

31

CETEM

Série Tecnologia Ambiental

Tratamento de Areia de Praia Contaminada por Óleo Cru Utilizando Reagente de Fenton

**Valeria Souza Millioli
Denize D. C. Freire
Magali C. Cammarota**

Presidência da República

LUIZ INÁCIO LULA DA SILVA

JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA

Vice-Presidente

Ministério da Ciência e Tecnologia

EDUARDO CAMPOS

Ministro da Ciência e Tecnologia

LUÍS MANUEL REBELO FERNANDES

Secretário Executivo

AVÍLIO FRANCO

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

ADÃO BENVINDO DA LUZ

Diretor do CETEM

ARNALDO ALCOVER NETO

Coordenador de Análises Mineraias

ANTONIO RODRIGUES DE CAMPOS

Coordenador de Apoio as Micro e Pequenas Empresas

COSME ANTONIO DE MORAES REGLY

Coordenador de Administração

FERNANDO FREITAS LINS

Coordenador de Assessoramento Tecnológico

RONALDO LUIZ C. DOS SANTOS

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

**Tratamento de areia de praia
contaminada por óleo cru
utilizando reagente de Fenton**

VALÉRIA SOUZA MILLIOLI

Engenheira química, MSc

DENIZE DIAS DE CARVALHO FREIRE

Engenheira química, DSc

Professora Adjunto II – Escola de
Química - UFRJ

MAGALI CRISTE CAMMAROTA

Engenheira química, DSc

Professora Adjunto II – Escola de
Química - UFRJ

CETEM / MCT
2004

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

RICARDO MELAMED

Editor

LUIZ GONZAGA SANTOS SOBRAL

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Marisa B. de M. Monte (CETEM), Paulo Sérgio Moreira Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG)

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minero-metalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidas, ao menos em parte, no CETEM

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es)

Jackson de F. Neto COORDENAÇÃO EDITORIAL

Vera Lúcia Ribeiro CAPA

Dayse Lúcia Moraes Lima **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA**

Millioli, Valéria Souza

Tratamento de areia de praia contaminada por óleo cru utilizando reagente de fenton./Valéria Souza Millioli; Denize Dias C. Freire; Magali C. Cammarota. -. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

38 p. (Série Tecnologia Ambiental, 31)

1.Contaminação. 2. Areia. 3. Reagente de Fenton. I. Freire, Denize D.C. II. Cammarota, Magali C. III. Título, IV. Série

ISBN 85-7227-202-X

ISSN 0103-7374

CDD 622.4

Sumário

Resumo	6
Abstract	8
1. Introdução	11
2. Materiais e métodos	14
2.1 Areia de praia	14
2.2 Testes com reagente de Fenton	14
2.3 Planejamento fatorial completo 2^5	15
2.4 Carbono Orgânico Total (COT) na fase aquosa após a reação de Fenton	15
2.5 Fracionamento do óleo	16
2.6 Planejamento fatorial fracionário $2^{(4-1)}$	16
2.7 Biodegradabilidade da fase aquosa	17
2.8 Metodologias analíticas	17
3. Resultados e discussão	19
4. Conclusões	37
Referências bibliográficas	38

Resumo

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência do reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) na oxidação e/ou remoção de óleo cru aderido à areia de praia contaminada após um vazamento ocorrido na Baía de Guanabara, em janeiro de 2000. Para a avaliação da oxidação total do óleo, empregou-se um planejamento fatorial completo com 5 fatores em 2 níveis [Fe^{2+} (2,7 g/L e 27,2 g/L), H_2O_2 (13,6 g/L e 136 g/L), massa de areia (25 g/L e 100 g/L), pH (2 e 6) e tempo de reação (1 e 3h)].

Para a análise da remoção do óleo da areia, foi empregado planejamento fatorial fracionário com 4 fatores em 2 níveis [Fe^{2+} (2,7 g/L e 27,2 g/L), H_2O_2 (13,6 g/L e 136 g/L), massa de areia (25 g/L e 100 g/L) e tempo de reação (3 e 6h)], com pH ajustado em 3 a cada 1h de reação, quando necessário.

Nos dois planejamentos, a degradação ou remoção do óleo da areia foi avaliada pela análise de Óleos e Graxas (O&G) presentes na areia. Os ensaios foram conduzidos em Jar Test, sob agitação de 70 rpm, à temperatura ambiente. A análise estatística apontou como fator mais significativo para a oxidação do óleo (degradação total do óleo), o fator "Tempo" (quanto maior, melhor a eficiência de remoção), seguida da interação "Areia- Fe^{2+} ". Para a análise

da remoção do óleo, os fatores mais importantes foram a concentração de "H₂O₂" e o "Tempo" (quanto maior, melhor a remoção do óleo aderido à areia), seguidas da interação "Areia-Fe²⁺". Obteve-se na oxidação total uma remoção de Óleos & Graxas de apenas 31% e uma remoção do óleo da areia de 97%. A análise do sobrenadante, após a reação de Fenton, mostrou que o mesmo era biodegradável. Uma comparação com o uso de surfatantes químicos indicou que o tratamento com o reagente de Fenton apresentou algumas vantagens, tais como a obtenção de maiores eficiências de remoção do óleo da areia, geração de efluentes (sobrenadantes) com menor carga poluente e possibilidade de recuperação do óleo desprendido da areia de praia.

Palavras-chave: areia de praia, petróleo, processos oxidativos avançados, reagente de Fenton

Abstract

This work aimed at assessing the Fenton's reagent ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) efficiency on the oxidation and/or removal of crude oil attached to sand particles of soils contaminated by oil spills that took place in the Guanabara bay in January 2000. For this evaluation an experimental desing technique was adopted with respect to 5 factors with 2 levels, namely, [Fe^{2+} (2,7 g/L and 27 g/L), H_2O_2 (13,6 g/L and 136 g/L), soil mass (25 g/L and 100 g/L), pH (2 and 6) and reaction time (1 and 3 h)].

A fractionary experimental design for measuring the oil removal was adopted with respect to 4 factors with 2 levels, namely [Fe^{2+} (2,7 g/L and 27,2 g/L), H_2O_2 (13,6 g/L and 136 g/L), sand beach mass (25 g/L and 100 g/L) and reaction time (3 and 6 h)], being the pH value adjusted to 3 during the experimental runs.

In both cases, the oxidation and/or O&G removal efficiencies were obtained. The tests were carried out in a Jar-Test experimental rig operating at 70 rpm and room temperature. The statistical analysis indicated the "Time" as the factor more adequate to describe oil oxidation rates (oil oxidation efficiency increased with time), followed by Sand - Fe^{2+} interactions. On the other hand, for the case of oil removal, the

factors more adequate were H_2O_2 concentration as well as "Time", followed likewise by Sand- Fe^{2+} interactions. In the case of total oxidation, about 31% of O&G were oxidize, whereas about 97% were removed by the sand beach. After the Fenton's reaction, it was found that the liquid phase was biodegradable. The comparison of the results obtained through Fenton's oxidation procedure with those obtained with commercial brand surface active agents (surfactants) indicated that the former presents some favorable features, such as: higher values of oil desorption efficiencies, remaining liquid phase with lower pollutant load and possibilities of oil recovery from the soil.

Keywords: sand beach, petroleum, Advanced Oxidative Process, Fenton's reagent

1. Introdução

Nos últimos anos ocorreram vários derramamentos de óleo na costa brasileira, a maioria entre Rio de Janeiro e São Paulo. Um levantamento dos acidentes ocorridos em São Paulo entre 1974 e 2000 revelou que 232 ocorrências com liberação de petróleo no mar foram registradas neste período. Os acidentes de navegação foram mais freqüentes (36%), seguidos pelas falhas operacionais e mecânicas dos navios.

Após o derrame no mar, o óleo pode atingir as praias através de difusão, sendo empurrado pela ação do vento e pelas correntes de água. Quando atinge o litoral, o óleo combina-se freqüentemente com sedimentos, assumindo uma forma muito persistente que pode permanecer inalterada durante um período de dez ou mais anos. A fim de se avaliar o que pode acontecer com o óleo após um derrame no mar, pode-se tomar como exemplo o acidente ocorrido em 1978 com o navio Amoco Cadiz na costa da França. Um levantamento da área afetada revelou que 27% do óleo foi depositado no litoral, 13% foi dispersado na coluna d'água, 28% foi evaporado e 8% foi depositado nos sedimentos. Eventualmente, depois que um derrame de óleo atinge o litoral, este cobre as pedras, penetra nas rochas, dificultando sua remoção e causando danos à vegetação, aos peixes, aos animais invertebrados, pássaros e seres humanos. A economia da região também é muito afetada. O turismo é afetado nas zonas de praias, principalmente os hotéis e restaurantes próximos a estas áreas. A sobrevivência das pessoas que dependem da pesca para se sustentar é altamente prejudicada após um derrame.

São vários os sistemas propostos para o tratamento das areias contaminadas com petróleo, destacando-se os processos físico-químicos, térmicos, químicos e biológicos. Os processos físico-químicos consistem em diminuir a mobilidade dos constituintes perigosos. Para isto, é introduzido um aditivo à mistura, que se solidifica, formando uma matriz responsável pela imobilização do composto de

interesse. Uma grande desvantagem está no aumento de volume do resíduo, que deve ser estocado indefinidamente. Os métodos biológicos baseiam-se no fato de que os microrganismos têm possibilidades praticamente ilimitadas para metabolizar compostos químicos. Tanto o solo quanto as águas subterrâneas contêm elevado número de microrganismos que gradualmente se adaptam às fontes de energia e de carbono disponíveis. Destacam-se o uso de plantas para a adsorção do óleo no sítio contaminado; o uso de biopolímeros para cobrir superfícies evitando a adesão do óleo sobre as mesmas e o uso de microrganismos para acelerar o processo de degradação dos contaminantes. No entanto, estes não funcionam bem sob elevadas concentrações de óleo contendo frações mais pesadas e recalcitrantes. Os processos térmicos são eficientes, desde que bem conduzidos, mas apresentam um custo muito elevado.

Os processos químicos, por outro lado, definidos como Processos Oxidativos Avançados (POA), são tecnologias alternativas ao tratamento de vários contaminantes orgânicos. Estes tratamentos se baseiam na formação de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) altamente oxidantes, capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos. A grande vantagem destes processos está no fato de serem tratamentos destrutivos, ou seja, o contaminante é degradado através de uma série de reações químicas, tendo como produtos finais CO_2 , H_2O e íons inorgânicos. A oxidação química tem também a vantagem de ser um processo rápido, quando comparado aos processos biológicos, além de ter a capacidade de destruir moléculas recalcitrantes. Em 1894, o inventor H. J. H. Fenton observou que o peróxido de hidrogênio, na presença de íons ferro(II), promovia uma forte oxidação em ácidos málicos. Subseqüentemente, vários trabalhos demonstraram que a combinação de H_2O_2 com sal de ferro, chamada de reagente de Fenton, é um oxidante efetivo para uma ampla variedade de compostos orgânicos. A reação abaixo demonstra como é gerado o radical hidroxila, capaz de hidrolisar ou destruir vários compostos orgânicos.



A oxidação com o reagente de Fenton, além de ser um processo rápido, destaca-se pela geração dos radicais OH ocorrer mesmo na ausência de luz, o que é uma vantagem em relação a muitos processos oxidativos onde há necessidade de luz ultravioleta como catalisador da reação.

A reação de Fenton era empregada, inicialmente, na oxidação de compostos solúveis em água como álcoois e fenóis. No caso de solos contaminados, o contaminante se encontra adsorvido à matriz do solo. O estado físico do contaminante dificulta as condições de tratamento, requerendo um processo mais rigoroso e, para que a reação de Fenton seja eficaz nos tratamentos de solos contaminados, esta depende de vários fatores como as características do solo, pH, concentração de Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 e tempo de reação. Em virtude desta elevada variabilidade, recomenda-se que cada variável seja analisada para diferentes tipos de contaminantes nos diferentes tipos de solos. No estudo em questão, analisou-se a influência da Reação de Fenton na remoção e degradação do petróleo aderido à areia contaminada. Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a possibilidade de um tratamento oxidativo com reagente de Fenton para a descontaminação de areia de praia após derrame de petróleo no mar.

2. Materiais e métodos

2.1 Areia de praia

Numa primeira etapa do trabalho, a areia de praia contaminada com petróleo, recolhida após um derrame no mar (cedida pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez – Petrobras), foi caracterizada quanto à sua composição e quantidade de óleo presente. A areia apresentava um conteúdo de Óleos & Graxas de 32 g/kg de areia. Antes de ser analisada, a areia passou por um processo de quarteamento para se obter uma amostra representativa, segundo as recomendações da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT - NBR 10007, 1987). O óleo derramado continha 44% de compostos aromáticos, 31% de resinas, 14% de asfaltenos e 11% de hidrocarbonetos saturados, possuindo um peso específico de 984,8 kg/m³ e viscosidade cinemática (50°C) de 309,8 mm²/s.

2.2 Testes com reagente de Fenton

Foram conduzidos experimentos com o reagente de Fenton, à temperatura ambiente (25 °C), sob agitação constante em Jar Test (70 rpm). Os experimentos foram conduzidos em bechers de vidro de 1000 mL, aos quais foram adicionadas diferentes massas de areia (5 ou 20 g) em 200mL de solução, contendo sulfato ferroso 1N e peróxido de hidrogênio (30% v/v) em proporções variadas. Todos os experimentos foram iniciados com a pesagem da areia contaminada, transferência desta para o becher, adição de água destilada para completar o volume final, adição da solução de sulfato ferroso e, finalmente, adição da solução de peróxido de hidrogênio. A partir de então, a reação de oxidação tinha início e o tempo começava a ser computado.

2.3 Planejamento fatorial completo 2⁵

No estudo da degradação do óleo aderido à areia de praia, foi empregado um planejamento fatorial completo 2⁵ (5 fatores - pH, concentração de Fe²⁺, concentração de H₂O₂, massa de areia e tempo de reação) em 2 níveis (- 1 e + 1). As relações H₂O_{2(g)}:Fe^{2+(g)} estudadas foram: 5:1, 50:1 e 0,5:1, empregando-se diferentes concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺ na solução. Nesta fase do trabalho, após a mistura do areia com a solução de Fe²⁺ e água, o pH foi ajustado com H₂SO₄ 1N ou NaOH 1N para se obter os valores iniciais desejados (2,0 ou 6,0). O H₂O₂ necessário em cada experimento era adicionado nos primeiros 10 minutos, sendo que a contagem do tempo de reação (1 e 3 h) tinha início logo após a primeira dose de H₂O₂ adicionado ao meio reacional. Nesta fase, os experimentos foram conduzidos sem controle de pH ao longo do tempo de reação e foi analisada a degradação total do óleo na solução. Todo o conteúdo do becher (fase aquosa + areia) foi analisado para se obter o teor de O&G totais. Os resultados obtidos, em termos de remoção de O&G, foram analisados pelo software Statistica 5.1 para a determinação dos fatores e/ou interações mais significativas.

2.4 Carbono Orgânico Total (COT) na fase aquosa após a reação de Fenton

Foram analisados o COT, na fase aquosa ao final dos 32 experimentos, para verificar a quantidade de compostos solubilizados após a reação de Fenton. Estas análises foram feitas com o intuito de verificar se o reagente de Fenton teria algum efeito sobre as frações presentes no óleo (aromáticos, resinas, asfaltenos e hidrocarbonetos saturados), modificando suas propriedades físicas e químicas como, por exemplo, sua solubilidade na fase aquosa.

2.5 Fracionamento do óleo

O estudo do fracionamento do óleo, após a reação de Fenton, foi feito conforme demonstrado na Figura 1. Estes experimentos foram analisados em termos de O&G, utilizando-se os níveis mais elevados de H_2O_2 , Fe^{2+} (escolha que representa uma condição mais severa do processo). Pode-se observar pela Figura 1 que o óleo dissolvido foi obtido depois que a fase aquosa foi filtrada em papel de filtro (becher 2) e o óleo livre e emulsionado era obtido pelo resíduo que permaneceu no filtro e no becher (becher 3). A fase sólida era separada após a decantação do solo na solução (becher 4).

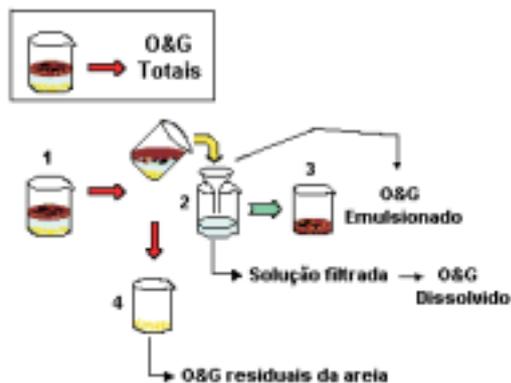


Figura 1: Fracionamento do óleo após a reação de Fenton.

2.6 Planejamento fatorial fracionário 2⁽⁴⁻¹⁾

Nos testes de desprendimento do óleo da areia, conduzidos com o objetivo de se investigar somente quanto do óleo permaneceu na areia após a oxidação química, foram avaliados os mesmos fatores analisados no planejamento fatorial completo, com exceção do pH, que foi selecionado com base nos resultados dos testes de oxidação, sendo inicialmente ajustado para 3,0 e mantendo-se constante ao longo da reação (sendo ajustado a cada 1h de reação, se necessário). Os níveis das variáveis avaliadas também foram selecionados com base nos resultados dos testes de oxidação

na primeira etapa do trabalho, sendo mantidos os mesmos valores, à exceção do tempo de reação, que foi aumentado para 3 e 6 h. A forma de adição do H_2O_2 também foi avaliada, pois esta influenciou nos resultados obtidos quando da utilização do reagente de Fenton, observando-se que a adição gradual de H_2O_2 ao meio reacional permitia melhor eficiência de desprendimento do óleo aderido. O efeito dos vários fatores no processo de desprendimento do óleo da areia foi avaliado através de um planejamento experimental fracionário $2^{(4-1)}$ com 3 pontos centrais (Montgomery, 1991). A variável resposta para estes experimentos foi o teor de O&G que permaneceu aderido à areia, após a reação de oxidação (Figura 1 – Becher 4)

2.7 Biodegradabilidade da fase aquosa

Ensaio de biodegradabilidade da fase aquosa separada após a oxidação química foram conduzidos em biorreator de bancada, aerado e agitado, empregando-se como inóculo lodos ativados de uma Estação de Tratamento de Esgotos após adaptação. A necessidade de suplementação do meio com nutrientes (N e P) foi avaliada no decorrer dos experimentos. Alíquotas da fase aquosa foram tomadas para determinação da DQO solúvel.

2.8 Metodologias analíticas

As metodologias analíticas empregadas no estudo são descritas a seguir. O teor de matéria orgânica e/ou carbono orgânico na areia contaminada com óleo cru foi determinado de acordo com o procedimento descrito por Jaramillo (1996). As metodologias utilizadas na determinação do teor de umidade total estão descritas no Manual de Métodos de Análise do Solo (Embrapa, 1997). O H_2O_2 foi quantificado por método titrimétrico com permanganato (Morita & Assumpção, 1981). Para a análise do teor de O&G, empregou-se o método de extração em Soxhlet, adaptado para a amostra de solo (APHA, 1992). Para análises da DQO, empregou-se o método de refluxo fechado (APHA, 1992). A

interferência do H_2O_2 na determinação da DQO foi corrigida empregando-se a equação de Talini & Anderson (1992). Após a reação de Fenton, as frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos contidos no óleo foram separadas segundo metodologia de Olson et al. (1999). Após a evaporação do solvente, o óleo diluído em diclorometano era injetado em cromatógrafo HP 5890 A, empregando-se uma coluna SE-54 (5 % fenil, 95% metil silicone). As análises de Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas em analisador Shimadzu- TOC 5000 A, após a filtração em membrana de 0,45mm.

3. Resultados e discussão

Os resultados da caracterização do solo arenoso contaminado, proveniente de uma das praias da Baía de Guanabara, encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização do solo arenoso contaminado com óleo cru.

Análises	valores
Matéria Orgânica (%) ^(a)	6,5 ± 0,15
Umidade Total (%) ^(a)	0,7 ± 0,03
pH	6,4 ± 0,304
Carbono Orgânico Total (COT) ^(b)	98,7 mg/L ± 1,41
Óleos & Graxas (O&G)	32 g/ kg de solo ± 0,34
Demanda Química de Oxigênio (DQO) ^(b)	300 mg/L ± 2,75

(a): Considerando-se o óleo contaminante.

(b): Análise do sobrenadante após 3 horas de agitação em meio ácido (pH »2,5).

Analisando-se a Tabela 1, observa-se que o teor de matéria orgânica é muito alto devido, principalmente, à influência do óleo cru, já que o tipo de solo estudado é caracterizado por possuir baixas porcentagens de matéria orgânica. Esta influência do óleo cru sobre o solo pode ser observada em seu teor de O&G, que também é muito alto (32g/kg de solo). A umidade se revelou muita baixa, pois o solo arenoso (areia) se caracteriza por possuir baixos teores de umidade.

Os testes de degradação do óleo foram conduzidos para se avaliar a possibilidade do óleo ser mineralizado pelo reagente de Fenton. Nesta etapa, 32 experimentos foram conduzidos em um planejamento fatorial completo 2⁵ e os resultados mostraram uma eficiência de degradação máxima

dos Óleos & Graxas aderidos à areia de somente 31% e em muitos experimentos pouca ou nenhuma degradação foi observada. O software Statistica gerou uma curva de regressão linear com um fator de correlação de 0,948 para um intervalo de confiança de 95%. A fim de avaliar que efeitos eram significativos sobre a eficiência de degradação do óleo, acompanhada através de análises do teor de Óleos & Graxas, o teste t de Student foi empregado. O valor do t de Student tabelado é obtido através do número de graus de liberdade para os experimentos fornecido pelo Software. Assumindo um intervalo de confiança de 95% e 6 graus de liberdade, um valor de $t = 2,447$ foi fornecido pelo software. Com base neste valor, os efeitos significativos no processo de oxidação do óleo foram analisados. Para que um efeito ou interação seja considerado importante, o valor de t calculado deve ser maior que o tabelado. Estas análises são melhor visualizadas num gráfico Pareto (Figura 1), no qual a linha vertical (para $p=0,05$, o valor de t de Student tabelado) indica a mínima magnitude dos efeitos estatisticamente significativos na análise em questão. Na Figura 2, os valores mostrados nas colunas horizontais correspondem ao t de Student calculado para cada fator ou interação ($t = \text{coeficiente de cada fator} / \text{erro padrão fornecido pelo Software e visto na Tabela 2}$). Os efeitos positivos indicam que os fatores devem ser usados em seu maior nível para que se obtenha a melhor resposta no sistema. Os efeitos negativos indicam que os fatores devem ser usados em seu nível mais baixo. Assim, o gráfico Pareto mostra que os principais efeitos sobre a eficiência de degradação dos Óleos & Graxas eram o tempo (positivo) seguido pelas interações ferro-areia (negativo) e peróxido-ferro-areia (negativo). Os efeitos do peróxido, ferro e pH, quando analisados isoladamente, não eram significativos para um intervalo de confiança de 95% na distribuição t de Student.

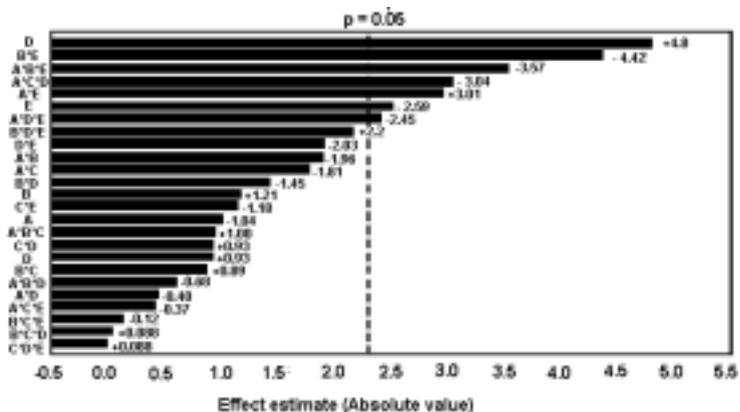


Figura 2: Gráfico Pareto para a eficiência de degradação dos O&G usando reagente de Fenton. As letras A – E representam os fatores e interações (A = H_2O_2 ; B = Fe^{2+} ; C = pH; D = tempo; E = massa de areia).

Tabela 2: Efeitos calculados no planejamento experimental 2^5 através dos coeficientes e do erro padrão. Valores das interações relacionadas como estatisticamente significativas pelo software Statistica.

Fator	Coefficiente	Erro padrão	Efeito
Média Global	15,46	0,88	17,57
(1) H_2O_2 (M)	0,82	0,88	0,93
(2) Fe^{2+} (g)	1,04	0,88	-1,18
(3)pH	0,82	0,88	0,93
(4)Tempo (h)	4,22	0,88	4,8
(5)Areia (massa)	2,29	0,88	-2,6
H_2O_2 - Areia	2,68	0,88	3,05
Fe^{2+} - Areia	3,88	0,88	-4,42
H_2O_2 - Fe^{2+} - Areia	3,14	0,88	-3,57
H_2O_2 - pH - Tempo	2,65	0,88	-3,01
H_2O_2 - Tempo - Areia	2,15	0,88	-2,44

O H_2O_2 não se mostrou eficaz na degradação dos O&G dentro da faixa de concentração avaliada (0,4 a 4,0 M), fato que se evidencia nos baixos valores de eficiência de degradação dos O&G (em torno de 31%), sugerindo que dentro desta faixa não havia H_2O_2 suficiente para que as reações de Fenton ocorressem de forma eficiente. Watts & Stanton (1999), estudando a oxidação e mineralização de hexadecano em lamas de areia (0,1 mmol/Kg) com reagente de Fenton, verificaram que 83% do hexadecano sorvido e na NAPL (fase líquida não aquosa) era mineralizado a CO_2 e H_2O sob condições mais severas, ou seja, com H_2O_2 a uma concentração de 10 M. Considerando que nesse estudo havia somente um composto que estava em uma concentração bem inferior a estudada e que, ainda assim, eram necessários 10 M de H_2O_2 para que este fosse desorvido e oxidado, compreende-se melhor os resultados aqui obtidos. Baixas concentrações de H_2O_2 têm sido usadas na maioria dos estudos com o reagente de Fenton; no entanto, altas concentrações de H_2O_2 parecem ser necessárias para oxidar os contaminantes sorvidos. Tal tendência foi documentada por Watts et al. (1994), que observaram que elevadas concentrações de H_2O_2 eram necessárias para oxidar o hexaclorobenzeno sorvido.

Com relação ao tempo, Kong et al. (1998) observaram, através de análises de cromatografia gasosa, degradações de óleo diesel e querosene num solo arenoso próximas a 50% somente após 72 horas de experimento, indicando que o tempo é realmente um fator importante.

O fator massa de areia apresentou um efeito negativo significativo e indicando que nos ensaios conduzidos com menor massa de areia a eficiência de degradação dos O&G foi maior. Como o volume final de solução (200 mL) era o mesmo nas diferentes massas de areia (5 e 20g), quando se utilizou a menor massa, havia uma melhor mistura e, conseqüentemente, um melhor contato entre os reagentes e a areia contaminada. Isto, provavelmente, facilitava a ação dos radicais hidroxila, obtendo-se uma melhor eficiência de oxidação e de degradação dos O&G aderidos à areia.

A não significância do pH pode ser explicada pela diminuição do mesmo quando o H_2O_2 foi adicionado ao meio reacional. Como não houve ajuste do pH, este se manteve na faixa de 1,5 a 2,5 ao final dos experimentos. Chamarro et al. (2000), também observaram, em seus experimentos, que o pH diminuía com a adição do H_2O_2 à reação. O pH, provavelmente, diminuiu devido à formação de produtos intermediários mais ácidos obtidos na reação de Fenton.

As interações Fe^{2+} -Areia e H_2O_2 -Areia também se mostraram significativas e pode-se observar que para uma maior eficiência de degradação, os experimentos de oxidação com o reagente de Fenton devem ser conduzidos com o maior nível de ferro e o menor nível de massa de areia ou vice-versa (Figura 3). Este resultado parece indicar a presença de baixas concentrações de ferro na areia contaminada e a existência de um nível ótimo de Fe^{2+} , pois com baixas massas de areia o nível de ferro não é suficiente e a eficiência de degradação aumenta com a concentração de ferro, e à medida que vai se aumentando a massa de areia, a situação começa a se inverter, ou seja, o aumento da concentração de ferro passa a diminuir a eficiência.

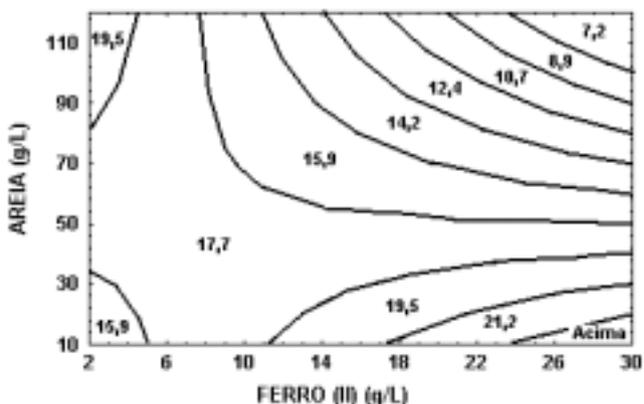


Figura 3: Superfície de resposta descrevendo a interação entre massa de areia (eixo vertical) e concentração de ferro (eixo horizontal). As linhas de contorno representam os valores de eficiência de degradação de O&G obtidos para cada combinação.

Já as interações H_2O_2 -Areia (Figura 4), demonstraram que a eficiência de degradação de O&G aumentou com um maior nível de H_2O_2 e de areia ou com um menor nível de ambos, indicando novamente a importância da concentração de H_2O_2 em relação à massa de óleo a ser oxidada. Em baixas massas de areia, havia menos óleo a ser oxidado na reação, necessitando-se de baixas concentrações de H_2O_2 . Em massas maiores de areia, ou seja, na presença de maiores concentrações de óleo, a eficiência se apresenta intimamente ligada à concentração de H_2O_2 no meio reacional.

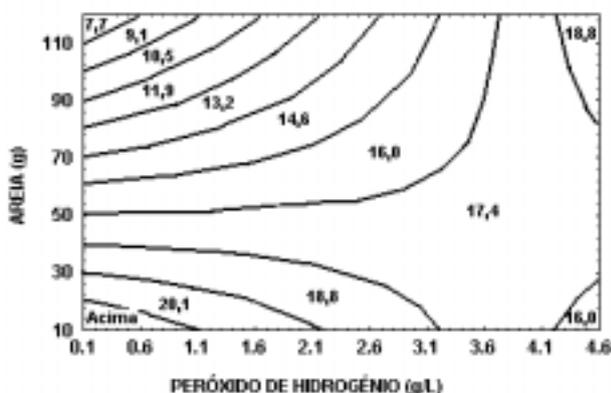


Figura 4: Superfície de resposta descrevendo a interação entre massa de areia (eixo vertical) e concentração de peróxido (eixo horizontal). As linhas de contorno representam os valores de eficiência de degradação de O&G obtidos para cada combinação.

Foram realizadas análises de COT antes e após a reação de Fenton, com o intuito de observar se haveria ou não redução do mesmo. O teor inicial de COT encontrado na fase aquosa foi de aproximadamente 99 mg/L (Tabela 1). A Figura 5 mostra os resultados obtidos após a reação de Fenton.

Observa-se, na Figura 5, que a maioria dos experimentos apresentou valores abaixo do teor inicial de COT e, em poucos experimentos, tais como nos experimentos 13 a 18, se obtiveram altos teores de COT e estes apresentaram resultados acima do obtido para a amostra

inicial da fase aquosa (99 mg/L). Confrontando-se estes resultados (exp. 13 a 18) com os obtidos em termos de O&G, após a oxidação do óleo, obteve-se uma relação apresentada na Figura 6.

A Figura 6 mostra que houve uma relação inversa entre a eficiência de oxidação total do óleo e o teor de COT na fase aquosa. Nestes experimentos, a pouca agressividade da reação de Fenton promoveu, provavelmente, apenas transformações na estrutura dos compostos, inicialmente insolúveis, tornando-os mais solúveis.

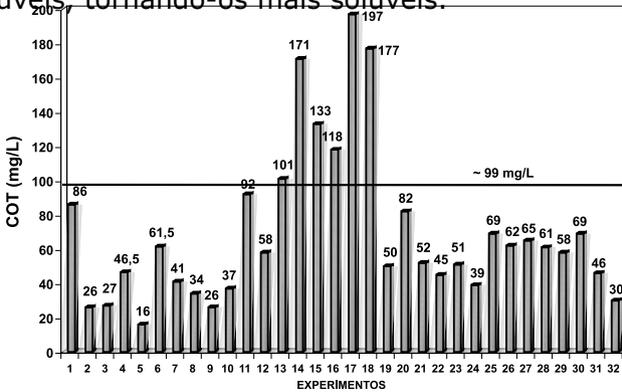


Figura 5: Resultado das análises do teor de COT nos 32 experimentos após a oxidação do óleo na fase aquosa.

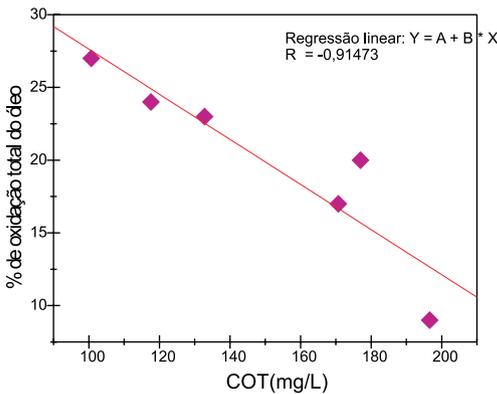


Figura 6: Gráfico da relação entre a eficiência de degradação de O&G dos experimentos 13 a 18 e o teor de COT (representando o óleo dissolvido na fase aquosa) após a reação de Fenton.

Após analisar os 32 experimentos, em termos de remoção de O&G e COT, foi escolhida uma condição experimental (condição mais severa do planejamento – todos os níveis máximos) e conduzida em triplicata para a investigação do fracionamento do óleo. Após a oxidação química, separou-se as fases da solução: sobrenadante (fase aquosa com o óleo dissolvido e emulsionado + fase oleosa com óleo livre) e areia (com óleo aderido) conforme demonstrado anteriormente na Figura 1. Estes ensaios foram avaliados quanto ao teor de O&G. A Tabela 3 mostra os valores obtidos para as diferentes frações.

Tabela 3: Resultados do fracionamento do óleo nas diferentes fases, logo após a reação de Fenton, numa amostra contendo inicialmente 32g de O&G /kg de areia.

Ensaio ⁽¹⁾	% de óleo na areia ⁽²⁾	% de óleo solúvel na fase aquosa ⁽²⁾	% de óleo emulsionado na fase aquosa ⁽²⁾	% de óleo após o tratamento com Fenton ⁽²⁾	Ef. Global de oxidação dos O&G (%) ⁽²⁾
1	18,0	1,5	48,0	67,5	32,5
2	22,0	1,0	41,0	64,0	36,0
3	17,0	2,5	44,0	63,5	36,5
Média	19,0	1,2	44,3	64,7	35,3

(1) Ensaios conduzidos com H₂O₂ (4M); Fe²⁺ (27,2 g/L); Tempo (3h), pH 3,0 e Areia (100g/L).

(2) % em relação ao teor inicial de O&G de 32g/kg.

Observa-se que pouco óleo permaneceu na areia após a oxidação química (apenas 19 % do teor total de O&G). Ou seja, houve remoção de 81 % do óleo aderido à areia. A maior parte do óleo permaneceu emulsionado, tornando sua remoção do meio mais fácil. A eficiência de oxidação total do óleo foi obtida sobre o teor total de óleo (soma das três frações) que permaneceu na solução após o tratamento com reagente de Fenton. Assim, pode-se verificar que, em média, somente 35% dos O&G encontrados na areia eram mineralizados pelo reagente de Fenton nas condições estudadas.

Foram feitas análises sob diferentes condições: adição do H₂O₂ à solução (sem adição de ferro); adição de ferro

(sem adição de H_2O_2) e adição de água à solução (sem ferro e H_2O_2). Este último ensaio foi realizado para verificar se o desprendimento do óleo da areia ocorreria somente sob agitação no Jar-test a 70 rpm e em meio ácido (pH 3,0), após 3h de experimento. O pH foi ajustado logo após a adição da água e/ou do ferro e a adição do H_2O_2 ocorreu logo nos primeiros 10 minutos de reação. A Figura 7 mostra o resultado destes ensaios, na qual se observa que o maior desprendimento de óleo da areia (83%) ocorreu quando se utilizou o reagente de Fenton. O H_2O_2 resultou num desprendimento elevado (60%), pois também é um excelente oxidante e quando adicionado à solução também proporcionou o desprendimento do óleo.

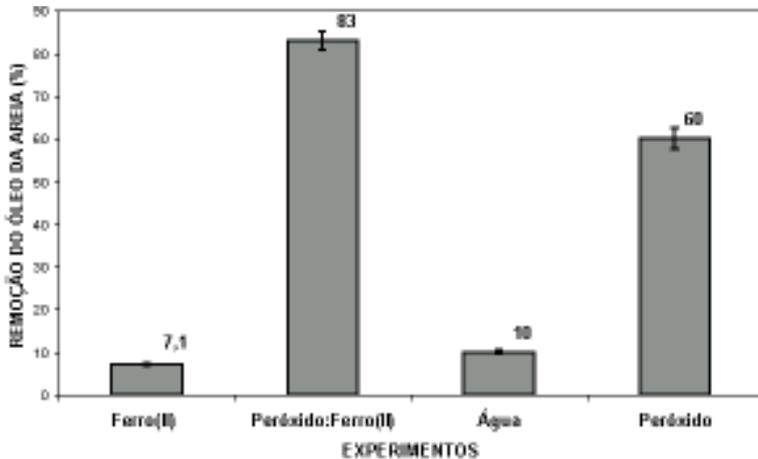


Figura 7: Ensaios conduzidos para comparação da eficiência de desprendimento do óleo da areia sob diferentes condições: Fe^{2+} (27,2 g/L), H_2O_2 (4M), $H_2O_{2(g)}:Fe^{2+}_{(g)}$ (5:1) em solução contendo 100 g/L de areia.

Tendo em vista que os resultados obtidos na primeira etapa do trabalho indicaram baixos níveis de mineralização e que o óleo se desprendia da areia, como demonstrado nos testes de fracionamento, decidiu-se conduzir um estudo mais detalhado do processo de desprendimento do óleo da areia empregando-se um planejamento fatorial fracionário $2^{(4-1)}$. A análise estatística dos resultados obtidos gerou uma regressão linear com um coeficiente de correlação de 0,993, significando que cerca de 99 % da variação total era explicada

pela regressão ao nível de significância de 95%. Os 11 experimentos e seus respectivos resultados estão colocados na Tabela 4. A eficiência de desprendimento dos O&G da areia variou de 53,5 a 97,0%. Estes resultados demonstram que o óleo se desprendia bem da areia, passando para a fase aquosa, reduzindo a toxicidade do resíduo e facilitando sua disposição final.

Novamente, para verificar se os efeitos eram ou não significativos sobre a eficiência de desprendimento do óleo da areia, foi utilizado o teste t de Student. Um valor tabelado para o t de Student de 4,303 foi obtido, admitindo-se um nível de significância de 95% e 2 graus de liberdade. A partir deste valor, avaliou-se se os efeitos eram ou não significativos. Estas análises são melhor visualizadas utilizando-se o Gráfico de Pareto plotado nesta etapa (Figura 8), que indicou que para um melhor desprendimento do óleo da areia a reação deveria ser conduzida com altas concentrações de H_2O_2 , tempos de reação mais longos e menores concentrações de Fe^{2+} . A massa de areia analisada nestes experimentos não foi significativa e apresentava um efeito negativo. Isto aponta para uma tendência de se trabalhar com menores massas de areia a fim de se obter mais óleo desprendido da areia.

Tabela 4: Resultados referentes à eficiência de desprendimento dos O&G da areia no planejamento experimental fracionado $2^{(4-1)}$.

EXP	H_2O_2 (M)	Fe^{2+} (g/L)	AREIA (g/L)	TEMPO (h)	DESPRENDIMENTO (%)
1	4,0	27,2	100	6	95,0
2	4,0	2,7	25	6	97,0
3	0,4	27,2	25	6	62,0
4	0,4	2,7	100	6	78,0
5	4,0	27,2	25	3	79,0
6	4,0	2,7	100	3	91,0
7	0,4	27,2	25	3	60,0
8	0,4	2,7	25	3	53,5
9	2,2	14,5	62,5	4,5	65,0
10	2,2	14,5	62,5	4,5	68,0
11	2,2	14,5	62,5	4,5	62,5

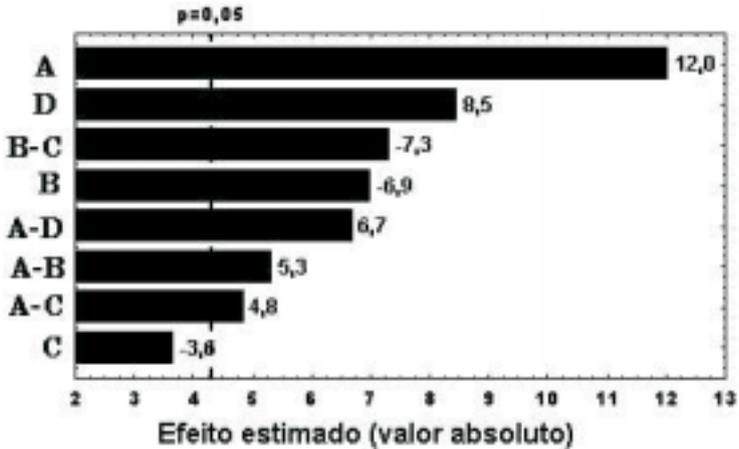


Figura 8: Gráfico Pareto para a eficiência de desprendimento dos O&G usando reagente de Fenton. As letras A – D representam os fatores e interações (A = H_2O_2 ; B = Fe^{2+} ; C = massa de areia; D = tempo).

A interação Fe^{2+} -areia, que também se mostrou significativa, pode ser melhor avaliada na Figura 9. Para que haja uma maior eficiência de desprendimento, a oxidação deve ser conduzida com um nível maior de massa de areia e um nível menor de ferro ou vice-versa. A interação H_2O_2 -tempo também foi significativa, indicando que quando se trabalhou com o maior nível de ambos, a eficiência de desprendimento era maior, como mostra a Figura 10.

Estes resultados demonstram que para a dessorção do óleo do solo há necessidade de altas concentrações de H_2O_2 no meio reacional sem, contudo, a necessidade de altas concentrações de ferro. Watts et al. (1994) determinaram em seus experimentos a necessidade de altas concentrações de H_2O_2 para que houvesse a dessorção do contaminante hexaclorobenzeno num solo arenoso. Esta dessorção foi necessária para que houvesse melhor oxidação química no meio.

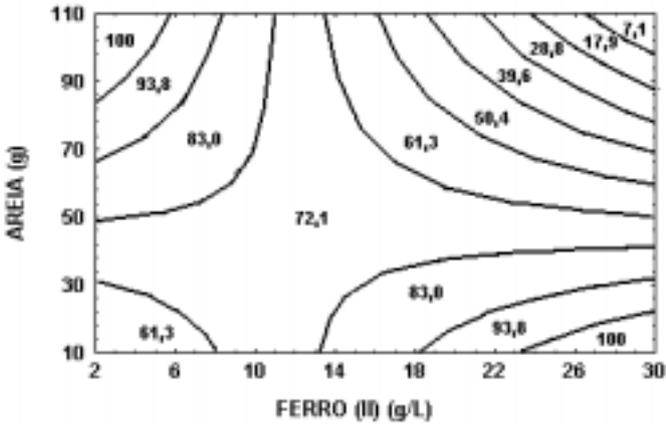


Figura 9: Superfície de resposta descrevendo a interação entre massa de areia (eixo vertical) e concentração de ferro (eixo horizontal). As linhas de contorno representam os valores de eficiência de desprendimento de O&G da areia contaminada para cada combinação.

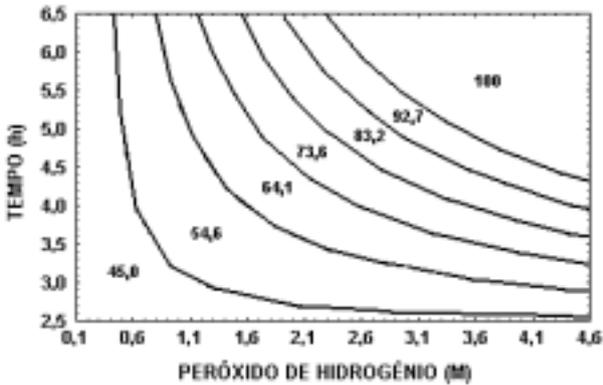


Figura 10: Superfície de resposta descrevendo a interação entre tempo (eixo vertical) e concentração de peróxido (eixo horizontal). As linhas de contorno representam os valores de eficiência de desprendimento de O&G da areia contaminada para cada combinação.

A Foto 1 mostra como o óleo se apresentava após o tratamento com Fenton. Verifica-se que boa parte do óleo ficava à superfície da solução, podendo ser este recuperado para outros fins. Após a reação, a areia era separada e analisado o teor de O&G da mesma, observando-se que pouco óleo permanecia na areia, após a reação com Fenton (Tabela 3), podendo a areia ser recolocada no meio ambiente sem grandes riscos à natureza. A Foto 2 mostra o aspecto da areia antes e após o tratamento com Fenton. Verifica-se que a areia ficava praticamente limpa após o tratamento.



Foto 1: Verificação da separação do óleo após a reação de Fenton. Fase1: óleo emulsionado que ficava à superfície da solução; Fase 2: Fase aquosa que era filtrada para obtenção do óleo dissolvido; Fase 3: Areia limpa analisada no planejamento 2⁽⁴⁻¹⁾.



Foto 2: Solo arenoso antes e após o tratamento com Fenton. Amostra 1: Sem tratamento com Fenton. Amostra 2: Após o tratamento, nas melhores condições obtidas do planejamento experimental. $H_2O_2 = 4M$; $Fe^{2+} = 2,7 g/L$; Areia = $25g/L$; Tempo = 6h; $pH = 3$.

Após verificar o resultados obtidos do Planejamento 2⁽⁴⁻¹⁾, foram realizados ensaios com surfactantes químicos com o intuito de investigar a capacidade de desprendimento do óleo da areia, sob algumas condições utilizadas no planejamento fatorial fracionário como tempo, massa de areia e volume de solução. Dois tipos de surfactantes não iônicos foram utilizados chamados de "Químico A" e "Químico B". Os ensaios foram conduzidos em 200mL de solução com aproximadamente 5 g de areia contendo 5 %, 10% e 20% (v/v) do surfactante, respectivamente. O tempo investigado foi de 6 horas de experimento, sem ajuste de pH. Estes experimentos foram conduzidos em Jar-Test com agitação de 70 rpm. A Figura 11 mostra os resultados obtidos nos ensaios.

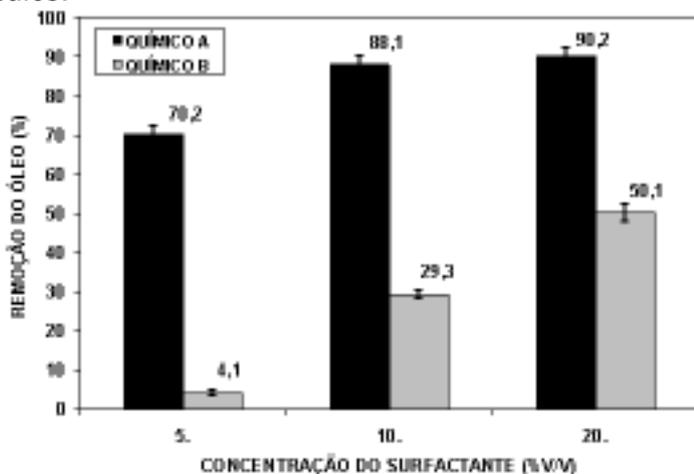


Figura 11: Porcentagem de desprendimento do óleo da areia, utilizando-se dispersantes químicos em concentrações de 5, 10 e 20 % (v/v). Experimentos conduzidos com: tempo (6 h), areia (5 g) em 200mL de água destilada (25g/L de areia).

Verifica-se que à medida que se aumenta a concentração destes surfatantes, aumenta-se também a capacidade de desprendimento do óleo da areia. O surfatante denominado de "Químico A" (não iônico) apresentou uma alta remoção do óleo nas concentrações de 10 e 20 %. Porém, todo o óleo removido da areia ficou emulsionado na fase aquosa, gerando um resíduo líquido com altos teores de DQO. Estes surfatantes, apesar de serem classificados como

biodegradáveis, possuem concentração muito alta de DQO, como mostra a Tabela 5. Verificou-se que mesmo havendo alto desprendimento do óleo da areia como visto no surfatante "Químico A", a quantidade de DQO que permaneceu na fase líquida foi muito alta. A elevada carga orgânica do resíduo líquido, formado pelo surfatante e pelo óleo dissolvido e/ou emulsionado, inviabilizaria qualquer forma de tratamento, economicamente viável, para que este pudesse, então, ser descartado no meio ambiente de forma segura.

Tabela 5: Análise da DQO nas diferentes concentrações de surfatantes antes e , após a lavagem da areia.

Concentrações em 200mL (% v/v)	Químico B DQO (mg/L) ⁽¹⁾	Químico A DQO (mg/L) ⁽¹⁾	Químico B DQO bruta (mg/L) ⁽²⁾	Químico A DQO bruta (mg/L) ⁽²⁾
5	20250	29900	36000	46000
10	40500	59800	50200	69400
20	81000	119600	91800	126200

1-DQO da solução de surfatante antes da lavagem da areia.

2-DQO total das amostras do sobrenadante após a lavagem da areia com surfatantes.

Depois de investigadas as melhores condições para a desprendimento do óleo da areia, foram feitos novos experimentos com um volume maior de solução, para avaliar a biodegradabilidade da fase aquosa, após a reação de Fenton. Empregou se 200 mL de Lodos Ativados da Estação de Tratamento de Esgotos da Ilha do Governador (SVS= 890 mg/L nos 500mL de solução) com 300mL da fase aquosa e nutrientes (DQO:N:P = 100:5:1). Uréia e fosfato monobásico de potássio foram empregados como fontes de nitrogênio e fósforo, respectivamente. O pH inicial do meio (pH=9,0) foi corrigido para se manter em valores próximos da neutralidade. A adaptação da biomassa se deu através de trocas sucessivas da solução em ciclos de 24 horas. Após a adaptação, foi feita uma curva de biodegradabilidade da fase aquosa, onde foram retiradas amostras da solução a cada 2h. A curva de biodegradabilidade é apresentada na Figura

12.

Verifica-se, pela Figura 12, que a solução aquosa, após a reação de Fenton, foi considerada biodegradável, já que após 7 horas a redução de DQO havia alcançado 60%. Chamarro et al. (2000) também observaram a eficiência da reação de Fenton na biodegradação de diferentes compostos orgânicos (ácido fórmico, fenol, 4 clorofenol, 2,4-cloro fenol e nitrobenzeno) e observaram que após 24 h de experimentos houve redução da DQO na solução contendo os mesmos.

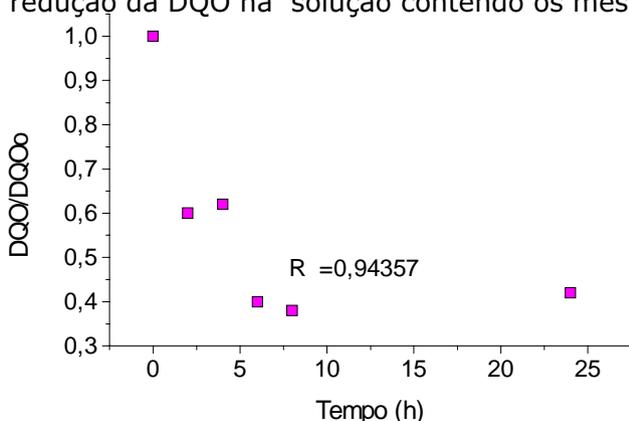


Figura 12: Curva de biodegradabilidade da fase aquosa após a reação de Fenton.

Após a avaliação do planejamento experimental fracionário 2⁽⁴⁻¹⁾, investigou-se o desprendimento do óleo por cromatografia gasosa. Novos experimentos foram feitos com a melhor (Exp. 2) e a pior (Exp. 8) condição de desprendimento do óleo do solo dada pela Tabela 4 (o contaminante foi extraído em toda a solução). Estas novas análises tiveram o intuito de verificar a oxidação do óleo após a reação de Fenton e se esta oxidação estava intimamente ligada ao desprendimento do óleo da areia. A Figura 13 mostra as frações de saturados e aromáticos antes e após a reação de Fenton, sob a melhor e pior condição de desprendimento.

Pode-se observar que houve maior redução das frações de saturados e aromáticos através dos cromatogramas dos experimentos conduzidos sob melhores condições de

desprendimento (S.1 e A.1) Em contrapartida, os cromatogramas das amostras conduzidas sob piores condições de desprendimento mostraram que não houve uma redução significativa das frações de saturados e aromáticos (S.2 e A.2). Estas mudanças podem estar intimamente ligadas ao desprendimento do óleo da areia. Ou seja, provavelmente, para que haja maior oxidação dos contaminantes hidrofóbicos aderidos aos grãos de areia, há necessidade de haver o desprendimento do óleo da areia para que este fique em maior contato com a solução e possa dar início ao processo de oxidação. A necessidade de dessorção do óleo para posteriormente haver a oxidação foi relatado por Watts & Station (1999) e Watts et al. (1994).

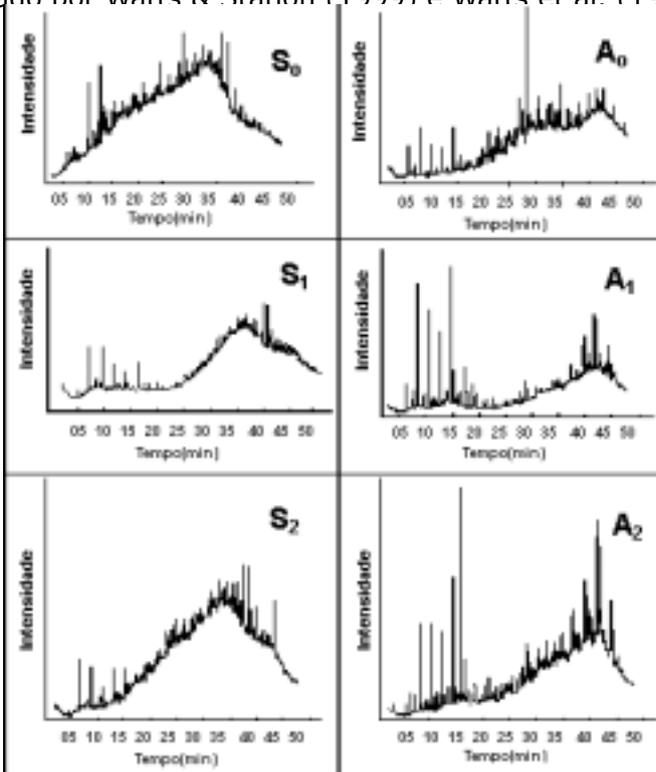


Figura 13: Análise cromatográfica do óleo antes e após a reação de Fenton nas condições em que houve maior e menor remoção do óleo. A: Fração saturada sem tratamento. B: Fração saturada após tratamento; C: Fração aromática sem tratamento. D: Fração aromática após o tratamento.

Tendo sido verificado que nos ensaios de desprendimento do óleo da areia obteve-se valores superiores a 90% (Tabela 4), foi proposto um esquema de tratamento para a limpeza da areia contaminada com óleo cru, conforme apresentado na Figura 14 a seguir. A areia contaminada seria tratada por oxidação química, empregando-se o reagente de Fenton, num primeiro tanque. Após a separação de fases, o óleo livre seria removido na superfície, podendo ser recuperado ou enviado para incineração. A fase aquosa contendo o óleo emulsionado e/ou dissolvido seria enviada para o sistema de tratamento biológico da refinaria. A areia descontaminada poderia ser devolvida ao ambiente ou encaminhada para um aterro, sem grandes riscos de contaminação.

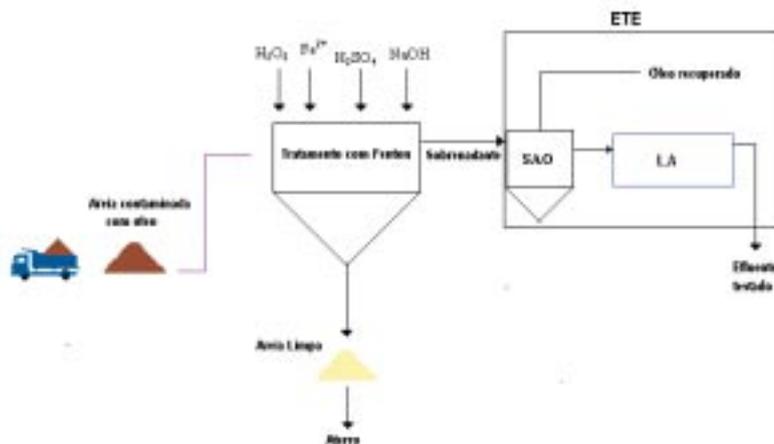


Figura 14: Esquema de tratamento da areia contaminada. SAO: Separador Água-Óleo; L.A: Lagoa Aerada; ETE: Estação de Tratamento de Efluente.

4. Conclusões

Os ensaios de degradação do óleo resultaram em baixas eficiências (31% no máximo), indicando que a aplicação do reagente de Fenton na descontaminação de solos impactados por hidrocarbonetos de petróleo requer condições mais severas como altas concentrações de peróxido e longos tempos de reação. A reação de Fenton favoreceu a diminuição do teor de COT, na fase aquosa, na maioria dos ensaios. Contudo, após a oxidação, o óleo se encontrava em solução (livre, emulsionado ou dissolvido). Houve remoção do óleo da areia entre 54% a 97%, indicando que a reação de Fenton é eficiente na limpeza da areia de praia contaminada.

Mesmo obtendo-se um alto desprendimento de óleo da areia com o surfatante "Químico A", o teor de DQO que permaneceu na fase líquida foi muito alto, inviabilizando qualquer forma de tratamento economicamente viável, que permitisse seu descarte de forma segura.

Análises feitas com a fase aquosa, obtida após a reação de Fenton, revelaram uma queda de DQO de 60% em cerca de 7 horas, o que mostra que o efluente gerado no processo é passível de biodegradação.

Análises cromatográficas indicaram que a reação de Fenton resultou em modificações das frações de saturados e aromáticos quando uma remoção mais eficiente de óleo da areia foi observada.

Referências bibliográficas

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) NBR 10007. Amostragem de resíduos. 1987.
- APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th edition, New York. 1992.
- CHAMARRO, E.; MARCO A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton's reagent to improve organic chemical biodegradability. Water Research. vol. 35. n° 4 p. 1047-1051. 2001.
- EMBRAPA. Manual de Métodos de análise de solo. 2ª edição, Rio de Janeiro. 1997.
- JARAMILLO, I.R. Fundamentos teóricos-práticos de temas selectos de la ciencia del suelo. Parte 1 Universidad Autónoma Metropolitana, México. 1996.
- 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.
- MONTGOMERY, D.C. Design and analysis of experiments. Third edition, John Wiley & Sons. New York. 1991.
- MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V. Manual de soluções, reagentes & solventes. 2ª ed. Edgard Blucher LTDA. 1981.
- TALINI, I.; ANDERSON, G.K. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. Water Research. v. 26. n° 1 p. 107 – 110. 1992.
- WATTS, R.J. ; KONG, S. DIPPRE, M.; BARNES W.T. Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide. Journal of Hazardous Materials 41. p. 105-116. 1994.
- WATTS, R.J.; STANTON, P.C. Mineralization of sorbed and NAPL-phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide. Water Research. v. 33. n.º 6 p. 1405-1414. 1999.