



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Carolina Acioli Pereira

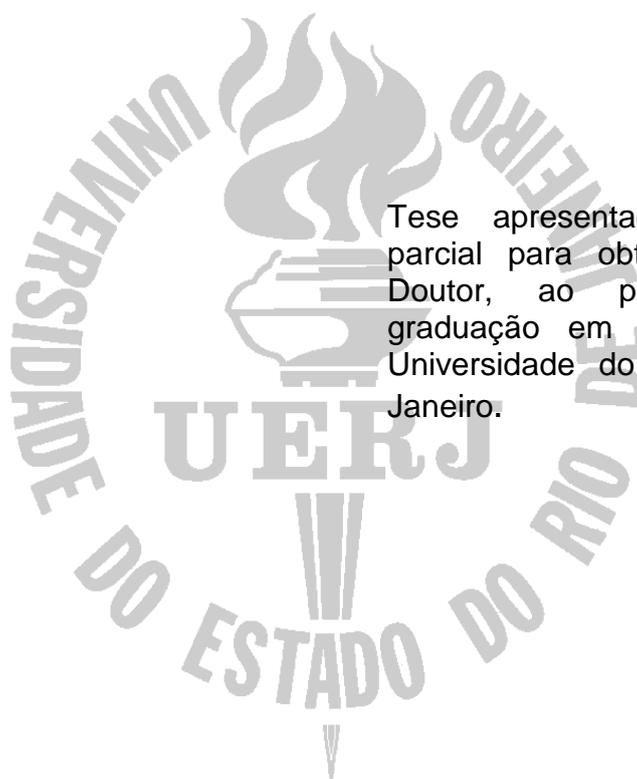
**A influência da presença de ferro endógeno de solos brasileiros na
remediação de diesel via reagente de Fenton modificado**

Rio de Janeiro

2012

Carolina Acioli Pereira

A influência da presença de ferro endógeno de solos brasileiros na remediação de diesel via reagente de Fenton modificado



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao programa de Pós-graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadora: Prof^a. Dra. Monica Regina da Costa Marques

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Vidal Pérez

Rio de janeiro

2012

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/A

P436 Pereira, Carolina Acioli.

A influência da presença de ferro endógeno de solos brasileiros na remediação de diesel via reagente de Fenton modificado / Carolina Acioli Pereira. - 2012.

112f.:il.

Orientadora: Monica Regina da Costa Marques

Coorientador: Daniel Vidal Pérez

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Inclui Bibliografia.

1. Solo - Conservação - Brasil - Teses 2. Solo urbano - Uso - Brasil - Teses. 2. Combustíveis diesel - Brasil - Teses. I. Marques, Monica Regina da Costa. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título

CDU 631.4(81)

Autorizo apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Carolina Acioli Pereira

Data

Carolina Acioli Pereira

A influência da presença de ferro endógeno de solos brasileiros na remediação de diesel via reagente de Fenton modificado

Tese apresentada, como requisito para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovado em 05 de junho de 2012.

Banca examinadora:

Prof^a. Dra. Mônica Regina da Costa Marques (Orientadora)
Instituto de Química da UERJ

Prof. Dr. Daniel Vidal Pérez (Coorientador)
Embrapa Solos

Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa
Faculdade de Tecnologia da UERJ

Prof. Dr. Luiz Claudio de Santa Maria
Faculdade de Química da UERJ

Prof. Dr. Alcides Wagner Serpa Guarino
Faculdade de Ciências Biológicas da UNIRIO

Prof^a Dra. Magali Christe Cammarota
Escola de Química da UFRJ

Rio de Janeiro
2012

DEDICATÓRIA

À minha família, pelo amor e compreensão nos momentos de luta.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por todas as oportunidades.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Monica Regina da Costa Marques pela amizade, incentivo, apoio e parceria. Obrigado pela sua orientação objetiva.

Ao meu co-orientador Daniel Vidal Pérez pelo apoio, confiança e exaustivas discussões. Obrigado pela sua orientação.

A meus pais, Wilton dos Santos Pereira e Vanda Acioli Pereira, pelo amor incondicional, pela educação e pelos ensinamentos ao longo da vida.

Aos meus irmãos Marcelo Acioli Pereira e Luciana Acioli Pereira que souberam me incentivar e me apoiar nos mais difíceis momentos, e a vibrar comigo diante da conquista de cada etapa de trabalho.

Aos meus amigos e familiares pelo incentivo em todos os momentos.

A todos os professores do PPGMA pelo aprendizado que me proporcionaram.

Aos membros da comissão examinadora.

À FAPERJ, pelo apoio concedido para a realização deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.

Albert Einstein

RESUMO

PEREIRA, Carolina Acioli. *A influência da presença de ferro endógeno de solos brasileiros na remediação de diesel via reagente de Fenton modificado. Brasil. 2012. 112f.: il. Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.*

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) surgem como uma tecnologia eficiente para a remediação de áreas contaminadas com óleos, permitindo em muitos casos a completa degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos recalcitrantes. Dentre os POA, o reagente de Fenton se destaca por sua simplicidade operacional e tecnologia eficiente para grande carga orgânica, assim como, envolve tempo e custo de processos reduzidos. A literatura reporta uma variedade de trabalhos envolvendo remediação de solos arenosos por POA. Estes resultados não devem ser aplicados diretamente para remediar solos brasileiros devido à variedade dos tipos de petróleo e à grande extensão do território brasileiro rico em diferentes tipos de solos predominantemente argilosos. Dessa forma, é de extrema importância o profundo conhecimento de avaliação e indicação de uma forma de se remediar o solo com condições menos agressivas evitando assim a sua desertificação. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do teor e da forma do ferro endógeno na remediação do tipo Fenton em diferentes amostras de solos brasileiros contaminados com óleo diesel. Dez diferentes tipos de solos brasileiros: argissolo (Arg), chernossolo (Che), latossolo vermelho (LV), latossolo amarelo (LA), latossolo vermelho e amarelo (LVA), latossolo férrico (LE), neossolo (NeQ), organossolo (Org), solonchak (Soc), vertissolo (Ver). Os teores das diferentes formas de ferro endógenos (amorfo, cristalino, biodisponível e total) foram determinados pela extração por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Fe-CDB), extração com oxalato ácido de amônio (Fe-oxalato), extração com ácido sulfúrico (Fe₂O₃-AS) e extração com solução de ácido dietileno triamino pentacético (Fe-DTPA), respectivamente. A avaliação da eficiência de oxidação pela dosagem de H₂O₂ e a forma de ferro disponível, assim como a sua quantidade, foi avaliada segundo correlação de Pearson. Verificou-se que a maioria dos solos argilosos tropicais (LV, LE, LA), mesmo apresentando uma grande quantidade de óxido de ferro cristalino (Fe-DCB) comparados aos solos tipo arenosos (NeQ, Org, Soc), apresentaram resultados de remediação semelhantes aos solos arenosos. Além disso, não foi observada uma correlação linear entre a quantidade de óxido de ferro cristalino e a eficiência da remediação, porém sugere-se que a elevada quantidade de óxido de ferro cristalino (Fe-DCB) adsorva os íons ferro da solução. O LVA foi o solo que apresentou a maior eficiência de remediação, independente da adição ou não de ferro. Este resultado foi atribuído à sua maior quantidade de ferro amorfo (Fe-oxalato). A tentativa de se correlacionar a remediação com algumas propriedades dos solos demonstrou que a correlação com pH, sem considerar o solonchak (Soc) é a que apresenta maior significância, ou seja, é o pH do solo que parece influenciar o grau de diferenciação das remediações com ou sem adição de ferro. Em solos mais arenosos, a eficiência da remediação com a adição de ferro exógeno foi mais significativa do que a observada para os solos argilosos.

Palavras-chave: Remediação. Solos brasileiros. Ferro endógeno. Reagente de Fenton. Óleo diesel.

ABSTRACT

The Advanced Oxidation Processes (POA) appear as an efficient technology for remediation of areas contaminated by oils with, in many cases, cause the complete degradation of a wide range of recalcitrant organic compounds. Among the POA, Fenton's reagent stands out for its operational simplicity and efficient technology for a large organic load, and involves reduced time and cost processes. The literature reports a variety of works involving remediation of sandy soils by POA. These results should not be applied directly to remedy brazilian soils due to the variety of types of oil and the large expanse of brazilian territory rich in different types of soils predominantly clayey. Thus, it is extremely important to enhance knowledge evaluation and indication to remedy soil conditions in a less aggressive way and therefore to prevent desertification. This study aimed to evaluate the effectiveness of the content and form of endogenous iron in the remediation of Fenton like in different samples of brazilian soils contaminated with diesel oil. Ten different types of brazilian soils were studied: argisol (Arg), chernosol (Che), latosol red (LV), latosol yellow (LA), latosol red-yellow (LVA), latosol ferriferous (LE), neosol (NeQ), organosol (Org), solonchak (Soc), vertisol (Ver). The levels of different forms of endogenous iron (amorphous, cristalline, and biodidponível total) were determined by extraction with dithionite-citrate-bicarbonatate (Fe-DCB), extraction with ammonium oxalate (Fe-oxalate), extraction with sulfuric acid (Fe₂O₃-AS) and extraction with solution of diethylene triamine pentaacetic acid (Fe-DTPA), respectively. The evaluation of the efficiency of oxidation by H₂O₂ and the dosage form of available iron, as well as its quantity was assessed by Pearson's correlation. It was found that most tropical clayey soils (LV, LE, LA), even with a large amount of crystalline iron oxide (Fe-DCB) compared with sandy soil type (NeQ, Org, Soc), results showed remediation similar to sandy soils. Furthermore, there was observed a linear relationship between the amount of crystalline iron oxide and efficiency of remediation, but it is suggested that the high amount of crystalline iron oxide (Fe-DCB) adsorb iron ions from solution. The LVA was the soil with the most efficient remediation, whether or not the addition of iron. This result was attributed to a greater amount of amorphous iron (Fe-oxalate). Attempts to correlate with certain properties remediation of soils showed that the correlation with pH without considering the solonchack (Soc) has the greatest significance, that is, the pH of the soil appears to influence the degree of differentiation of remediation with or without added iron. On more sandy soils, the efficiency of remediation with the addition of exogenous iron was more significant than that observed for the clay soils.

Keywords: Soil remediation. Brazilian soils. Endogenous iron. Fenton's reagent. Oil diesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Perfil típico de um solo ilustrando os tradicionais horizontes: O, A, B e C.	25
Figura 2 -	Guia para grupamento de classes de textura para solo	27
Figura 3 -	Distribuição dos solos no Brasil baseado no Mapa de Solos do Brasil, atualizado segundo o atual Sistema Brasileiro de Classificação de Solos	30
Figura 4 -	Representatividade dos Latossolos: (a) Vermelho (LV) e Latossolo Vermelho/Amarelo (LVA); (b) Latossolo Vermelho (LV); (c) Latossolo Férrico (LE) em território nacional brasileiro.	32
Figura 5 -	Representatividade do Argissolo (Arg) em território nacional brasileiro.	33
Figura 6 -	Representatividade do Neossolo (NeQ) em território nacional brasileiro.	33
Figura 7 -	Bloco diagrama mostrando a espessura do solo (horizonte A + B) de várias classes de solos.	34
Figura 8 -	Diferentes fases presentes nas zonas insaturada e saturada de um solo.	42
Figura 9 -	Comparação dos valores de HPA inicial e final após a reação de foto-Fenton nos solos.	53
Figura 10 -	Efeito da $[H_2O_2]/Fe^{3+}$ na remoção de massa de TEO.	57
Figura 11 -	Comparação da degradação do diesel em diferentes tipos de solo.	58
Figura 12 -	Espectro de FTIR típico de um óleo diesel.	75
Figura 13 -	Cromatograma da amostra de óleo diesel.	75
Figura 14 -	Espectro de massas típico de um composto presente no óleo diesel.	76
Figura 15 -	Regressão de segundo grau entre a concentração de ferro extraído por solução de Ácido dietileno triaminopentacético (Fe-DTPA) e a remediação média das amostras de solos usadas.	88
Figura 16 -	Regressão de segundo grau inversa entre a concentração de ferro extraído por ataque sulfúrico e a remediação média das amostras de solos usadas.	89

Figura 17 -	Regressão de segundo grau inversa entre a concentração de ferro extraído por solução de Ditionito-Citrato-Bicarbonato (Fe-DCB) e a remediação média das amostras de solos usadas.	90
Figura 18 -	Relação entre o ferro extraído Fe ₂ O ₃ -AS, Fe-DCB e Fe-DTPA.	91
Figura 19 -	Regressão de segundo grau entre e concentração de ferro extraído por solução de Oxalato de amônio e a remediação média das amostras de solos usadas.	92
Figura 20 -	Regressão de primeiro grau (linear) entre o teor de argila e a remediação média das amostras de solos usadas.	93
Figura 21 -	Relação entre o teor de argila e o ferro extraído no ataque sulfúrico (Fe-AS0, por DCB (Fe-DCB) e por DTPA (Fe-DTPA).	94
Figura 22 -	Relação obtida entre as médias das remediações dos dez tipos de solos com o ferro extraído por ataque sulfúrico (Fe ₂ O ₃ -AS).	96
Figura 23 -	Relação obtida entre as médias das remediações dos nove tipos de solos (sem a amostra Soc) com o ferro extraído por ataque sulfúrico (Fe ₂ O ₃ -AS).	96
Figura 24 -	Relação obtida entre as médias das remediações dos dez tipos de solos com o ferro extraído por DCB (Fe-DCB).	97
Figura 25 -	Relação obtida entre as médias das remediações dos nove tipos de solos (sem a amostra Soc) com o ferro extraído por DCB (Fe-DCB).	97
Figura 26 -	Relação obtida entre as médias das remediações dos dez tipos de solos com o ferro extraído pelo oxalato (Fe-Oxalato).	98
Figura 27 -	Relação obtida entre as médias das remediações dos dez tipos de solos (sem a amostra Soc) com o ferro extraído por oxalato (Fe-Oxalato).	98
Figura 28 -	Relação obtida entre as médias das remediações dos dez tipos de solos com o ferro extraído por DTPA (Fe-DTPA).	99
Figura 29 -	Relação obtida entre as médias das remediações dos nove tipos de solos (sem a amostra Soc) com o ferro extraído por DTPA (Fe-DTPA).	99
Figura 30 -	Correlação entre a diferença da remediação com e sem ferro (C-S) e o pH natural dos solos (com exceção da amostra Soc).	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação quanto ao tamanho dos componentes da fase sólida do solo	23
Tabela 2 -	Classificação dos tipos de colóides no solo.	23
Tabela 3 -	Extensão e distribuição das classes de solos no Brasil	31
Tabela 4 -	Reações de dissolução dos óxidos de Fe ³⁺	37
Tabela 5 -	Classificação das tecnologias de remediação de solos contaminados	44
Tabela 6 -	As concentrações residuais de HPA e eficiências de degradação obtidos com as reações foto-Fenton baseado no desenho factorial 2 ⁴⁻¹ .	52
Tabela 7 -	Níveis dos dois planejamentos fatoriais.	53
Tabela 8 -	Produtos químicos utilizados nas análises	61
Tabela 9 -	Equipamentos utilizados nas análises	62
Tabela 10 -	Condições do CG de alta resolução para caracterização do óleo diesel contaminante	71
Tabela 11 -	Condições cromatográficas do CG de alta resolução acoplado ao Massas	72
Tabela 12 -	Fontes de variação utilizadas nas análises de variância	73
Tabela 13 -	Localização das dez amostras de solos estudados	77
Tabela 14 -	Caracterização granulométrica, físico-química e química dos dez tipos de solos estudados	77
Tabela 15 -	Concentração de óxidos de ferro a partir de quatro fontes de soluções extratoras	80
Tabela 16 -	Eficiência na extração do contaminante dos solos por Soxhlet em testes de branco	81
Tabela 17 -	Avaliação da remediação de diferentes solos brasileiros com diferentes condições experimentais	83
Tabela 18 -	Média dos resultados da remediação independente da adição ou não de solução de ferro e de concentrações distintas de peróxido	86

Tabela 19 -	Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre as diferentes extrações de ferro obtidas das amostras de solos estudadas e as suas remediações médias	87
Tabela 20 -	Equação da reta e valor de R^2 das médias de todas as remediações e a concentração de ferro extraído por solução de Ácido dietileno triaminopentacélico (DTPA)	88
Tabela 21 -	Equação da reta e valor de R^2 das médias de todas as remediações e a concentração de ferro extraído por solução de Ácido Sulfúrico (AS)	89
Tabela 22 -	Equação da reta e valor de R^2 das médias de todas as remediações e a concentração de ferro extraído por solução de Ditionito-Citrato-Bicarbonato (Fe-DCB)	90
Tabela 23 -	Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre algumas propriedades físicas e químicas obtidas das amostras de solos estudadas e as suas remediações médias	93
Tabela 24 -	Média dos resultados da remediação independente da adição ou não de solução de ferro e de concentrações distintas de peróxido	95
Tabela 25 -	Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre as propriedades dos solos e a diferença entre as médias das remediações dos solos com e sem adição de ferro.	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, de gás natural e biocombustíveis
AS	Ataque com ácido sulfúrico
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
CDB	Ditionito Citrato bicarbonato
CG	Cromatografia Gasosa de alta resolução
CG/EM	Cromatografia em fase gasosa de alta resolução acoplada à Espectrometria de Massas
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CO	Carbono Orgânico
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquid (fase líquida não aquosa densa)
DTPA	Ácido dietileno triaminopentacético
ETDA	Ethylenediamine Tetraacetic Acid (Ácido etilenodiamino tetra-acético)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia no infravermelho por transformação de Fourier)
HPA	Hydrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ICP-IO	Inductively coupled plasma (Espectroscopia de plasma indutivamente acoplado)
LNAPL	Light Non-Aqueous Phase Liquid (fase líquida não aquosa leve)
MO	Matéria Orgânica
NAPL	Non-Aqueous Phase Liquid (fase líquida não aquosa)
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado
SBCS	Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos
TFSA	Terra fina Seca ao Ar

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	REVISÃO DA LITERATURA	19
1.1	Solos brasileiros	19
1.1.1	<u>Perfil do solo</u>	21
1.1.2	<u>Classificação dos solos brasileiros</u>	23
1.1.3	<u>Propriedade química dos solos</u>	31
1.1.4	<u>Reserva mineral dos solos</u>	33
1.2	Hidrocarbonetos e a contaminação dos solos	35
1.3	<u>Processo de Oxidação Avançado (POA)</u>	42
1.3.1	<u>Peróxido de hidrogênio: Agente oxidante</u>	43
1.3.2	<u>Reagente de Fenton</u>	44
1.4	Processos de Fenton aplicados a remediação de diesel em solos	46
2	OBJETIVOS	57
2.1	Objetivo geral	57
2.1.1	<u>Objetivos específicos</u>	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	58
3.1	Procedimentos	59
3.1.1	<u>Caracterização dos solos</u>	59
3.1.1.1	Granulometria.....	60
3.1.1.2	pH em água.....	60
3.1.1.3	Capacidade de troca catiônica (CTC).....	61
3.1.1.4	Medidas de Cálcio, Magnésio e Alumínio trocáveis.....	61
3.1.1.5	Hidrogênio e Alumínio extraíveis.....	62
3.1.1.6	Carbono orgânico.....	63
3.1.2	<u>Soluções extratoras de ferro</u>	63
3.1.2.1	“Ataque” sulfúrico (AS).....	63
3.1.2.2	Ácido dietileno triaminopentacético (DTPA).....	64
3.1.2.3	Citrato-ditionito-bicarbonato (DCB).....	65
3.1.2.4	Oxalato ácido de amônio (Oxalato).....	65

3.2	Contaminação dos solos.....	65
3.3	Análise do peróxido de hidrogênio.....	66
3.4	Solução ácida de sulfato ferroso	66
3.5	Remediação dos solos.....	67
3.5.1	<u>Extração por Soxhlet.....</u>	67
3.6	Análise do óleo diesel por Cromatografia Gasosa de alta resolução.....	68
3.7	Análise do óleo diesel por Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectômetro de massa.....	69
3.8	Análise do óleo diesel por Espectrofotometria na região do infravermelho.....	69
3.9	Estatística.....	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
4.1	Caracterização do óleo diesel.....	71
4.2	Caracterização dos solos.....	73
4.3	Análise das formas de ferro presente nos solos.....	76
4.4	Remediação dos solos	78
4.4.1	<u>Efeito da aplicação de ferro exógeno no processo de remediação dos solos.....</u>	91
5	CONCLUSÃO.....	99
	REFERÊNCIAS.....	101

INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por petróleo e seus derivados não é um fenômeno peculiar dos dias contemporâneos. Desde a Revolução Industrial, após o fim da Segunda Guerra Mundial e mais intensamente nas últimas décadas, a dependência econômica mundial deste combustível tem acarretado um aumento expressivo das áreas contaminadas por petróleo (Sabaté *et al.*, 2004, Tsai e Kao, 2009; Lu *et al.*, 2010).

Estima-se que a principal fonte de contaminação por hidrocarbonetos esteja representada por eventos de acidentes em transporte e distribuição de combustíveis derivados do petróleo – gasolina, óleo diesel e outros, assim como por vazamentos devido à armazenagem inadequada (Halmemeis *et al.*, 2003). Este cenário, do ponto de vista ambiental, preocupa porque a contaminação do meio ambiente por petróleo pode causar danos a saúde humana e ao ecossistema (Grzechclska *et al.*, 2000).

No Brasil, contaminações desse tipo tornaram-se frequentes a partir da década de 40, época em que se registrou um pico no aumento da construção de refinarias e terminais marítimos (Peso-Aguiar *et al.*, 2000). Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível – ANP, até 2007, no Brasil existem 13 refinarias, 19 terminais marítimos e 20 terminais terrestres, 100 bases de distribuição, 179 distribuidoras, aproximadamente 34.000 postos de revenda e um consumo de 1.600 mil barris/dia de produtos derivados de petróleo.

O Brasil, que vem se tornando um grande produtor e consumidor de petróleo, necessita de desenvolver, com urgência, novas tecnologias que visem minimizar estes impactos. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) surgem com uma tecnologia eficiente para a remediação de áreas contaminadas com óleos, permitindo em muitos casos a completa degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos recalcitrantes (Barbusinski, 2009). Assim, com um tempo suficiente de contato entre o contaminante orgânico, os oxidantes químicos podem ser capazes de converter, por exemplo, os hidrocarbonetos de petróleo a dióxido de carbono e água, com conseqüente redução das concentrações destes compostos tanto em solos como em águas subterrâneas.

Dentre os POA encontrados na literatura, o reagente de Fenton se destaca por sua simplicidade operacional e tecnologia eficiente para grande carga orgânica, assim como, envolve tempo e custo de processos reduzidos. Por exemplo, a utilização de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisado pelo Fe^{2+} para formar o agente oxidante (radical hidroxila $\cdot\text{OH}$), é um processo de oxidação avançado que tem sido largamente utilizado para o tratamento de superfície, sub-superfície do solo e águas subterrâneas. (Dorfman e Adams, 1973; Haag e Yao, 1992). O radical hidroxila têm potencial padrão de redução bastante elevado de 2,8 V, menor apenas que o do flúor (3,03 V).

Segundo Teixeira e Jardim (2004), os processos oxidativos avançados apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar: (I) mineralizam o poluente e não somente o transferem-no de fase; (II) muito utilizados para refratários transformando-os em biodegradáveis; (III) podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento; (IV) tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; (V) geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final; (VI) não formam subprodutos tóxicos. Ainda de acordo com a EPA (2004) existem outras vantagens da utilização da oxidação química: (I) possibilidade de remediação in-situ; (II) tempo de remediação curto frente a outros processos (semanas ou meses); (III) redução dos custos de operação e monitoramento; (IV) causa o mínimo distúrbio nas características físicas e químicas originais do local.

Apesar da grande eficiência da utilização do Reagente de Fenton (H_2O_2 catalisado por Fe^{2+}), várias modificações estão sendo realizadas para a promoção de remediação em específicas aplicações ambientais, incluindo a utilização do catalisador contendo quelatos (Andrade, 2005), e a utilização de óxidos e oxihidróxidos presentes naturalmente no solo como catalisador. Estas reações são conhecidas como reagente de Fenton modificado.

A literatura reporta uma variedade de trabalhos envolvendo remediação de solos arenosos por POA (Halmemies *et al.*, 2003; Ferguson *et al.*, 2004; Deng, 2007; Khan *et al.*, 2009, Yap *et al.*, 2011). Estes resultados não devem ser aplicados diretamente para remediar solos brasileiros devido à variedade dos tipos de petróleo e à grande extensão do território brasileiro rico em diferentes tipos de solos predominantemente argissolos. Neste caso, Silva (2012) observou que a remediação de solos contaminados com reagente de pseudo-Fenton em duas categorias representativas de solos brasileiros (um Vertissolo e um Argissolo) impactou

negativamente no solo predominantemente argiloso. Os argilominerais presentes no Vertissolo, rico em argilas expansivas, sofreram degradação após o tratamento pelo reagente de Fenton. Isso não ocorreu nos argilominerais presentes no Argissolo, rico em caulinita. Além disso, foram observadas diminuições no teor de matéria orgânica e na capacidade de troca de catiônica (CTC) dos solos estudados após o tratamento com peróxido de hidrogênio. Estas alterações reduzem a capacidade de retenção de água e nutrientes destes solos, causando a sua desertificação.

Dessa forma, é de extrema importância o profundo conhecimento de avaliação e indicação de uma forma de se remediar o solo com condições menos agressivas evitando assim a sua desertificação.

Dentro deste contexto, Pereira (2009) estudou o uso do processo Fenton remediação de solos brasileiros com diferentes teores de ferro – latossolo vermelho (LV) e latossolo amarelo (LA) – contaminado por diesel. Os resultados indicaram que a remediação do LV, um solo oxidico com elevado teor natural de ferro(III) contaminado com óleo diesel foi bastante satisfatória mesmo na ausência da solução ácida de sulfato ferroso, sendo obtida a mesma eficiência de remediação quando se aumentou o tempo reacional. Além disso, foi observado que nestas condições não ocorreu o aquecimento excessivo do solo, o que era constatado quando se adicionou a solução de ferro (descrita no reagente de Fenton).

Dessa forma, este trabalho tem o objetivo de avaliar a eficiência do teor e da forma do ferro endógeno na remediação do tipo Fenton em diferentes amostras de solos brasileiros contaminados com óleo diesel. A dependência econômica que o Brasil tem do petróleo faz com que seja de extrema importância o profundo conhecimento de como avaliar previamente o impacto ambiental, além de como remediar as áreas impactadas por essa atividade.

REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Solos brasileiros

O solo é um corpo natural da superfície terrestre, independente e dinâmico, resultante da ação cumulativa de fatores pedogenéticos – rocha mãe, clima, tempo e organismos vivos (Embrapa, 1999). Sua qualidade é definida pela capacidade específica de atuar dentro de um ecossistema natural ou manejado, com o objetivo de manter a produtividade dos seres vivos e regular a qualidade da água, do ar e da saúde humana (Karlen *et al.*, 1997; Odum, 1997; Bigham *et al.*, 2002).

Do ponto de vista físico-químico, o solo é considerado um sistema aberto, trifásico e multicomponente. Trata-se de um sistema aberto porque, de maneira geral, encontra-se em equilíbrio com os compartimentos da Terra, como, da hidrosfera, biosfera e atmosfera, sendo livres as trocas de matéria e energia entre esses compartimentos. É um sistema trifásico porque, admite a presença de gases e água em contato direto com as partículas sólidas do solo, sejam elas minerais ou orgânicas. Por fim, o solo é um sistema multicomponente porque suas frações possuem diversas substâncias que interagem entre si. Sendo assim, é um sistema que apresenta várias propriedades que isoladas não traduzem seu comportamento (McBride, 1994; Oliveira, 2001; Coelho *et al.*, 2002).

A fração sólida do solo é constituída de matéria mineral e orgânica. As proporções de cada uma dessas duas frações podem variar dependendo da natureza do solo. No entanto, normalmente, consistem 45% de minerais, e 5% de matéria orgânica, enquanto a outra metade do espaço é dividida e ocupada por água e ar.

A água do solo é o reservatório de sólidos e gases dissolvidos, sendo por isso reconhecida como a solução de solo, ou seja, o meio em que a maioria das reações químicas do solo se desenvolve (Resende *et al.*, 1988; Foth e Turk, 1972; Medina, 1972; Wolt, 1994; Rocha *et al.*, 2004; Tang, 2004).

A matéria mineral do solo inclui fragmentos de rocha e minerais primários, provenientes da fragmentação da rocha-mãe. Além disso, são encontrados minerais de origem secundária resultantes das alterações dos primários, sendo eles, os minerais de argila, óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro e, por vezes, carbonatos de cálcio, magnésio, dentre outros (Ueraha e Gillman, 1981; Sparks, 2004).

Os solos possuem formas e dimensões muito variáveis (Tabela 1), desde pedras de calhaus (ou cascalho), com 200 a 2 mm até humus e argila, com 0,02 a 0,002 mm e <0,002 ou 2 micra (μ), respectivamente. A textura do solo é definida pela proporção nos solos dessas frações (Kiehl, 1979; Lopes e Guilherme, 1992).

Tabela 1 – Classificação quanto ao tamanho dos componentes da fase sólida do solo

Frações	Dimensões (mm)
Calhaus / Cascalho	200 a 2
Areia grossa	2 a 0,2
Areia fina	0,2 a 0,05
Silte	0,05 a 0,002
Humos (colóides orgânicos) ^a	0,02 a 0,002
Argila (colóides argilosos) ^b	<0,002 ou 2 micra (μ)

Nota: ^a Produtos da decomposição da matéria orgânica, transformados biologicamente. ^b Produtos do intemperismo do solo, transformados quimicamente. Fonte: Lopes e Guilherme, 1992.

Na maioria dos solos, as argilas e a matéria orgânica humificada têm propriedades coloidais, dentre as quais se destaca o fato de possuírem carga elétrica de superfície. Por isso esses dois componentes da fração sólida são considerados os maiores sítios de atividade do solo, sendo portanto, os principais responsáveis pela sua reatividade (Sposito, 1989; Tan, 1994; Uerhara e Gillman, 1981). Há dois principais tipos de colóides no solo, os minerais que se encontram em maior quantidade e os colóides orgânicos presentes em menor quantidade no solo (Tabela 2).

Tabela 2 – Classificação dos tipos de colóides no solo

Tipo de colóide	Composição
Minerais	Argilas silicatadas e argilas sesquioxídicas (óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Fe e Al)
Orgânicos	Húmus

Fonte: Lopes e Guilherme, 1992.

1.1.1 Perfil do solo

O solo é resultante da ação combinada dos fatores de formação, como clima, relevo, material de origem, do tempo, dos organismos e dos processos pedogenéticos, como a adição, perda, transportes seletivos e transformações. É representado por um contínuo na paisagem denominado por alguns pedólogos de cobertura pedológica e, apresenta diferentes camadas que se diferenciam entre si por sua organização, constituição e comportamento (Embrapa, 1999; Rocha *et al.*, 2004).

Em geral, as características do solo variam com a profundidade, por causa da maneira pela qual ele se formou ou depositou, em razão das diferenças de temperatura, teor de água, concentração de gases, particularmente gás carbônico e oxigênio e movimentos descendentes de soluto e de partículas. Ou seja, trata-se de um contínuo de material formando diferentes camadas, denominadas horizontes, as quais podem ser identificadas a partir do exame de uma seção vertical do solo denominada perfil do solo. O perfil dos solos é descrito com base nos aspectos morfológicos, como: cor, textura, distribuição, arranjo das partículas sólidas e outras características resultantes da interação dos fatores influenciadores na formação do solo (Embrapa, 1999; Oliveira, 2001; Rocha *et al.*, 2004).

São oito os horizontes ou camadas de solos definidos pela Embrapa: O, H, A, E, B, C, F, R, lembrando que, a rigor, a camada R não faz parte do solo, pois constitui o material subjacente a ele, ainda não modificado pelo intemperismo. A Figura 1 ilustra uma típica estrutura de perfil do solo, onde são apresentados os principais horizontes (O, A, B, C, e R).

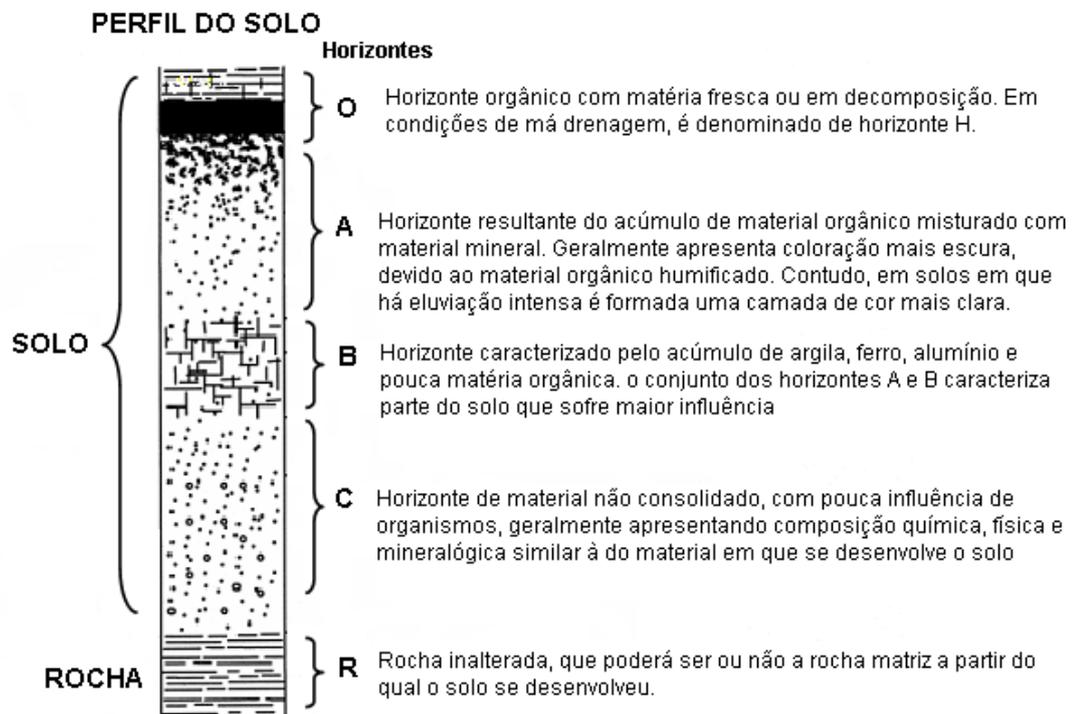


Figura 1 – Perfil típico de solo ilustrando os seus principais horizontes: O, A, B e C. Fonte: Tang, 2004.

Normalmente estes principais horizontes citados apresentam variações mais ou menos acentuadas, fazendo com que sua constituição e composição sejam influenciadas por diversos fatores e processos pedogenéticos. Nestes casos, estes horizontes são representados por uma ou mais letras minúsculas ao lado de cada letra que designa o horizonte principal, assim como, sufixos numerais também podem ser encontrados da mesma forma para designar divisões efetuadas dentro de um mesmo horizonte (Embrapa, 1999). Assim pode-se perceber que existem diferentes tipos de solos. Essa variabilidade de solos difere regionalmente por causa das diferenças dos materiais de origem, das condições bioclimáticas e da idade do solo. Isso acarreta variações em composição mineralógica, granulométrica, profundidade, riqueza em nutrientes, dentre outros.

A correta identificação dos horizontes de um dado perfil do solo é imprescindível para a classificação do mesmo.

1.1.2 Classificação dos solos brasileiros

Existem diversos atributos para classificação dos solos, sendo a mais usual e simples aquela que diferencia os solos segundo a proporção entre areia, silte e argila presentes na sua composição.

O agrupamento de classes de textura constitui característica distintiva de unidades taxonômicas com respeito à composição granulométrica e distingue os vários solos considerando as classes texturais primárias, agrupadas conforme os seguintes critérios:

- ARENOSA – Compreende as classes texturais areia e areia-franca;
- ARGILOSA – Compreende classes texturais ou parte delas tendo na composição granulométrica de 350 a 600 g kg⁻¹ de argila;
- MÉDIA – Compreende classes texturais ou parte delas tendo na composição granulométrica menos de 350 g kg⁻¹ de argila e mais de 150 g kg⁻¹ de areia, excluídas as classes texturais areia e areia-franca;
- MUITO ARGILOSA – Compreende a classe textural muito argilosa com mais de 600 g kg⁻¹ de argila;
- SILTOSA - Compreende parte de classes texturais que tenham silte maior que 650 g kg⁻¹, areia menor que 150 g kg⁻¹ e argila menor que 350 g kg⁻¹.

De acordo com as proporções obtidas para cada tipo de solo, os dados podem ser interpolados no triângulo da Figura 2.

Além dessa classificação simplista, existe o manual que a Embrapa (1999) elaborou em 1993, e revisou em 2003, para a classificação dos solos, o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SBCS). O SBCS constitui o primeiro sistema taxonômico de classificação de solos brasileiros, no qual cada solo pertence a uma classe que a diferencia das outras pelos seguintes parâmetros: organização (presença, sequência dos horizontes e camadas); configuração (espessura dos horizontes e dos solos e grau de expressão dos atributos morfológicos em cada horizonte); constituição qualitativa; e quantitativa (teor de carbono, soma das bases, granulometria e etc.) de cada horizonte.

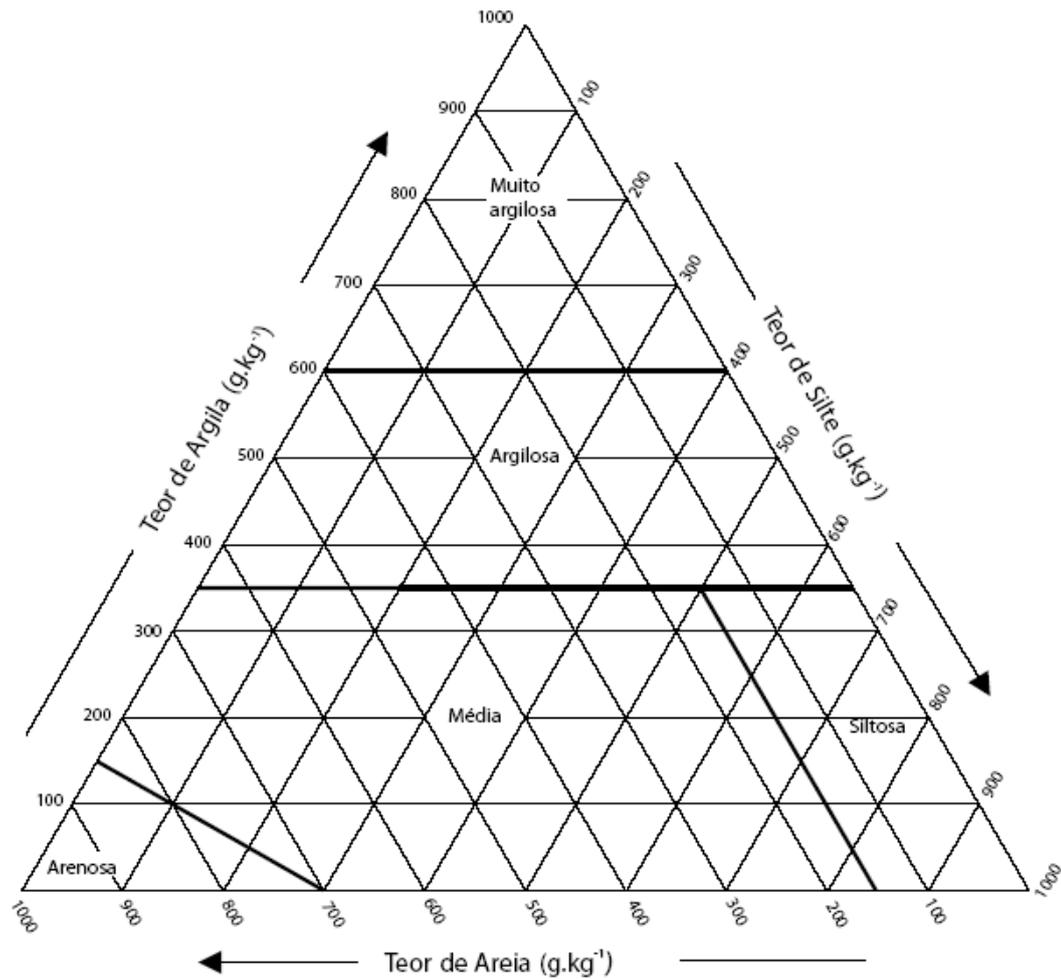


Figura 2 – Guia para grupamento de classes de textura para solo. Fonte: Embrapa, 1999.

Da forma como está estruturado, o SBCS permite a classificação de todos os solos do território nacional em seis níveis categóricos diferentes (Ordem, Subordem, Grande Grupo, Subgrupo, Família e Série), correspondendo, cada nível, a um grau generalização ou detalhamento definido. A ordem corresponde ao nível mais genérico de classificação e a Série corresponde ao nível mais detalhado e preciso de classificação.

Segundo o SBCS, o território brasileiro é dividido em 13 classes (Figura 3) no nível de Ordem (1º nível categórico), sendo elas:

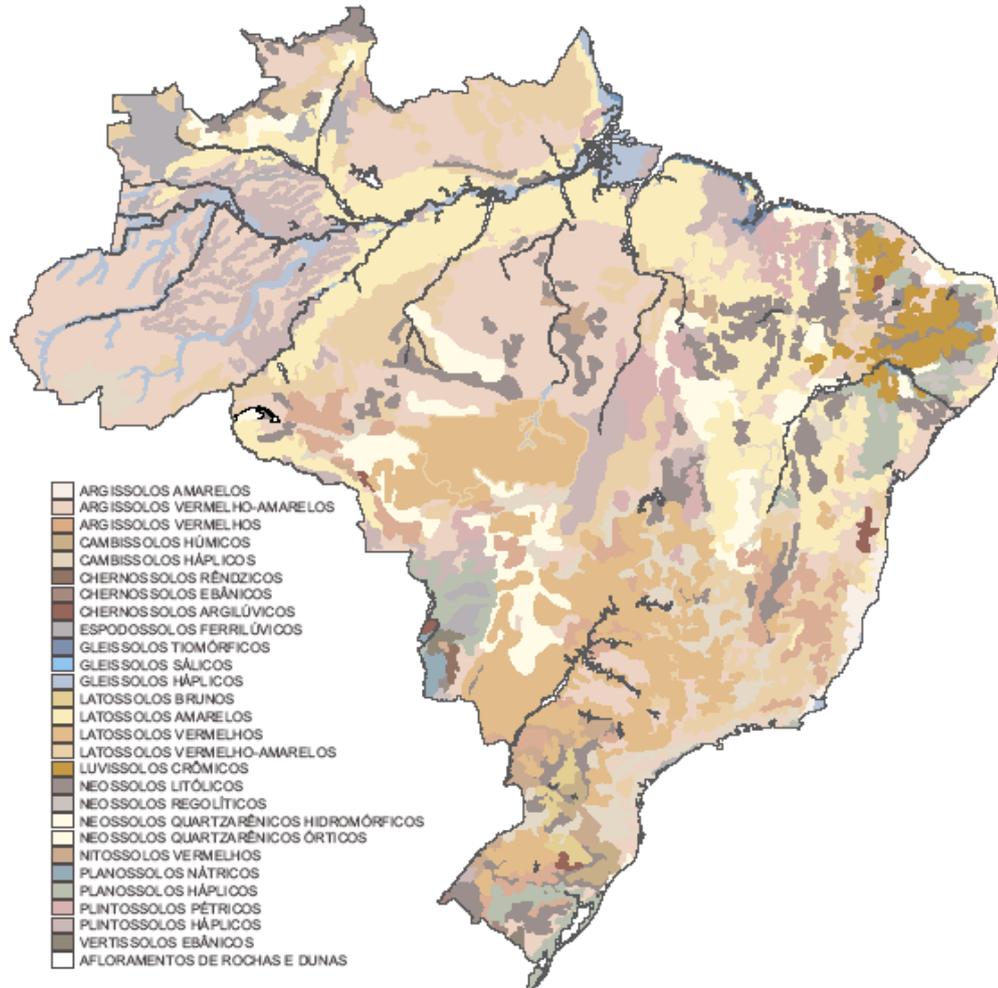
- **ARGISSOLOS:** Os solos desta classe têm como característica marcante um aumento de argila do horizonte superficial A para o subsuperficial B que é do tipo textural. A profundidade dos solos é variável, mas em geral são pouco profundos.

Amplamente distribuídos por todo o território os Argissolos tendem a ser mais férteis que os outros solos do Cerrado.

- **CAMBISSOLOS:** São solos que apresentam grande variação no tocante a profundidade, ocorrendo desde rasos a profundos, além de apresentarem grande variabilidade também em relação às demais características. Muitas vezes são pedregosos, cascalhentos e mesmo rochosos. Ocorrem disseminados em todas as regiões do Brasil, preferencialmente em regiões serranas ou montanhosas.
- **CHERNOSSOLOS:** São solos de pequena e mediana espessura, que se caracterizam pela presença de um horizonte superficial A do tipo chernozêmico (teores consideráveis de matéria orgânica, cores escurecidas e boa fertilidade), sobre horizontes subsuperficiais avermelhados ou escurecidos com argila de alta atividade. Ocorrem em várias regiões do Brasil.
- **ESPODOSSOLOS:** São solos bastante característicos, em razão de sua gênese. Normalmente, apresentam diferenciação significativa entre os horizontes. São em geral muito pobres no tocante a nutrientes minerais e têm textura predominantemente arenosa. São verificados distribuídos esparsamente ao longo da costa leste brasileira.
- **GLEISSOLOS:** São solos característicos de áreas alagadas ou sujeitas a alagamento (margens de rios, ilhas, grandes planícies etc.). Apresentam cores acinzentadas, azuladas ou esverdeadas, em profundidades de até 50 cm da superfície. Podem ser de alta ou baixa fertilidade natural e têm nas condições de má drenagem a sua maior limitação de uso. Ocorrem em praticamente todas as regiões brasileiras, ocupando principalmente as planícies de inundação de rios e córregos.
- **LATOSSOLOS:** Em geral, são solos muito intemperizados, profundos e de boa drenagem. Caracterizam-se por grande homogeneidade de características ao longo do perfil e apresentam mineralogia da fração argila predominantemente caulinítica ou caulinítica-oxídica. Distribuem-se por amplas superfícies no Território Nacional, ocorrendo em praticamente todas as regiões. Diferem-se entre si principalmente pela coloração e teores de óxidos de ferro, que determinaram a sua separação em quatro classes distintas ao nível de subordem no Sistema brasileiro de classificação de solos (1999): Latossolos Bruno, Latossolos Amarelo, Latossolos Vermelhos e Latossolos Vermelho-Amarelos.

- **LUVISSOLOS:** São solos de profundidade mediana, com cores desde vermelhas a acinzentadas, contendo argilas de atividade alta e alta saturação por bases. A mineralogia das argilas condiciona certo fendilhamento em alguns perfis nos períodos secos. São moderadamente ácidos a ligeiramente alcalinos, com teores de alumínio extraível baixo ou nulo. Distribuem-se por boa parte do território brasileiro, com maior expressividade em regiões como o semi-árido nordestino.
- **NEOSSOLOS:** São solos constituídos por material mineral ou material orgânico pouco espesso (menos de 30 cm de espessura). Boa parte dos Neossolos ocorre em praticamente todas as regiões do País, embora sem constituir representatividade espacial expressiva, ou seja, ocorrem de forma dispersa em ambientes específicos.
- **NITOSSOLOS:** Trata-se de uma ordem recém-criada. Tem textura argilosa ou muito argilosa com diferença textural inexpressiva. É considerado um dos tipos de solos mais ricos, segundo sua utilização. São solos vermelhos, de alta fertilidade, profundos a mediamente profundos. São originados de rochas básicas que, ao se decomporem, liberam nutrientes que originam solos ricos principalmente em cálcio, magnésio e potássio. Tem representatividade de 1% do território brasileiro (aproximadamente 9,23 milhões de hectares), sendo encontrados em regiões restritas do interior de São Paulo, nos estados da região Sul, no centro do Pará e na divisa de estados entre Maranhão e Tocantins.
- **ORGANOSSOLOS:** Constituem solos pouco evoluídos. Têm coloração preta, cinzenta muito escura ou marrom e apresentam elevados teores de carbono orgânico. Quando não drenados artificialmente, apresentam-se saturados com água pela maior parte do tempo.
- **PLANOSSOLOS:** Compreendem solos minerais, geralmente com acentuada concentração de argila e com permeabilidade lenta ou muito lenta. Possui existência periódica e presença variável durante o ano. Têm ocorrência expressiva no Nordeste brasileiro.
- **PLINTOSSOLOS:** Caracterizam-se principalmente por solos com drenagem restrita. É identificado principalmente por cores de tons desde vermelhos a acinzentados. Têm ocorrência constatada nas Regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste.
- **VERTISSOLOS:** São solos minerais, com cores desde escuras a amareladas, acinzentadas ou avermelhadas, profundos e pouco profundos. São solos férteis de

ocorrência associada às condições de clima e relevo que dificultam a remoção dos cátions básicos do solo. São expressivos no Semiárido Nordestino, no Pantanal Mato-grossense, na Campanha Gaúcha e no Recôncavo Baiano.



Adaptado de Atlas nacional do Brasil (2000).

Figura 3. Distribuição dos solos no Brasil baseado no Mapa de Solos do Brasil, atualizado segundo o atual Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Fonte: IBGE - Manual Técnico de Pedologia, 2007.

No Brasil, as ordens Latossolos e Argissolos, ocupam aproximadamente 58% do território nacional (Tabela 3, Figuras 4 e 5). Estes solos são profundos, altamente intemperizados, ácidos, de baixa fertilidade natural e, em certos casos, saturados por alumínio. Os solos de alta e média fertilidade que, em geral, são poucos profundos em decorrência de seu baixo grau de intemperismo apresentam aproximadamente 25% do total do território nacional – Neossolos, Luvisolos,

Planossolos, Nitossolos, Chernossolos e Cambissolos. Destes, destaca-se o Neossolo que apresenta 13% da área do território nacional (Figura 6).

Tabela 3 – Extensão e distribuição das classes de solos no Brasil

Classes de solos	Área absoluta (Km²)	Área relativa (%)
Argissolos	2.2858,16	26,84
Cambissolos	448.268,08	5,26
Chernossolos	37.206,29	0,44
Espodossolos	160.892,69	1,89
Gleissolos	397.644,27	4,67
Latossolos	2.681.588,60	31,49
Luvissolos	241.910,74	2,84
Neossolos	1.122.603,8	13,18
Nitossolos	96.533,02	1,13
Organossolos	2.231,33	0,03
Planossolos	222.561,75	2,66
Plintossolos	594.599,98	6,98
Vertissolos	17.630,98	0,21
Afloramentos de rochas, dunas, águas e outros	201.815,77	2,37
Brasil	8.514.876,6	100,00

Fonte: Embrapa, 2006

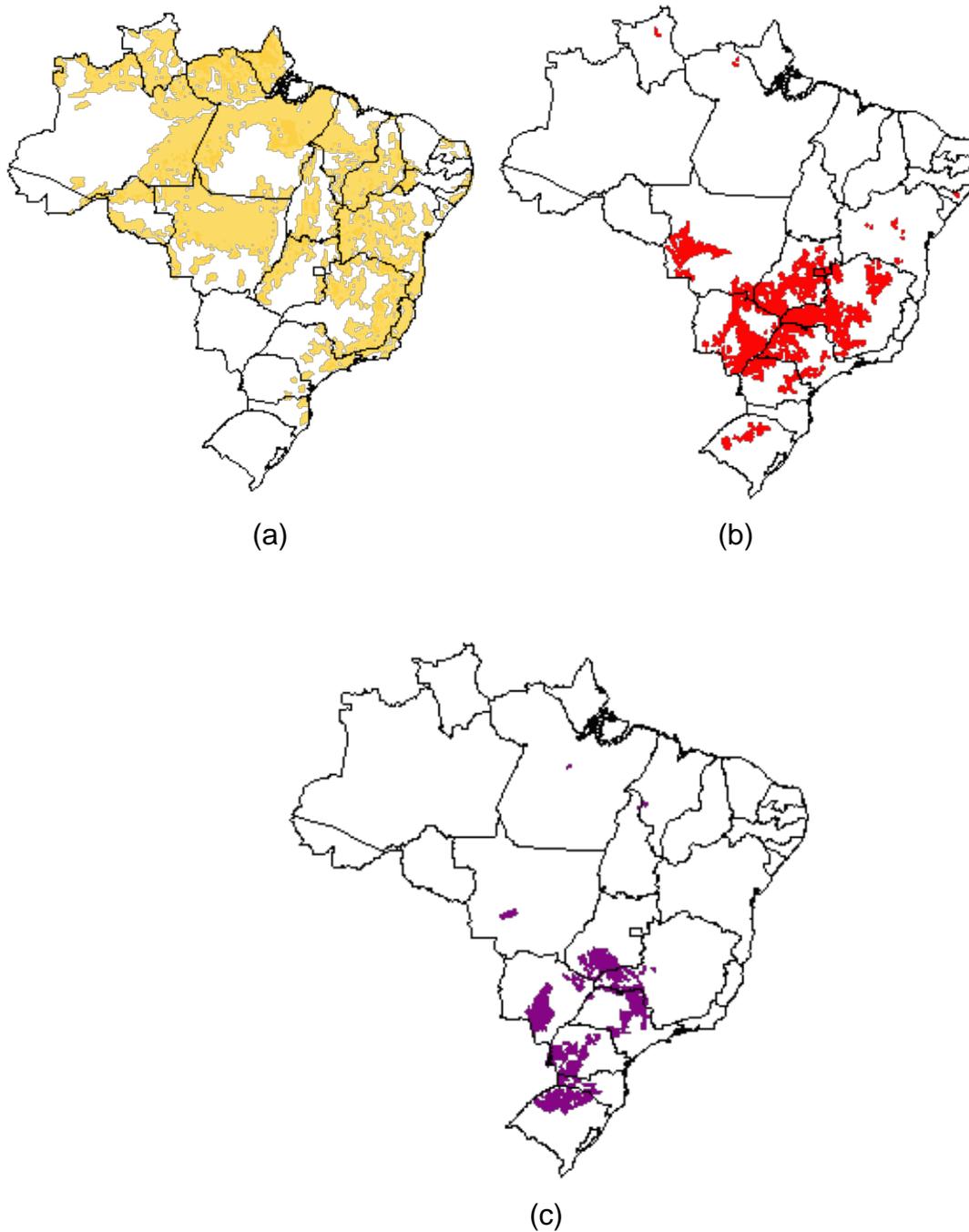


Figura 4 – Representatividade dos Latossolos. Legenda: (a) Vermelho (LV) e Latossolo Vermelho/Amarelo (LVA); (b) Latossolo Vermelho (LV); (c) Latossolo férrico (LE) em território nacional brasileiro. Fonte: Embrapa Solos.

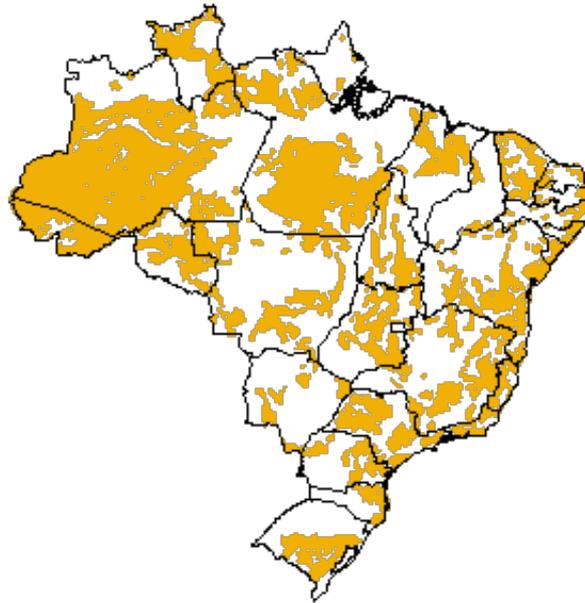


Figura 5 – Representatividade do Argissolo (Arg) em território nacional brasileiro.
Fonte: Embrapa Solos.

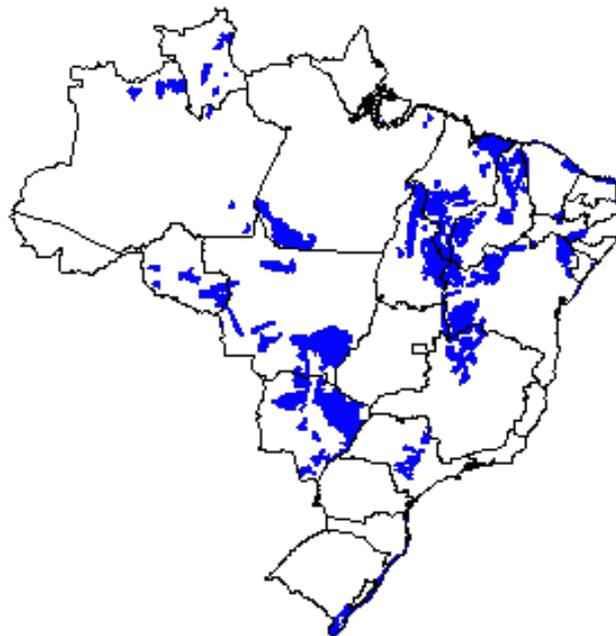


Figura 6 – Representatividade do Neossolo (NeQ) em território nacional brasileiro.
Fonte: Embrapa Solos.

Outra classificação, também muito utilizada no Brasil e de extrema importância refere-se à extensão de sua profundidade (Figura 7), não apenas pela disponibilidade dos nutrientes dos minerais, mas também por influenciar sua taxa de liberação. Nos solos mais rasos, os minerais primários facilmente intemperizáveis

localizam-se próximos à superfície, sob uma maior ação das forças bioclimáticas. Nos solos mais profundos, a taxa de decomposição é muito menor.

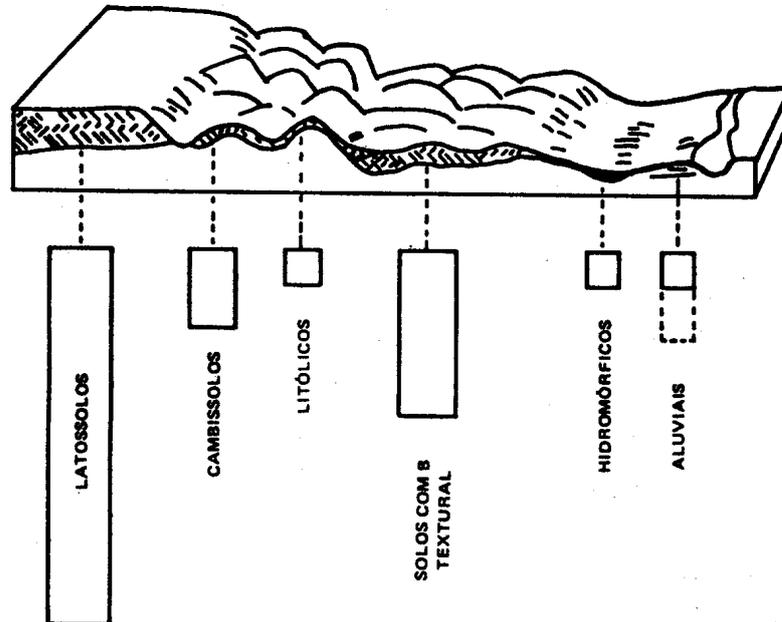


Figura 7 – Bloco diagrama mostrando a espessura do solo (horizonte A + B) de várias classes de solos. Fonte: Resende *et al.* 1988.

1.1.3 Propriedades químicas do solo

As propriedades químicas dos solos que influenciam na sua atividade são: Capacidade de Troca Catiônica (CTC), teor de Carbono Orgânico (MO), pH e Fósforo assimilável.

A CTC é uma das mais importantes propriedades do solo e representa a capacidade de reter e ceder determinados elementos químicos, sob forma iônica, que são vitais para o desenvolvimento dos seres vivos (Bonh *et al.*, 1979; Weber *et al.*, 2005). Esta característica é, basicamente, exercida pelos colóides do solo em virtude da presença de cargas superficiais, normalmente negativas, conferindo aos solos a capacidade de adsorver cátions. Uma das formas de medir essas cargas é a de valorar a sua CTC. Contudo, essa troca iônica é referente à adsorção não específica, ou seja, a troca entre os contra-íons (aqueles que contrabalançam as cargas de superfície) presentes na dupla camada e os íons da solução do solo (Alloway, 1994).

Os elementos que existem, em geral, em maiores quantidades adsorvidos aos solos e que se enquadram, também, na definição de elementos vitais têm sido o cálcio, magnésio, potássio, sódio, alumínio e hidrogênio (Raij, 1991). Destes elementos, os quatro primeiros são conhecidos como bases do solo e normalmente estão associados a carbonatos; e os dois últimos como elementos de caráter ácido (Foth, 1978).

A maioria dos solos das regiões tropicais possui colóides de carga variável, logo o pH onde se determina a CTC é importante de ser fixado. No Brasil, escolheu-se o pH 7.0, pois, do ponto de vista químico, representa a neutralidade; além de ser o valor geralmente encontrado quando solos ácidos sofrem calagem. Assim a maioria dos laboratórios brasileiros de solo utiliza a metodologia da Embrapa (1997), que determina a CTC através da soma dos resultados obtidos para cálcio e magnésio; sódio e potássio; hidrogênio e alumínio.

O teor de matéria orgânica do solo é outro fator que influencia nas propriedades químicas do solo. A quantidade de matéria orgânica presente no solo geralmente é estimada a partir da quantidade de carbono, já que esse é o principal componente da matéria orgânica e também o de mais fácil medição (Nelson e Sommers, 1982). Segundo Allison (1965) e Jackson (1958), o teor de carbono no solo inclui:

- i. Resíduos frescos de animais e plantas, capazes de rápida decomposição e perda da identidade, com simultânea liberação de elementos nutrientes;
- ii. Húmus, o qual representa a grande quantidade de matéria orgânica resistente;
- iii. Formas inertes de carbono elementar, como carvão, grafite etc.;
- iv. Formas minerais carbonatadas (CaCO_3 , CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}).

Dentre os métodos de determinação do carbono orgânico, aqueles que utilizam a oxi-redução com aquecimento externo são os que parecem possuir maior poder de discriminação com relação às outras formas de carbono.

O pH em água, que representa a atividade do íon hidrogênio em solução, é uma medida razoavelmente simples, porém de extrema importância devido ao seu efeito direto no crescimento das plantas e microrganismos do solo e na disponibilidade de nutrientes (Tan, 2003). Além disso, o pH também afeta inúmeras propriedades químicas dos solos, tais como a CTC e a solubilidade de vários elementos, entre outros (Raij, 1991).

Por fim, o fósforo é um dos três macronutrientes mais absorvidos pelas plantas, sendo sua carência um fato genérico nos solos brasileiros (Raij, 1991). Além disso, é sabido que o ácido fosfórico interfere no equilíbrio redox do ferro, alterando o potencial de 0,771 V para 0,51 V (Basset *et al.*, 1981; Baccan *et al.*, 1985).

A química de fósforo no solo é, realmente, bastante complexa, podendo ocorrer tanto na forma orgânica como na inorgânica (Raij, 1991), sendo a proporção relativa entre estas formas condicionada pelo pH, pelo tipo e quantidade dos colóides minerais.

1.1.4 Reserva mineral dos solos

A caracterização mineralógica das frações do solo, a avaliação cinética de liberação de nutrientes e a contribuição das formas não trocáveis e estruturais na absorção dos compostos influenciam na escolha dos processos de manejo, tratamento e remediação (Camargo *et al.*, 2008).

Os componentes dos minerais primários – K, Ca, Mg, P, Fe, Mn, Cu, Zn, dentre outros – são liberados para a solução do solo por meio do intemperismo químico. Conforme a composição química das rochas a quantidade de desses nutrientes no solo pode variar consideravelmente (Fontes *et al.*, 2001; Fontana, *et al.*, 2008).

O ferro do solo também é proveniente dos minerais primários, particularmente dos minerais ferromagnesianos como a olivina, anfibólicos, piroxênicos e biotita. Nestes minerais, o ferro encontra-se, principalmente, na sua forma reduzida Fe^{2+} . Durante o intemperismo, esses minerais sofrem dissolução e liberação de Fe^{2+} , o qual, em contato com o ar atmosférico é oxidado e precipita na forma de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe^{3+} , como pode ser observado na Tabela 4.(Groves, 2006).

Estes compostos, comumente designados como óxidos de ferro, estão presentes em quase todos os solos representados principalmente por goethita e hematita, que imprimem, respectivamente, colorações bruno-amareladas e avermelhadas aos solos. A goethita (α -FeOOH) é o óxido de ferro mais comum e frequente nos solos, ocorrendo normalmente associado com a hematita (α -Fe₂O₃).

Todavia, esses dois minerais requerem condições distintas para sua formação. A goethita é favorecida em ambientes mais úmidos e, ou com teores relativamente elevados de matéria orgânica (MO). A hematita é formada a partir do seu precursor, a ferrihidrita, por uma reação no estado sólido que requer ambientes mais secos com baixa concentração de matéria orgânica (MO). Na sua formação, tanto a goethita como a hematita admitem substituição do Fe^{3+} por Al^{3+} . E, em ambientes mal drenados, que proporcionam condição para ação de microrganismos anaeróbios, os óxidos de ferro podem ser submetidos a ciclos de oxidação e redução, originando precipitados de baixa cristalinidade na forma de ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$). A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) origina-se pela oxidação do óxido primário magnetita (Fe_3O_4) ou por aquecimento de goethita e ferrihidrita em presença de matéria orgânica. As condições do ambiente que favorecem a formação da ferrihidrita e sua subsequente transformação em hematita estão no fato do alto teor de ferro na rocha original, resultando elevada taxa de liberação de Fe; pH próximo a 7, que favorece sua agregação; temperaturas elevadas ou baixa atividade da água, favorecendo a estabilidade e a etapa da desidratação, rápida decomposição e mineralização da biomassa, proporcionando baixa complexação do ferro (Schwertmann e Fischer, 1966; Torrent *et al.*, 1982; Schwertmann e Murad, 1983; Bigham, 2002; Shaw e Benning, 2008).

Por sua estreita relação com as condições ambientais, os óxidos de ferro são úteis como indicadores pedogênicos (Kampf e Curi, 2000).

Tabela 4 – Reações de dissolução dos óxidos de Fe^{3+}

Mineral	Reação de equilíbrio	log K°
Fe amorfo	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	3,54
Fe-solo	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	2,70
Maghemita	$\frac{1}{2} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,59
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,39
Hematita	$\frac{1}{2} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	0,09
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,02

Fonte: Lindsay, 2001

Em soluções aquosas, o Fe^{3+} encontra-se coordenado por seis moléculas de água formando um complexo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Com o aumento do pH, ocorre a hidrólise do ferro, formando, dependendo do pH, diferentes formas de ferro FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ e $\text{Fe}(\text{OH})_5^{4-}$.

Considerando que a redução do ferro depende da presença de íons Fe^{3+} em solução, a velocidade de redução será maior quanto maior for a solubilidade do mineral que controla a atividade do Fe^{3+} . Portanto, a redução procederá mais rapidamente em solos com óxidos de ferro amorfos do que em solos com predomínio de óxidos bem cristalizados, como goethita e hematita.

A concentração dos óxidos de ferro em solos e sedimentos varia de <10 a mais de 500 g/kg^{-1} e está relacionada à ação combinada de fatores externos – clima, material de origem, drenagem, tempo de interização e atividade biológica, e processos internos de formação dos solos – podzolização, gleização e outros. Os óxidos de ferro podem ocorrer em qualquer fração do solo, como partículas individuais ou agregadas.

1.2 Hidrocarbonetos e a contaminação dos solos

Os hidrocarbonetos do petróleo apresentam características apolares (hidrófobos), ou seja, não apresentam atração pela água (polar). Desse modo, eles têm uma maior tendência de associação às fases sólidas, tais como as partículas em suspensão, os tecidos biológicos e os sedimentos (Potter e Simmons, 1998).

Em alguns tipos de óleos, os hidrocarbonetos podem chegar a mais de 90% da composição total. Atualmente, podem ser identificados mais de 270 tipos distintos de hidrocarbonetos na composição dos diferentes derivados de petróleo (Potter e Simmons, 1998; Lima).

O óleo diesel é uma mistura de destilados intermediários do óleo cru, com hidrocarbonetos variando de C8 a C30, sendo composto de aproximadamente 40% de n-alcenos, 40% de iso- e cicloalcenos, 20% de hidrocarbonetos aromáticos e pequena porcentagem de isoprenóides, enxofre, nitrogênio e compostos oxigenados. Contudo, a composição de um óleo diesel específico dependerá da fonte do petróleo, do método de produção e dos processos de destilação. A

especificidade de uma contaminação por óleo diesel reside no fato de que ele seja constituído de uma mistura de hidrocarbonetos totais de petróleo (Reid *et al.*, 2000).

Devido ao seu maior peso molecular o diesel é menos volátil, menos solúvel em água e apresenta menor mobilidade no ambiente.

A classificação de uma poluição dada por hidrocarbonetos pode ser feita segundo o meio afetado: o ar, a água e o solo. Essas substâncias poluentes circulam de um meio para outro, e destes para organismos vivos, incluindo o homem.

Dois das principais características da poluição do solo são seu caráter cumulativo e a baixa mobilidade dos poluentes. As substâncias nocivas acumuladas no solo ali permanecem e lentamente podem poluir as águas subterrâneas e afetar a biota.

De acordo com a CETESB (2006), área contaminada é toda a área onde há comprovadamente poluição causada por qualquer substância ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados, e que determina impactos negativos sobre os bens a proteger.

O termo poluição do solo usualmente se refere à presença de substâncias tóxicas de classes químicas tais como: Compostos Orgânicos Voláteis (VOC – Volatile Organic compounds); hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, como BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno), óleos pesados, subprodutos do craqueamento dos derivados petroquímicos, elementos inorgânicos radionuclídeos, metais pesados, solventes e compostos clorados, Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAH – Polynuclear Aromatic Hydrocarbons), fenóis, pesticidas halogenados, aminas hidrogenadas, ésteres, álcoois e produtos intermediários. Todos eles alteram negativamente a qualidade do solo e podem, por conseguinte, afetar a vegetação que dele depende, a qualidade da água subterrânea, ou ainda representar um risco para a saúde dos animais que com ele entrem em contato direto ou indiretamente.

Os fenômenos de transporte em solos podem ser definidos como sendo o movimento de determinados compostos em meio a uma ou mais camadas de solo, em ambiente saturado ou não. O movimento destes compostos não depende apenas do fluxo no qual essas substâncias se dissolvem, mas também de mecanismos que por sua vez dependem de processos físicos, químicos e biológicos, aos quais estas substâncias são submetidas.

Os fenômenos de transporte de massa possuem três fatores principais: a substância contaminante, o meio poroso e as condições ambientais. As características básicas do contaminante que influenciam no transporte são a densidade, concentração, polaridade, solubilidade, cosolvência, volatilidade, pressão de vapor, pH. Quanto ao meio poroso por onde ocorrerá o transporte, destacam-se o teor e o tipo de matéria orgânica, a distribuição granulométrica, a mineralogia e teor de finos, distribuição de vazios, capacidade de troca iônica e o grau de saturação (Moncada, 2004).

A Figura 8 esquematiza um derramamento de contaminante orgânico na subsuperfície do solo. Quando isso ocorre observa-se a formação de cinco fases pode ser observadas: (1) fase livre e (2) fase residual. Estas duas primeiras fases correspondem à fase onde se encontra o produto puro, com a diferença de que na primeira o contaminante apresenta mobilidade, podendo fluir e ser extraído mecanicamente através de técnicas convencionais de tratamento. A segunda fase corresponde a gotas ou grupamentos de várias gotas isoladas no meio poroso, sendo, portanto de baixa mobilidade; (3) fase vapor, representada pelo contaminante volatilizado presente na zona não saturada; (4) fase dissolvida, que corresponde ao contaminante dissolvido na água e por ela transportado; (5) fase adsorvida, corresponde às moléculas de contaminante que se aderem às películas sólidas. Alguns autores consideram que as fases adsorvida, residual e vapor formam uma única fase denominada adsorvida. Os contaminantes transitam de uma fase para outra e sua permanência em cada fase é regida por propriedades físico-químicas.

Os produtos do petróleo, como o óleo diesel, liberados no solo, migram através dele por dois mecanismos gerais: como massa de óleo que se infiltra por ação da força de gravidade contra a força de capilaridade – pois, compostos hidrofóbicos migram através da massa de óleo; e como compostos individuais, que se separam da mistura de componentes, sendo que os hidrossolúveis, dissolvem-se na água ou no ar (Reid *et al.*, 2000).

Enquanto a massa de óleo migra através da coluna de solo, uma pequena quantidade é retida pelas partículas do solo constituindo a fração residual de saturação. Dependendo das características do contaminante, esta fração pode persistir no solo por anos, determinando o grau de contaminação do solo e a possível fonte de contaminação da água e do ar.

Quando o óleo diesel é lançado em grandes quantidades no meio ambiente, a migração de pluma de contaminação cessa quando os espaços entre os poros do solo apresentam-se saturados de água. Sendo o óleo diesel de densidade inferior a da água ele tende a flutuar através da interface entre as zonas saturadas e insaturadas de água, e espalhar-se horizontalmente formando uma fina camada, geralmente em direção à água subterrânea.

As interações no solo são influenciadas pela quantidade e natureza da matéria orgânica, pelos constituintes inorgânicos, pelo tamanho e estrutura do poro, pela população de microrganismos presentes no solo e pela concentração do contaminante. A adsorção aos constituintes do solo favorece a persistência do contaminante nesta matriz (Reid *et al.*, 2000).

Em suma, os produtos leves, como é o caso do óleo diesel, migram através do solo podendo atingir as águas subterrâneas, e em contra partida, as frações de maior peso molecular são mais persistentes devido a baixa solubilidade em água, a volatilidade e a elevada capacidade de adsorção.

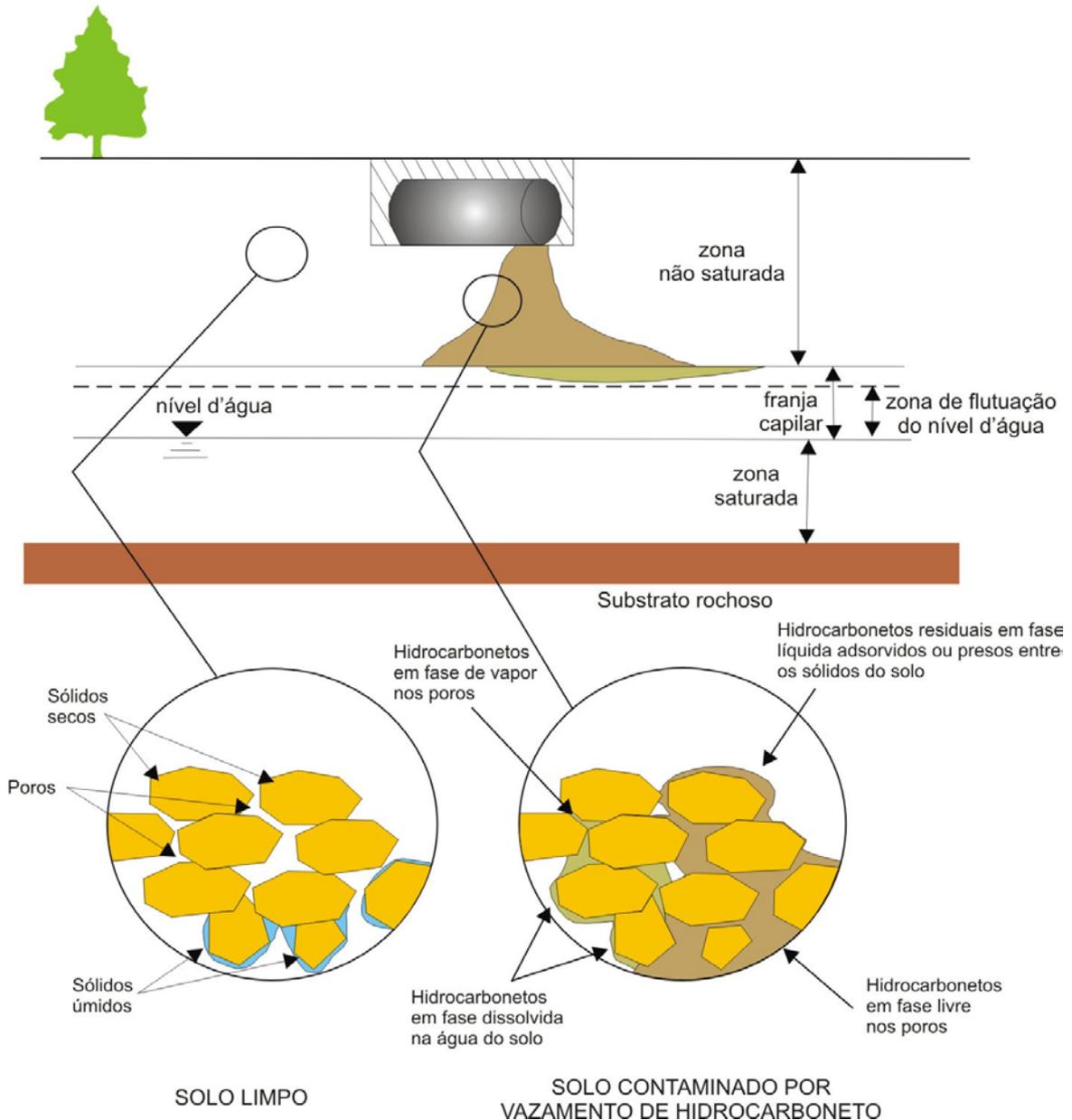


Figura 8 – Diferentes fases presentes nas zonas insaturada e saturada de um solo. Fonte: Guiguer, 2000.

Muitas opções, ou combinações de opções, estão disponíveis para restaurar a qualidade do solo e da água subterrânea. A seleção de tecnologias a serem utilizadas baseia-se fundamentalmente no conhecimento das características físico e químicas do contaminante, volume vazado, tempo de vazamento, caracterização geológica e hidrogeológica do local, análise do meio físico superficial e subterrâneo e extensão da pluma contaminante (Khan, *et al.*, 2004; Deng, 2007; Lu *et al.*, 2010).

Os processos de remediação utilizam técnicas que visam à degradação dos poluentes com a degradação de produtos não tóxicos ou inertes ao ambiente.

Algumas dessas técnicas realizam a imobilização ou o isolamento da região contaminada podendo, tais ações, tornar o processo bastante difícil e demorado, exigindo altos investimentos, onde sua eficiência dependerá principalmente das interações entre contaminantes e a matriz contaminada (Tiburtius *et al.*, 2004).

A contenção e a remoção do produto livre geralmente são realizadas através de sistemas de poços ou trincheiras de bombeamento, para a remoção do produto adsorvido ao solo na zona não saturada e dissolvido na água subterrânea existem outras diferentes técnicas: lavagem de solo, incineração, biorremediação, são alguns exemplos. A remediação da não zona saturada tem por objetivo evitar a contaminação da zona saturada. A zona não saturada é considerada uma fonte secundária de contaminação, onde os processos de infiltração promoveriam a lixiviação e o transporte de poluentes para o aquífero (Gerba e Bitton, 1984; USEPA, 1996).

Na Tabela 5 é possível verificar que as técnicas de remediação da zona não saturada e da saturada podem ser realizadas *ex situ* (ou convencionais) quando envolve a remoção física do material contaminado do local original e o encaminhamento do mesmo para o local de tratamento, ou *in situ*, que são baseados no estímulo à degradação de contaminantes na subsuperfície do solos ou da água (Freire, 2000).

Baseado nesse tipo de tratamento, diversas formas alternativas de remediação têm sido desenvolvidas e aperfeiçoadas, sobrepondo as vantagens no que diz respeito a custos, tempo de remediação e diminuição nos riscos de manipulação. Dentre os tratamentos destacam-se os Processos Oxidativos Avançados – POA.

Há um a grande número de técnicas disponíveis para remediação de solos contaminados por compostos orgânicos, mas seu efeito é incerto, pois depende das interações entre os reagentes utilizados e o tipo de solo, que apresentam características muito variáveis. Embora a estudos especializados como os de Gallard (2000); Quan *et al.*, 2003; Kang e Hua (2005); Georgi *et al.* (2007); Fontana *et al.* (2008) Hanna *et al.* (2008); Yeh *et al.* (2008); Garrido-Ramírez *et al.* (2010) Xu *et al.* (2011) e muitos outros, seja bastante rica na discussão da eficiência dos diferentes reagentes em relação aos diferentes tipos de contaminantes, estudos mais sistemáticos usando como variável o tipo de solos são ainda são muito restritos, apesar dessa variável poder ser crítica para o resultado da remediação.

Tabela 5 – Classificação das tecnologias de remediação de solos contaminados

Técnicas de remediação		
Tratamentos <i>ex situ</i>	Químico	<ul style="list-style-type: none"> • Neutralização • Extração por solvente
	Físico	<ul style="list-style-type: none"> • Lavagem do solo (<i>soil wash</i>) • Estabilização • Solidificação • Vitrificação
	Biológico	<ul style="list-style-type: none"> • Biopilhas • Biorreatores
	Térmico	<ul style="list-style-type: none"> • Incineração • Desorção térmica
Tratamentos <i>in situ</i>	Químico	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidação • Redução
	Físico	<ul style="list-style-type: none"> • Lavagem (<i>soil flushing</i>) • Estabilização/Solidificação • Vitrificação • Aspersão de ar (<i>air stripping</i>) • Extração de vapor do solo
	Biológico	<ul style="list-style-type: none"> • Atenuação natural monitorada • Biorremediação • Fitorremediação
	Térmico	<ul style="list-style-type: none"> • Injeção de vapor

1.3. Processos Oxidativos Avançados (POA)

A oxidação química é um processo com grande potencial no tratamento de matrizes de solos contaminados contendo compostos tóxicos não biodegradáveis. Através de reações químicas de oxidação, componentes orgânicos podem ser degradados, inclusive os compostos recalcitrantes. Os processos oxidativos tradicionais utilizam como agentes oxidantes o oxigênio, o ozônio, o cloro, o hipoclorito de sódio, o dióxido de cloro, o permanganato de potássio e o peróxido de hidrogênio (Zeep *et al.*, 1992; Arnold *et al.*, 1995; Tarr, 2003, Xue *et al.*, 2009).

A grande vantagem desses processos é que em muitas vezes os contaminantes são transformados em moléculas simples, muitas vezes de baixa toxicidade e biodegradáveis, em vez de sofrerem apenas uma mudança de fase como se sucede, por exemplo, em processos de remediação convencionais como, lavagem de solo, extração a vapor, etc. (Kong *et al.*, 1998) Caso, a extensão da oxidação seja suficiente poderá ser atingida a total mineralização dos compostos orgânicos e obter CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (Neyens e Baeyens, 2003; Vitolins *et al.*, 2003).

Entretanto, existem inúmeros compostos que são resistentes a ação direta dos agentes oxidantes convencionais. Nesses casos, torna-se necessário recorrer a Processos de Oxidação Avançados (POA) os quais se baseiam na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que apresentam um elevado potencial de redução/oxidação ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) e são capazes de oxidar de forma não seletiva, praticamente, todas as classes de compostos orgânicos (Watts e Dilly, 1996; Nadim, *et al.*, 1999; Watts *et al.*, 1999).

Os benefícios da remediação de solos através dos Processos Oxidativos Avançados têm sido demonstrados em recentes publicações Embora a química da oxidação tenha sido estudada por mais de 50 anos, sua aplicabilidade aos problemas de solos contaminados pode ser considerado recente.

Dentre os processos oxidativos avançados, o Reagente de Fenton tem se destacado tanto pela sua simplicidade operacional quanto pelos altos níveis de remediação alcançados (Nogueira *et al.*, 2007 Villa *et al.*, 2008, 2010). Neste caso, a geração do radical hidroxila é proveniente da decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferro (II) em meio ácido.

Os vários Processos de Oxidação Avançada encontram-se divididos em dois grandes grupos: processos homogêneos e processos heterogêneos, dependendo se o substrato e os reagentes estão na mesma fase ou não (Centi *et al.*, 2000). Os primeiros ocorrem utilizando normalmente o ozônio, o peróxido de hidrogênio ou o reagente de Fenton como geradores de radicais hidroxil. Ou ainda, a fotoclivagem ou fotólise do peróxido de hidrogênio por meio de irradiação UV. No segundo caso, são utilizados semicondutores (dióxido de titânio e óxido de zinco, dentre outros) como catalisadores da oxidação, na presença ou não de água oxigenada (Raviumar e Gurol, 1994; Watts *et al.*, 2000; Sun e Yan, 2007, 2008; Sirguy *et al.*, 2008; Romero *et al.*, 2009; Tsai e Kao, 2009).

1.3.1 Peróxido de hidrogênio: Agente Oxidante

O entendimento das propriedades do peróxido de hidrogênio é de grande importância para a manipulação segura desse reagente (Mattos *et al.*, 2003; Schumb *et al.*, 1995). O peróxido de hidrogênio possui aparência de água e tem um odor característico, não é inflamável, é miscível em água em todas as proporções, sua decomposição é uma reação exotérmica, o que conseqüentemente libera calor, e é geralmente vendido como solução aquosa em concentrações na faixa de 20% a 60% (Miller e Valentine, 1999; Mattos *et al.*, 2003; Rivas, 2006). A equação representa a sua decomposição. A reação a seguir (eq. 1) representa a sua decomposição.



Shumb *et al.* (1995) e Everese *et al.* (1991) descreveram que, além de agente oxidante (eq. 2), o peróxido de hidrogênio também pode ser empregado como agente redutor (eq. 3 e eq. 4). Acredita-se que tanto na forma isolada ou, principalmente na forma combinada, esse reagente seja um dos mais empregados nas mais diversas aplicações industriais (Mattos *et al.*, 2003).



1.3.2 Reagente de Fenton

Em 1876, H.J.H. Fenton observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio e íons Fe^{2+} (Fenton, 1876). Na presença deste reagente, muitas moléculas orgânicas podiam ser facilmente oxidadas, sem que fosse necessário recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamentos complexos. A reação de Fenton é definida hoje como a geração catalítica de radicais hidroxil, a partir da reação em cadeia entre o íon ferroso – Fe^{2+} e o peróxido de hidrogênio, em meio ácido. Após a oxidação do contaminante, é possível gerar CO_2 , H_2O , sais inorgânicos, como produtos finais da sua reação, além de fragmentos orgânicos biodegradáveis (Khan *et al*, 2009).

Uma das grandes vantagens do processo de remediação de Fenton, quando comparado aos métodos convencionais de remediação de solos, se refere ao custo do processo, disponibilidade dos reagentes, geração de produtos finais, conhecimento prévio da química do processo e rapidez do processo (Everese *et al*, 1991; Shumb *et al*, 1995; Mattos *et al*, 2003; Millioli *et al.*, 2003; Tang, 2004).

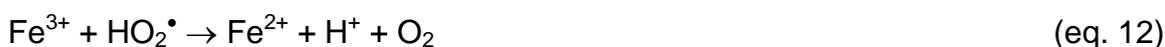
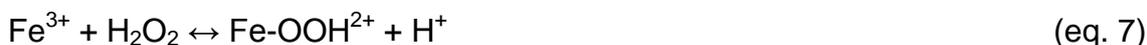
As aplicações das reações de Fenton têm sido alvo de estudos recentes na literatura como sendo uma alternativa extremamente interessante e eficiente na remediação por oxidação dos hidrocarbonetos contidos nos solos e aquíferos (Watts e Stanton, 1998; Watts *et.al.*, 1999; Watts *et al.*, 2000).

Na literatura encontramos muitos trabalhos discutindo o mecanismo e a cinética da Reação de Fenton. Apesar de ainda não existir um consenso geral, em parte condicionado a complexidade do mecanismo. A reação global (eq. 5) é descrita como:



Nas reações posteriores (eq. 6 e 7), notam-se a regeneração do íon ferroso a partir do íon férrico que reage com o peróxido de hidrogênio e com o radical

hidroperoxil (HO_2^\bullet), dando sustentabilidade ao processo de Fenton (Nevens e Bayens, 2003; Walling, 1975).



O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) pode tanto atuar como seqüestrador de radicais hidroxila (eq. 13), ou como iniciador (eq. 5). O estudo desse mecanismo levou as seguintes conclusões: com o excesso de íons Fe^{2+} ocorrem preferencialmente as equações (eq. 5) e (eq. 6); já o excesso de H_2O_2 , em meio ácido, ocorrem preferencialmente às reações (eq. 6), (eq. 11) e (eq. 13) e as equações (eq. 5) e (eq. 6) são desprezíveis. Para concentrações semelhantes de Fe^{2+} e H_2O_2 ocorrem apenas as reações (eq. 5), (eq. 6), (eq. 11) e (eq. 13).

O mecanismo de oxidação de hidrocarbonetos catalisado por radicais hidroxila (eq. 14 a eq. 17), provado e aceito desde 1971, mostra a oxidação de compostos orgânicos (RH) pelo radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), formando radicais R^\bullet os quais são altamente reativos e podem também ser oxidados (Kwan e Voelker, 2003).



Os radicais $\bullet\text{OH}$ oxidam substâncias orgânicas segundo cinéticas de ordem dois, em muitos casos até dióxido de carbono e água. A vantagem ambiental e operacional da reação de Fenton é o fato de não introduzir novos poluentes durante o procedimento, já que quantidade de sal de ferro adicionada é pequena. Abaixo do

pH para o qual o rendimento da reação é ótimo – em torno de 3, a concentração das espécies ativas é baixa, e para pH elevados íons $\text{Fe}^3 / \text{Fe}^{2+}$ podem precipitar como hidróxidos, elevando o pH da solução (Kremer, 2003; Duesterberg *et al*, 2008). O peróxido de hidrogênio, quando não consumido na oxidação é decomposto facilmente em água e oxigênio (Watts *et al*, 2002; Kanel *et al*, 2004).

1.4 Processos de Fenton aplicados a remediação de diesel em solos

Vários estudos experimentais têm sido realizados no sentido de determinar os fatores que influem na sorção de componentes orgânicos nos solos. De modo geral, conclui-se que os contaminantes orgânicos têm grande afinidade pela matéria orgânica do solo, de modo que a sorção geralmente aumenta à medida em que aumenta o conteúdo de matéria orgânica no solo (Means *et al.*, 1980; Bigham 2002; Lee e Sedlak, 2009; Lee e Lee, 2010).

Outro elemento que parece influir decisivamente na capacidade de sorção de compostos orgânicos pelo solo é a quantidade da fração argila que o solo contém. Entre os minerais presentes na fração argila, os óxidos de ferro, principalmente a goethita e a hematita, apresentam a maior capacidade de sorção (Pereira e Anjos, 1999; Pereira, *et al.*, 2001). A caolinita, apesar de também apresentar certa capacidade de sorção, parece menos eficiente que os óxidos de ferro.

Sobre o hidróxido de alumínio, verifica-se que apresenta comportamento semelhante à dos óxidos de ferro, isto é, tem capacidade de sorção superior à da caolinita.

A umidade do solo também é um fator a ser considerado, pois reduz substancialmente a capacidade de sorção de orgânicos pelo solo.

Os reagentes que utilizados no processo de oxidação avançada do reagente de Fenton e os fatores que controlam suas reações são afetados diretamente pelas características do solo contaminado como a granulometria, o teor de matéria orgânica e o teor e a natureza dos minerais de argila contidos no solo (Millioli *et al.*, 2004; Sun e Yan, 2007).

Solos muito permeáveis, que está relacionado com a abundância e a natureza dos minerais na fração silte e argila, devem apresentar melhores resultados na

remediação, com reagentes de cinética mais lenta (Villa *et al.*, 2008; Khan *et al.*, 2009)

O tempo de contato reacional estimado em diversos estudos experimentais tem sido um fator preponderante para a máxima efetividade da degradação por Fenton. Estima-se que quanto maior o tempo de contato, maiores serão as taxas de degradação (Romero *et al.*, 2011; Yap *et al.*, 2011). Contudo, vale ressaltar que também em diversos estudos, é discutida a dosagem de peróxido de hidrogênio adicionada na reação. Uma vez posto o reagente em dosagem única este pode ser inteiramente consumido ou decomposto por vias naturais, ou em contato com os componentes orgânicos e inorgânicos presentes no solo, antes mesmo de ser intergrado na reação (Bacocchi *et al.*, 2003; Quan *et al.*, 2003).

Em estudos similares, é observado que a matriz orgânica do solo pode consumir e competir com o oxidante durante a reação de oxidação diminuindo dessa forma a demanda de reagente e conseqüentemente de oxidantes gerados ($\cdot\text{OH}$) (Wink *et al.*, 1994; Kuan, *et al.*, 2003).

De acordo com Pereira (2007), em pesquisa com dois tipos de latossolos brasileiros: Latossolo amarelo (LA) e Latossolo vermelho (LV), caracterizados por apresentar diferentes teores de ferro total extraídos por ataque sulfúrico (LA – 43 g kg^{-1} e LV – 258 g kg^{-1}), obtiveram resultados satisfatórios em processo de remediação via Fenton, com taxas em até 85% de degradação em condições experimentais agressivas ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,41 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = 0,18 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 3), quando contaminados com 50.000 mg kg^{-1} de óleo diesel.

Os resultados encontrados nos experimentos corroboram com estudos anteriores, que preve a remediação de solos contaminados por reagente de Fenton satisfatória. O valor obtido na remediação oxidativa do LA, um solo caulínítico com baixo teor de ferro, foi superior de aproximadamente 85%, enquanto o resultado de remediação do LV, um solo oxídico com elevado teor natural de ferro³⁺, foi de 80%. Contudo, cabe ressaltar que nesse mesmo estudo a variação da adição de uma solução ácida de sulfato ferroso foi avaliada. Os resultados obtidos dessa variação mostraram que a eficiência da remediação de Fenton foi substancialmente mais rápida. Esse resultado permitiu verificar que quando adiciona-se ferro solúvel no processo de remediação de Fenton, principalmente em solo naturalmente rico em teores de ferro, tem-se uma produção inicial de radicais hidroxila mais rápida, devido

à presença de Fe^{2+} , que segundo a reação global da reação de Fenton (eq. 5) é o que promove a geração dos radical hidroxila.

Silva *et al.* (2008) realizou ensaios de degradação de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) presentes no óleo diesel em dois diferentes solos, tipicamente arenosos (S1 caracterização textural: 78% de areia, 10% de argila; e S2 caracterização textural: 89.5% de areia e 6.5% de argila), usando processos de foton-Fenton e pseudo foton-Fenton. Para a reação de foto-Fenton, as condições mais favoráveis resultaram 94,6% e 95,6% de degradação dos HPA para os solos S1 e S2, respectivamente. O processo pseudo foto-Fenton também apresentou nível satisfatório de degradação, obtido em soluções econômicas, com ferro endógeno, baixa concentração de H_2O_2 , curto tempo de exposição à radiação e sem ajuste de pH do solo. Os resultados demonstraram a eficiência do processo pseudo foto-Fenton para tratar áreas contaminadas com HPA.

Para cada 4 kg de amostra de solo (S1 e S2) foram adicionados 300 mL de óleo diesel comercial por kg de solo, em temperatura ambiente, por cerca de dois dias. Os dois solos contaminados foram armazenados em recipientes de vidro e guardados a temperatura de 4°C. Para a avaliação dos parâmetros de estudo, foram usados 5 g de amostras de solos.

Quatro fatores foram selecionados pelos autores para avaliar a influência de degradação dos HPA foram: pH do solo, tempo de exposição solar à reação, concentração de ferro e de agente oxidante (H_2O_2). Os níveis superiores e inferiores escolhidos para cada fator foram corroboram com estudos anteriores de Kong *et al.* (1998), Higarashi (1999) e Watts *et al.* (2002). Visando serem posteriormente usados em escala industrial.

Uma comparação visual de todos os resultados de degradação pode ser vista na Tabela 6 e 7, onde as concentrações residuais de HPA e eficiências de degradação obtidos com as reações foto-Fenton baseado no desenho factorial 2^{4-1} , e nas Figura 9 (a, b), que mostram que as melhores condições gerais para o foto-Fenton reação são 8 h de tempo de reação e 68 mmol de H_2O_2 . Os resultados de degradação, em geral, para degradação de HPA nestas condições foram bons, e variando de 80,3% a 94,6% para S1 do solo e de 63,2% a 95,6% para o solo S2.

Os piores resultados para ambos os solos ocorreu em quando todos os fatores foram mantidos nos seus níveis mais baixos: 34 mmol de H_2O_2 , tempo de exposição de 4 h, utilizando ferro endógeno e sem ajuste do pH. No entanto, quando

usa-se apenas ferro endógeno o resultado mais favorável fica para o S1, indicando que pode ser possível a obtenção de níveis de degradação aceitáveis para ambos os tipos de solo, sem a adição de ferro ou ajustando o pH da amostra.

Este trabalho demonstra a eficiência da foto-Fenton e foto-Fenton, como processos na degradação de HPA em dois solos arenosos do Brasil. O foto-Fenton nas condições estudadas apresentou percentual de degradação alto, atingindo valores de 95%. Em alguns casos, a reação de foto-Tipo Fenton promoveu uma redução de mais de 70% na concentração de HAP. A utilização de luz solar como uma fonte de radiação provou ser viável, mesmo com tempos de exposição curtos, tais aqueles evidenciados neste estudo. A combinação de ferro endógeno, sem ajuste de pH, radiação solar e concentração de peróxido de hidrogênio baixo faz o processo de foto-Tipo Fenton uma alternativa econômica para a recuperação de HPA em solos contaminados.

Tabela 6 – As concentrações residuais de HPA e eficiências de degradação obtidos com as reações foto-Fenton baseado no desenho factorial 2^{4-1}

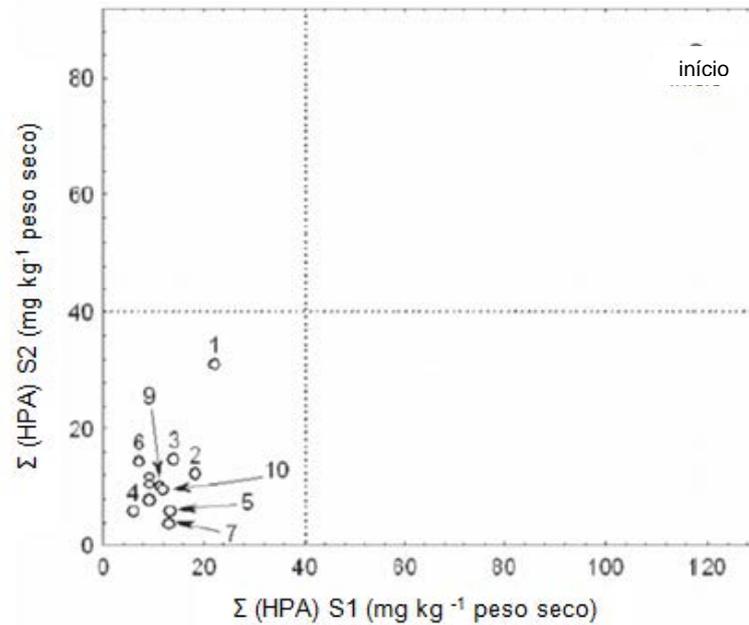
Solo	Corrida	Fator				Σ PAHs (mg Kg ⁻¹) dw	Degradação (%)
		1	2	3	4		
S1	1	-1	-1	-1	-1	22.3	80.3
	2	1	-1	-1	1	18.3	83.8
	3	-1	1	-1	1	14.1	87.5
	4	1	1	-1	-1	6.1	94.6
	5	-1	-1	1	1	13.1	88.2
	6	1	-1	1	-1	7.2	93.6
	7	-1	1	1	-1	13.0	88.5
	8	1	1	1	1	9.1	92.0
	9: 10	0	0	0	0	11.3: 12.0	90,0: 89.4
S2	1	-1	-1	-1	-1	31.1	63.2
	2	1	-1	-1	1	12.2	85.6
	3	-1	1	-1	1	14.7	82.7
	4	1	1	-1	-1	5.7	93.3
	5	-1	-1	1	1	5.7	93.3
	6	1	-1	1	-1	14.4	83.0
	7	-1	1	1	-1	3.7	95.6
	8	1	1	1	1	7.7	90.9
	9: 10	0	0	0	0	10.1: 9.4	88.1: 88.9

Legenda: Fator 1: t (h) – 4(-1), 6 (0) e 8 (+1); fator 2 H₂O₂ (mmol) – 34 (-1), 51(0) e 68 (+1); fator 3 Fe (mmol) – endógeno (-1), 0,17 (0) e 0.34 (+1); fator 4 pH – não ajustado (-1), 5-6 (0) e 3-4 (+1). Fonte: Adaptado Silva *et al.*, 2008.

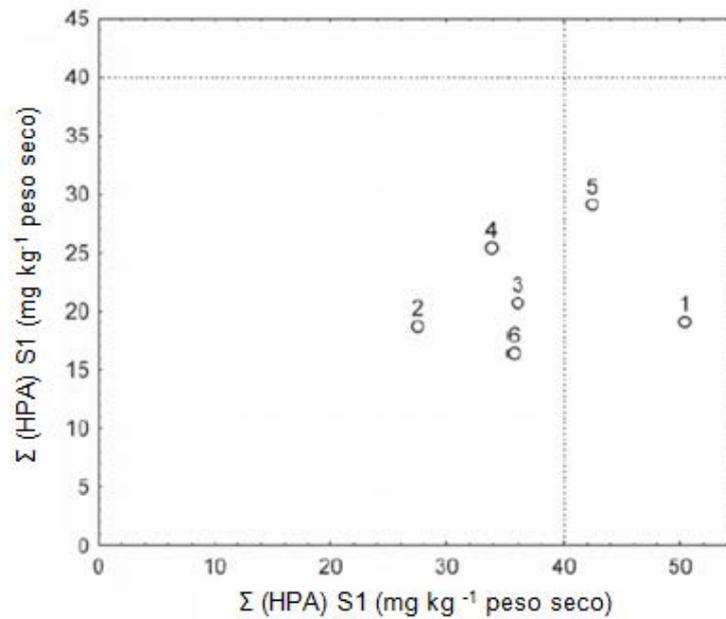
Tabela 7 – Níveis dos dois planejamentos fatoriais. (1) 2^{4-1} fatorial fracionário projeto utilizando reagente foto-Fenton, (2) projeto 2^2 completo usando uma foto-Tipo Fenton processo

Solo	Corrida	Fator		Σ PAHs (mg Kg ⁻¹) dw	Degradação (%)
		1	2		
S1	1	-1	-1	50.4	57.3
	2	1	-1	27.5	76.7
	3	-1	1	36.0	69.5
	4	1	1	33.9	63.0
	5: 6	0	0	42.4: 35.7	64.1: 70.0
S2	1	-1	-1	19.1	77.5
	2	1	-1	18.7	77.9
	3	-1	1	20.7	75.6
	4	1	1	25.4	70.0
	5: 6	0	0	29.1: 16.4	65.7: 80.6

Legenda: Fator 1: H₂O₂ (mmol) – 17 (-1), 25,5(0) e 34 (+1); fator 2: t (h) – 4 (-1), 6 (0) e 8 (+1). Fonte: Adaptado Silva *et al.*, 2008.



(a)



(b)

Figura 9 – Comparação dos valores de HPA inicial e final após a reação de foto-Fenton nos solos. Legenda: (a) Comparação dos valores de HPA inicial e final após a reação de foto-Fenton de ambos os solos. Números identificam o planejamento fatorial executado de acordo com a Tabela 6; (b) Comparação dos valores de HPA inicial e final após o foto-Fenton-like reações de ambos os solos. Números identificam o planejamento fatorial executado de acordo com a Tabela 7. Nota: As linhas tracejadas em ambos os gráficos correspondem à limites estabelecidos pelas diretrizes holandesas. Para ambos os tipos de solo, estes limites têm não foram atravessados em qualquer das experiências. Fonte: Silva *et al.*, 2008.

A degradação no solo por meio de reações de Fenton, de foto-Fenton ou de foto-Fenton-like não é uma questão recente. Nam *et al.* (2001) estudam a possibilidade de combinar o processo de biodegradação com reação de Fenton para degradar HAP em solo, atingindo 77% de degradação dentro de 24 h. Goi e Trapido (2004) avaliam a eficiência da degradação de HPA em solo usando ozonização e reação de Fenton combinado com a biodegradação, resultando na degradação do HPA 60% dentro de 24 h. Flotron *et al.* (2005) estudaram a degradação de HPA pelo processo Fenton em três diferentes matrizes sólidas, com uma degradação de 85% em solo agrícola no prazo de 24 h. Watts *et al.* (2002) utilizado um processo Fenton-like para degradar benzo [a] pireno em duas amostras de solo diferentes: um com teor predominante de silte e outro com teor

predominante de areia. Em um período de 24 h, a degradação foi de 85% no solo siltoso e atingiu 59% no solo arenoso.

Segundo Tsai e Kao (2009), a contaminação dos solos e subsolo com hidrocarbonetos de petróleo é um problema generalizado do meio ambiente. A avaliação dos fatores que controlam eficiência de remoção de hidrocarboneto de petróleo total (total petroleum hydrocarbons – TPH) foi estudada como as concentrações de H_2O_2 e suas dosagens, tipos de hidrocarbonetos de petróleo (por exemplo, o óleo combustível e gasóleo), e os tipos de mineral de ferro (magnetita, hematita e goethita) usados como catalisadores exógenos da reação de Fenton.

O processo de remediação foi realizado em solo arenoso (68% de areia, 22% silte e 10% de argila) e em sílica (100% areia). Os testes foram conduzidos em amostras 50 g de cada solo, numa concentração de hidrocarbonetos de 10.000 mg Kg^{-1} , solução de 30 mL de H_2O_2 e adição de minerais de ferro. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente. As análises de TPH, H_2O_2 e ferro solúvel foram realizados o término de 40 h de reação.

A eficiência de remoção de TPH em função do tempo de reação com diferentes concentrações iniciais H_2O_2 (1% H_2O_2 , 3% H_2O_2 , 7% H_2O_2 , 10% H_2O_2 , 15% H_2O_2 e 30% H_2O_2), sem adição de ferro, em solo tipo arenoso foram analisadas experimentalmente. Foi verificado que, embora o H_2O_2 sozinho possa ser usado como um agente oxidante na reação, sua cinética não é suficientemente rápida para degradar muitos contaminantes orgânicos. Altas concentrações de H_2O_2 são exigidas para obtenção de uma satisfatória degradação destes contaminantes, que são encontrados nos solos como partículas ou sorvidos. Os resultados indicam que a remoção TPH pode ser significativamente melhorada de acordo com o aumento da concentração de H_2O_2 . Aproximadamente 43% e 47% de TPH foram removidos nas experiências com H_2O_2 na concentração de 15% e 30%, respectivamente. Isto indica que a oxidação TPH pode ser melhorada em condições de maior concentração de H_2O_2 . Assim como, uma adição sequencial de concentração de H_2O_2 pode proporcionar um forte poder oxidante.

Em análise do efeito dos tipos de solos (sílica e arenoso) e a concentração de 0.06 g kg^{-1} e 12.1 g kg^{-1} , respectivamente, dos minerais de ferro usados como catalisadores da reação, os autores verificaram que em dosagem de 15% de H_2O_2 foram obtidos valores de 20% e 43% de remediação em cada solo, respectivamente. Estes resultados, segundo os autores, são atribuídos provavelmente ao fato do solo

tipo arenoso possuir uma concentração mais elevada de ferro extraível, o que contribuiu para catalisar reação de oxidação. Assim, nessas condições, o solo tipo arenoso causa maior remoção de TPH do que a sílica. Ou seja, a concentração de ferro extraível pode desempenhar um papel importante na eficiência de remoção de TPH. Os resultados são corroborados com estudos de Watts e Dilly (1996), Watts *et al.* (2000) e Yeh *et al.* (2002).

Considerando ambos os parâmetros envolvidos no estudo experimental – diferentes concentrações de H_2O_2 , e de ferro em solução foi observado que a concentração de H_2O_2 diminui com o aumento superior à 100 g kg^{-1} de ferro em solução, durante as primeiras cinco horas de reação. Tal fenômeno foi atribuído devido ao consumo de H_2O_2 para produção de água e não para geração de $\cdot\text{OH}$, espécies altamente oxidantes.

De acordo com os resultados da eficiência da oxidação dos TPH através do processo de Fenton-like, aproximadamente 76% de óleo combustível (diesel) foi degradado após 40 h de reação, sob as melhores concentrações de reagentes.

A proporção de H_2O_2 para íons ferrosos (Fe^{2+}) é conhecida por ser um determinante importante na eficácia da oxidação de Fenton. Sendo assim, Lu e colaboradores avaliaram em laboratório o aumento da remoção de contaminantes de petróleo, após a compostagem do solo contaminado, em experimentos usando 200 g de solo arenoso, com concentração de $32.400 \text{ mg kg}^{-1}$ de diclorometano total orgânico (total dichloromethane-extractable organics – TEO), em pH próximo ao neutro (6.5), usando diferentes concentrações de citrato de ferro como catalisador da reação Tipo Fenton. De acordo com os dados experimentais, a maior percentagem de oxidação foi alcançada com uma menor concentração de Fe(III). Em taxa molar ótima entre H_2O_2 e Fe^{3+} foi de 300/1, de acordo com a Figura 10 obtendo uma diminuição do TEO para 21.800 g kg^{-1} (removendo 2.370 g kg^{-1} – 33% de TEO do solo), em um tempo de 120 minutos de reação.

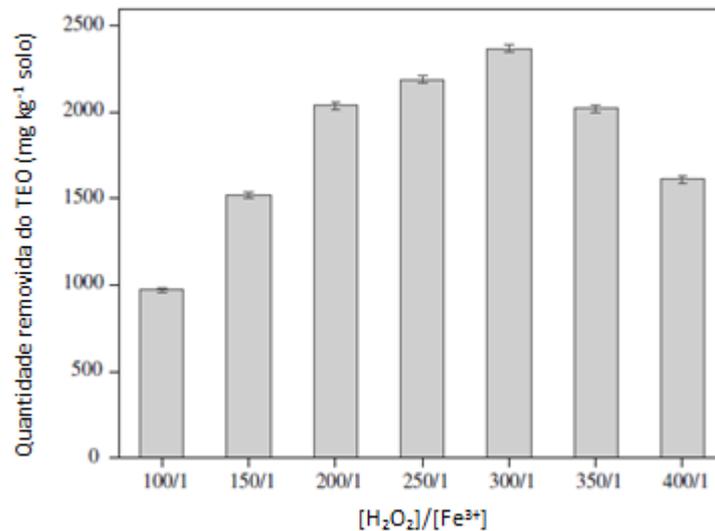


Figura 10 – Efeito da $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ na remoção de massa do TEO.
 Fonte: Adaptado Lu, *et al.*, 2010.

Villa *et al.* (2010) descreve a utilização do processo Fenton para degradação de diesel em solo e destaca aspectos comuns em situações reais de contaminação que podem afetar a eficiência da remediação. Foi observado que a maior parte dos hidrocarbonetos presentes no diesel com menos de 14 carbonos foi perdida por volatilização antes da remediação. Cerca de 20% de degradação do diesel foi observada para o solo argiloso, enquanto que aproximadamente 80% de degradação foi atingida para a terra argilosa, sob as mesmas condições oxidantes (Figura 11a). A adição de ferro solúvel foi essencial para obtenção de altas porcentagens de degradação (Figura 11b). Não foi observado aumento significativo (t-test; $P = 0.05$) na degradação do diesel quando foram utilizadas dosagens de H_2O_2 entre 0,09 e 0,36 $g\ g^{-1}$. Além disso, a alta dosagem de H_2O_2 (0,36 $g\ g^{-1}$) degradou 87% da matéria orgânica originalmente presente no solo (Figura 11c).

Segundo resultados, a textura do solo pode influenciar fortemente os processos de remediação. A grande área de superfície em solos argilosos faz com que o processo de remediação seja reduzido devido a maior adsorção do contaminante – diesel o que leva a uma pequena exposição deste ao ataque dos radicais hidroxila. De acordo com Watts *et al.* (1994) contaminantes adsorvidos não são facilmente atacado por radicais hidroxila, devido a limitações de transferência de

massa. Além disso, os solos argilosos têm baixa permeabilidade, e as forças elevadas de coesão entre as partículas dificultar a dispersão de oxidante espécies.

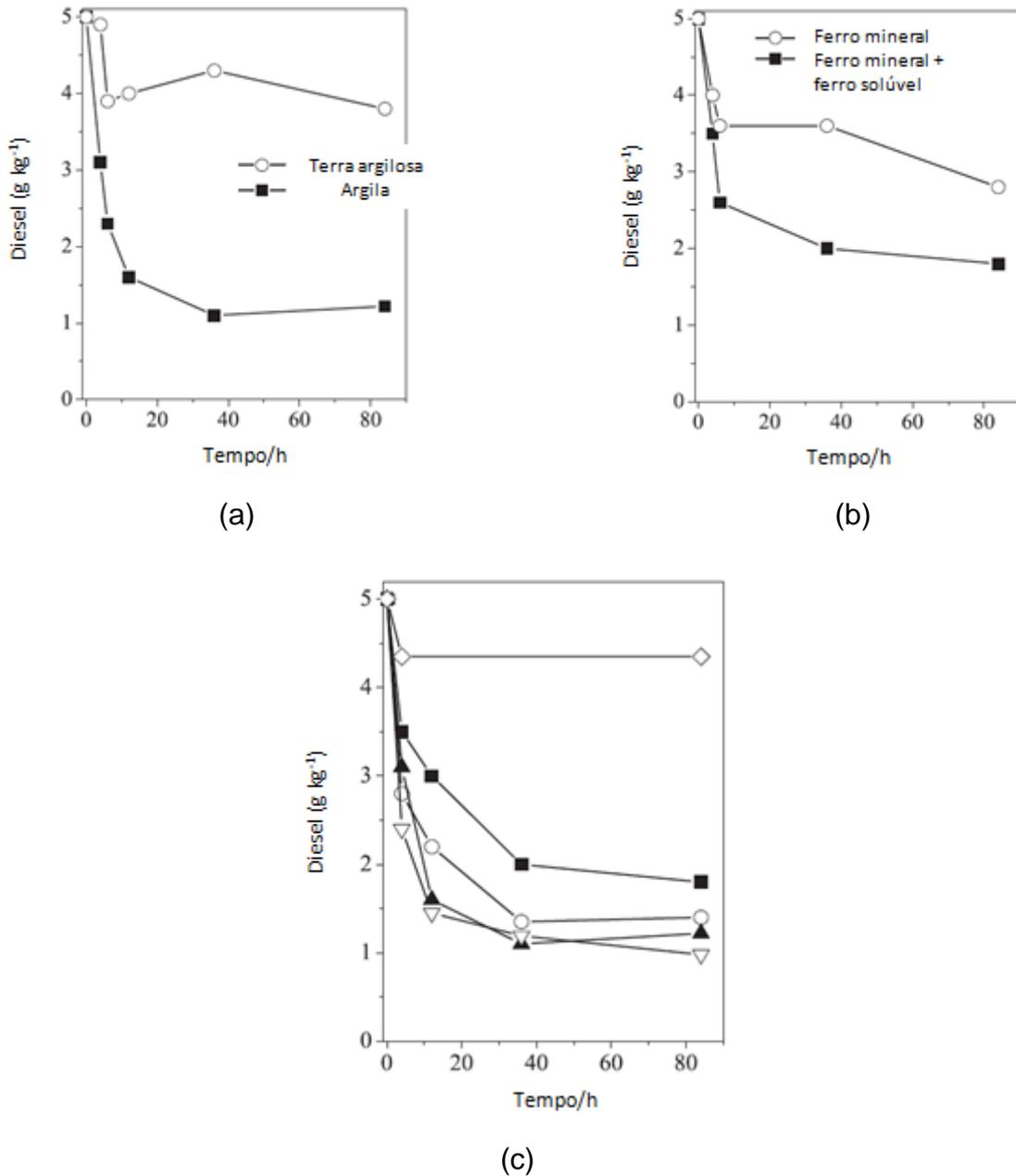


Figura 11 – Comparação da degradação do diesel em diferentes tipos de solo. legenda: (a) Comparação da degradação do diesel no solo argiloso e terra argilosa. Condições experimentais: $[Fe^{2+}] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$; H_2O_2 dosagem: $0,09 \text{ g g}^{-1}$. (b) Degradação do diesel em solo argiloso usando mineral e ferro solúvel. Condições experimentais: $[Fe^{2+}] \text{ mmol} = 12 \text{ L}^{-1}$; H_2O_2 dosagem: $0,045 \text{ g g}^{-1}$. (c) Influência da concentração de H_2O_2 inicial e do modo de adição sobre a degradação de diesel na terra argilosa. $-\diamond-$ Adição de $0,36 \text{ g g}^{-1}$ de solo; $-\blacksquare-$ $0,045 \text{ g g}^{-1}$, $-\circ-$ $0,09 \text{ g g}^{-1}$; $-\blacktriangle-$ $0,18 \text{ g g}^{-1}$; $-\nabla-$ $0,36 \text{ g g}^{-1}$; $[Fe^{2+}] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$.

Os resultados do estudo ainda sugerem que a textura do solo desempenha papel mais importante do que a matéria orgânica no que diz respeito à sorção do diesel. No caso de um solo de superfície (0 – 4 cm), cerca de 70% da matéria orgânica originalmente presente no solo foi degradada em conjunto com o óleo diesel e, portanto, não contribuiu para o processo de sorção. No caso de o solo profundo (90 – 100 cm), o baixo teor de matéria orgânica (0,5%), desempenhou pouca influência sobre o processo de sorção. Outro aspecto em relação à matéria orgânica do solo é que ela pode consumir H_2O_2 e $\cdot OH$ contribuindo para a perda da eficiência do processo de Fenton para a degradação do composto alvo.

Romero e colaboradores (2011) avaliou a aplicação do tratamento de Fenton (H_2O_2 + espécies naturais ferro presente no solo) em dois solos diferentes (S1 e S2) contaminados com fenol ($q_{PhOHS10} = 360 \text{ mg g}^{-1}$, $q_{PhOHS20} = 160 \text{ mg g}^{-1}$). Os solos foram classificados como solos calcários de areia argilosa com diferentes teores de matéria orgânica ($MO_{S1} = 15,1\%$, $MO_{S2} = 10\%$). Uma fração de refratário de PhOH permaneceu na fase sólida após o tratamento com H_2O_2 ($C_{H_2O_2} = 1$ e 2%), provavelmente devido a um fenômeno aprisionamento do contaminante e por causa da concorrência de MO para o oxidante. Conseqüentemente, maior a eficiência da remediação, quanto mais baixos são obtidos os valores de MO.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Esta Tese tem como objetivo estudar a influência do teor do ferro natural presente em diferentes tipos de solos brasileiros na remediação destes via Reagente de Fenton.

2.1.1. Objetivos específicos

- Caracterizar física e quimicamente os diferentes tipos de solo em estudo;
- Caracterizar o óleo diesel do estudo por CGAR, CG-MS e FTIR;
- Analisar o teor e a forma de ferro nos solos em estudo;
- Testar a capacidade de remediação nos diferentes tipos de solos estudados, realizado pelo processo de Reagente de Fenton;
- Analisar a influência das formas e do teor de ferro no processo de remediação;
- Analisar o efeito da aplicação de ferro exógeno no processo de remediação;
- Analisar a interação do ferro com o agente oxidante (peróxido de hidrogênio) no processo de remediação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os principais reagentes utilizados nos ensaios desta Tese são listados na Tabela 8:

Tabela 8 – Principais produtos químicos utilizados nas análises experimentais do processo de remediação

Reagente	Procedência	Grau de pureza
Ácido sulfúrico	Vetec	PA (usado como recebido)
Diesel	Petrobras	Padrão (99,5%)
Hidróxido de sódio	Vetec	PA (usado como recebido)
Iodeto de potássio	Pro-Químicos	PA (usado como recebido)
n – Hexano	Vetec	PA (usado como recebido)
Peróxido de hidrogênio	Vetec	PA (usado como recebido)
Sulfato ferroso heptahidratato	Pro-Químicos	PA (usado como recebido)
Tetradecano	Tedia	PA (usado como recebido)
Tiosulfato de sódio	Pro-Químicos	PA (usado como recebido)

Cabe ressaltar que todas as análises física, físico-química e química dos solos foram realizadas na Embrapa Solos. Todos os reagentes químicos utilizados para caracterização e quantificação física, físico-química e química do solo foram adquiridos pela Merk, grau PA e usados como recebido.

Além dos equipamentos e vidrarias tradicionais usados em laboratórios, foram utilizados nesta tese, conforme evidenciado na Tabela 9, os seguintes equipamentos:

Tabela 9 – Equipamentos utilizados nas análises

Equipamento	Marca	Modelo
Balança analítica	Marte	AL 500
Centrífuga	Excelsa	II Fanem 206BL.
Cromatógrafo de fase gasosa com detector de massas	Varian	GC 3900 e MS Saturn 2100T
Cromatógrafo de fase gasosa com detector de ionização de chama (FID)	Agilent	6820
Espectrofotômetro visível	Femto	600S
Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier	Perkin-Elmer	Spectrum One
ICP-OES	Perkin-Elmer	Optima 3000
Ultratermostático com circulador	Quimis	Q 214M

3.1 Procedimentos

Neste capítulo, encontram-se descritas as etapas de desenvolvimento experimental.

3.1.1 Caracterização dos solos

Todos os dez tipos de solos estudados foram cedidos pela Embrapa solos/RJ.

Todas as análises e metodologias utilizadas foram realizadas na Embrapa Solos – RJ, segundo o Manual de Métodos de Análise de Solo (Embrapa, 1997). As análises físicas, químicas e físico-químicas realizadas em todos os solos em estudo foram: granulometria, na qual foi avaliado o teor de argila e areia do solo, e pH. A análise química compreendeu o Complexo sortivo, na qual foram avaliados os teores de Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Alumínio (Al), Potássio (K) e Matéria orgânica (MO) e a extração de óxidos de ferro presentes solo, pelas soluções extratoras: ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (CDB), ácido sulfúrico (“ataque” sulfúrico – H₂SO₄), ácido dietileno triaminopentacético (DTPA) e oxalato ácido de amônio.

Dentro da metodologia de cada solução extratora será possível mensurar, respectivamente, o teor de ferro pedogenético desenvolvido pelo intemperismo, o teor de ferro total, o teor de ferro biodisponível e o teor de óxidos de ferro ligados ao ferro amorfo.

A seguir, estão descritos os princípios básicos dos métodos utilizados, bem como a metodologia empregada nas análises efetuadas.

3.1.1.1 Granulometria

Pesados 50 g de terra fina secada ao ar (TFSA), agitou-se à mistura vigorosamente a 12.000 rpm, por quinze minutos, com 250 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 mol L⁻¹. A mistura foi transferida para um cilindro aferido de 1 litro, através de uma peneira de abertura de 0,053 mm. O material recolhido na peneira foi seco a 105° C e peneirado a 0,2 mm de diâmetro, obtendo-se as frações de areia fina e areia grossa. Para calcular os respectivos teores percentuais, foi necessário multiplicar a massa obtida por dois. O material retido no cilindro foi avolumado a 1 litro e agitado por um minuto. Após a agitação, segundo a lei de Stoke, a suspensão existente nos primeiros cinco centímetros do cilindro foi transferida para uma proveta de 250 mL. Mergulhou-se o hidrômetro de Bouyoucos graduado em gramas de colóides por litro, fazendo-se a leitura na haste.

O teor de argila foi calculado segundo a equação:

$$\text{Argila (mol L}^{-1}\text{)} = [(\text{Leitura da amostra} + \text{leitura do branco}) \times 20] \quad (\text{eq. 18})$$

A percentagem de silte foi obtida por diferença, segundo a equação:

$$\text{Silte (mol L}^{-1}\text{)} = [1000 - \text{teor (areia grossa} + \text{areia fina} + \text{argila)}] \quad (\text{eq.19})$$

3.1.1.2 pH em água

Pesados 10 g de solo foram misturados com 25 mL de água destilada. Após repouso por uma hora, fazendo agitações periódicas, resuspendeu-se a mistura e imergiu-se o eletrodo combinado de vidro e referência (Ag/AgCl), calibrado com

soluções tampão pH 4,0 e 7,0 na suspensão. O valor de pH foi anotado quando a leitura se apresentou constante.

3.1.1.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A CTC foi determinada através da soma dos resultados obtidos para cálcio, magnésio e alumínio (extraídos por solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl); sódio e potássio (extraídos por solução de H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ + solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$); hidrogênio e alumínio (extraídos por solução de acetato de cálcio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0).

$$\text{CTC} = \text{Valor S} + (\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}) \quad (\text{eq. 20})$$

(Valor S = $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$)

3.1.1.4 Medidas de Cálcio, Magnésio e Alumínio trocáveis

Adicionados 100 mL de solução KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 g de TFSA, a mistura foi agitada em agitador circular horizontal por cinco minutos. Em seguida, colocou-se a solução em repouso para decantar por uma noite. Do sobrenadante, retiraram-se três alíquotas de 25 mL para a determinação de Ca^{2+} , Al^{3+} e Mg^{2+} trocáveis, da seguinte forma:

a) Cálcio + Magnésio trocáveis ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)

De uma das alíquotas reservadas adicionou-se 4mL de uma solução tampão pH 10,0 (cianeto de potássio e trietanolamina) e uma pequena quantidade (cerca de 30 mg) de ácido ascórbico. Titulou-se com Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético (Ethylenediamine tetraacetic acid – EDTA) $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando Negro de Eriocromo (Eriochrome Black-T) como indicador. A viragem foi de uma tonalidade rosa para azul.

A leitura na bureta corresponde ao teor de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de terra fina.

b) Ca trocável (Ca^{2+})

O extrato de solo foi titulado com EDTA $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ com posterior adição de 3 mL de solução de KOH 10 % e um pouco do indicador ácido calcon-carboxílico (“calcon”). A viragem foi de uma tonalidade vermelha para azul.

A leitura na bureta corresponde ao teor de Ca em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de terra fina.

c) Mg trocável

O Mg trocável foi obtido por subtração, conforme a equação:

$$\text{Mg}^{2+} = (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{Ca}^{2+}) \quad (\text{eq. 21})$$

d) Al trocável

Na terceira alíquota de 25 mL do extrato, colocou-se 3 gotas do indicador Azul de Bromotimol e titulou-se com solução de NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. A viragem foi de uma tonalidade amarela para verde.

A leitura corresponde ao teor de Al em $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de terra fina.

3.1.1.5 Hidrogênio e Alumínio extraíveis

Adicionados 75 cm^3 de solução de acetato de cálcio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) a 5 g de TFSA agitou-se o recipiente algumas vezes durante o dia. A solução foi colocada em repouso para decantação por uma noite. Do sobrenadante, retirou-se uma alíquota de 25 mL para titulação com a solução de NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando como indicador a fenolftaleína. A viragem foi de uma tonalidade incolor para rosa. A utilização de uma prova em branco foi importante para corrigir o efeito de contaminantes ácidos, como o ácido acético que foi usado para acertar o pH do acetato de cálcio a 7,0, e o ácido carbônico, oriundo da reação do CO_2 com H_2O .

O resultado de $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ foi obtido a partir da equação:

$$(\text{leitura} - \text{leitura do branco}) \times 1,65 = \text{H}^+ + \text{Al}^{3+} \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1} \text{ de terra fina} \quad (\text{eq. 22})$$

3.1.1.6 Carbono Orgânico

Triturou-se em gral, uma quantidade de TFSA e posteriormente passou-se em peneira de 80 mesh. Em um erlenmeyer, juntou-se 0,5 g do material peneirado e 10 mL de solução de dicromato de potássio 0,2 mol L⁻¹. Em um sistema de refluxo, o aquecimento foi realizado até se obter uma temperatura branda, que foi mantida por 5 minutos.

Depois de resfriado, adicionou-se 80 mL de água destilada, 1 mL de ácido fosfórico concentrado e 3 gotas da solução de difenilamina. A solução foi titulada com aproximadamente 0,05 mol L⁻¹ de sulfato ferroso amoniacal até a cor azul passar a verde. Foi necessário fazer um branco com 10 mL da solução de dicromato de potássio para ajustar o título da solução de sulfato ferroso amoniacal.

O teor de carbono foi calculado de acordo com a equação:

$$0,06 \times V(40 - (L2 \times \frac{40}{L1})) = \text{Carbono Orgânico em g kg}^{-1} \quad (\text{eq. 23})$$

Onde:

V é o volume, em mL, de dicromato de potássio 0,2mol L⁻¹ empregado;

L2 é a quantidade de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra;

L1 é a quantidade de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco;

Considerando que 58% da matéria orgânica é composta de carbono orgânico, tem-se que o teor de matéria orgânica é calculado segundo a equação:

$$(1,724 \times \text{Carbono orgânico}) = \text{Matéria orgânica em g kg}^{-1} \quad (\text{eq. 24})$$

3.1.2 Soluções extratoras de ferro

3.1.2.1 “Ataque” Sulfúrico (AS)

Em erlenmeyer de 500 mL foi colocado 1g de solo e 20 cm³ de ácido sulfúrico diluído 1:1, que permaneceu em refluxo por meia hora. Depois de frio, adicionou-se 50mL de água destilada. Em seguida, a solução foi filtrada para um balão

volumétrico de 250 mL, até que resíduo tenha sido lavado e completado seu volume. O filtrado foi utilizado para determinações de alumínio, titânio e ferro. O resíduo foi utilizado para determinação da sílica.

O resíduo retido, proveniente da filtração do extrato sulfúrico, foi passado em papel de filtro com auxílio de pissete com água destilada (aproximadamente 150 mL), para um erlenmeyer. Adicionou-se 4 mL de solução de NaOH 30% e colocou-se em uma chapa de aquecimento até o início da fervura, usando sistema de refrigeração. Depois de frio, sem ultrapassar um intervalo de tempo de 1 hora, a solução foi transferida para balão volumétrico de 200 mL e completado o volume com água.

Para determinar o teor de Fe_2O_3 por absorção atômica, transferiu-se 20 mL de extrato sulfúrico para um becher de 300 mL e adicionou-se 2,5 mL de solução de HCl + HNO_3 . A solução foi fervida por cerca de 3 a 5 minutos até completa destruição da matéria orgânica. Após a fervura foram adicionados de 25 a 30 mL de água destilada e ajustado o pH da solução para 1,5 com uma solução de HCl 1:1. Na sequência, foi adicionado 1 mL de solução de ácido sulfossalicílico como indicador. A solução foi aquecida até a temperatura aproximada de 600°C . A solução foi titulada com EDTA $0,01\text{ mol L}^{-1}$ até que a coloração viesse de vermelho para amarelo.

3.1.2.2 Ácido dietileno triaminopentacético (DTPA)

Transferiu-se 20 g de solo para frascos cônicos de polietileno (tubos tipo Falcon) e adicionou-se 40 mL da solução extratora composta por $0,005\text{ mol L}^{-1}$ de DTPA + $0,1\text{ mol L}^{-1}$ Trietanolamina + $0,01\text{ mol L}^{-1}$ CaCl_2 (pH 7,3). Agitou-se por 2 horas, a 220 rpm. Toda a suspensão foi filtrada por 1 hora.

A determinação dos elementos foi realizada por espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP-IOS).

3.1.2.3 Citrato-ditionito-bicarbonato (DCB)

Pesados cerca de 2 g de solo foram colocados em tubo de centrífuga de 100 mL. Adicionou-se 40 mL da solução de citrato tribásico de sódio biidratado 0,3 M e 5 mL de solução de bicarbonato de sódio. A solução foi aquecida em banho maria à temperatura entre 75° C e 80° C. Adicionou-se 3 porções separadamente de 1 g de ditionito de sódio em pó à solução com posterior agitação de cerca de 5 minutos para cada adição. Posteriormente, adicionou-se 10 mL de solução saturada de NaCl, em banho maria. Com a solução fria, a solução foi centrifugada por 10 minutos a 2.000 rpm. O líquido sobrenadante foi transferido para balão de 250 mL e a operação foi repetida até obter o líquido sobrenadante claro. O volume do tubo recipiente foi sempre completado com água.

O ferro foi determinado no extrato por espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP-IOS).

3.1.2.4 Oxalato ácido de amônio (Oxalato)

Pesados 0,5 g de solo e colocado em tubo de centrifuga de 100 mL, adicionou-se 20 mL de oxalato ácido de amônio 0,2 M, em pH 3,0. A solução é agitada por 4 horas, no escuro. Posteriormente, a solução foi centrifugada por 15 minutos a 2.000 rpm.

O ferro foi determinado no extrato por espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP-IOS).

3.2 Contaminação dos solos

Após a caracterização física e química realizada em todas as dez amostras de solos, iniciou-se a contaminação individual em becher de vidro de 100 mL.

Para cada procedimento-teste de remediação foram contaminados 5 g de solo com 0,25 g óleo diesel, totalizando uma concentração de 50.000 mg kg⁻¹. Cada teste foi realizado em triplicada e um teste controle foi desenvolvido em paralelo. Cada

amostra de solo contaminada foi armazenada a temperatura ambiente, durante 24 h, e trabalhadas posteriormente.

3.3 Análise do peróxido de hidrogênio

A análise do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi realizada segundo método titrimétrico de titulações iodométricas (Basset *et al.*, 1981), onde o peróxido de hidrogênio reage com o iodeto em solução ácida de acordo com a equação:



O H_2O_2 foi diluído a uma solução 0,3 % em balão volumétrico aferido de 10 mL. Dessa solução diluída, foram retirados 25 mL e adicionado a ela, gradualmente e com agitação constante, uma solução de 1 g de iodeto de potássio puro em 100 mL de ácido sulfúrico 1:20. A solução foi tampada e colocada em repouso durante 15 minutos. O iodo liberado foi titulado com uma solução de tiosulfato de sódio $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ padrão até que a cor passasse para um amarelo pálido. Em seguida, foram adicionados 2 mL de solução de pasta de amido (1 g de amido em 100 mL de água com 2-3 gotas de iodeto de potássio) e uma outra viragem ocorreu em azul escuro. A titulação continuou com tiosulfato de sódio até que a cor do iodo desaparecesse.

3.4 Solução ácida de sulfato ferroso

Para preparar 1 litro de solução ácida de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foram diluídos 139 g de sulfato ferroso em 1 litro de ácido sulfúrico a 6 mol L^{-1} .

A solução de ácido sulfúrico foi preparada a partir de 294 g para 1 litro de água destilada.

3.5 Remediação dos solos

Para cada procedimento experimental, foram pesados 5 g de solo em um becher de 100 mL em balança analítica com precisão de 0,001. Foi adicionado o contaminante – óleo diesel (0,25 g) e cada amostra descansou por 24 h a temperatura ambiente. Os reagentes – peróxido de hidrogênio (30%), em quantidades de 2 mL, 5 mL e 10 mL, e solução ácida de sulfato ferroso (de 0,18 mol L⁻¹), quando necessária foram adicionados. Após a adição de todos os reagentes foi realizada a medição do pH. O ajuste para pH 3 foi realizado com solução de NaOH (1 mol L⁻¹). Depois das amostras preparadas, foi iniciado a contagem de tempo de contato para a remediação do solo contaminado por óleo diesel ocorrer.

Após o tempo de contato para a reação de oxidação acontecer (48 h), á temperatura ambiente, o solo foi separado dos possíveis resíduos de reagentes por centrifugação em 2500 rpm, por 15 minutos. Após as lavagens, o óleo diesel residual foi extraído utilizando uma aparelhagem de extração Soxhlet.

3.5.1 Extração por Soxhlet

Este é o método indicado para a extração de compostos orgânicos não voláteis e semi voláteis provenientes de sólidos como solos, lodos e resíduos que são insolúveis ou levemente solúveis em água.

Cada sistema consiste em uma chapa de aquecimento com banho de silicone, um balão de fundo chato de 250 mL e o extrator de Soxhlet. A amostra de solo sólida é colocada em um cartucho próprio para o aparelho de Soxhlet. No balão de fundo chato é adicionado o solvente para extração ontaminate residual. Para esses testes foi usado o solvente o hexano. O processo de extração – refluxo, foi realizado por 24 h, segundo método 3540 C (USEPA, 1996 - revisado).

Neste trabalho, 5 g de cada tipo de solo foram contaminados individualmente com 0,25 g de óleo diesel. Esses solos contaminados foram armazenados a temperatura ambiente, durante 24 h, e trabalhados posteriormente.

Todos os testes foram desenvolvidos em triplicada, com o acompanhamento inicial de testes em branco para avaliação da eficiência do processo de extração do contaminante durante a remediação. Para o processo de extração em extrator de

Soxhlet, em ambos os tipos de teste: remediação e branco, foi usado o solvente hexano (80 mL).

Após o processo de extração em Soxhlet, todo o solvente foi evaporado, e o extrato no balão pesado por gravimetria em balança analítica com precisão de 0,0001 g.

Todo o rendimento bruto do processo de remediação, para as várias condições experimentais, de todos os solos em estudo, foi calculado a partir do resultado de recuperação do teste em branco das amostras de solos referidas.

3.6 Análise do diesel por cromatografia gasosa de alta resolução

Depois de preconcentradas, as amostras foram avolumadas com hexano em frasco de 2 mL e injetadas no CG de alta resolução, com repetibilidade de 3 vezes, nas seguintes condições descritas na tabela 10.

Tabela 10 – Condições do CG de alta resolução para caracterização do óleo diesel contaminante

Coluna	
Tipo de coluna	DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Gás de arraste	Nitrogênio com fluxo constante (1,0 mL min ⁻¹)
Modo de injeção	Split (1/100)
Temperatura do injetor	200° C
Temperatura do detector	310° C
Volume de injeção	0,5 µL
Condições do Forno	
Temperatura inicial	100° C
Tempo inicial	5 min.
Temperatura final	300° C
Rampa de aquecimento	5° C/min.

3.7 Análise por Cromatografia Gasosa de alta resolução acoplada à Espectrometria de Massas

Os extratos após a extração com hexano, assim como o óleo diesel, foram analisados em Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas (CG/EM), com repetibilidade de 3 vezes, nas condições descritas na tabela 11.

Tabela 11 – Condições cromatográficas do CG de alta resolução acoplado ao Massas

Coluna	
Tipo de coluna	DB-5 (50 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Gás de arraste	Hélio com fluxo constante (1 mL min ⁻¹)
Modo de injeção	Split (1/100)
Temperatura de interface	250° C
Faixa de massa	40 – 600 u.m.a
Energia da fonte de impacto de elétrons	70 eV
Condições do Forno	
Temperatura inicial	100° C
Tempo inicial	2 min
Temperatura final	300° C
1ª Rampa de aquecimento	10° C/min até 200° C
2ª Rampa de aquecimento	20° C/min até 300° C por 10 min.

3.8 Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier do óleo diesel

Os espectros de infravermelho dos extratos secos até peso constante foram obtidos em Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a partir de uma pastilha de aproximadamente 0,5% de amostra em KBr. A pastilha foi prensada utilizando uma pressão de 10⁵N, previamente seca em estufa a 110° C por 24 horas. Os espectros foram registrados no intervalo de 4000 a 450 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹

3.9 Estatística

Para as análises estatísticas foram usadas as análises de variância (ANOVA) utilizando o programa estatístico SAEG e o teste de comparação de médias Scott Knott o qual fez o agrupamento estatístico a partir das médias.

Foi realizado um fatorial inteiramente casualizado em que fontes de variação foram o ferro (adicionado ou não), a quantidade de peróxido de hidrogênio (2mL, 5mL e 10mL), os tipos de solos (Latosolo Vermelho, Latossolo Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo férrico, Argissolo Vermelho-Amarelo, Chernossolo, Solonchak, Organossolo, Vertissolo e Neossolo Quartzarênico). Dessa forma, a análise de variância se baseará no modelo apresentado na Tabela 12.

Tabela 12: Fontes de variação utilizadas nas análises de variância

Fonte de variação	Grau de liberdade
Fe	1
H ₂ O ₂	2
Solo	9
H ₂ O ₂ *Fe	2
Fe*Solo	9
H ₂ O ₂ *Solo	18
H ₂ O ₂ *Fe*Solo	18

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do óleo diesel padrão

A caracterização do óleo diesel utilizado como contaminante no estudo foi obtida a partir das análises realizadas por espectrometria de infravermelho (FTIR), cromatografia gasosa de alta resolução (CG) e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/EM).

A Figura 12 apresenta o espectro de infravermelho da amostra de óleo diesel, onde podem ser observadas três regiões bem características: a região de 2.900 a 2800 cm^{-1} característica das vibrações axiais dos grupamentos CH_3 e CH_2 ; e a região em torno de 1.400 cm^{-1} característica de vibração angular dos grupamentos CH_3 e CH_2 e a região em torno de 722 cm^{-1} característica de vibração angular fora do plano ("rocking") de CH_2 de hidrocarbonetos de cadeia longa. A banda em 1.607 cm^{-1} , correspondente à vibração axial da ligação C=C que pode ser atribuída as impurezas de olefinas ou compostos aromáticos presentes no óleo diesel (Pavia *et al.*, 1996).

A Figura 13 ilustra o cromatograma do óleo diesel feito a partir de uma diluição de 0,5 mL de óleo diesel em 10 mL de hexano. Pela análise cromatográfica do óleo diesel, foram observados picos com tempos de retenção entre 5 e 40 minutos, com um perfil de séries homólogas de hidrocarbonetos de cadeia alifática. O óleo diesel foi caracterizado através da CG/EM como sendo uma mistura de hidrocarbonetos constituídos por cadeias carbônicas contendo de 9 a 26 átomos de carbono, onde foi observado que todos os compostos apresentam os mesmos fragmentos no espectro de massas: é observada uma seqüência de fragmentos caracterizada por aglomerados de picos afastados um dos outros por 14 unidades de massa (CH_2). Os picos mais intensos do espectro foram os correspondentes aos fragmentos C_3 ($m/z = 43$) e C_4 ($m/z = 57$) (Ewing, 2002).

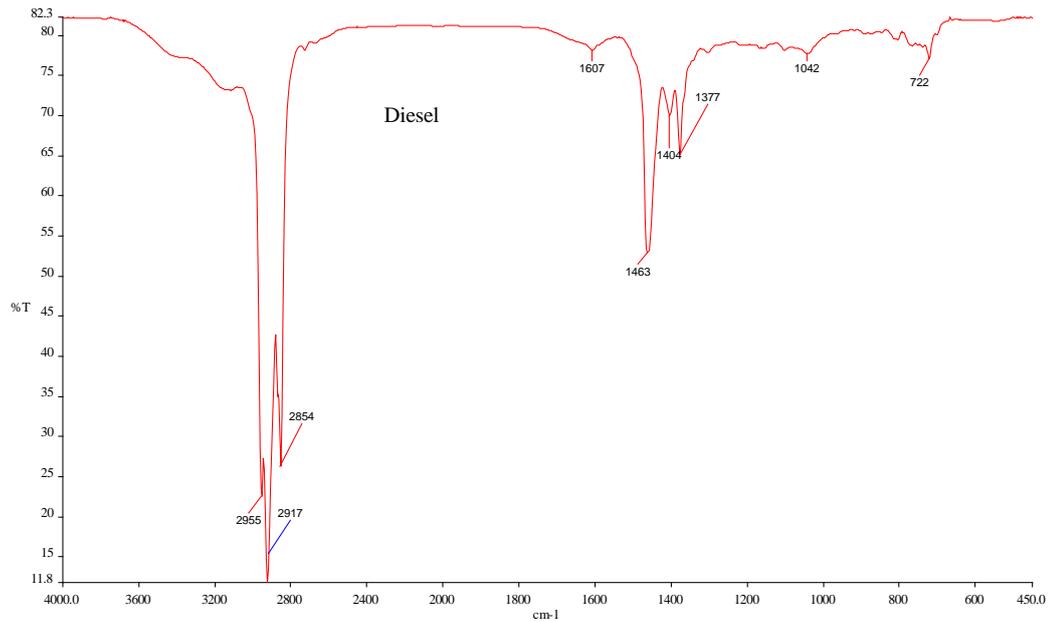


Figura 12 – Espectro de FTIR típico de um óleo diesel.

A figura 14 apresenta um espectro de massas típico (sinal em 4,3 min), no qual se observa a existência do pico íon molecular (M^+), comum em hidrocarbonetos lineares saturados (Pavia *et al.*, 1996).

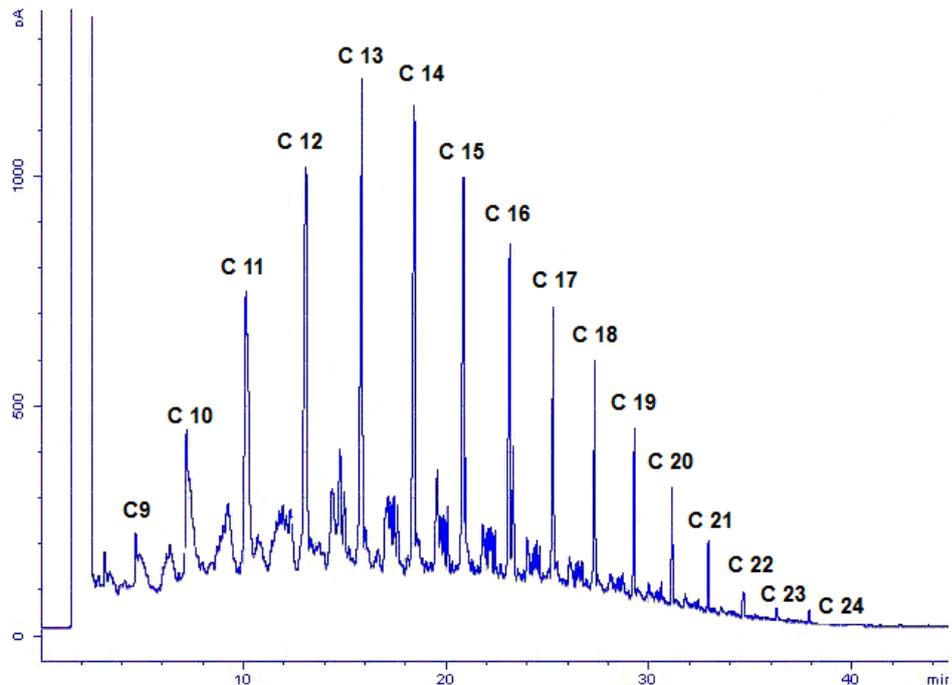


Figura 13 – Cromatograma da amostra de óleo diesel padrão.

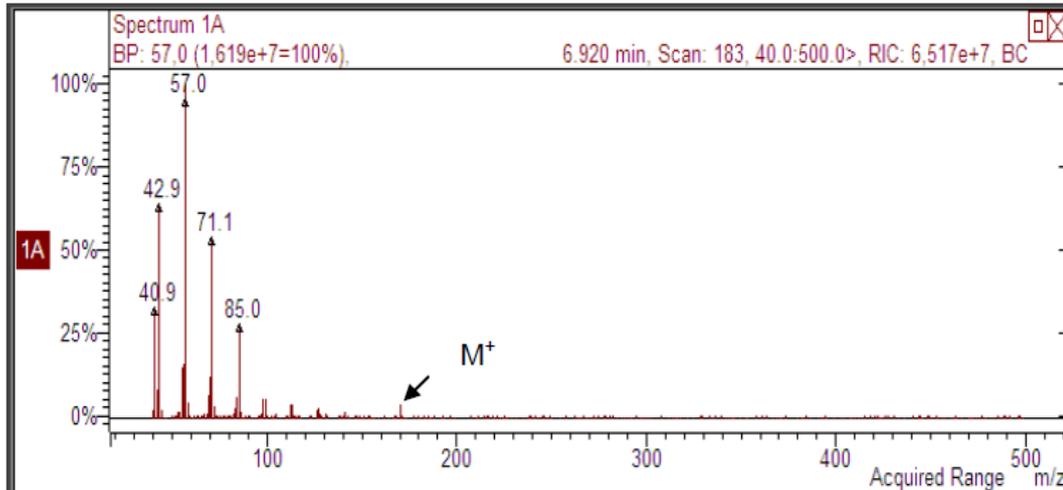


Figura 14 – Espectro de massas típico de um composto presente no óleo diesel.

Por estas características, pode-se inferir que todos os hidrocarbonetos da fração diesel são hidrocarbonetos lineares saturados, de 9 a 26 átomos de carbono, sendo os picos mais intensos correspondentes ao C-13 (13,8 min) e C-14 (15,7 min).

4.2 Caracterização dos solos

Com o objetivo de se avaliar a influência do ferro presente naturalmente em solos brasileiros no processo de remediação de solos contaminados, utilizando o reagente de Fenton, foram estudados dez diferentes classes de solos, a saber: Argissolo Vermelho-Amarelo (Arg), Chernossolo (Che), Latossolo Vermelho (LV), Latossolo amarelo (LA), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Ferríco (LE); Neossolo Quartzarênico (NeQ), Organossolo (Org), Vertissolos (Ver) e Solonchak (Soc). A classificação dos solos segue de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 1999) e nesse estudo serão representadas por simbologia também proposta pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 1999).

As amostras trabalhadas referem-se ao horizonte superficial do solo (0 – 15 cm), e sua localização encontra-se na Tabela 13.

Tabela 13 – Localização das dez classes de solos estudadas

Classificação	Simbologia	Local de coleta
Argissolo Vermelho-Amarelo	Arg	Seropédica/RJ
Chernossolo	Che	Italva/RJ
Latossolo Vermelho	LV	São Carlos/SP
Latossolo Amarelo	LA	Pinheiral/RJ
Latossolo Vermelho-Amarelo	LVA	Goiânia/GO
Latossolo Vermelho férrico	LE	Itabiritio/MG
Neossolo Quartzarênico	NeQ	Petrolina/PE
Organossolo	Org	Casemiro de Abreu/RJ
Solonchak	Soc	Cabo Frio/RJ
Vertissolo	Ver	Juazeiro/BA

Toda a caracterização granulométrica (caracterização física: argila e areia), caracterização do potencial hidrogeniônico em água ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) e caracterização dos macronutrientes presentes no solo (caracterização química: Ca, Mg, Al, H+Al, K e CO) das amostras de solos seguiram o Manual de Métodos de Análise de Solo da Embrapa (Embrapa, 1997). A Tabela 14 indica os resultados obtidos.

Tabela 14 – Caracterização granulométrica, físico-química e química dos dez tipos de solos estudados

Caracterização física, físico-química e química dos solos										
Solo	Argila	Areia	pH_(H₂O)	Ca	Mg	Al	H+Al	K	CO	
	-----(g kg^{-1})-----			-----($\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$)-----						(g kg^{-1})
Arg	175	649	5,4	21,2	13,4	2,2	38,2	56,5	19,7	
Che	227	533	6,6	86,5	25,8	0,1	21,2	75,8	19,4	
LV	512	177	5,2	47,8	28,3	1,4	78,3	135	45,7	
LA	466	475	5,0	2,2	1,5	14,3	34,4	6,7	2,5	
LVA	603	202	4,7	1,7	1,0	4,3	51,9	10,9	15,6	
LE	557	214	5,1	6,8	5,1	5,6	99,4	97,8	44,1	
NeQ	50	893	6,2	0,9	0,5	0,0*	0,0*	0,20	5,5	
Org	64	883	7,7	60,7	4,9	0,1	0,0*	28,7	14,8	
Soc	68	813	4,8	15,9	7,2	2,6	24,4	74,9	10,5	
Ver	439	294	8,0	32,5	2,2	0,0*	0,0*	0,26	10,5	

Legenda: *Resultados não detectados pelo método de análise; CO: carbono orgânico.

A composição granulométrica (textura) das dez amostras indica que os solos NeQ, Org, e Soc são arenosos (Tabela 14), posto que apresentam a proporção de areia superior a 70% (Embrapa, 1999). Os solos LV, LVA, LE, Ver (tabela 14), por sua vez, são classificados como solos predominantemente argissolos isto é, com teor de argila superior a 350 g kg^{-1} . O LA, Arg e Che apresentam teores médios de argila (Embrapa, 1999).

O pH em água da maioria dos solos (Tabela 14) é fortemente ácido, variando de 4,7 (LVA), 4,8 (Soc), 5,0 (LA), 5,1 (LE), 5,2 (LV) a 5,4 (Arg). Algumas amostras apresentam-se moderadamente ácidas, com variação de 6,2 (NeQ) a 6,6 (Che). Por fim, dois solos apresentaram caráter moderadamente alcalino, com pH variando de 7,7 (Org) a 8,0 (Ver) (Freire *et. al.*, 1988). O pH é uma importante propriedade físico-química a ser analisada no presente estudo devido a sua influência sobre a solubilidade do ferro, o que pode alterar a reação de Fenton. Com o aumento do pH do solo, espera-se que essa disponibilidade diminua, em consequência principalmente de processos de adsorção e precipitação (Fageria *et. al.*, 2009), condição esta insatisfatória para o processo de remediação oxidativo baseado na reação de Fenton modificado.

A caracterização química dos solos em estudo indica a presença de solos com alto grau de intemperismo, principalmente da classe dos latossolos (LE, LV, LVA e LA) e argissolos. Esses solos encontram-se em elevado grau de evolução pedológica e intemperização, cujo extremo seriam o LE e o LV, principalmente que têm como principal característica a baixa retenção de cátions ($<1,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de argila) e apresentam o máximo acúmulo de minerais oxídicos (Embrapa, 2006). Esses atributos traduzem parte dos solos brasileiros, de clima tropical úmido.

Outros fatos corroboram para a caracterização de solos intemperizados: (i) elevado teor de alumínio trocável (acima de $0,3 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$), que por hidrólise, libera H^+ ; e ainda realça a acidificação do meio (ii) baixa saturação por bases, ou seja, a relação percentual dos cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ e K^+ com respeito à CTC (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , Al^{+3} , H^+) é baixa ($< 50\%$). Contudo, solos intemperizados podem receber considerável aumento de sua CTC através do incremento da matéria orgânica. Como boa parte da matéria orgânica do solo é composta por substâncias húmicas, que apresentam CTC variando de 400 a $800 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (Tan, 2003), fica claro a sua contribuição para o aumento da CTC em solos intemperizados.

4.3 Análise do ferro presente nos solos

Os procedimentos para a dissolução seletiva que possibilitam a determinação da distribuição relativa das formas do ferro presente nos solos seguem a metodologia preconizada pela Embrapa (1997). Foram realizados quatro tipos de procedimentos: método de extração por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Fe-CDB), método de extração com oxalato ácido de amônio (Fe-oxalato), método de extração com “ataque sulfúrico” (Fe_2O_3 -AS) e método de extração por solução de ácido dietileno triaminopentacético (Fe-DTPA). A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos após a extração das amostras. Todas as extrações foram realizadas, no mínimo, em duplicata.

Na extração por Fe-CDB pressupõe-se mensurar o teor de ferro pedogenético desenvolvido pelo intemperismo, isso corresponde inferir que são formas de ferro cristalino, com predomínio de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$). Já a extração por Fe_2O_3 -AS pressupõe que somente minerais secundários, como os argilominerais, sejam dissolvidos, ou seja, traduz o teor total de ferro nos solos. O extrato por Fe-oxalato deduz o teor de óxidos de ferro ligados ao ferro amorfo, ou seja, aqueles de baixa cristalinidade, mais facilmente solúveis nos solos. A extração por Fe-DTPA sinaliza o teor de ferro biodisponível, na forma sais de ferro hidratados (Embrapa, 1997).

Segundo Lindsay (2001), a solubilidade dos óxidos de Fe^{3+} encontrados nos solos é decrescente na seguinte ordem: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (amorfo) > $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (solo) > $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) > $\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidocrocita) > $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) > $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethita). A atividade do Fe^{3+} em solução, mantida por esses óxidos, diminui à medida que o pH aumenta, na ordem de aproximadamente 1000:1, fato que aumenta a importância do controle de pH no meio.

De acordo com os dados obtidos através das soluções extratoras, os solos apontados como mais intemperizados (classe dos latossolos), são aqueles que, em média, obtiveram maior concentração de ferro extraído por Fe-DCB. Contudo, a questão que se levanta é se um aumento da concentração dessa forma de ferro irá, obrigatoriamente, refletir em um maior poder reativo do solo, conferido pela maior disponibilidade do íon Fe^{2+} em solução.

Tabela 15 – Concentração de óxidos de ferro a partir de quatro fontes de soluções extratoras

Solo	Extração dos óxidos de ferro			
	Fe-DCB	Fe ₂ O ₃ -AS	Fe-oxalato	Fe-DTPA
	------(g kg ⁻¹)-----		------(mg kg ⁻¹)-----	
Arg	6,16	17,0	1,00	34,70
Che	23,70	46,0	1,89	37,60
LV	121,00	186,0	6,69	41,70
LA	26,70	38,0	0,17	0,61
LVA	70,80	97,0	9,36	3,18
LE	153,00	216,0	4,05	19,70
NeQ	0,47	6,0	0,12	10,40
Org	2,49	5,0	0,60	10,70
Soc	1,13	24	0,45	41,50
Ver	9,26	45	0,89	2,56

A diferença entre Fe-DCB e Fe₂O₃-AS pode ser observada nas amostras de solos devido, provavelmente, à presença de minerais primários, como a magnetita e ilmenita, que não são extraídos pelo CDB (Kampf *et al.*, 1988). Da mesma forma, é observada a maior concentração das formas de ferro livre (Fe-DCB) sobre as formas amorfas (Fe-oxalato) ou mal cristalizadas extraídas por oxalato ácido de amônio. Tal fato deve-se ao elevado intemperismo em ambientes tropicais que promove a cristalização dos óxidos de ferro, acarretando baixas relações entre as formas amorfas extraídas com a solução extratora de oxalato ácido de amônio.

A forma de ferro biodisponível, extraída por solução de Fe-DTPA, indica as espécies de ferro mais lábeis (Fe²⁺ e Fe³⁺), ou seja, mais prontamente disponíveis para participar no meio reacional.

4.4 Remediação dos solos

Segundo dados descritos na literatura, a remediação de solos (predominantemente arenosos ou argilosos) pode ser conduzida na presença de íons ferroso, oriunda da adição de solução ácida de sulfato de ferro, ou pela adição de sais ferro mineral dissolvidos – por exemplo, a goethita hematita e magnetita, ao solo a ser tratado (Watts *et al.*, 1990; Watts e Dilly, 1996; Watts e Stanton, 1998; Kong *et al.*, 1998; Huang *et al.*, 2001; Gozzo, F., 2001; Millioli *et al.*, 2003; Kremer, 2003; Buda *et al.*, 2003; Matta, *et al.*, 2007; Groves, 2006; Georgi *et al.*, 2007; Sun e Yan, 2008; Tsai e Kao, 2009; Khan *et al.*, 2009; Ciotti *et al.*, 2009; Villa *et al.*, 2010; Lu *et al.*, 2010; Romero *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2011). Entretanto, até o momento, não foram anunciados trabalhos envolvendo relação entre a eficiência do uso do reagente de Fenton em solos brasileiros com o tipo de ferro e conseqüentemente a mensuração do seu teor, que será estudada nesta Tese.

Primeramente para se estimar qual a quantidade de óleo diesel que é realmente extraída com hexano pela extração por Soxhlet, foram preparadas amostras de solo brasileiro contaminadas com óleo diesel. Após 48 h, o teor de óleo diesel recuperado (testes em branco) das dez amostras de solo foi determinado por extração com soxhlet por 24 horas (Tabela 16).

Tabela 16 – Eficiência na extração do contaminante dos solos por Soxhlet em testes em branco

Solos	Recuperação (%)
Arg	85
Che	89
LV	95
LA	85
LVA	90
LE	83
NeQ	88
Org	80
Soc	85
Ver	87

Os resultados do teste de eficiência da extração Soxhlet, ou seja, o recuperado pelo extrato hexânico, através de análise gravimétrica, nos solos em estudo foram acima de 80% para todos os tipos de solos. Esses resultados podem ser entendidos em decorrência da volatilização natural de certos compostos orgânicos leves do contaminante durante o estágio de contato entre o contaminante e o meio (solos), e mesmo durante a extração Soxhlet, já que os ciclos de “lavagens” com o solvente são realizados pelo seu aquecimento (solvente).

Os testes de remediação via oxidação de Fenton foram conduzidos em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (2 mL, 5 mL e 10 mL) 30% (v/v), na ausência ou com a adição (0,5 mL) de solução ácida de ferro pentahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), a 2 mol L^{-1} , preparada segundo Morita e Assumpção (1981), ou sua ausência. Isto caracteriza um delineamento fatorial 2x3 inteiramente casualizado. O pH foi controlado na faixa de 3 a 4, em presença de NaOH, 1 mol L^{-1} . O tempo de contato entre o meio e o agente oxidante (H_2O_2) foi de 48 h.

Após o tempo de contato reacional as amostras foram transferidas para o extrator de Soxhlet, para que os compostos orgânicos apolares, especificamente, o óleo diesel não oxidado, fossem extraídos com hexano, por 24 h. Em seguida, o solvente foi evaporado e cada amostra pesada até peso constante (análise gravimétrica). O extrato hexânico foi pesado em balança analítica de precisão de 0,0001. O valor da remediação foi calculado com base na eficiência de extração do contaminante dos solos por Soxhlet em testes de branco, para cada amostra de solo (Tabela 16).

Os dados obtidos a partir dos testes de remediação foram submetidos à análise de variância (ANOVA) utilizando o programa estatístico SAEG (2005) com base nos valores de remediação. As fontes de variação foram o ferro, o H_2O_2 , os tipos de solo, e as interações $\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{Fe}$, $\text{Fe} \times \text{solo}$, $\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{solo}$, $\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{Fe} \times \text{solo}$.

Em função das variações estatísticas significativas ($P < 0,05$) encontradas na análise de variância, os dados foram submetidos ao teste de médias de Scott-Knott. Na análise, as letras maiúsculas diferentes na mesma coluna e as letras minúsculas na mesma linha significam diferenças significativas ($P < 0,05$) pelo teste de Scott-Knott. A Tabela 17 mostra os resultados dessa análise realizada para cada tipo de solo, separadamente.

Tabela 17 – Avaliação da remediação de diferentes solos brasileiros com diferentes condições experimentais

Solo	H ₂ O ₂ * (mL)	Remediação (%)			
		Solução ácida de sulfato ferroso (mL)			
		0,0		0,5	
Arg	2	57%	<i>Ab</i>	68%	<i>Aa</i>
	5	53%	<i>Aa</i>	54%	<i>Ba</i>
	10	48%	<i>Aa</i>	37%	<i>Cb</i>
Che	2	61%	<i>Ab</i>	73%	<i>Aa</i>
	5	53%	<i>Bb</i>	56%	<i>Ba</i>
	10	43%	<i>Cb</i>	51%	<i>Ca</i>
LV	2	67%	<i>Ab</i>	76%	<i>Aa</i>
	5	56%	<i>Bb</i>	62%	<i>Ba</i>
	10	52%	<i>Bb</i>	57%	<i>Ba</i>
LA	2	62%	<i>Aa</i>	71%	<i>Aa</i>
	5	61%	<i>Aa</i>	61%	<i>Ba</i>
	10	63%	<i>Aa</i>	62%	<i>Bb</i>
LVA	2	71%	<i>Ab</i>	80%	<i>Aa</i>
	5	68%	<i>Ab</i>	71%	<i>Ba</i>
	10	62%	<i>Ca</i>	55%	<i>Cb</i>
LE	2	57%	<i>Ab</i>	70%	<i>Aa</i>
	5	51%	<i>Bb</i>	56%	<i>Ba</i>
	10	45%	<i>Bb</i>	52%	<i>Ba</i>
NeQ	2	74%	<i>Ab</i>	78%	<i>Aa</i>
	5	58%	<i>Bb</i>	66%	<i>Ba</i>
	10	28%	<i>Cb</i>	33%	<i>Ca</i>
Org	2	63%	<i>Ab</i>	75%	<i>Aa</i>
	5	51%	<i>Bb</i>	56%	<i>Ba</i>
	10	32%	<i>Cb</i>	53%	<i>Ca</i>
Soc	2	53%	<i>Ab</i>	65%	<i>Aa</i>
	5	44%	<i>Bb</i>	55%	<i>Ba</i>
	10	15%	<i>Cb</i>	51%	<i>Ca</i>
Ver	2	61%	<i>Ab</i>	76%	<i>Aa</i>
	5	59%	<i>Bb</i>	65%	<i>Ba</i>
	10	48%	<i>Cb</i>	60%	<i>Ca</i>

Legenda: *Peróxido de hidrogênio 30%. Nota: Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Scott Knott.

Nessa perspectiva, quase todas as remediações foram influenciadas pela aplicação da solução ácida de sulfato ferroso no aumento significativo da remediação, independente da dose de peróxido de hidrogênio. Enquanto que, as remediações foram menores à medida que se aplicou uma maior concentração de peróxido de hidrogênio 30% (10 mL). Somente no caso do Arg e do LA, sem aplicação da solução ácida de sulfato ferroso, não foi verificado o aumento da remediação. Da mesma forma, outro fato foi observado, para as amostras LVA e Arg, na concentração de 10 mL de peróxido de hidrogênio, ocorre uma inversão.

Tais evidências propõem que a análise da interação está intimamente relacionada ao mecanismo da reação de Fenton e possivelmente das características intrínsecas dos solos. (Tsai, *et al.*, 2009; Romero, *et al.*, 2011). Substancialmente, os íons Fe^{3+} formados a partir da oxidação dos íons Fe^{2+} são os responsáveis pela formação de radicais hidroperoxil (FeOOH^{2+}) que também promove a degradação dos compostos orgânicos, regenerando o Fe^{2+} . Esta regeneração demonstra seu efeito catalítico, no qual uma pouca quantidade apresenta eficiência na remediação.

Por outro lado, aparentemente quando maiores volumes de reagentes são adicionados, ocorre diminuição na eficiência da decomposição. Esse fato pode estar relacionado a fatores sinérgicos e antagônicos entre essas reações competitivas pelos radicais hidroxila. Deve ser ressaltado que a concentração de equilíbrio dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} é fortemente dependente das condições experimentais, e mesmo a escolha de altas concentrações iniciais de Fe^{2+} ou H_2O_2 nem sempre proporciona efeitos benéficos (Gogate e Pandit, 2004). Considerando-se que ferro, quando adicionado em grandes quantidades, pode competir com o composto orgânico em solução pelos radicais hidroxilas.

Também no caso do peróxido de hidrogênio a literatura apresenta grande variedade de condições, não existindo um valor ótimo. Alguns autores constataram que o aumento da concentração de peróxido não afeta a eficiência da reação da degradação de resíduos orgânicos. Alguns trabalhos sugerem que pode ocorrer autodecomposição do H_2O_2 em água e oxigênio, ou que o excesso de peróxido de hidrogênio poderia reagir com radicais hidroxila, competindo com o contaminante orgânico e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência da remediação (Ciotti *et al.*, 2009; Parra *et al.*, 2000). É importante considerar que a maioria dos estudos é feita de forma univariável, o que pode mascarar algum efeito sinérgico ou antagônico que possa ocorrer.

Dessa forma, considerando os parâmetros analisados e os resultados obtidos, e ressaltando o custo e o benefício do processo de remediação, a melhor condição experimental é o uso de 2 mL de H_2O_2 (30%), sem a adição de solução ácida de sulfato ferroso, ou seja, trabalhando-se com o ferro endógeno. Tais medidas ainda torna-se-iam eficazes contra o impacto negativo no solo. Pois, há evidências que essa técnica de remediação *in situ* com reagente de Fenton gera degradação ao solo argiloso, por ser reação extremamente exotérmica (Sirgüey, 2008; Villa, *et al.*, 2008, 2010), causando a destruição das argilas expansivas do solo (Silva *et al.*, 2012).

Os testes conduzidos na ausência de solução $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ remontam o principal objetivo em estudo, ou seja, até que ponto as formas de ferro endógenos (naturalmente presente) nos solos brasileiros são eficientes na remediação por fenton. A princípio, o maior estímulo para a utilização desse processo oxidativo é o fato de se tratar de um processo que responde, principalmente, a uma gama de compostos orgânicos tóxicos e recalcitrantes que, eventualmente, não são passíveis de outras de formas de tratamento, como o biológico. Além de possuir vantagens operacionais, econômicas e rapidez de resultados, quando comparados a outros métodos de remediação para solos.

A análise de variância indicou que os fatores estudados (adição ou não de solução de ferro e diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio) isoladamente ou em interação tiveram efeito significativo ($P < 0,05$) sobre a remediação dos dez tipos de solos estudados. Por isso, de forma a facilitar a visualização da influência das formas de ferro extraídas pelos diversos extratores sobre a remediação, trabalhou-se, inicialmente, com a média dos seis dados de remediação obtido para cada solo, independente da presença ou não de ferro exógeno e das concentrações de peróxido, como mostra a Tabela 18.

Tabela 18 – Média dos resultados da remediação independente da adição ou não de solução de ferro e de concentrações distintas de peróxido

Solo	Remediação (%)
Arg	53
Che	56
LV	62
LA	64
LVA	68
LE	56
NeQ	57
Org	55
Soc	48
Ver	62

Buscou-se verificar, inicialmente, se havia uma correlação linear entre os diferentes teores de ferro obtidos em cada extração (Fe_2O_3 -AS, Fe-DCB, Fe-Oxalato e Fe-DTPA) e as médias de remediação encontradas após a remediação de Fenton. Os dados foram interpretados pelo coeficiente de Pearson (r), que é uma medida de grau de relação linear entre duas variáveis quantitativas, num intervalo de -1 a 1, onde o valor 0 (zero) responde a ausência de relação, o valor 1 (um) indica relação linear perfeita e o valor -1 (um negativo) embora também indique uma relação linear perfeita, ela é inversa, ou seja, quando uma das variáveis aumenta a outra diminui. Pelo coeficiente de Pearson, quanto mais próximo de 1 ou -1 os valores analisados estiverem, mais forte é a associação linear de resposta entre as variáveis. O estudo da correlação é apresentado na Tabela 19, que mostra que nenhuma das formas de ferro extraídas apresentou correlação linear significativa com a remediação.

Tabela 19 – Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre as diferentes extrações de ferro obtidas das amostras de solos estudadas e as suas remediações médias

Formas de extração	Coeficiente de correlação (r)
Fe ₂ O ₃ -AS	0,30
Fe-DCB	0,31
Fe-Oxalato	0,19
Fe-DTPA	-0,60

Legenda: r para $P < 0,05 = 0.632$ (N= 10, df=8).

Ao analisar a dispersão dos dados graficamente (Figuras 15, 16, e 17), observa-se que a melhor relação entre esses dados não é linear. As Tabelas 20, 21 e 22 apresentam a equação da reta e o valor de R^2 encontrados para cada interpolação realizada entre as médias de remediação e as quatro diferentes soluções extratoras de ferro usadas nos testes. Foi encontrada uma melhor relação com o polinômio de segundo grau, ou seja, uma relação quadrática. Nessa circunstância, verifica-se que o comportamento da remediação frente ao Fe-DTPA e o Fe-DCB/Fe-AS são discordantes. O primeiro tem o comportamento côncavo e os outros convexos.

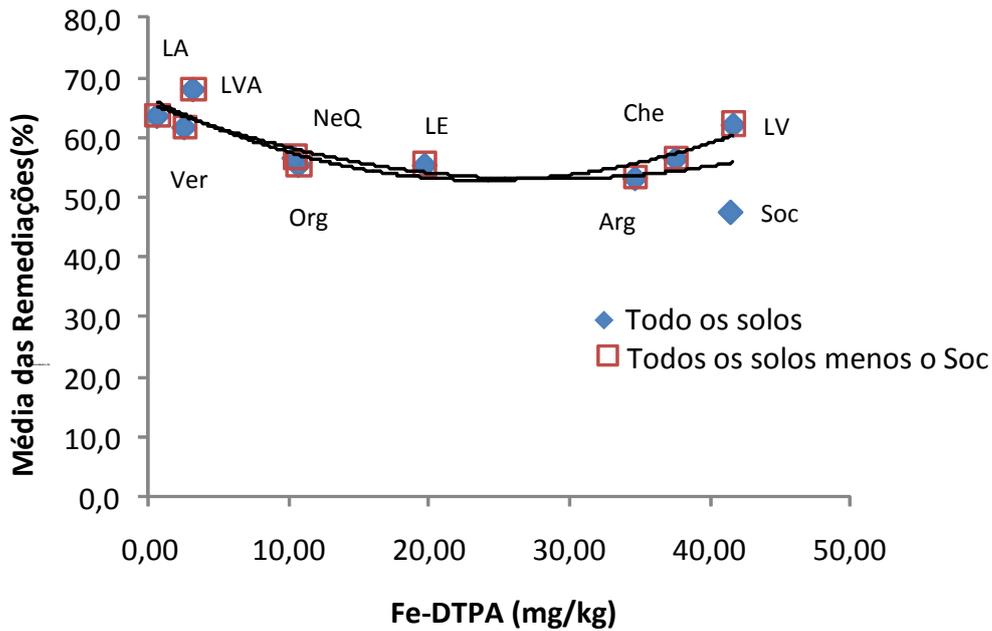


Figura 15 – Regressão de segundo grau entre as médias de todas as remediações e a concentração de ferro extraído por solução de Ácido dietileno triaminopentacélico (DTPA).

Tabela 20: Equação da reta e valor de R^2 das médias de todas as remediações e a concentração de ferro extraído por solução de Ácido dietileno triaminopentacélico (DTPA)

Solos	Equação da reta	R^2
Todos os solos	$y = 0,0158x^2 - 0,895x + 65,616$	0,51
Todos os solos menos o Soc	$y = 0,0239x^2 - 1,1429x + 66,49$	0,74

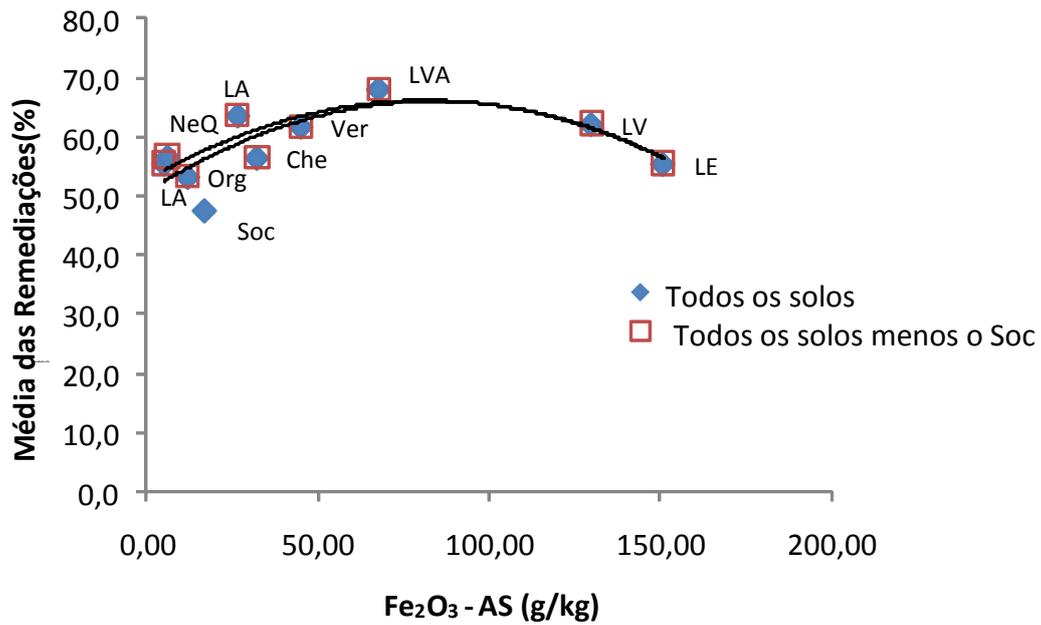


Figura 16 – Regressão de segundo grau entre as médias de todas as remediações e a concentração de ferro extraído por solução de Ácido Sulfúrico (AS).

Tabela 21: Equação da reta e valor de R^2 das médias de todas as remediações e a concentração de ferro extraído por solução de Ácido Sulfúrico (AS)

Solos	Equação da reta	R^2
Todos os solos	$y = 0,0021x^2 + 0,3621x + 50,708$	0,53
Todos os solos menos o Soc	$y = 0,002x^2 + 0,3295x + 52,703$	0,69

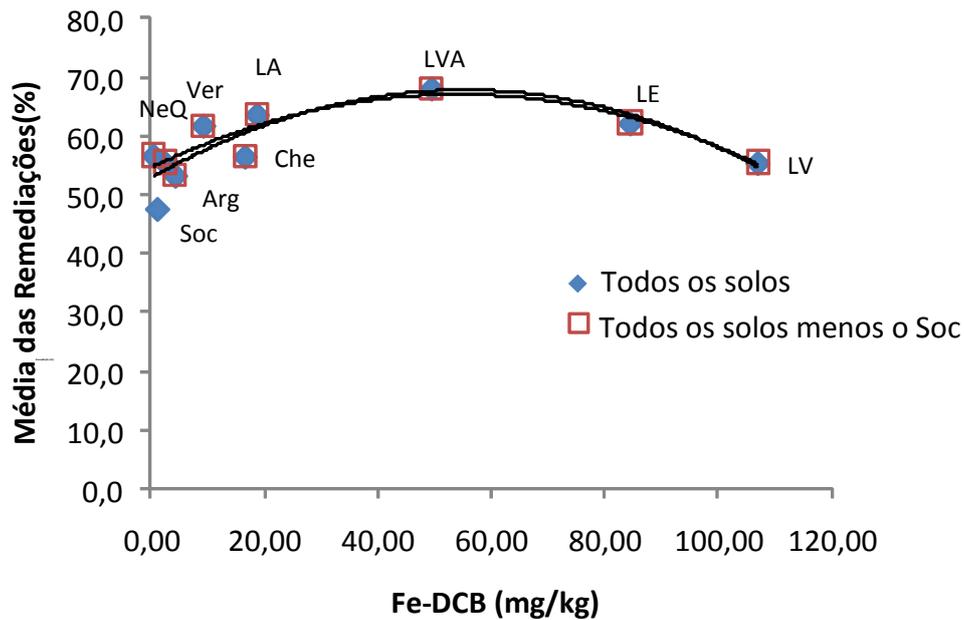


Figura 17 – Regressão de segundo grau entre as médias de todas as remediações e a concentração de ferro extraído por solução de Ditionito-Citrato-Bicarbonato (Fe-DCB).

Tabela 22: Equação da reta e valor de R^2 das médias de todas as remediações e a concentração de ferro extraído por solução de Ditionito-Citrato-Bicarbonato (Fe-DCB)

Solos	Equação da reta	R^2
Todos os solos	$y = 0,0049x^2 + 0,5387x + 52,87$	0,70
Todos os solos menos o Soc	$y = 0,0042x^2 + 0,4592x + 54,579$	0,73

Inicialmente seria esperado que o fato de ter mais ferro cristalino e de origem pedogenética influenciaria positivamente na remediação com peróxido de hidrogênio, pois sua cinética e eficiência reacional são dependentes de ferro no sistema, como é demonstrado em vários trabalhos de remediação de solos arenosos com adição de óxido de ferro (Matta *et al.*, 2007; Yeh *et al.*, 2008; Garrido-Ramírez *et al.*, 2010). Contudo, os resultados demonstram que existe um limite máximo para o aumento da eficiência, ou seja, um ponto de inflexão na curva. Tal fato sugere que nestas condições, o equilíbrio entre a adsorção dos íons ferro que se formaram nas condições de remediação pelo óxido de ferro presente, controla a sua solubilidade, tornando-o menos disponível para catalisar a reação de Fenton. A Figura 18

apresenta o mesmo perfil e corrobora essa hipótese, uma vez que as extrações de Fe-DCB e de Fe₂O₃-AS apresentam uma correlação fortemente significativa. Isso porque, as formas de ferro extraídas por essas duas diferentes soluções são bem próximas, notadamente em solos mais intemperizados, como se representa a metade dos solos estudados. A extração de Fe-DCB caracteriza os óxidos de ferro de origem pedológica, enquanto a extração de Fe₂O₃-AS além de caracterizar os óxidos de ferro, também caracteriza o ferro ligado aos silicatos que, nesse caso, são muito poucos. Com respeito à extração de Fe-DTPA, não se verifica nenhuma correlação com a extração de Fe-DCB e, conseqüentemente, por Fe₂O₃-AS. Ou seja, o fato de um solo ter mais ferro não significa que tenha maior disponibilidade do mesmo.

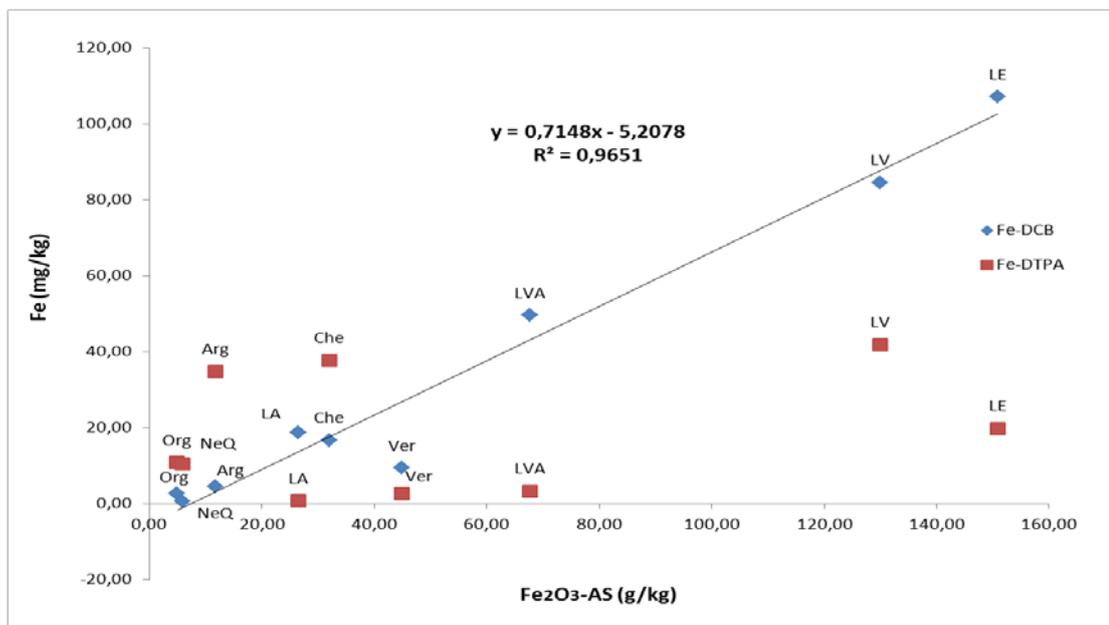


Figura 18 – Relação entre o ferro extraído Fe₂O₃-AS, Fe-DCB e Fe-DTPA.

Outro fato que corrobora a hipótese encontra-se nos gráficos relativos à extração de ferro tanto por Fe-DCB ou por Fe₂O₃-AS que apresentam ponto de inflexão máximo na amostra de LVA (Figuras 16 e 17), o que, em última análise, supõe inferir que maior quantidade de ferro no sistema não traduz maior eficiência no processo remediativo.

Os resultados oriundos da dispersão dos dados para a extração com Fe-oxalato (Figura 19) é elevada indicando que as estruturas amorfas, ou seja, menos

cristalinas, apesar de representarem uma forma mais solúvel, não controlam o ferro que participa da reação de Fenton. Vale enfatizar, também, que o fato de estar lidando com solos intemperizados, em sua maioria, faz com que as concentrações de ferro extraído pelo oxalato sejam baixas (Pereira e Anjos, 1999; Pereira *et al.*, 2001). Nessa forma de extração, como já dito anteriormente, são consideradas as formas de ferro amorfo, ou seja, as formas de ferro mais decomponíveis no ambiente.

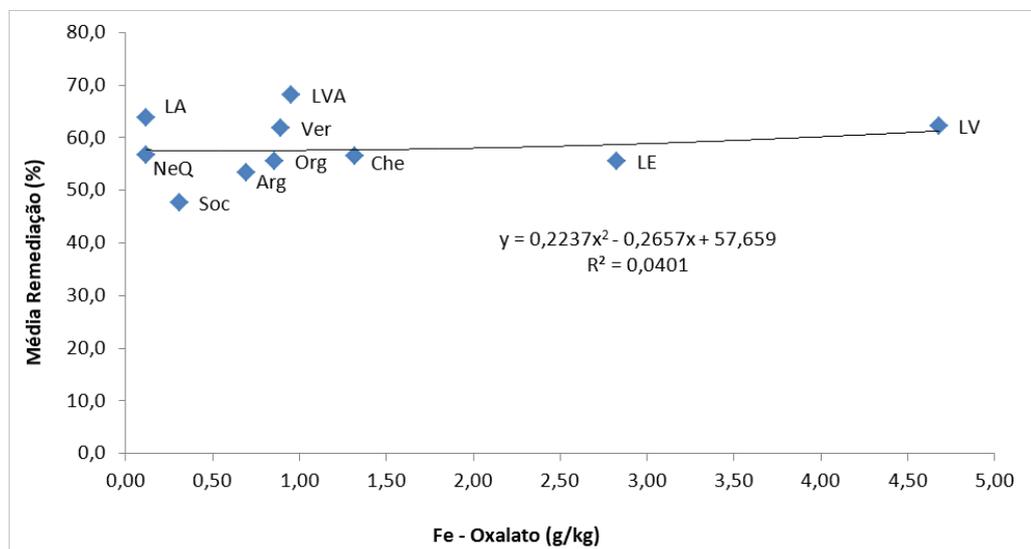


Figura 19 – Regressão de segundo grau entre a remediação média das amostras de solos usadas e a concentração de ferro extraído por solução de Oxalato de amônio.

Interessante observar que as Figuras 15, 16 e 17 indicam que a amostra de solo Solonchack apresenta comportamento diferente (“outlier”). Por isso, quando retira-se essa amostra da análise gráfica, a equação obtida apresenta melhor coeficiente de determinação. Ou seja, o modelo fica mais significativo, estatisticamente e, por isso, mais confiável.

Posteriormente, tentou-se verificar se havia uma correlação linear entre as médias de todas as remediações com outras propriedades do solo, tais como: pH, teor de alumínio, cátions trocáveis, CTC e matéria orgânica (MO) e granulometria (Tabela 23). Os dados foram também interpretados pelo coeficiente linear de

Pearson (r), no qual se observou que a argila foi o atributo com correlação linear mais significativa, sendo graficamente destacado na Figura 20.

Tabela 23 – Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre algumas propriedades físicas e químicas obtidas das amostras de solos estudadas e as suas remediações médias

Propriedades do solos	Coeficiente de relação (r)
pH	-0,03
Al	0,33
H+Al	0,17
CTC	0,22
MO	0,00
Argila	0,75
Areia	-0,66

Nota: r para $P < 0,05 = 0.632$ (N = 10, df = 8)

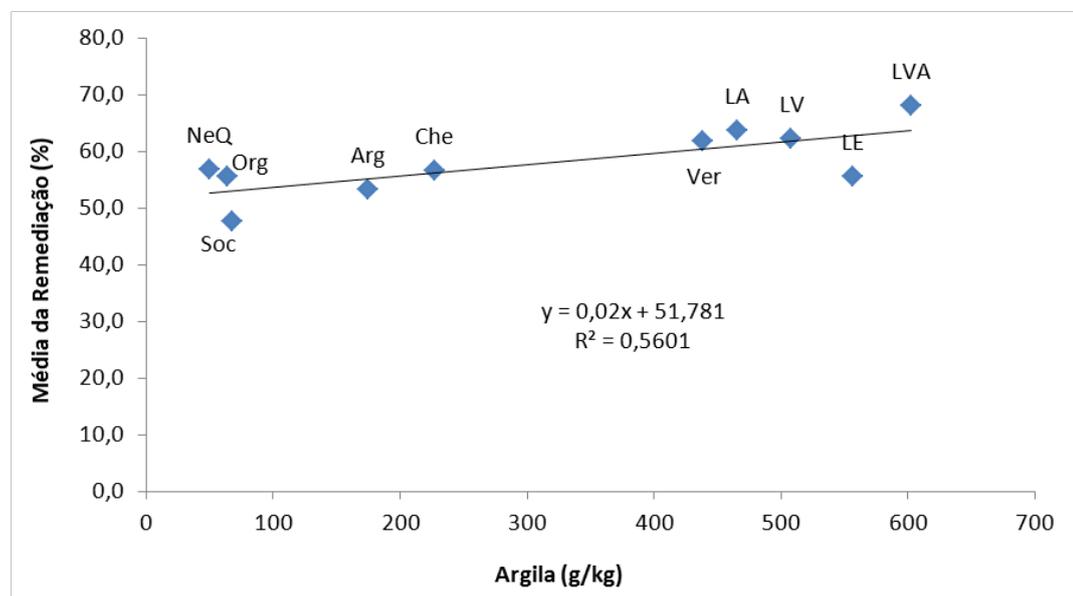


Figura 20 – Regressão de primeiro grau (linear) entre o teor de argila e a remediação média das amostras de solos usadas.

Por uma análise visual da dispersão dos dados na Figura 20, verifica-se que os solos podem ser divididos em dois grupos:

- A remediação de solos predominantemente arenosos (NeQ, Org, Soc, Arg e Che) foi menos eficiente;
- A remediação em solos predominantemente argilosos (Ver, LA, LV, LE e LVA) foi mais eficiente.

Vale ressaltar que a argila guarda uma relação exponencial significativa tanto com o Fe-AS quanto com o Fe-DCB, devido ao maior intemperismo (Camargo *et al.*, 2008). Já com relação ao ferro biodisponível, medido por Fe-DTPA, essa relação não se observa (Figura 21)

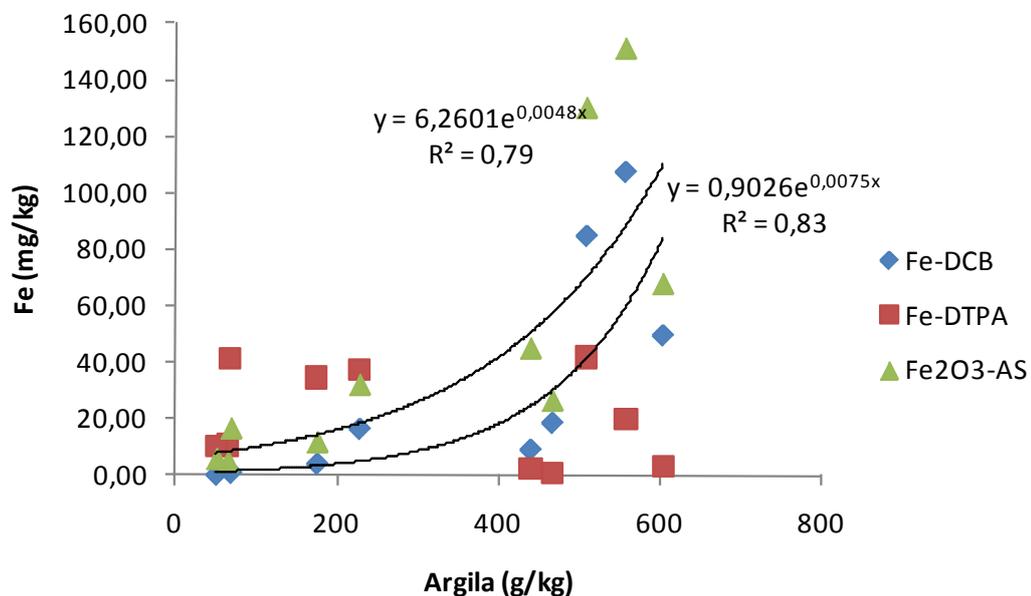


Figura 21 – Relação entre o teor de argila e o ferro extraído no ataque sulfúrico (Fe-AS), por DCB (Fe-DCB) e por DTPA (Fe-DTPA)

4.4.1 – Efeito da aplicação de ferro exógeno

Sendo o ferro a grande questão do estudo, a expectativa é saber se o comportamento da remediação se alteraria em função da adição ou não de ferro exógeno. Assim, foram feitas correlações entre os teores de ferro em cada extração e as médias das remediações com ou sem ferro separadamente (Tabela 24).

Tabela 24 – Média dos resultados da remediação independente da adição ou não de solução de ferro e de concentrações distintas de peróxido

Solo	Remediação sem	Remediação com
	adição de ferro exógeno (%)	adição de ferro exógeno (%)
Arg	53	53
Che	53	60
LV	58	65
LA	62	64
LVA	67	69
LE	51	59
NeQ	53	59
Org	49	61
Soc	73	57
Ver	56	67

As Figuras 22 a 29 indicam o mesmo padrão observado anteriormente. Ou seja, que o comportamento da remediação frente ao ferro biodisponível (Fe-DTPA) e o Fe-DCB/Fe-AS são discordantes. O primeiro tem o comportamento côncavo e os outros convexos. Ou seja, a relação entre a fonte e a quantidade disponibilizada não é linear. Na realidade, não existe tal relação para as dez amostras analisadas, o que sugere que existam mais fatores que levam a disponibilidade do ferro nesses solos. Observa-se, também, novamente, o fato de que as regressões quadráticas melhoram substancialmente quando é retirado o solo Soc (Figuras 22 x 23, 24 x 25; 26 x 27, 28 x 29).

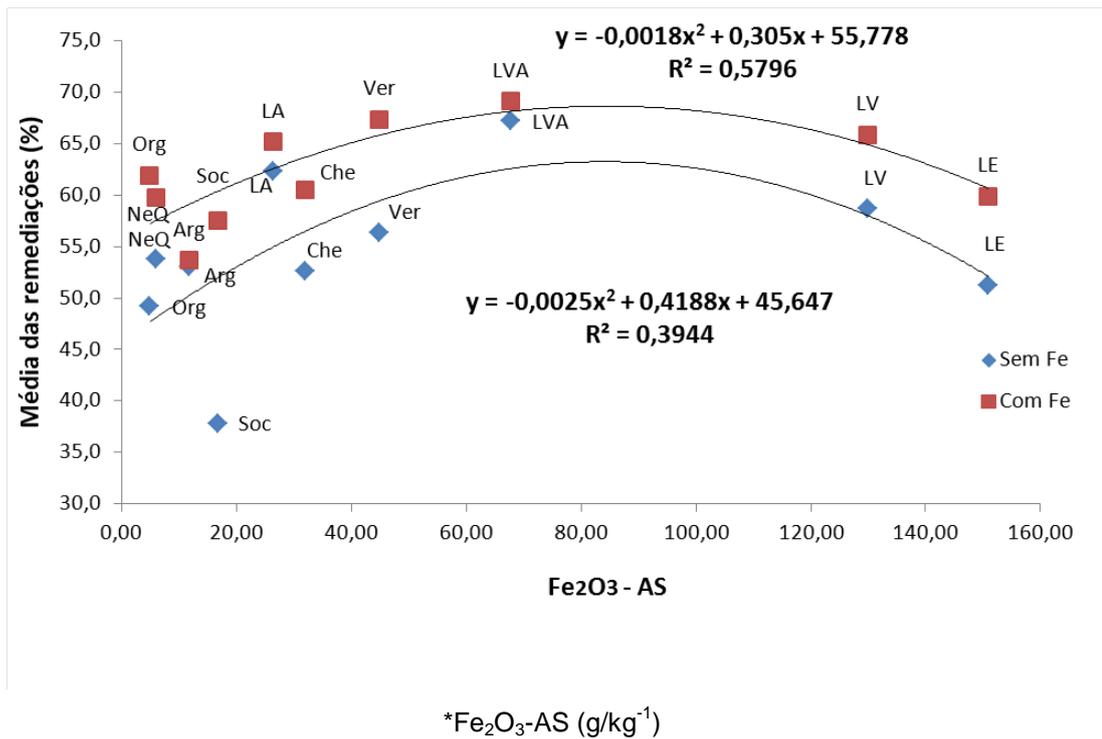


Figura 22 – Relação obtida entre as médias das remediações dos dez tipos de solos com o ferro extraído por ataque sulfúrico (Fe₂O₃-AS).

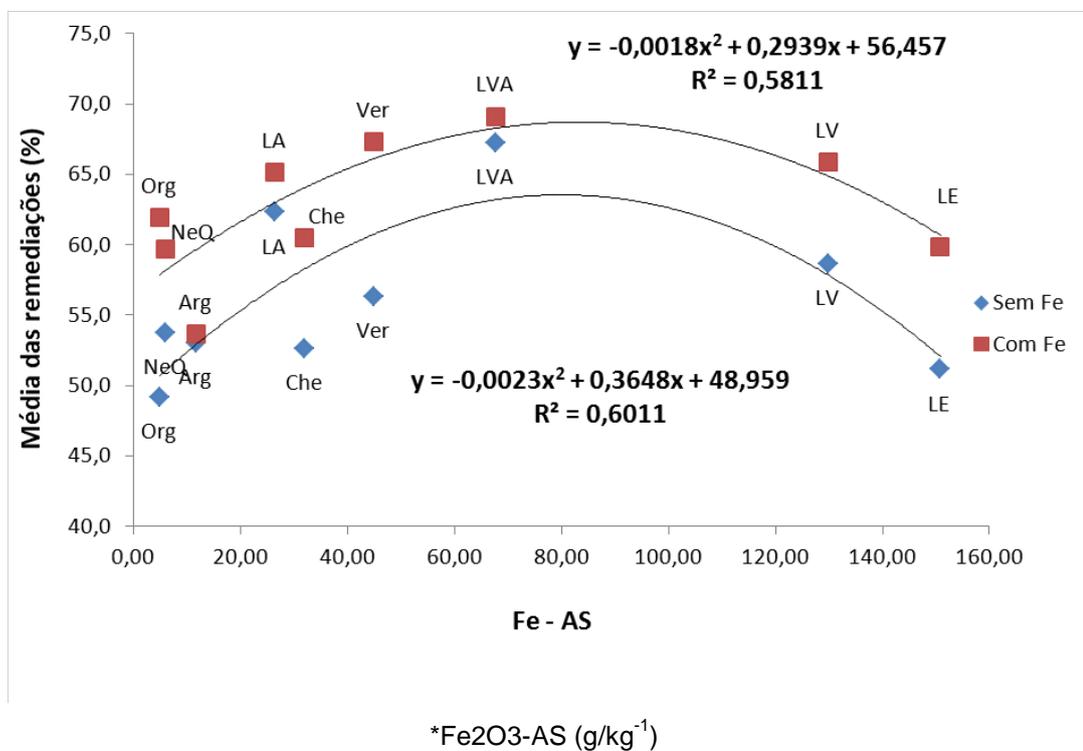


Figura 23 – Relação obtida entre as médias das remediações dos nove tipos de solos (sem a amostra Soc) com o ferro extraído por ataque sulfúrico (Fe₂O₃-AS).

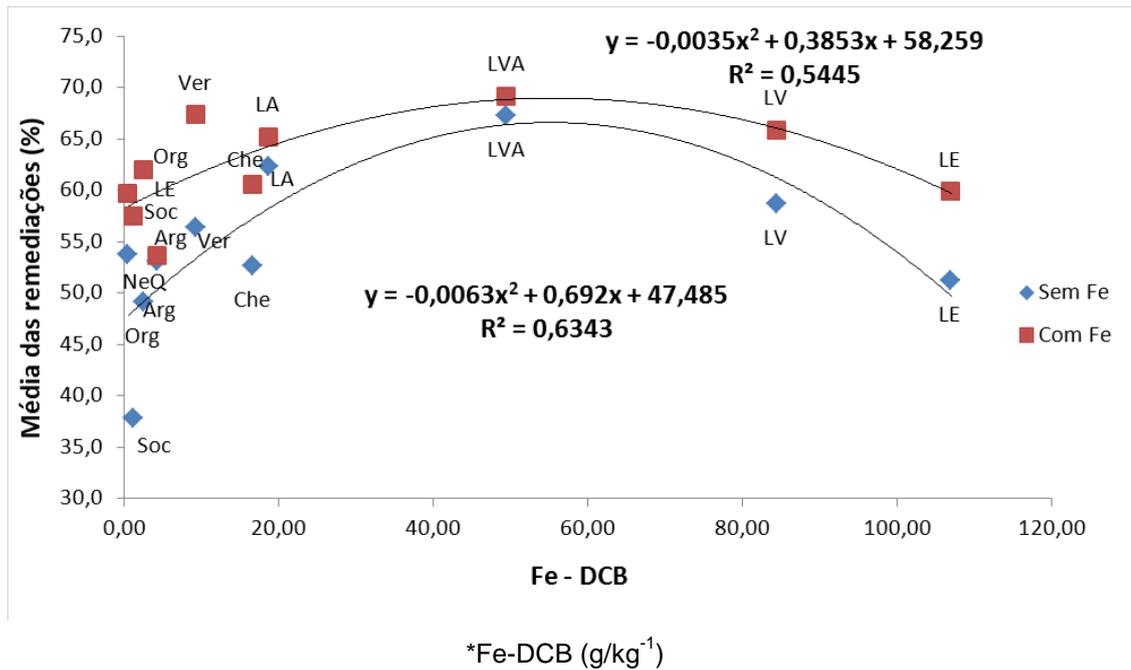


Figura 24 – Relação obtida entre as médias das remediações dos dez tipos de solos com o ferro extraído por DCB (Fe-DCB).

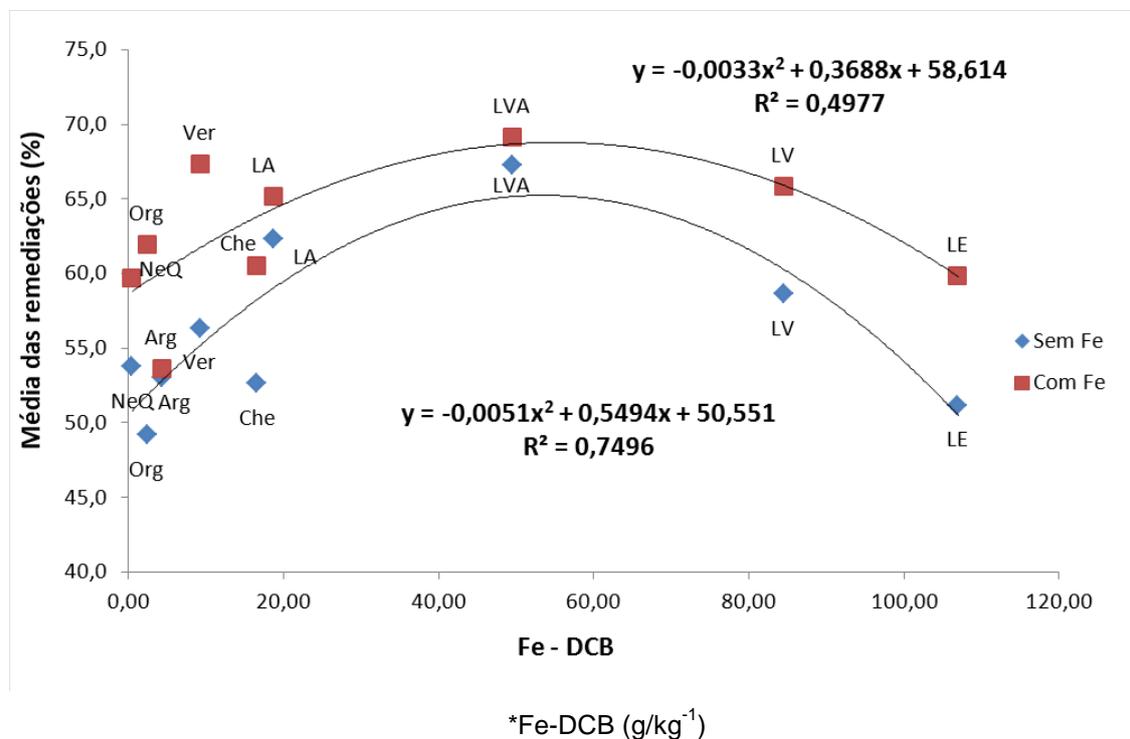


Figura 25 – Relação obtida entre as médias das remediações dos nove tipos de solos (sem a amostra Soc) com o ferro extraído por DCB (Fe-DCB).

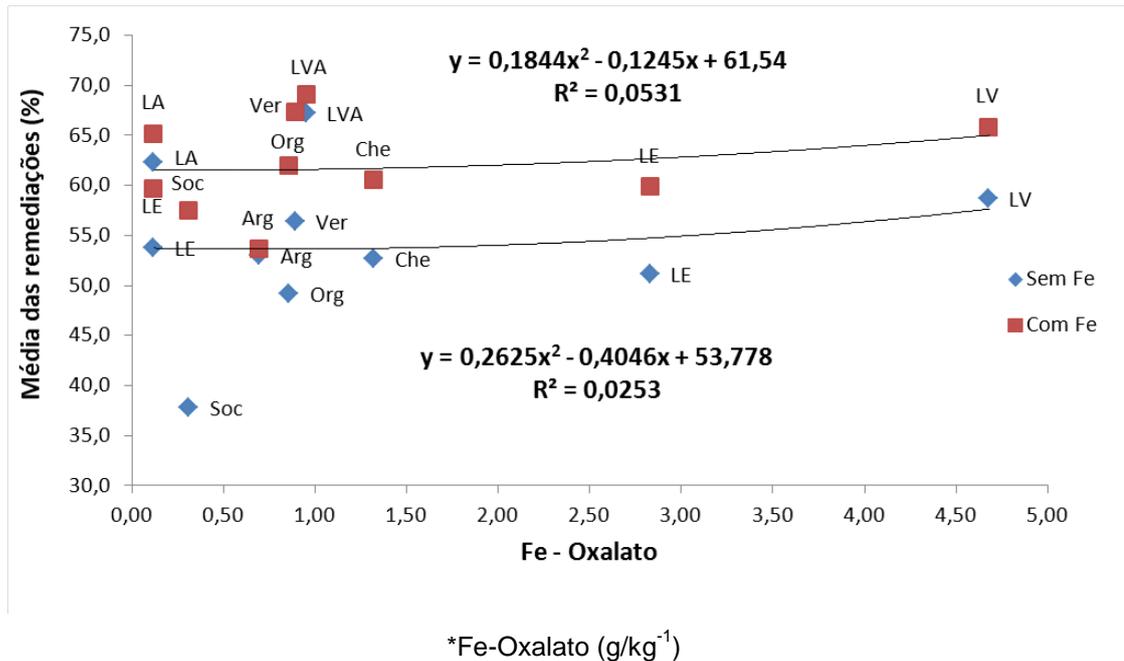


Figura 26 – Relação obtida entre as médias das remediações dos dez tipos de solos com o ferro extraído pelo oxalato (Fe-Oxalato).

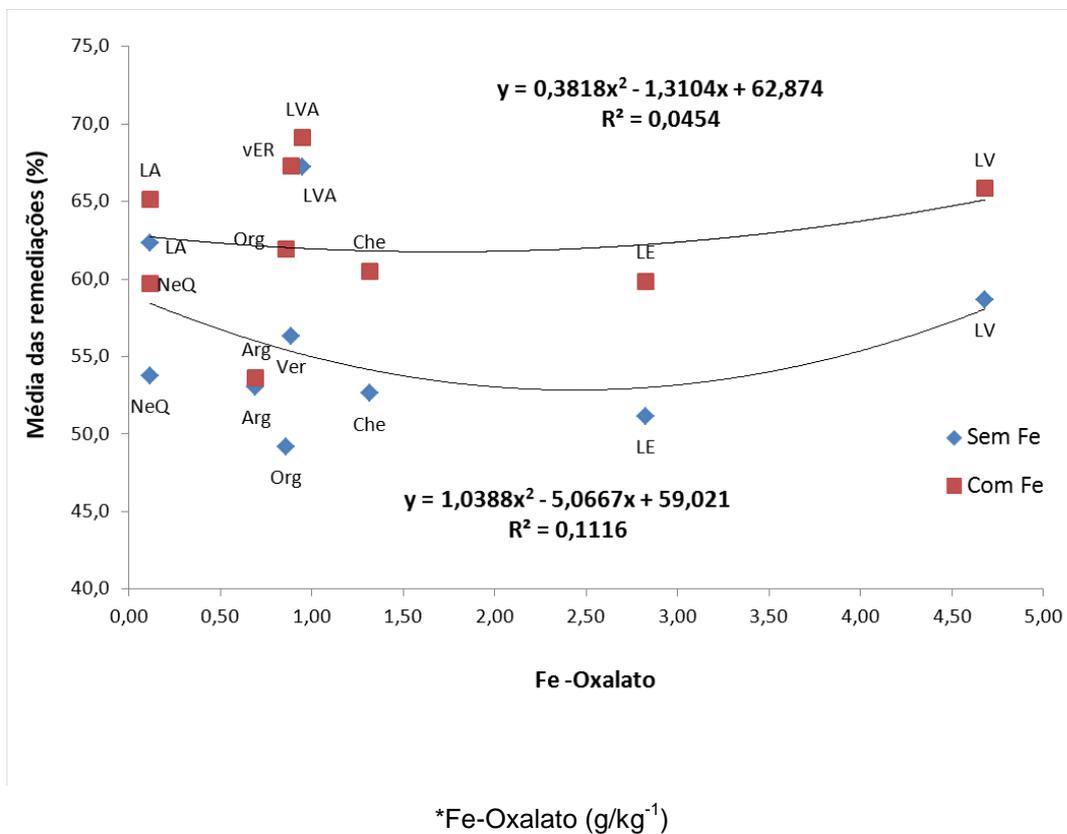


Figura 27 – Relação obtida entre as médias das remediações dos dez tipos de solos (sem a amostra Soc) com o ferro extraído por oxalato (Fe-Oxalato).

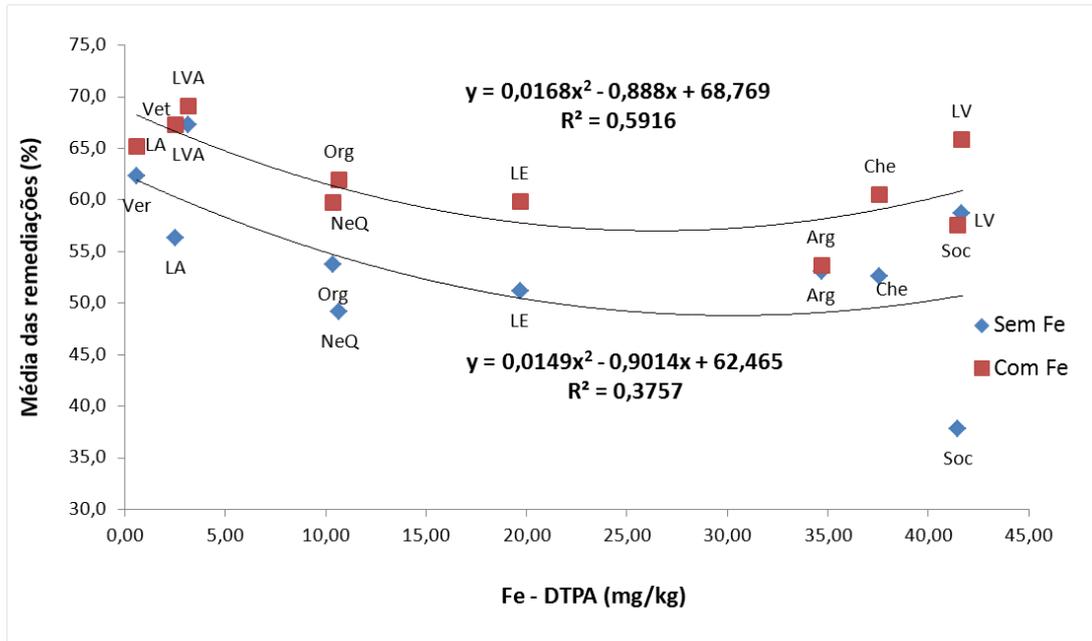


Figura 28 – Relação obtida entre as médias das remediações dos dez tipos de solos com o ferro extraído por DTPA (Fe-DTPA).

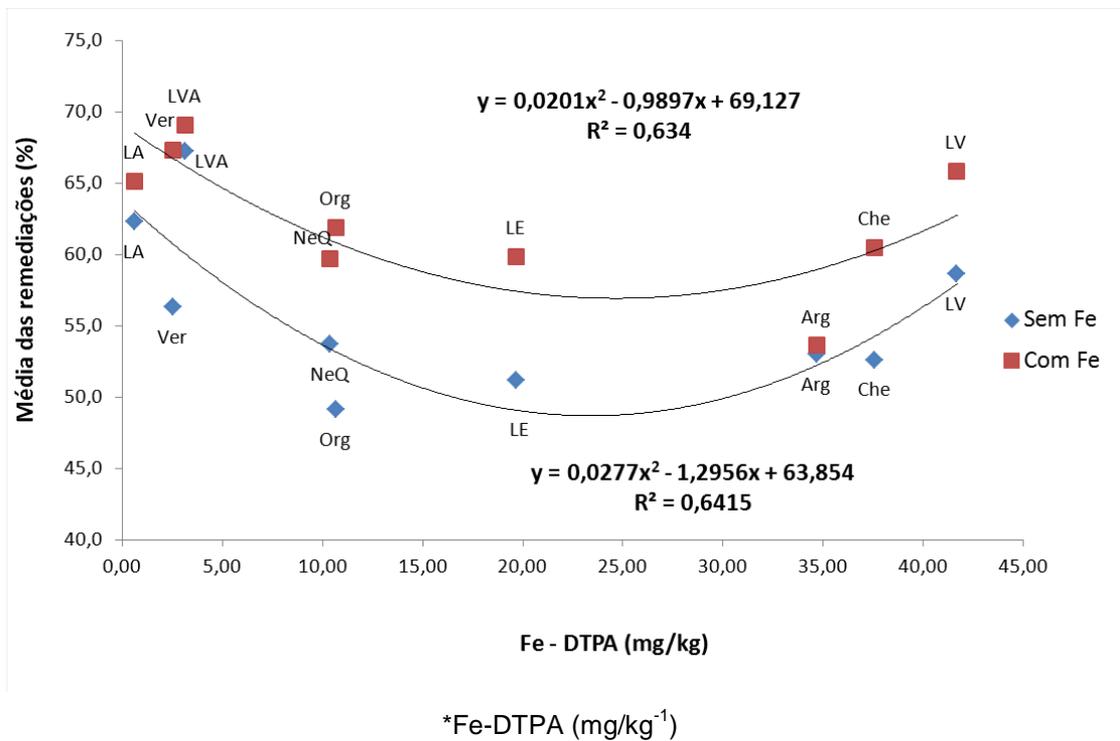


Figura 29 – Relação obtida entre as médias das remediações dos nove tipos de solos (sem a amostra Soc) com o ferro extraído por DTPA (Fe-DTPA).

As Figuras 22 a 29 mostram que a diferença da remediação com e sem a adição de ferro apresenta variações entre os diferentes tipos de solos, o que pode ser atribuído a outras propriedades do solo, como por exemplo, pH, MO, CTC ou teor de argilas. Assim, foi realizada uma análise de correlação entre a diferença das médias das remediações de cada solo com ou sem adição de ferro (remediação C-S) e as principais propriedades do solo (Tabela 25). Como o solo solonchak sempre apresentou um desvio comparado aos demais solos, foi feita uma correlação considerando este solo e outra sem a sua inclusão.

Tabela 25 – Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre as propriedades dos solos e a diferença entre as médias das remediações dos solos com e sem adição de ferro

Propriedades	Coeficiente de correlação (r)	
	Com o solo Soc	Sem o solo Soc
Fe ₂ O ₃ -AS	-0,09	0,11
Fe-DCB	-0,17	0,03
Fe-Oxalato	-0,02	0,23
Fe-DTPA	0,29	-0,06
pH	0,28	0,78
CTC	0,18	0,50
MO	-0,03	0,17
Argila	-0,41	-0,20

Nota: r para $P < 0,05 = 0.632$ (N = 10, df = 8); r para $P < 0,05 = 0.666$ (N = 9, df = 7)

Dentro das análises feitas, a correlação com pH, sem considerar o Solonchack (Soc) é a que apresenta maior significância, ou seja, é o pH do solo que parece influenciar o grau de diferenciação das remediações com ou sem adição de ferro. Em solos mais arenosos, a eficiência da remediação com a adição de ferro exógeno é mais significativa do que a observada para os solos argilosos. Neste caso, o ferro endógeno será o catalisador da reação de Fenton e a adição de ferro exógeno não causa nenhum efeito aparente no percentual de remediação. Aparentemente, a explicação baseia-se na especiação do ferro no solo. Em solos que apresentam faixa de pH neutra a alcalina, há o predomínio das formas hidroxiladas,

que tendem a precipitar, sendo adsorvida nos óxidos do solo, não participando, portanto, da remediação, sendo necessária a adição de ferro exógeno para que a reação aconteça. Com isso, há um aumento da diferença entre as curvas com e sem adição de ferro (C-S) com o aumento do pH (Figura 30).

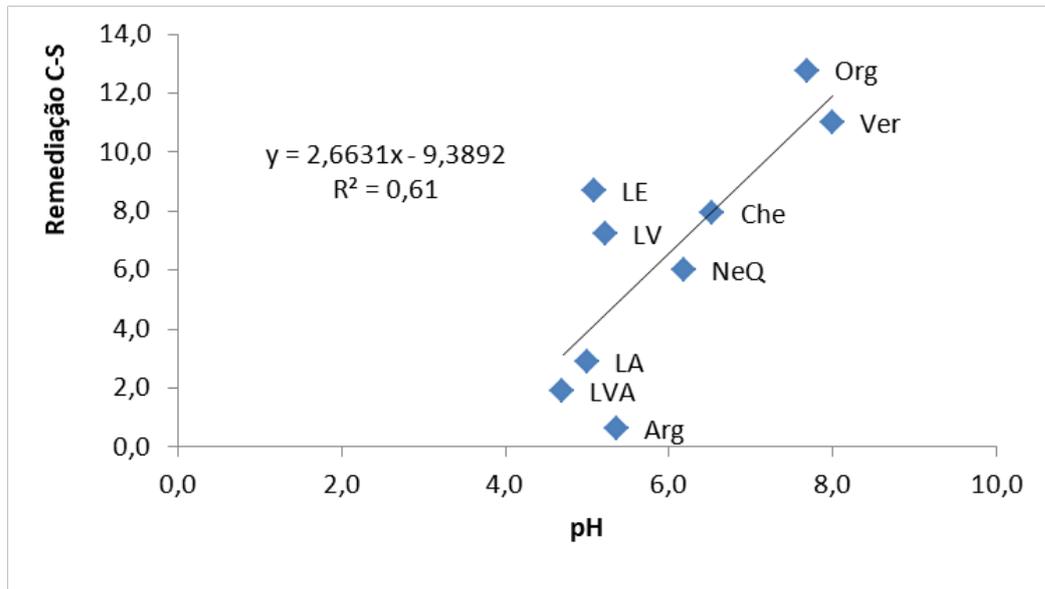


Figura 30 – Correlação entre a diferença da remediação com e sem ferro (C-S) e o pH natural dos solos (com exceção da amostra Soc).

5 CONCLUSÃO

Foram estudados dez tipos representativos de solos brasileiros contendo diferentes teores de ferro. Os solos foram divididos em dois grandes grupos: os predominantemente arenosos e os predominantemente argilosos. A remediação por reagente de Fenton, com adição e sem adição de solução ácida de sulfato de ferro nestes solos contaminados com óleo diesel apresentou resultados bastante distintos (15 a 80 %).

Através das quatro soluções extratoras usadas para mensurar o teor de ferro presente nos solos podemos verificar que os tipos de solos que apresentaram teores de óxidos de ferro altos foram os tipo latossolos. Entretanto, esses óxidos oriundos da ação do intemperismo (Fe-CDB) e formação de argilominerais secundários ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-AS}$) não disponibilizam facilmente ferro para o sistema de Fenton modificado, não contribuindo dessa forma para maior eficiência da remediação como presumidamente suposto pela literatura. Os baixos valores obtidos de óxidos ligados ao ferro amorfo (Fe-oxalato) aponta que pouco contribui para o sistema de Fenton modificado. Os teores de ferro biodisponível (Fe-DTPA) evidenciaram a melhor relação entre os valores de ferro presente no solo com a disponibilidade de integrar na reação de Fenton modificado.

Dessa forma, fica claro que a premissa quanto mais ferro (endógeno ou exógeno) melhor a remediação por Fenton modificado não é por completo verdadeira. Resultados mostraram que a curva da remediação sofre uma inflexão com o aumento da quantidade de ferro no meio reacional, diminuindo a eficiência do sistema. Este fato foi atribuído à precipitação do ferro e ao equilíbrio entre a adsorção dos íons ferro que se formaram nas condições de remediação, e deixa de participar da cinética de Fenton modificado.

Outros atributos também colaboram para melhor rendimento da remediação por Fenton modificado. O aumento do teor de água oxigenada acarretou em uma diminuição na remediação de solos contaminados, independente se das propriedades físico-químicas do solo. Foi evidenciado que concentrações próximas entre esses dois reagentes melhora significativamente a eficiência da degradação do óleo diesel, segundo a cinética da reação de Fenton e a aparente relação com as propriedades dos solos. Em solos arenosos, o pH mais alcalino favorece a formação de hidróxidos

de ferro que são adsorvidos pelos óxidos existentes, deixando de contribuir para a remediação.

Considerando os parâmetros analisados e os resultados obtidos, a melhor condição experimental é o uso de 2 mL de H_2O_2 (30%), sem a adição de solução ácida de sulfato ferroso. Tais condições torna-se-iam eficazes em dois aspectos: custo e benefício do processo de remediação e diminuição do impacto negativo no solo.

REFERÊNCIAS

- ALLEONI, L.R.F., CAMARGO, O.A. Óxidos de ferro e de alumínio e a mineralogia da fração argila diferenciada de Latossolos Ácricos. *Science Agriculture*, v.3, n.52, p. 416-421, 1995.
- ALLISON, L.E. Organic Carbon. In: BLACK, C.A. *Methods of soil analysis*. 1. ed. Madson: ASA/SSSA, 1965. p.1367-1396. (Part 2: Chemical and Microbyological Properties).
- ALLOWAY, B.J. Land contamination and reclamation. In: HARRISON, R.M. *Understanding our environment: an introduction to environmental chemistry and pollution*. 2 ed. Cambridge: RSC. 1994. p.137-163.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo. Disponível em <<http://www.anp.gov.br>. > Acesso em: 25 nov. 2007.
- ARNOLD, S.M., HICKEY, W.J., HARRIS, R.F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environmental Science Technology*, n.29, p.2083-2089, 1995.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). *Total Petroleum Hydrocarbons*. Georgia, Atlanta: ATSDR, 1999.
- BACCAN, N., ANDRADE, J.C., GODINHO, O.E.S., BARONE, J.S. *Química Analítica Elementar*. 2 ed. São Paulo: UNICAMP, 1985. p.78-101
- BACIOCCHI, R., BONI, M.R., D'APRILE, L. Hydrogen peroxide lifetime as an indicator of the efficiency of 3-chlorophenol Fenton's and Fenton-like oxidation in soils. *Journal Hazardous Materials*, n.96, p.305-329, 2003.
- BARBUSINSKI, K. Fenton reaction – controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry and Engineering*, vol.3, n.3, p.347-358, 2009.
- BASSET, J., DENNEY, R.C., JEFFERY, G.H., MENDHAM, Z. V. *Análise Inorgânica Quantitativa*. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois. p.217-223. 1981.
- BIGHAM, J.M.; FITZPATRICK, R.W. & SCHULZE, D. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & SCHULZE, D.G. *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Madison, *Soil Science Society of America*, 2002. p.323-366. (Book Series, 7)
- BONH, H.L., McNEAL, B.L., O'CONNOR, G.A. *Soil Chemistry*. Nova York: John Wiley & Sons. 1979. 329p.

BOSSMANN, S.H., OLIVEROS, E., GOB, S., SIEGWARTt, S., DAHLEN, E.P., PAYWAN, L., STRAUB, M., WORNER, M., BRAUN, A.M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *Journal Physical and Chemistry*, n.102, p.5542–5550, 1998.

CAMARGO, L.A., JUNIOR, J.M., PEREIRA, G.T., HORVAT, R.A. Variabilidade espacial de atributos mineralogicos de um latossolo sob diferentes formas de relevo. I – Mineralogia da fração de argila. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, n.32, p.2269-2277, 2008.

CENTI, G., PERATHONER, S., TORRE, T., VERDUNA, M.G., Catalyst wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-like catalysts. *Catalysis Today*, n.55, p.61-69, 2000.

CETESB (2006). Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. In: <<http://CETESB.org.br>> Acessado em 12 jul 2009.

CHAABAN, M. A. Hazardous waste souces reduction in materials and processing Techonologies. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 119, p. 336 – 343, 2001.

CHIOU, C.T., PETERS, L.J., FREED, V.H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science Technology*, n.206, p.831-832, 1989

COELHO, M.R., SANTOS, H.G., SILVA, E.F., AGLIO, M.L.A. O Recurso Natural Solo. In: MANZATTO, C.V.; FREITAS JUNIOR, E. DE; PERES, J.R.R. (ed.). *Uso agrícola dos solos brasileiros*. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. p.1-11.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal Hazardous Materials*, n. 146, p.334-340, 2007.

DUESTERBERG, C.K., MYLON, S.E., WAITE, T.D. pH effects on iron-catalyzed oxidation using Fenton's reagent. *Environmental Science Technology*, n. 42, p.8522-8527, 2008.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de solos (Rio de Janeiro, RJ). *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 2 ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de solos, 1997. 212p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de solos. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Rio de Janeiro, 1999, 412p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 2 ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006, 306p.

EVERESE, J., EVERESE, K. E., GRISHAM, M. B. *Peroxidases in Chemistry and Biology*. CRC Press: New York, 1991.

EWING, G.W. *Métodos Instrumentais de Análise Química*. São Paulo: Edgar Blücher, 2002.

FENTON, H.J.H. *On a new reaction of tartaric acid*. *Chemistry*, .v.33 p.190, 1876

FERGUSON, S.H., WOINARSKI, A.Z., SNAPE, I., MORRIS, C.E., REVILL, A.T. A field trial of in situ chemical to remediate long-term diesel contaminated Antarctic soil. *Cold Regions Science and Technology*, n. 40, p.47-60, 2004.

FERNANDEZ, G. C. J. Residual analysis and data transformations – Important tools in statistical analysis. *Hortscience*, v.4, n.27, p.297-300, 1992.

FLOTRON, V., DELTEIL, C., PADELLEC, Y., CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, n.59, p. 1427-1437, 2004.

FONTANA, A., BENITES, V.M., PEREIRA, M.G., ANJOS, L.H.C. Substâncias húmicas como suporte à classificação de solos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, n.32, p.2073-2080, 2008.

FONTES, M.P.F., CAMARGO, O.A., SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agricola*, vol.58, n.3, p.627-646, 2001.

FOTH, H. D ; TURK, L. M. *Fundamentals of soil science*. 5.ed. S.I.: John Wiley, 1978. 454p.

FREIRE, R.S., PELEGRINE, R., KUBIOTA, L., DURAN, N., PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*. v.23, n.4, p.504-510. 2000.

GALLARD, H., DE LAAT, J. Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reaction in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Research*, n.34, p.3107-3116, 2000.

GARRIDO-RAMÍREZ, E.G.; THENG, B.K.G.; MORA, M.L. Clays and oxide minerals and nanocatalysts in Fenton-like reactions – A review. *Applied Clay Science*, n. 47, p.82-192, 2010.

GEORGI, A.; SCHIERZ, A.; TROMMLER, U.; HORWITZ, C.P.; COLLINS, T.J.; KOPINKE, F.-D. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Applied Catalysis B: Environmental*, n. 72, p. 26-36, 2007.

GERBA, C. P.; BITTON, G. Microbial pollutants: their survival and transport pattern to groundwater. In: BITTON, G.; GERBA, C.P. (Eds). *Groundwater pollution microbiology*. New York: John Wiley & Sons. 1984, p. 65-88.

GROVES, J.T. High-valent iron in chemical and biological oxidations, *Journal of Inorganic Biochemistry*, n.100, p.434-447, 2006

GRZECHULSKA, J., HAMERSKI, M., MORAWSKI, A.W. Photocatalytic decomposition of oil in water. *Water Research*, n.34, p.1638-1644, 2000.

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

HALMEMIES, S.; GRONDAHL, S.; NENONENS, K.; TUHKANEN, T. Estimation of the time periods and processes for penetration of selected spilled oils and fuels in different soils in the laboratory. *Spill Science & Technology Bulletin*. v.8, p.451-465, 2003

HANNA, K., KONE, T., MEDJAHDI, G., Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catalytic Communications*, n.9, p.955-956, 2008.

HUANG, W.L., PENG, P.A., YUA, Z.Q., FU, J.M. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments, Review. *Applied Geochemistry*, n.18, p.955-972, 2003.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em <<ftp://geoftp.ibge.gov.br>> Acesso em 23 Nov. 2009.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Manual Técnico em Pedologia*, 2 ed. Rio de Janeiro: IBGE, 2007, 316p.

KÄMPF, N. & CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R., eds. Tópicos em ciência do solo. *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, 2000. v.1, p.107-138.

KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays and Clay Minerals*, 30:401-408, 1982.

KANEL, S.R., NEPPOLIAN, B., JUNG, H., CHOI, H. Comparative removal of polycyclic aromatic hydrocarbons using iron oxide and hydrogen peroxide in soil slurries. *Environmental Engineering Science*, n.21, p.741-751, 2004.

KANG, N., HUA, I. Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. *Chemosphere*, v.23, n.5, p.1561-1584, 2005.

KARLEN, D.L., MAUSBACH, M.J., DORAN, J.W., CLINE, R.G., HARRIS, R.F., SHUMAN, G.E. Soil quality: A concept, definition, and framework for evaluation: (A guest editorial). *Soil Science Society American Journal*, n.61, p.4-10, 1997.

KENNISH, M.J. *Practical handbook of estuarine and marine pollution*. CRC Press: Inc. Boca Raton, 1996, 524p.

KER, J.C. Latossolos do Brasil: Uma revisão. *Geonomos*, vol.5, n.1, p.17-40, 1997.

KHAN, E.; WIROJANAGUD, W.; SERMSAI, N. Effects of type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, n.161, p.1024-1034, 2009.

KHAN, F.I., HUSAIN, T., HEJAZI, R. An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal Environmental Management*, n.7, p.122-195, 2004.

KIEHL, E.J. *Manual de edafologia: Relações solo-planta*. São Paulo: Ceres. 1979. 264p.

KONG, S., WATTS, R.J., CHOI, J. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere*, v.37, n.8, p.1473-1482, 1998.

KREMER, M.L. The Fenton reaction. Dependence of the rate on pH. *Journal Physical Chemistry*, n.107, p.1734-1741, 2003.

KWAN, W.P., VOELKER, B.M. Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. *Environmental Science Technology*, n.69, p.229-243, 1999.

KWAN, W.P., VOELKER, B.M. Rates of hydrogen radicals radical generation and organic compounds oxidations in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environmental Science Technology*, n.37, p.1150-1158, 2003.

LEE, C., SEDLAK, D.L. A novel homogeneous fenton-like system with Fe(II)-phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, n.311, p.1-6, 2009.

LEE, Y., LEE, W. Degradation of trichloroethylene by Fe (II) chelated with cross-linked chitosan in a modified Fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials*, n.178, p.187-193, 2010.

LEMOS, R.C. & SANTOS, R.D. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 3.ed. Campinas: *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, 1996. 84p.

LINDSAY, W. L. *Chemical equilibria in soils*. New Jersey: Blackburn, 2001. 449p.

LOPES, A.S., GUILHERME, L.R.G. *Interpretação de Análise do Solo: Conceitos e Aplicação*. São Paulo: ANDA, 1992, 45p. Boletim Técnico Nº2.

LU, M., ZHANG, Z., QIAO, W., WEI, X., GUAN, Y., MA, Q. Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation. *Bioresource Technology*, n.101, p.2106-2113, 2010.

LU, M., ZHANG, Z., QIAO, W., GUAN, Y., XIAO, M., PENG, C. Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, n.179, p.604-611, 2010.

MATTA, R., HANNA, K., CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Science of the Total Environment*, n.385, p.243-251, 2007.

MATTOS, I.L., SHIRAISHI, K.A., BRAZ, A.D., FERNANDES, J.R. Peróxido de hidrogênio: Importância e determinação. *Química Nova*, v.26, n.3, p.373-380, 2003.

McBRIDE, M.B. *Environmental Chemistry of Soil*. Nova York: Oxford University Press, 1994. 393p.

MEANS, J.C., WOOD, S.G., HASSETT, J.J., BANWART, W.L. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environmental Science Technology*. v.12, p.1524–1528. 1980

MEDINA, H. P. Constituição física. In: MONIZ, A. C. *Elementos de pedologia*. São Paulo: Polígono/EDUSP, 1972. p.11-20.

MILLIOLI, V.S., FREIRE, D.D.C., CAMMAROTA, M.C. *Tratamento de areia de praia contaminada com óleo cru utilizando reagente de Fenton*. Rio de Janeiro: CETEM, 2004, 37p. Série Tecnologia ambiental.

MILLIOLI, V.S., FREIRE, D.D.C., CAMMAROTA, M.C. Petroleum oxidation using Fenton's reagent over beach sand following a spill. *Journal of Hazardous Materials*, n. B103, p. 79-91, 2003.

MILLER, C.M., VALENTINE, R.L. Mechanistic studies of surface catalyzed H₂O₂ decomposition and contaminant degradation in the presence of sand. *Water Research*, n.33, p.2805-2816, 1999.

MONCADA, M.P.H. *Estudo em laboratório de características de colapso e transporte de solutos associados à infiltração de licor caustico em solo laterítico*. Departamento de Engenharia Civil, PUC-RJ, 190p. 2000.

MORITA, T., ASSUMPÇÃO, R.M.V. *Manual de soluções, reagentes e solventes*. 2 ed São Paulo: Edgard Blücher, 1981. 630p.

NADIM, F., HOAG, G.E., LIU, S., CARLEY, R.J., ZACK, P. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an review. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, n.26, p.169-178, 1999.

NELSON, D.W., SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: PAGE, A.L. *Methods of soil analysis*. 2 ed. Madson: ASA/SSSA, 1982. Part 2: *Chemical and Microbiological Properties*. p.539-579 (SSSA. Agronomy, 9)

NEYENS, E., BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, n.98, p.33-50, 2003.

NOGUEIRA, R.P., TROVÓ, A.G., SILVA, M.R.A., VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, vol.30, n.2, p.400-408, 2007.

ODUM, E. P. *Ecology: a Bridge Between Science and Society*. Sinauer Associates, Inc. Publishers. Sunderland, Massachusetts, 1997, p. 149.

OLIVEIRA, J.B. *Pedologia Aplicada*. São Paulo: Funep, 2001. 414p.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. *Introducion to Spectroscopy*. 2 ed. Nova York: Saunders College Publishing. 1996. 500p.

PEREIRA, M.G., ANJOS, L.H.C. Formas extraíveis de ferro em solos do Estado do rio de Janeiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, n.23, p.371-382, 1999.

PEREIRA, M.G., PÉREZ, D.V., VALLADARES, G.S., SOUZA, J.M.P.F., ANJOS, L.H.C. Comparação de métodos de extração de cobre, zinco, ferro e manganês em solos do Estado do Rio de Janeiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, n.25, p.655-660, 2001.

PESO-AGUIAR, M.C., SMITH, D.H., ASSIS, R.C.F., SANTA-ISABEL, L.M., PEIXINHO, S., GOUVEIA, E.P., ALMEIDA, T.C.A., ANDRADE, W.S., CARQUEIJA, C.R.G., KELMO, G., RODRIGUES, C.V., CARVALHO, G.C., JESUS, A.C.S. Effects of petroleum and its derivatives in benthic communities at Baía de Todos os Santos/Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, n.3, p.459-470, 2000.

PIMENTEL, G. F. *A estatística moderna na pesquisa agropecuária*. Piracicaba: POTAFOS, 1984, 160p.

POTTER, T.L., SIMMONS, K.E. Composition of petroleum mixtures. Ambierst, Massachusetts: Ambierst Scientific: *Total petroleum hydrocarbon criteria working group series*, v.2, 1998

QUAN, H.N., TELL, A.L., WATTS, R.J. Effect of contaminant hydrophobicity on hydrogen peroxide dosage requirements in the Fenton-like treatment of soils. *Journal Hazardous Materials*, n.102, p.277-289, 2003.

RAIJ, B.V. *Fertilidade do solo e Adubação*. São Paulo: Ceres/POTAFOS, 1991, p.53-69.

RAVIHUMAR, J.X., GUROL, M.D. Chemical oxidation of chlorinated organics by peroxide hydrogen in the presence of sands. *Environmental Science Technology*, n.28, p.394-400, 1994.

REID, B.J., JONES, K.C., SEMPLE, K. T. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments: A perspective on mechanism, consequences and assessment. *Environmental Pollutants*, n.108, p.103-112, 2000.

RESENDE, M., CURI, N., SANTANA, D.P. *Pedologia e Fertilidade do solo: Interações e Aplicações*. Brasília: Ministério da Educação; Lavras: ESAL; Piracicaba: POTAFOS, 1988. 81p.

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

ROCHA, J.C., ROSA, A.H., CARDOSO, A.C. *Introdução à Química Ambiental*. Porto Alegre: Bookman, 2004, 154p.

ROMERO, A., SANTOS, A., VICENTE, F., RODRIGUEZ, S., LAFUENTE, A.L. In situ oxidation remediation technologies: Kinetic of hydrogen peroxide decomposition on soil organic matter. *Journal Hazardous Materials*, n.170, p.627-632, 2009.

ROMERO, A., SANTOS, A., CORDERO, T., MIRASOL, J.R., ROSAS, J.M., VICENTE, F. Soil remediation by Fenton-like process: Phenol removal and soil organic matter modification. *Chemical Engineering Journal*, n.170, p.36-43, 2011.

SABATÉ, J., VINAS, M., SOLANAS, A.M. Laboratory-scala bioremediation experiments on hydrocarbon contaminates soils. *International Biodeterioration & Biodegradation*, n.54, p.19-25, 2004.

SAEG 6. *Sistema de análise estatística e genética*. v.9. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2005.

SALDANHA, M.F.C., PÉREZ, D.V., MENEGUELLI, N. do A., MOREIRA, J. da C.; VAITSMAN, D.S. *Avaliação de cinco tipos de abertura para determinação dos teores de ferro, manganês e zinco em alguns solos brasileiros*. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 10p. (EMBRAPA-CNPS).

SCHWERTMANN, U. Effect of pedogenic environments on iron oxide minerals: *Advances in Soil Sciences*. v.1, p.171-200, 1985.

SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant Soil*, v.130, p.1-25, 1991

SCHWERTMANN, U., MURAD, E. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, n.31, p.277-284, 1993.

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison: *Soil Science Society of America*, 1989. p.379-438.

SCHUMB, W. C., SATTERFIELD, C. N., WENTWORTH, R. L. Hydrogen peroxide. New York: *Reinhold Publishing Corporation*, 1995. 759.p

SILVA, L. A.; TEXEIRA, S. C.G.; PÉREZ, D.V.; MARQUES, M. R. C. Impact of chemical oxidation on brazilian solis. *Journal of Brazilian Chemical Society*. V.23, n.2, p.367-371, 2012.

SILVA, P. T. S., LOCATELLI, M. A. F., JARDIM, W. F., NETO, M. M., MOTTA, M., CASTRO, G. R., SILVA, V. L. Endogenous iron a photo-Fenton reaction catalyst for the degradation of Pah's in soils. *Journal of Brazilian Chemical Society*. V.19, n.2, p.329-336, 2008.

SIRGUEY, C., SILVA, P.T.S., SCHWARTZ. C., SIMONNOT. M.O. Impact of chemical oxidation on soil quality. *Chemosphere*, n. 72, p.282-289, 2008.

SPARKS, D.L. *Environmental soil Chemistry*. 2 ed. Nova York: Academic Press, 2004. 301p.

SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1989. p.3-21.

SUN, H.W., YAN, Q.S. Influence of Fenton oxidation on soil organic matter and its sorption and desorption of pyrene. *Journal Hazardous Materials*, n.144, p.163-170, 2007.

SUN, H.W., YAN, Q.S. Influence of pirene combination state in soils on its treatment efficiency by fenton oxidation. *Journal of Environmental Management*, n.88, p.556-563, 2008.

TAN, K.H. *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies*. New York: Marcel Dekker, 2003. 408p.

TAN, K.H. *Environmental soil science*. New York: Marcel Dekker, 1994. 304p.

TANG, W. Z. *Physicochemical Treatment of Hazardous Wates*. Nova York: CRC Pres LLC, 2004.

TARR, M.A. Fenton and Modified Fenton Methods for Pollutant Degradation. In: Tarr, M.A. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*. New York: Marcel Dekker. 2003. p.165-200.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, v.27, n.3, p.441-446, 2004.

TSAI, T.T., KAO, C.M. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, n.170, p.466-472, 2009.

TSAI, T.T., KAO, C.M., YEN, T.Y., LIANG, S.H., CHIEN, H.Y. Remediation of fuel oil-contaminated soils by a three-stage treatment system. *Environmental Engineering Science*, n.26, p.651-659, 2009.

UEHARA, G., GILLMAN, G. *The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays*. Boulder: West Press. 1981, 170p.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. *Soil Screening Guidance: User's Guide – EPA 540/R-96/018*. Washington, DC, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996.

VILLA, R.D., TROVÓ, A.G., NOGUEIRA, R.F.P. Environmental implications of soil remediation using the Fenton process. *Chemosphere*, n.71, p.43-50, 2008.

VILLA, R.D., TROVÓ, A.G., NOGUEIRA, R.F.P. Diesel degradation in soil by Fenton process. *Journal Brazilian chemistry Society*, vol.21, n.6, p.1088-1095, 2010.

VITOLINS, A.R., ALESSANDRI, R., NELSON, S.A., THOMAS, L.A.M.H. Fenton's reagent based in situ chemical oxidation treatment of saturated and unsaturated soils at a historic railroad site. *Journal soil Sediment*, n.12, p.139-150, 2003.

WALLING, C., GOOSEN, A. Mechanisms of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *Journal of the American Chemical Society*, v.95, p.2987-2991, 1973.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, v.8, p.125-131, 1975.

WATTS, R.J., DILLY, S.E. Evaluation of iron catalyts for the Fenton-Like remediation of diesel-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, n.51, p.209-224, 1996.

WATTS, R.J., STANTON, P.C. Mineralization of sorbed and NAPL-phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide. *Waste Resources*, v.33, n.6, p.1405-1414, 1998.

WATTS, R.J., BOTTENBERG, B.C., HESS, T.F., JENSEN, M.D., TEEL, A.L. Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reaction. *Environmental Science Technology*, n.33, p.3432-3437, 1999.

WATTS, R.J., UDELL, M.D., KONG, S.G., LEUNG, S.W. Fenton-like soil remediation catalysis by naturally occurring iron minerals. *Environmental Engineering Science*, n.16, p.93-103, 1999.

WATTS, R.J., HALLER, D.R., JONES, A.P., TELL, .A.L. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials*, n.76, p.73-89, 2000.

WATTS, R.J., STANTON, P.C., HOWSAWKENG, J., TELL, A. L. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research*, n.36, p.4283-4292, 2002.

WEBER, O.L.S., CHITOLINA, J.C., CAMARGO, O.A., ALLEONI, L.R.F. Cargas elétricas estruturais e variáveis de solos tropicais altamente intemperizados. *Revista Brasileira de Ciência do solo*, n.29, p.867-873, 2005.

WESTERN STATES PETROLEUM ASSOCIATION. *Chemical and physical characteristic of crude oil, gasoline and diesel fuel: a comparative study*. Western States Petroleum Association, 1993.

WINK, D.A., WINK, C.B., NIMS, R.W., FORD, P.C. Oxidizing intermediates generated in the Fenton reagent: Kinetic arguments against the intermediacy of the hydroxyl radical. *Environmental Health Perspectives*, n.102, p.11-15, 1994.

WOLT, J. *Soil solution chemistry: applications to environmental science and agriculture*. New York: John Wiley. 1994, 345p.

YAP, C.L., GAN, S., NG, H.G. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere*, n.83, p.1414-1430, 2011.

YEH, C.K.-J., HSU, C.Y., CHIU, C.H., HUANG, K.-L. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *Journal Hazardous Materials*, n.151, p.562-569, 2008.

XU, J., PANCRAS, T., GROTENHUIS, T. Chemical oxidation of cable insulating oil contaminated soil. *Chemosphere*, n. 84, p.271-277, 2011.

XUE, X.,HANNA, K., DENG, N. Fenton-like oxidation of rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. *Journal of Hazardous Materials*, n.166, p.407-414, 2009.

ZEEP, R.G., FAUST, B..C., HOIGNE, J. Hydroxyl radicals formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environmental Science Technology*, n.26, p.313-319, 1992.