pluma de agente oxidante, causando o efeito observado. Logo o solo reativo adsorveu o contaminante liberando para o meio aquoso de acordo com o tempo em que o agente oxidante agia. Desta forma quando a ação do agente oxidante terminou havia ainda contaminante adsorvido nos coloides do solo, que foram migrando para as áreas de menores concentrações como descrito pela segunda lei de Fick, buscando o equilíbrio de massa, explicando a curva observada nos gráficos dos dados do ensaio em questão.

Como o tempo de observação do teste foi o dobro do tempo de observação do teste piloto, o teste piloto não demonstrou o término a ação do reagente de Fenton, por isso não seria apropriado a comparação direta.

Como a injeção de concentração de reagente de Fenton foi feita em batelada e não de modo contínuo, o reagente pode ter sido consumido, reagindo com as próprias partículas do solo e não somente com as dos contaminantes (BENDSENN 2011).

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Ao observar os resultados obtidos e a metodologia desenvolvida, é possível afirmar que a oxidação química é uma excelente técnica de descontaminação para interações de solo/água. Com uma eficiência chegando a 95,56% em apenas uma semana.

A metodologia utilizada para a produção da água contaminada foi bem sucedida, em apenas 1 hora de agitação foi possível obter água contaminada com uma alta concentração de BTXE.

Os resultados do teste de bancada demonstraram a rapidez com que o reagente de Fenton reage com os compostos orgânicos voláteis hidrocarbonados, e que apesar de grandes concentrações do reagente não se obteve a extinção de nem um dos compostos em nem um teste feito. Porém observou-se uma grande redução de concentração chegando a margem de 99 % .

O teste piloto provou que somente com efeito difusivo a remediação por processos oxidativos avançados é muito eficiente e que pode ser utilizada não só como meio de tratamento mas como meio de retardamento de plumas, impedindo que aflorem ou que atinjam locais de abastecimento, irrigações, entre outros.

No caso da argila, devido a sua reatividade e sua capacidade de retenção de contaminantes orgânicos, é necessário disser que seria de boa índole fazer alguns ajustes na metodologia e nas concentrações de reagente para melhor atender a concentração sorvida no meio e então se obter melhores resultados.

6.1 Recomendações para trabalhos futuros

Tendo continuidade o estudo, seguem possíveis recomendações para trabalhos futuros:

- Testar a metodologia de produção de água contaminada em diferentes tempos e diferentes agitações;
- Utilizar filtros de carvão ativo nas fases livres do reator para quantificar as perdas por volatilização;
- Aumentar o tempo de resposta do reagente nos testes em reator;
- Utilizar diferentes agentes oxidantes;

REFERÊNCIAS

___ **NBR 6508**: Grãos de solos que passam na peneira 4.8mm – determinação de massa.

___ **NBR 7180**: Solo - Determinação do limite de Plasticidade. Rio de Janeiro, 1984.

___ **NBR 6459**: Solo - Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 1984.

___ **NBR 7181**: Solo - Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.

ABDANUR, A. **Remediação de Solo e Água Subterrânea Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo: Estudo de Caso na Refinaria Duque de Caxias/RJ**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Solos). Programa de Pós Graduação em Ciências do Solo, Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR. 2005. f. 1-2.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR. 9896. **Glossário de Poluição das Águas**, Rio de Janeiro. 1993. 94 f.

ADAMS, M. M. **Estudo de Diferentes Métodos de Extração por Ultra-som de Pesticidas em Latossolo Utilizando Técnicas Cromatográficas**. 2002. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – 2009**.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP (BRASIL). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2012**. Rio de Janeiro: ANP, 2012. Disponível em :<http://www.anp.gov.br/?pg=61387&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1348433443713#Se_o_1>, acesso em 23/09/2012.

ANDRADE, J. A. **Otimização da reação Fenton Visando Aplicações na Remediação *in situ* e *ex situ* de Águas Subterrâneas**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. 2005. 232 f.

ANP - Agência Nacional de Petrobrás em <<http://www.anp.com.br>>: Acesso em outubro de 2013.

BAPTISTA, S. J. **Seleção das Melhores Condições de Biodegradação de Petróleo em Solo Argiloso**. 2003. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2003.

BAUTISTA, P., MOHEDANO, A.F., CASAS, J.A., RODRIGUEZ, J.J. An overview of the application fo Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.83, p. 323-1338, 2008.

BENNESEN L.R. **Activated Peroxygens for Remdiation of Contaminated Soil and Groundwater**. Tese de Pós Doutorado (Aalborg University for the degree of Dorctor of Philosophy)Faculty of Engineering and Science, Esbjerg – Dinamarca do Sul. 2011. 99f.

BERTORELLI, A.; HARALYI, N. **Geologia do Brasil**. In: OLIVEIRA, A. M. S.; BRITO, S. N. A. (Coord.) Geologia de engenharia. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 584 p, 1998.

BOLFARINE H. BUSSAB, W.O. Edegar Blucher. **Elementos de Amostragem**. São Paulo: EMATER. 274p 2005.

BOSCARDIN B.N.R., BORGHETTI, J. R., ROSA FILHO, E. F., **Aquífero Guarani: A verdadeira interação dos países do Mercosul**. Fundação Roberto Marinho. 2004.

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.

BRITO N.N., e SILVA V.B.M.. Processos Oxidativos Avançados e Sua Aplicação Ambiental. REEC – **Revista Eletronica de Engenharia Civil** n°3, Volume1, pag. 36-47, 2012.

BUXTON, F.J., BELTRAN-HEREDIA, J., ACERO, L.A., RUBIO, F.J. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}$ -) in aqueous solutions. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v.17, p 5713-886,1988.

CASTELLO, Leonardo Zani; MOREIRA, César Augusto and BRAGA, Antonio Celso de Oliveira. **Estudo geofísico de vazamento controlado de álcool combustível em escala laboratorial**. *Rev. Bras. Geof.* [online]. 2011, vol.29, n.2, pp. 231-237. ISSN 0102-261, 2011.

CHAMARRO, E., MARCO,A., SPLUGAS, S. Use of Fenton to improve organic Chemicals biodegradability. **Water Research**, v.35, n.4, p.1047-051, 2009.

CHIOU, C. T. Theoretical consideration of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil matter. **Reaction and movement of organic chemical in soil**. v 1. p . 1-29, 1989.

CHIOU, C. T.; PORTER, P.E., SCHMEDDING, D.W. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. **Environmental Science and Technology**, v. 17, p. 227-231, 1983.

COELHO, A. CASTRO, A.V., DEZOTTI, M., SANT'ANNA Jr, G.L. Treatment of petroleum refinery by advanced oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, p.178-184, 2006.

COELHO, A., CASTRO. A. V., DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR, G. L. Treatment of petroleum refinery by advanced oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, p. 178-184, 2007.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB); **Áreas Contaminadas no Brasil**. Disponível em :<<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/O-que-s%E3o-%E1%81reas-Contaminadas/1-oquesao>>. Acesso em Set. 2012.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB); **Solo Qualidade do solo**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/qualidade-do-solo/42-qualidade-do-solo>>. Acesso em 5 de agosto de 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB); **Água Subterrânea - Relatório 2007-2009**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios#>>. Acesso em 5 agosto de 2013.

CORRER, C. J. **Tratamento in situ de Solo Contaminado com Petróleo Utilizando Tensoativos e Peróxido de Hidrogênio**. 2008. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Hídricos). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

CORSEUIL, H. X. ; CHIARANDA, H. S. ; ALVAREZ, P. J. J. ; GOMES, A. P. N.; MONIER, A. L.; DO ROSARIO, M. Biodegradation of Soybean and Castor Oil Biodiesel: Implications on the Natural Attenuation of Monoaromatic Hydrocarbons in Groundwater. **Ground Water Monitoring & Remediation**, v. 31, p. 111-118, 2011.

CORSEUIL, H.X., MARINS, M. D.M. 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.

CRAIG R. F., Mecânica dos Solos. 7 ed. Editora LTC, São Paulo, 587 pag. 2013.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.. LITTER, M.I. Procesos Avanzados de Oxidación para La Eliminación de Contaminantes. In:CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálise Heterogénea, 2001.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro, **Embrapa Solos**, 312p, 2006.

EPA - Environmental Protection Agency, Handbook - Advanced oxidation process. Office of Research and Development, Washington, United States, 1998. Acesso < http://nlquery.epa.gov/epasearch/epasearch?querytext=oxidation+chem&x=5&y=11&fid=&areaname=&typeofsearch=epa&areacontacts=http%3A%2F%2Fwww.epa.gov%2Fepahome%2Fcomments.htm&areasearchurl=&result_template=epafiles_default.xsl&filter=sample4filt.hts > 2010.

EVANGELISTA, Z. S. **Estudo da Remoção de Compostos Orgânicos, Benzeno e Tolueno, em solução Aquosa pro PROCESSO Oxidativo Avançado do Tipo Fenton**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 90f. 2009.

FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. **Hidrologia: conceitos e Aplicações**. Fortaleza: CPRM, LABHID-UFPE,.Cap. 1. P. 13-33. 1997.

FENTON, H.J.H., Oxidation of Tartaric Acidic in presence of Iron. **Journal of the Chemical Society Transactions**, v.65 p.899-910. 1894.

FERREIRA, G. D. **Biorremediação de Solo Argiloso Contaminado com Gasolina Aditivada com Diferentes Teores de Etanol**. 2010. 45 a 55 f. Dissertação (Mestrado

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Escola Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro - RJ.

FETTER, C.W. **Contaminant Hydrogeology**. New York: Macmillan Publishing Company. 1993.

FREEZE, R.A, CHERRY, L.A. **Groundwater**. Prentice-Hall, Englewood Cliffs. p,604, 1979.

GABORIAU, H.; SAADA, A. Influence of heavy organic pollutants of anthropic origin on PAH retention by kaolinite. **J. Chemosphere**, vol. 44, n° 7, p. 1633-1639.2001.

GABORIAUD, R., LELIÈVRE, J., LETERLLIR, P., LEMORDANT, D., MILLOT, F. In *Therodynamique appliquée à la chimie des solutions*, ed. Ellipses, Paris, p. 112-113, 1988.

GALVÃO, S. A. O., MOTA, A. L. N., SILVA, D. N., MORAES, J. E. F., NASCIMENTO, C. A. O., CHIVONE - FILHO, O. Application of the foto-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. **Science of the Total Environment**, v. 367, p. 42-49, 2006.

GÁLVEZ J.B., RODRIGUES S.M., GASCA C.A.E., BANDALA E.R, GEOLOVER S. Purificación de águas por fotocátalisis eterogénea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de CONTaminentes por Fotocátalisis Heterogénea, 2001.

GIRARDELLO, V. *et al.* Comparação das técnicas de atenuação natural, bioaugmentação e bioventing para avaliar biodegradação de um solo contaminado com biodiesel. In: CONGRESSO REGIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA EM ENGENHARIA E VII FEIRA DE PROTÓTIPOS, 22. 2007, Passo Fundo. **Anais...** Passo Fundo : UPF, 2007.

GOUVEIA, J. L. N.; NARDOCCI, A. C. Acidentes em Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis: Subsídios para a Vigilância em Saúde Ambiental. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n.2, p. 317-324, jul./set., 2007.

HELENO, F.F.; QUEIROZ, M.E.L.R.; NEVES, A.A.; FREITAS, R.S.; FARONI, L.R.A.; OLIVEIRA, A.F. Effects of ozone fumigation treatment on the removal of residual difenoconazole from strawberries and on their quality. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v.49, n.2, p.94-101, 2014.

HU, D., TOLOCKA, M., Li, Q., KAMENS, R. M. A kinetics mechanism for predicting secondary organic aerosol formation from toluene oxidation in presence of NO_x and natural light, **Atmospheric Environment**, v.41, 2007 p6478-6496.

HUANG, C.P., DONG, C., TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v.13 p. 361-377, 1993.

HULING S.G. e PIVETZ E.B. In-Situ Chemical Oxidation. **APE - United States Environmental Protection Agency**. Disponível em : <http://nlquery.epa.gov/epasearch/epasearch?querytext=chemical+oxidation&x=12&y=15&fld=&areaname=&typeofsearch=epa&areacontacts=http%3A%2F%2Fwww.epa.gov%2Fepahome%2Fcomments.htm&areasearchurl=&result_template=epafiles_default.xml&filter=sample4filt.hts>. Acesso em 10 agosto de 2013.

IGARN –Secretaria de recursos Hídricos do Rio Grande do Norte. **Cadastramento e Nivelamento de Poços do Aquífero Barreiras no Município de Natal/RN**. Natal, 2007. 1º v.

IPCS. **Environmental health criteria 150 - BTXE**. INCHEM, 1993. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documentr/ehc/ehc/ehc150.htm>>. Acesso em 04 fev. 2013.

KNOP A. **Estudo do comportamento de liners atacados por ácido sulfúrico.** Tese Doutorado em Engenharia Civil Geotecnia e Meio Ambiente. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre - RS p.256, 2007.

KNOP A., THOMÉ A., **Movimento de Contaminantes no Solo.** Pós Graduação em Infra-estrutura e Meio Ambiente – UPF, 2008.

KNOP, A. Estudos dos fenômenos de transporte de solos. **Relatório regido pra disciplina de Novos Materiais Geotécnicos**, curso de doutoramento ppgEC - UFRGS p. 19, Porto Alegre - RS, 2004.

LAGRAGA, T.W., BUCKINGHAM, P.L., EVANS, J.C. Stabilisation and solidification. Hazardous Waste Management, McGraw-Hill, p.641-704, 1994.

Lei nº 12.351, que *Dispõe sobre a Exploração e a Produção do Petróleo DE DEZEMBRO DE 2010 ACESSO 03 de junho de 2014.* < <http://leidireto.com.br/lei-12351.html>>.

LOPES, T. J. **Desenvolvimento de Estratégias para Aperfeiçoar a Utilização de Argilas Adsorventes em Processos Industriais.** 2006. 146 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

LUCHESE, E. B. **Fundamentos da química do solo.** Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2002.

MANSILLA, H.D; YEBER, M.C., FREER, J.; RODRÍGUEZ, J.; BAEZA, J. Homogeneous and Heterogeneous Advanced Oxidation of a Bleaching Effluent from the Pulp and Paper Industry. Wat. Sci. Tech, v 35, n. 4, p. 273-278. 1997.

MARALHÃO, D. TEIXEIRA, A. C. ARAÚJO, T. M. A. **Procedimentos de Investigação e Avaliação da Contaminação em Postos de Combustíveis, Utilizando Metodologias de Análises de Risco: Aplicação da ACBR em Estudo de Caso na RMS.** 2007. 07 a 12 f. (Monografia Curso de Especialização em Gerenciamento de Tecnologias Ambientais e Tecnologias). Universidade Federal da Bahia. Salvador - BH.

MINISTÉRIO DA SAÚDE BRASILEIRA 2013 PORTARIA 518 DE MARÇO DE 2004. Acesso em 03 de março de 2014 <<http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>>.

MONTGOMERY, C.W., **Environmental Geology**. 4 ed. Dubuque, C. Brown Publishers. 1995. 465 pg.

NANNI, A. S. **Contaminação do Meio Físico por Hidrocarbonetos e Metais na Área da refinaria Alberto Pasqualini, Canoas, RS**. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS. 2003. 156f.

NASCIMENTO, L. A. **Remediação de Solos Contaminados com Óleo Diesel Utilizando um Sistema de Lavagem com Microemulsões**. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

NESHEIWAT, F.K., SWANSON, A.G., Clean contaminated sites using Fenton's reagent. **Chemical Engineering Progress**, v.96,p. 61-60, 2000.

PHELPS, C.D., KAZUMI, J., AND YOUNG, L.Y. (1996) Anaerobic degradation of benzene in BTX mixtures dependent on sulfate reduction. **FEMS Microbiol Lett**. 145: 433–437, 1996.

PICARELLI, S. **Avaliação da Contaminação de Solos por Hidrocarbonetos e Metais Pesados em Diques de Contenção**. 2003. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

PICÓ, Y. ; MOLTÓ, J. ; MAÑES, J. ; FONT, G. Solid Phase Techniques in the Estration of pesticides and Related Compounds from Foods and Soils. **Journal of Micro colum Separations**: 331-359, 1994.

PIGNATELLO, J.J., OLIVEIROS, E. e MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Environmental Science and Technology**, v.36, p. 1-84, 2006.

PINTO, C. S. **Curso Básico de mecânica dos solos**. 3. Ed. São Paulo: Oficina de Textos. 2013.

PINTO, C. S. **Curso Básico de mecânica dos solos**. 3. Ed. São Paulo: Oficina de Textos. 2006.

REGINATTO, C. **Bioventilação em um solo argiloso contaminado com mistura de diesel e biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade de Passo Fundo - RS, p. 71 111f. 2012.

RESENDE, M. CURI, N. RESENDE, S.B. CORRÊA, G.F. **Pedologia – Base para distinção de ambientes**. 4º ed. Viçosa: NEPUT, 2002. 338p.

RESOLUÇÃO CONAMA 420: **Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quando à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas**. Publicado no DUO nº 249, pág. 81-84, 2009.

RISER-ROBERTS, E., *Remediation of Petroleum Contaminated Soil: Biological, Physical, and Chemical Processes*, **Lewis Publishers**, Boca Raton, FL pag.135-142, 1998.

SALOMÃO, R.P., NEPSTAD, D.C., VIEIRA, I.C. Biomassa e estoque de florestas tropicais primárias e secundárias. In: *Floresta Amazônica: Dinâmica, Regeneração e Manejo*. **Acta Amazonica**. pag.99-119, 1998.

SEABRA, P. N. C. **Aplicação de Biopilha na Biorremediação de Solos Argilosos Contaminados com Petróleo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SHARMA, H. D. E REDDY, K. R. **Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment, and Emerging Waste Management Technologies**. New Jersey: John Wiley & Sons, 992 p, 2004.

SILVA B.L.M. e CORSEUIL H.X. Groundwater microbial analysis to assess enhanced BTEX biodegradation by nitrate injection at a gasohol-contaminated site. **International Biodeterioration & Bioregradation**. Concordia-SC. v. 67 p.21-27, 2012.

SILVA, A.C.; HORAK, I.; TORRADO, P.C.; CORTIZAS, A.M.; RACEDO, J.R. & CAMPOS, J.R.R. Turfeiras da serra do espinhaço meridional - MG. II - Influência da drenagem na composição elementar e substâncias húmicas. **Revista Brasileira de Ciências dos Solos**. 33:1399-1408, 2009.

SILVA, D. N. **Remediação de Solos Impactados com Poluentes Orgânicos Usando os Reagentes de Fenton**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, São Paulo-SP. 124 f, 2007.

SOARES, A. **Bases Técnicas para Remediação de Solos e Águas Subterrâneas Utilizando Processos Oxidativos Avançados**. Tese (Doutorado em Química). Universidade de Campinas, Campinas-SP. 2008. 150 f.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. São Paulo, Edgard Blücher, v.3, 2º ed, 1992.

STRECK, E. V; KAMPF, N; DALMOLIN R.S.D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C.; SCHNEIDER, P. **Solos do Rio Grande do Sul**. Editora da Universidade UFRGS, Porto Alegre, RS, 107p, 2008.

STRECK, Edmar Valdir. **Solos do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: EMATER, 107p, 2002.

TEDESCO MJ; GIANELLO C; BISSANI CA; BOHNEN H; VOLKWEISS SJ. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: UFRGS. 188p. 1995.

TEDESCO, M; ANGHINONI, I; VOLKWEISS, S. J.; MIELNICZUK, J.; BOHNEN, H; GIANELLO, C; STANNL, J. G.; BIASSANI, C. A. e MEURER, E. **Apostila da Disciplina de Princípios de Fertilidade de Solos**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1992. 230 p.

TEXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F. Processos Oxidativos - Conceito teórico. **Caderno temático**, vol 1, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Instituto de QUÍMICA - IQ, laboratório de química ambiental - LQA, Campinas - SP, 2004.

TIBURTIUS E. R.L.; ZAMORA P.P.; EMMEL A.; LEAL E.S; Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados, **Química Nova**, Vol.28, No. 1, 61-64, 2005.

TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v 28, n.1, p. 61-64, 2005.

VIEIRA, L. S. **Manual da Ciência do Solo: com ênfase em solos arenosos**. 2º Ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres Ltda, 1975.

VOYUTSKY, S. Colloid Chemistry. **Mir Pub.**, Moscou, Russian. p. 186, 1978.

WATTS, R.; TEEL, A. "Treatment of Contaminated Soils and Groundwater Using ISCO." Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management. **Journal Environmental Engineering** 2006.

WATTS, R. ; TEEL, A. "Chemistry of Modified Fenton's Reagent (Catalyzed H₂ O₂ Propagations-CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation." **Journal Environmental Engineering**, 131(4), 612-622, 2005.

YONG, N.R.; MOHAMED A.M.O; WARKENTIN, B.P. Principles of contaminant transport in soil. **Elsevire**. p 327. 1992.

ZARTH, C. S. P. **Reações Químicas em Óleo de Soja Utilizando Celadonita**. 2008. 134 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.