

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

CAROLINE NOCÊRA BENETTI

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS ARTIFICIALMENTE
POR GASOLINA COMUM VIA SISTEMA FENTON E FOTO-FENTON

PONTA GROSSA

2017

CAROLINE NOCÊRA BENETTI

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS ARTIFICIALMENTE
POR GASOLINA COMUM VIA SISTEMA FENTON E FOTO- FENTON

Dissertação apresentada para a obtenção do título
de Mestre em Química Aplicada no Programa de
Pós-Graduação em Química Aplicada da
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa Dra. Elaine Regina Lopes
Tiburtius

Coorientadora: Profa Dra. Patrícia Los Weinert

PONTA GROSSA

2017

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

B554

Benetti, Caroline Nocêra

Estudo da degradação de águas contaminadas artificialmente por gasolina comum via sistema Fenton e foto- Fenton/ Caroline Nocêra Benetti. Ponta Grossa, 2017.

78f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof^a Dr^a Elaine Regina Lopes Tiburtius.

Coorientadora: Prof^a Dr^a Patrícia Los Weinert.

1.BTX. 2.Foto-Fenton. 3.Toxicidade. I.Tiburtius, Elaine Regina Lopes. II. Weinert, Patrícia Los. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Química Aplicada. IV. T.

CDD: 628.4

TERMO DE APROVAÇÃO

CAROLINE NOCERA BENETTI

**"ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS
ARTIFICIALMENTE POR GASOLINA COMUM VIA SISTEMA
FENTON E FOTO-FENTON**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:



Profa Dra Elaine Regina Lopes Tiburtius
UEPG/PR



Profa Dra Patricia Los Weinert
UEPG/PR



Profa Dra Elenise Sauer Leal
UTFPR/PR



Prof Dr Sandro Xavier de Campos
UEPG/PR

Ponta Grossa, 30 de março de 2017

*“Mudam-se os tempos, mudam-se as vontades,
Muda-se o ser, muda-se a confiança;
Todo o mundo é composto de mudança,
Tomando sempre novas qualidades.”*

Luís Vaz de Camões

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora prof. Dr^a Elaine Regina Lopes Tiburtius pelo aprendizado e por sua orientação no desenvolvimento do meu trabalho.

À prof. Dr^a Patrícia Los Weinert por toda ajuda e coorientação.

À prof. Dr^a Elenise Sauer um agradecimento muito especial por disponibilizar seu tempo, seu conhecimento e sua paciência em uma das etapas mais difíceis do trabalho. E ao prof. Dr^o Eduardo Chaves, Flávia e Júnior pela ajuda no laboratório da UTFPR.

Aos técnicos de laboratório da UEPG, Valdeci, Zé Luis, Ozires e Dona Neuci pela disposição em auxiliar com equipamentos e reagentes sempre que precisei.

À prof^a Dr^a Adriana e seu aluno Vinicius pela infraestrutura e disponibilidade para realizar os bioensaios de toxicidade na UTFPR-Curitiba.

À CAPES pelo apoio financeiro durante todo o trabalho.

Ao CLABMU por disponibilizar os equipamentos necessários para o trabalho.

Aos colegas e amigos do mestrado que sempre serei grata por todos os momentos dentro e fora do laboratório, em especial à Eli, Dani, Vitor, Juliana, Jocelma, Ariane, Viviane e Davi.

Ao meu marido Geffer pela paciência e compreensão durante algumas etapas difíceis do meu trabalho.

E claro, aqueles que sempre deram todo apoio, amor e incentivo com os estudos, minha mãe Marli, meu pai Fábio e minhas irmãs Flávia e Fran.

E acima de tudo agradecer a Deus por sempre iluminar meus caminhos e hoje poder realizar uma etapa muito importante da minha vida.

RESUMO

Os derramamentos de petróleo e seus derivados são a principal fonte de contaminação das águas, dentre eles os hidrocarbonetos aromáticos benzeno, tolueno e xileno (BTX) presentes na gasolina são alguns dos compostos mais tóxicos e que tem a necessidade de serem degradados. Portanto, há a necessidade de um estudo dos processos avançados recentemente aplicados para a remediação considerando as características da gasolina comercializada no Brasil. Além disso, estudos de toxicidade podem contribuir para avaliar a real qualidade da água contaminada após remediação, ou seja, avaliar impactos ao meio ambiente. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar os processos de degradação via sistema Fenton e foto-Fenton para a remediação de águas contaminadas com benzeno, tolueno e xilenos e a toxicidade. A metodologia utilizada para determinação dos BTX foi via cromatografia gasosa sendo a forma de extração através do *headspace*. Fez-se uma simulação de um derramamento de gasolina em água para obter uma fração solúvel onde foi possível verificar por Carbono Orgânico Total a concentração presente no meio. Utilizando o planejamento fatorial de experimentos foi possível verificar qual é a melhor condição de ferro e peróxido de hidrogênio a ser utilizada no processo Fenton e foto-Fenton, ou seja, a concentração onde há maior remoção de BTX. Sendo os valores escolhidos de 5 mg L⁻¹ de ferro e 15 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio. O monitoramento de compostos fenólicos mostrou que nos primeiros minutos de reação há formação de espécies fenólicas e posterior diminuição, mas permanecendo ainda significativa (aproximadamente 20%) no final de 120 minutos. Assim, estes resultados demonstraram que para efetiva mineralização tempos maiores de reação ainda são necessários. Na determinação do peróxido residual e de íons ferrosos e férricos foi baseado através do método calorimétrico mostrando que ao final dos processos Fenton o peróxido não foi tão consumido quanto no processo foto-Fenton onde são gerados mais radicais hidroxila (HO[•]). Ensaio de toxicidade realizados com os bioindicadores *Sinapis alba* e *Daphnia magna* para avaliação da toxicidade mostraram que os subprodutos formados durante os sistemas de degradação provocaram toxicidade aos organismos testes utilizados. Assim, ficando evidente que além dos parâmetros físico-químicos normalmente avaliados, há também a necessidade de estudos de toxicidade para avaliar o verdadeiro impacto ao meio ambiente de águas submetidas a este tipo de remediação.

Palavras chave: BTX, foto-Fenton, toxicidade

ABSTRACT

Oil spills and their derivatives are the main source of water contamination, among them the aromatic hydrocarbons benzene, toluene and xylene (BTX) present in gasoline are some of the most toxic compounds that need to be degraded. Therefore, there is a need for a study of the recently applied advanced processes for remediation considering the characteristics of gasoline marketed in Brazil. In addition, toxicity studies can contribute to assessing the actual quality of contaminated water after remediation, that is assessing impacts to the environment. In this context, the objective of this work was to study the Fenton and photo-Fenton degradation processes for the remediation of water contaminated with benzene, toluene and xylenes and toxicity. The methodology used to determine the BTX was via gas chromatography being the form of extraction through the headspace. A gasoline spill was simulated in water to obtain a soluble fraction where it was possible to verify by Total Organic Carbon the concentration present in the medium. Using the factorial design of experiments, it was possible to verify the best condition of iron and hydrogen peroxide to be used in the Fenton and photo-Fenton process, that is, the concentration where there is greater removal of BTX. The chosen values being 5 mg L⁻¹ of iron and 15 mg L⁻¹ of hydrogen peroxide. The monitoring of phenolic compounds showed that in the first few minutes of reaction phenolic species formation and subsequent decrease, but remaining still significant (approximately 20%) at the end of 120 minutes. Thus, these results have shown that for effective mineralization larger reaction times are still needed. In the determination of the residual peroxide and ferrous and ferric ions it was based by the calorimetric method showing that at the end of the Fenton processes peroxide was not as consumed as in the photo-Fenton process where more hydroxyl radicals (HO) are generated. Toxicity tests performed with the *Sinapis alba* and *Daphnia magna* bioindicators for toxicity assessment showed that the by-products formed during the degradation systems caused toxicity to the test organisms used. Thus, it is evident that in addition to the physico-chemical parameters normally evaluated, there is also a need for toxicity studies to evaluate the true impact on the environment of water submitted to this type of remediation.

Key Words: BTX, photo-Fenton, toxicity

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Recipiente contendo água contaminada com gasolina comum	30
Figura 2	Reator fotoquímico semelhante ao utilizado nos ensaios de degradação do processo foto-Fenton	31
Figura 3	Ensaio de toxicidade utilizando sementes de <i>Sinapis alba</i>	34
Figura 4	Variação da concentração durante o monitoramento da dissolução dos compostos orgânicos presentes na água contaminada com gasolina comum	37
Figura 4	Curva analítica para o benzeno 0-5 mg L ⁻¹ , padrão de 200 mg L ⁻¹ de BTX	39
Figura 5	Curva analítica para o tolueno 0-5 mg L ⁻¹ , padrão de 200 mg L ⁻¹ de BTX	40
Figura 6	Curva analítica para o xileno 0-5 mg L ⁻¹ , padrão de 200 mg L ⁻¹ de BTX	41
Figura 8	Gráfico de Pareto com as variáveis mais significativas	44
Figura 9	Superfície de resposta para o Benzeno	45
Figura 10	Cinética de degradação para o benzeno, tolueno e xileno no processo Fenton. Tempo 0 a 120 min.; [Fe ²⁺] = 5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 50 mg L ⁻¹ ; pH=3	47
Figura 11	Cromatograma mostrando a rápida degradação dos BTX em 90 minutos de reação [Fe ²⁺] = 5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 50 mg L ⁻¹ ; pH=3	47
Figura 12	Cinética de degradação para o benzeno, tolueno e xileno no processo foto- Fenton. Tempo 0 a 120 min.; [Fe ²⁺] = 5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]=50 mg L ⁻¹ ; pH=3	48
Figura 13	Cromatograma mostrando a rápida degradação dos BTX em 60 minutos de reação [Fe ²⁺] = 5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 50 mg L ⁻¹ ; pH=3	49
Figura 14	Comparação entre os processos de degradação Fenton e foto-Fenton. Para os BTXs, Tempo 120 min.; [Fe ²⁺] = 5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 50 mg L ⁻¹ ; pH=3	50
Figura 15	Mecanismo de degradação dos BTXs formando fenol	50
Figura 16	Concentração de Fe ²⁺ e Fe ³⁺ na cinética de degradação dos BTX por Fenton e foto-Fenton	52

Figura 17	Variação da concentração dos fenóis totais na cinética de degradação dos BTX por Fenton e foto-Fenton $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; pH=3	53
Figura 18	Variação do peróxido residual na cinética de degradação dos BTX $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; pH=3	53
Figura 19	Ensaio de toxicidade realizado para a <i>Sinapis alba</i> com Fenton tempo 0 min e Fenton 120 min	56
Figura 20	Ensaio de toxicidade realizado para a <i>Sinapis alba</i> com foto-Fenton tempo 0 min e Fenton 120 min	56
Figura 21	Remoção de COT para o Fenton e foto-fenton após 120 minutos de tratamento	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Parâmetros físico-químicos dos hidrocarbonetos aromáticos BTX presentes na gasolina	17
Tabela 2	Parâmetros toxicológicos dos hidrocarbonetos aromáticos BTX presentes na gasolina	21
Tabela 3	Principais processos avançados de oxidação (homogêneo e heterogêneo)	24
Tabela 4	Parâmetros e condições de análise para determinação dos BTX em cromatografia gasosa central	29
Tabela 5	Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2 ² com ponto.....	30
Tabela 6	Parâmetros para a curva analítica do benzeno	39
Tabela 7	Parâmetros para a curva analítica do tolueno	40
Tabela 8	Parâmetros para a curva analítica do xileno	41
Tabela 9	Fatores e níveis de Fe ²⁺ e H ₂ O ₂ com as melhores condições utilizando cromatografia gasosa. Tempo de reação: 30 min, pH=3	43
Tabela 10	Avaliação da fitotoxicidade aguda em relação à sementes de <i>Sinapis alba</i> , antes e após tratamento por Fenton e foto-Fenton	55
Tabela 11	Avaliação da ecotoxicidade aguda em relação à <i>Daphnia magna</i> , antes e após o tratamento por processo Fenton e foto-Fenton	57

LISTA DE ABREVIATURAS

BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
LNAPLs	<i>Light Non-Aqueous Phase Liquid</i>
DNAPLs	<i>Dense Non-Aqueous Phase Liquids</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
IRIS	Integrated Risk Information System
PAO	Processos Avançados de Oxidação
CIT	Carbono Inorgânico Total
IG	Índice de Germinação
ICR	Índice de Crescimento Relativo
APHA	<i>American Public Health Association</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
hν	Energia do Fóton
Vis	Radiação na região do visível
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1.	Contaminação do ambiente pela gasolina e seus derivados	15
2.2.	Toxicidade dos derivados da gasolina (BTX)	19
2.3.	Tratamento de águas contaminadas	21
2.3.1.	Processos físico-químicos	21
2.3.2.	Biorremediação	22
2.3.3.	Processos avançados de oxidação.....	23
2.3.3.1.	Processo Fenton	25
2.3.3.2.	Processo foto-Fenton	26
3	OBJETIVOS	28
3.1.	Objetivo Geral	28
3.2.	Objetivo Especifico	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1.	Reagentes	29
4.2.	Metodologia	29
4.2.1.	Determinação dos BTXs via CG – <i>headspace</i>	29
4.2.2.	Obtenção de amostras da fração solúvel da gasolina em água	30
4.2.3.	Planejamento fatorial de experimentos	30
4.2.4.	Determinação de fenóis totais	31
4.2.5.	Determinação de peróxido residual	32
4.2.6.	Determinação de Fe ²⁺ e Fe ³⁺	32
4.2.7.	Ensaio de toxicidade	33
5.	CONTROLE ANALÍTICO	35
5.1.	Cromatografia gasosa	35
5.2.	Carbono orgânico total (COT)	35
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36

6.1.	Estudos preliminares	36
6.2.	Estabelecimento da rotina analítica por CG – <i>headspace</i> para a identificação e quantificação dos BTXs	38
6.3.	Otimização do sistema de degradação via sistema Fenton	42
6.4.	Estudo cinético da degradação de água contaminada artificialmente com gasolina comum	46
6.5.	Ensaio de toxicidade	54
6.5.1.	Ensaio de toxicidade com <i>Sinapis alba</i> e <i>Daphnia magna</i>	54
7.	CONCLUSÃO	60
8.	REFERÊNCIA	62
	ANEXOS	72

1 INTRODUÇÃO

A água é essencial para a existência de todos os seres vivos, mas sua contaminação com substâncias orgânicas e inorgânicas continua a ser uma ameaça generalizada. A qualidade da água é apenas um conceito que reflete o tipo e a quantidade dos contaminantes nela contidos (Brillas, 2014). Nenhum processo metabólico ocorre na ação direta ou indireta da água (Souza *et al*, 2014), para isso é necessário que a água esteja em condições apropriadas para sua utilização.

A água ocupa aproximadamente 71% do planeta Terra, cerca de $\frac{3}{4}$ de toda superfície, porém há um grande problema quanto a sua distribuição e acessibilidade aos seres humanos. O volume aproximado de água no planeta é de 1386 milhões de metros cúbicos, 96,5% está na forma de água salgada nos oceanos e mares e somente 3% é água doce, dos quais 1,74% está na forma de geleiras e calotas polares que por consequência das mudanças climáticas vem diminuindo a cada ano (Marín, 2015). O Brasil conta com 13,7% da água doce existente no planeta, sendo deste valor 80% localizados nos rios da Amazônia e 1,6% no estado de São Paulo (SABESP, 2017).

Com o aumento populacional e de indústrias, há a crescente poluição do meio ambiente que pode contaminar o ar, o solo e a água. Sendo que na água uma das principais formas de contaminação é através de derramamentos de combustível em postos onde estão presentes hidrocarbonetos aromáticos como os BTX que são muito voláteis. A gasolina comercializada no Brasil possui cerca de 25% de etanol que por efeito de cossolvência faz com que aumente a solubilidade da gasolina em água (Finotti *et al*, 2009).

Os BTX estão presentes no nosso cotidiano e desta forma está constantemente oferecendo riscos à saúde humana pois são compostos muito tóxicos. Diante da grande exposição são necessárias formas de remediação desses compostos. Sendo algumas muito utilizadas como o processo de *pump and treat* que pode ser um processo químico, físico ou biológico, ou todos eles associados, a biorremediação que utiliza plantas ou microorganismos para remover os poluentes. No entanto esses processos apresentam limitações surgindo assim um processo que vem sendo muito utilizado no tratamento de águas que são contaminadas com hidrocarbonetos aromáticos, são os Processos Avançados de Oxidação (PAO) (Asghar *et al*, 2014)

Os PAO utilizados foram os que são classificados como homogêneos: Fenton que não utiliza radiação e o foto-Fenton que utiliza radiação, sendo o segundo mais eficiente devido a geração de radicais hidroxila que tem alto poder de oxidação. Esses processos permitem rápidas degradações em pouco tempo de tratamento, remove poluentes mesmo em concentrações muito baixas, decompõe os poluentes gerando menor impacto ao meio ambiente, degrada substratos de qualquer natureza química, entre outras vantagens. No entanto nos dois processos podem ser formados intermediários de reação que podem resultar em produtos tóxicos ou não. Para isso através de ensaios de toxicidade pode-se verificar a toxicidade dos intermediários de reação pré e pós tratamento Fenton e foto-Fenton (Oliveira, 2016).

Considerando a alta quantidade de atividades que podem contaminar a água, o solo e o meio ambiente há a necessidade de estudar formas de prevenção e remediação para trazer alternativas mais eficientes que objetivam recuperar a qualidade deste bem tão importante para a humanidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Contaminação do ambiente pela gasolina e seus derivados

Com o crescente aumento populacional em todo mundo, surge uma demanda para suprir as necessidades das pessoas, não só de alimentação, mas também do consumismo exagerado, que acaba gerando a competição de indústrias e atraindo a população em busca de emprego e tecnologia. Consequentemente, modifica as paisagens das cidades que expandem cada vez mais em direção ao campo, seja por construções de indústrias, mas também de moradias, ruas, etc. Essa expansão a cada ano faz com que a preocupação com o meio ambiente seja deixado de lado e somente o crescimento econômico seja importante, esquecendo-se de recursos naturais que são fundamentais para a sobrevivência da humanidade tais como o ar, água e o solo (Berck *et al*, 2012).

O surgimento das indústrias só foi possível por causa da descoberta de formas de energia. O início da máquina a vapor marca um período de expansão do desenvolvimento com o carvão mineral, gás natural e o petróleo. Em 1859 começa de fato a industrialização do petróleo que é um combustível fóssil. Sua provável origem é de restos de vida aquática animal que estão acumulados no fundo dos oceanos e cobertos por sedimentos. A indústria petroquímica teve seu início em 1930 dando origem em muitos subprodutos entre eles o principal é a gasolina. A exploração do petróleo acaba por contaminar o meio ambiente com gases tóxicos oriundos dos solventes orgânicos como os BTXs presentes na gasolina. Estes afetam a flora e a fauna da natureza, ocasionando assim um desastre ambiental muito grande causado pela ação do homem (Farias *et al*, 2011).

A poluição do meio ambiente pode ocorrer de várias formas como derramamentos, vazamentos, lançamento de gases industriais, efluentes líquidos e resíduos sólidos, entre outros (Juras, 2015). Dentre os compostos que causam maior poluição, o petróleo é um dos que causa maior impacto no meio ambiente. O petróleo é composto de uma mistura de vários hidrocarbonetos, cerca de 90%, o restante é constituído por compostos orgânicos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e organometálicos. A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos voláteis, onde os compostos em sua maioria são cadeias ramificadas de parafinas, cicloparafinas e compostos aromáticos dentre os que mais se destacam são o benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno (BTEX) (Finotti *et al*, 2009).

Os BTXs podem ser considerados compostos orgânicos voláteis (COV) por possuírem alta pressão de vapor e ao entrarem em contato com a atmosfera transformam-se em gás. Por isso, quando presentes na natureza provocam sérios problemas para a saúde humana, além da contaminação do meio ambiente no ar, na água, no solo. A sua poluição no ar contribui para aquecimento global, pois diminui o ozônio estratosférico e forma o ozônio troposférico. Os BTXs são compostos líquidos, incolores, voláteis, altamente inflamável, tendo ponto de fusão relativamente baixo, apresenta alto índice de toxicidade e são pouco solúveis em água (Machado *et al*, 2014).

Acidentes que envolvem problemas ambientais e causam poluição das águas e do solo são causados na maioria das vezes por acidentes de transportes de navios, caminhões e vazamentos de tanques que armazenam combustíveis (Mitre *et al*, 2012).

A contaminação de águas subterrâneas muitas vezes ocorre devido a presença dos BTXs que são hidrocarbonetos monoaromáticos presentes na gasolina. Estes compostos presentes na gasolina são pouco solúveis em água, estando na fase líquida quando em contato com o solo. Estes compostos são considerados como os principais contaminantes, pois são os primeiros a atingirem o lençol freático (Lopes, 2011).

O Brasil é o país que adiciona a maior quantidade de etanol à gasolina, variando de 20 a 26%. Essas medidas foram tomadas pelo governo a fim de trazer benefícios econômicos para o país, pois reduzem o consumo dos combustíveis que são derivados de petróleo. Além disso, diminui os problemas ambientais causados pela emissão de grandes quantidades de CO₂ na atmosfera vindo dos combustíveis fósseis. No entanto, essa adição de etanol à gasolina pode modificar as características físicas e químicas. Um exemplo é o aumento da solubilidade e mobilidade dos hidrocarbonetos aromáticos (BTX) na água subterrânea à medida que aumenta a quantidade de etanol misturado na gasolina, este efeito é chamado de cossolvência (Finotti *et al*, 2009; Martins, 2015). Outro fator que a adição de etanol à gasolina pode influenciar no aumento das concentrações dos hidrocarbonetos aromáticos na fase de vapor é a polaridade. O etanol é altamente polar e quando colocado em contato com compostos de baixa polaridade, estes têm a sua nuvem eletrônica deformada, fazendo com que torne-se momentaneamente polarizada, ocorrendo interações de London, dipolo ou van der Waals. O xileno e etilbenzeno tem polaridade alta e fazem interações com as moléculas de etanol, tornando assim o grau de volatilização dos hidrocarbonetos menor quando ocorre a mistura de gasolina e etanol (Finotti

et al, 2009). Algumas características desses hidrocarbonetos aromáticos (Tabela 1) podem ser mostradas através de características físico-químicas (CETESB, 2015; USEPA, 1996).

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos dos hidrocarbonetos aromáticos BTX presentes na gasolina

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS			
	BENZENO	TOLUENO	XILENO
Fórmula Molecular	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀
Peso Molecular (g mol⁻¹)	78,11	92,4	106,2
Solubilidade do composto em água (mg L⁻¹)	1750	526	180
Log do Coef. de partição carbono orgânico-água (L-água/kg-oc)	1,77	2,26	2,38
Coef. de partição octanol-água (mg L⁻¹)	2,12	2,75	3,15
Ponto de fusão (°C)	5,5	-9,5	-20
Ponto de ebulição (°C)	80,1	110,6	137,6

Fonte: CETESB (2015); USEPA (1996)

Os compostos orgânicos que são mais pesados que a água, ou seja, mais densos são denominados DNAPLs, e os que são mais leves que a água, isto é, menos densos são denominados LNAPLs. Os BTXs vindos do petróleo são classificados como LNAPLs. Os hidrocarbonetos orgânicos como os BTXs estão presentes na superfície e normalmente em fase líquida não aquosa, são os NAPLs, cuja diferença nas características físicas e químicas resultam na imiscibilidade em água. (Moreira *et al*, 2015; Moraes *et al*, 2010).

Os vazamentos contendo os LNAPLs no solo levam a infiltração na zona saturada do solo, atingindo o lençol freático, espalhando-se lateralmente e movendo-se na direção da corrente de água deixando resíduos do contaminante por onde passa (Moraes *et al*, 2010). Esses vazamentos podem ser classificados em três fases de contaminação, a primeira é a fase livre onde o contaminante está na forma de gotículas no aquífero, a segunda é a fase dissolvida, onde as moléculas do contaminante estão dissolvidas na água, e a terceira é a fase retida onde o contaminante fica na superfície das partículas sólidas que compõem o aquífero. Os sólidos ficam retidos no solo ou preso entre os espaços dos poros, ocasionando a dissolução em água e

a volatilização dos compostos presentes no solo. Para que ocorra essa transferência dos hidrocarbonetos orgânicos para aquíferos alguns fatores devem ser analisados como a profundidade do aquífero, flutuação no nível d'água, velocidade da água subterrânea, temperatura da água, solubilidade do produto, concentração dos contaminantes (Moraes, *et al*, 2010).

Os contaminantes migram na maioria das vezes lateralmente, até que atinjam algum obstáculo físico como tubulações, galerias de esgoto, poços, etc. Surge então uma grande preocupação, pois essa contaminação pode muitas vezes chegar até lugares que são utilizados como abastecimento de água para o consumo humano. A gasolina derramada é pouco solúvel estando como líquido na fase não aquosa, porém quando em contato com a água, os hidrocarbonetos aromáticos dissolvem-se parcialmente e contaminam os níveis de água (Ferreira *et al*, 2010).

A contaminação dos solos e águas pode ter origem de vazamentos de tanques subterrâneos de combustíveis devido a sua corrosão e posterior derramamento e danos ao meio ambiente. Os tanques que armazenam combustíveis são feitos de uma superfície metálica feita de aço comum destinado a armazenar petróleo, gasolina, água, biodiesel, entre outros. A presença de água ou umidade favorece a corrosão em tanques de armazenamento, além de poluentes naturais e a composição química na atmosfera, temperatura, precipitação também são fatores que influenciam (Fogaça, 2015; Cabeça, 2014).

A contaminação em áreas por vazamento de gasolina é na maioria das vezes causado pela oxidação dos tanques de armazenamento, e este problema é identificado somente depois que ocorrem relatos de contaminação em poços de abastecimento, que podem durar anos até serem descobertos (Menezes *et al*, 2011). A Resolução do CONAMA nº 273, de 29 de novembro de 2000 considera que a ocorrência de vazamentos aumenta cada vez mais nos últimos anos em função da manutenção inadequada e falta de treinamento pessoal e que os tanques que apresentam vazamentos devem ser removidos ou quando não for possível, devem ser limpos e preenchidos com material inerte e lacrados.

O Ministério da Saúde na Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011, estabelece valores máximos com padrões de potabilidade na qualidade da água para consumo humano. Sendo os valores máximos permitidos para o benzeno de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, para o tolueno de $170 \mu\text{g L}^{-1}$ e para o xileno de $300 \mu\text{g L}^{-1}$. A Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 do Ministério do

Meio Ambiente estabelece que os efluentes que são lançados em corpos da água, não podem exceder as condições e padrões de qualidade de água estabelecidos, sendo que o lançamento de efluentes deve ter determinadas condições como o pH entre 5 a 9 e temperatura inferior a 40°C não excedendo 3°C do limite da zona de mistura.

2.2. Toxicidade dos derivados da gasolina (BTX)

O benzeno é um hidrocarboneto aromático, onde sua exposição o classifica como contaminante universal uma vez que pode causar problemas ao meio ambiente, e no ambiente de trabalho. Esta substância está presente na composição da gasolina e em outros compostos orgânicos produzidos pela indústria química e petroquímica (Weisel, 2010).

A exposição excessiva ao benzeno é conhecida há mais de um século por danificar a medula óssea resultando na diminuição do número de células sanguíneas e, em última instancia anemia. O benzeno também pode levar ao desenvolvimento de mielodisplasia, um estado pré leucêmico e a um dos tipos de câncer de sangue denominado leucemia (Snyder, 2012). A inalação é a via de exposição mais comum, mas o benzeno penetra rapidamente na pele e pode contaminar a água e os alimentos, resultando em exposições dérmicas e ingestão (Weisel, 2010).

A exposição ao benzeno varia de baixas concentrações, consideradas sem efeito em seres humanos, a altas concentrações, variando até em partes por milhão (ppm). Dada a quantidade de benzeno produzido e seu uso generalizado, é difícil encontrar pessoas que não tenham experimentado exposição ao benzeno durante o seu tempo de vida. Apesar das precauções tomadas por organizações governamentais e industriais para proteger as pessoas da exposição ao benzeno, à medida que mais benzeno é produzido, o potencial de exposição humana continua a aumentar (Snyder, 2012).

Os principais locais de contaminação pelo benzeno são os postos de combustíveis, segundo a OSHA (Occupational Safety and Health Administration) deve-se estabelecer uma quantidade regulamentada sempre que a concentração de benzeno exceda ou possa razoavelmente exceder os limites de exposição permitidos. Por exemplo, a exposição média ponderada é de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 8 horas, e o limite de exposição de curto prazo de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 15 minutos.

O tolueno é um hidrocarboneto aromático que é geralmente utilizado em produtos naturais. Uma vez que o tolueno é um hidrocarboneto aromático lipofílico, é facilmente absorvido pelos tecidos ricos em lipídios. A inalação do tolueno provoca alterações morfológicas no pulmão, fígado, rim, glândula adrenal, sistema nervoso central e coração de camundongos a curto e longo prazo, a exposição ao tolueno pode levar a arritmias cardíacas e síndrome de morte súbita (Yasar *et al*, 2016).

Segundo Malaguarnera *et al* (2012) a exposição do tolueno ocorre especialmente em impressões ou pinturas, em que o tolueno é utilizado como solvente. A principal fonte de tolueno liberado no ar é através da emissão de automóveis.

Os indivíduos podem ser expostos a baixas concentrações de tolueno usando produtos domésticos, escolares, ou quando colocam gasolina no carro, mas essas atividades não representam riscos significativos para a saúde quando são realizados em áreas bem ventiladas (Cruz *et al*, 2014). Segundo a OSHA o limite de exposição admissível para o tolueno é de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 8 horas.

O xileno é um hidrocarboneto cíclico e um poluente ambiental, usado em tintas, resinas, produtos de limpeza de borracha, tintas de desengraxante, vernizes, adesivos, cimentos, corantes e gasolina (Niaz, 2015). O xileno em uso comercial é composto por uma mistura dos três isômeros orto-xileno, meta-xileno e para-xileno (Malaguarnera *et al*, 2012). O contato com o xileno ocorre através da respiração, olho, via oral e via dérmica (Niaz, 2015).

O tipo e a gravidade dos efeitos sobre a saúde dependem de vários fatores, incluindo a quantidade de produto químico a que a pessoa está exposta e o período de tempo. As pessoas também reagem de forma diferente a diferentes níveis de exposição (Kandyala *et al*, 2010). A Integrated Risk Information System (IRIS) (2004) e a CETESB (2015) estipulou valores que podem ser de risco através de parâmetros toxicológicos (Tabela 2):

Tabela 2: Parâmetros toxicológicos dos hidrocarbonetos aromáticos BTX presentes na gasolina

PARÂMETROS TOXICOLÓGICOS			
	BENZENO	TOLUENO	XILENO
Fator de carcinogenicidade Oral (1/mg/kg-dia)	0,055	-	-
Fator de carcinogenicidade Dermal (1/mg/kg-dia)	0,0567	-	-
Fator de carcinogenicidade por Inalação (1/mg/kg-dia)	0,0273	-	-
Coefficiente de permeabilidade	0,0210	0,045	0,080
Dose de referência Oral (mg/kg-dia)	0,0030	0,2	0,2
Dose de referencia Dermal (mg/kg- dia)	0,0024	0,16	0,184
Concentração de referência por Inalação (mg/kg-dia)	0,00595	0,114	0,0286

Fonte: CETESB (2015); IRIS (2004)

2.3. Tratamento de águas contaminadas

2.3.1. Processo físico-químico

Diante da contaminação e dos malefícios causados pelo derramamento de gasolina em águas e solos, há a necessidade da remediação dos poluentes nesses locais que são contaminados pelos hidrocarbonetos orgânicos, principalmente os compostos muito voláteis. Esta remediação deve ser eficaz, diminuindo os teores de contaminação do local poluído e que apresente vantagens diante da vasta quantidade de técnicas utilizadas para o tratamento.

Uma das técnicas mais utilizadas é o *pump and treat*, que é o bombeamento da água superficial contaminada à superfície para tratamento externo e a posterior remoção dos contaminantes (Freire *et al*, 2014). Esta técnica pode ser associada ao *air stripping* que é o movimento do ar através das águas subterrâneas ou superficiais contaminadas. O ar remove os compostos químicos voláteis como os hidrocarbonetos aromáticos que tem uma facilidade de evaporação, após o tratamento da água e do ar, os vapores são recolhidos e/ou removidos ou

ventilados (EPA, 2012). Dentre as vantagens dessa técnica de *air stripping* para remoção de compostos voláteis destaca-se a operação simples. Ainda, a eficiência não é afetada pelas características da água se a temperatura e o pH do ar estiverem estáveis, tem capacidade e tratamento de águas contaminadas para que estas atendam aos limites da legislação. Por outro lado, apresentam várias desvantagens, por exemplo, liberam gases poluentes na atmosfera. Além disso, a limpeza dos locais contaminados leva um grande tempo (de meses a anos), nem todos os contaminantes são removidos. Ainda, a quantidade de água para utilizar este tipo de tratamento é muito grande, o bombeamento da água subterrânea é feito de forma lenta, os materiais para esta técnica devem ser trocados frequentemente, custos operacionais elevados e há dificuldade de aplicação em locais com climas frios (EPA, 2012; Pohlmann, 2013).

Apesar dos resultados satisfatórios de alguns tratamentos, deve-se levar em conta a grande quantidade de limitações que esta técnica possui. Portanto, é relevante procurar outras formas de tratamento de sítios contaminados com compostos orgânicos voláteis e que apresentem vantagem sobre os processos físico-químicos.

2.3.2. Biorremediação

Processos de biorremediação têm-se mostrado bastante eficientes na remoção de metais, mesmo quando esses estão em baixas concentrações, onde os métodos físico-químicos não funcionam. Esta técnica é baseada na alta capacidade de ligação de metais de agentes biológicos, que tem a capacidade de remover metais tóxicos de locais contaminados tendo uma alta eficiência (Coelho *et al*, 2015).

A biorremediação pode ser classificada de duas formas, *in situ* e *ex situ*, na primeira ocorre a remoção no local da contaminação, e a *ex situ* a remoção do solo contaminado ou o bombeamento da água subterrânea para tratamento em outros lugares. A técnica *ex situ* é a mais utilizada para solos que são contaminados com hidrocarbonetos aromáticos (Abboud, 2016).

A técnica de biorremediação apresenta como principais vantagens o baixo custo de operação em relação a métodos físico-químicos, e é ambientalmente favorável, pois utiliza mecanismos biológicos para reduzir a concentração dos poluentes presentes em um estado inócuo (Azubuike *et al*, 2016). Algumas limitações da biorremediação são a escolha do local a ser tratado, pois dependem da natureza do poluente, grau de poluição, localização,

profundidade, custos e políticas ambientais. Além de fatores como temperatura, pH, umidade e quantidade de nutrientes (Azubuike *et al*, 2016; Andrade *et al*, 2010).

Apesar das várias vantagens apresentadas sobre esta técnica muito utilizada para tratamento de contaminantes, principalmente hidrocarbonetos aromáticos, esta apresenta algumas desvantagens, pois é um processo considerado lento levando algumas vezes de dias até meses. O solo deve ter alta permeabilidade entre outros fatores que levam a procura de métodos que sejam mais eficientes, com vantagens superiores às da biorremediação (Coelho *et al*, 2015). É importante ressaltar, que os hidrocarbonetos presentes na área contaminada podem dependendo das condições do meio ser liberados para o meio ambiente e não necessariamente degradados.

2.3.3. Processos Avançados de Oxidação (PAO)

PAO compreendem uma série de métodos incluindo ozonização, fotocatálise, oxidação eletroquímica e processos Fenton e like-Fenton. Embora, estes processos usem diferentes sistemas de reação, todos são caracterizados por ter como principal agente oxidante o radical hidroxila (HO^\bullet), altamente reativo com potencial redox de 2,80 eV (Asghar *et al*, 2014). Estas técnicas podem ser utilizadas tanto com catalisadores homogêneos como heterogêneos, na maioria das vezes sendo combinada com radiação UV aumentando a geração de radicais hidroxila (Oliveira, 2016).

O equilíbrio ecológico do sistema de água é perturbado por uma contínua descarga de águas residuais não tratadas de indústrias (Kunde *et al*, 2015). Deste modo, surgem formas de tratamento para remediação de águas contaminadas com compostos orgânicos voláteis, sendo um deles os processos avançados de oxidação (PAO).

Os processos avançados de oxidação podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos e ter ou não a presença de radiação (Tabela 3):

Tabela 3: Principais Processos Avançados de Oxidação (homogêneos e heterogêneos)

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com radiação	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton	Fotocatálise Heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)
Sem radiação	O ₃ O ₃ /H ₂ O ₂ Reativo de Fenton	O ₃ / catalisador

Fonte: Fioreze *et al*, 2014

Uma das vantagens destes processos oxidativos é que os radicais hidroxila atacam diretamente o contaminante por meio de alteração da sua estrutura química. Estes radicais podem oxidar os contaminantes orgânicos por remoção de hidrogênio ou adicionando-se as ligações duplas. Além de formação de radicais livres, que podem reagir com as moléculas de oxigênio para formar peróxiradicais e estes iniciam uma série de reações de oxidação que levam à completa mineralização do poluente orgânico. (Ochoa *et al*, 2016).

Os PAOs apresentam diversas vantagens como combinação com outros processos podendo ser utilizados como pré ou pós-tratamento, portanto, podem reduzir custos de tratamento. São caracterizados por possuir forte poder oxidante levando a completa degradação dos contaminantes e oxidação total de espécies inorgânicas. A versatilidade e eficiência destes sistemas permitem que diversas classes de contaminantes possam ser completamente mineralizadas, incluindo compostos refratários. Somando-se a essas vantagens a decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes levam a produtos de menor impacto ao meio ambiente. Ainda, as condições operacionais de temperatura e pressão ambiente, permitem que o consumo energético possa ser reduzido e conseqüentemente reduzindo os custos do processo de tratamento (Araújo *et al*, 2014).

Os PAOs podem ser utilizados para degradar substratos de qualquer natureza química, ou que sejam de concentração muito baixa, com reações rápidas e eficientes (Wang, 2016; Oliveira, 2016).

2.3.3.1. Processo Fenton

Dentre os processos avançados de oxidação o sistema Fenton é um dos mais importantes, foi descoberto por Fenton em 1890. Consiste na reação de oxidação catalítica homogênea (Youssef *et al*, 2016), entre peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e íons férricos (Fe²⁺) em uma solução ácida para produção de radicais hidroxila (HO•). Este é liberado pela fragmentação da molécula de água para que ocorra a oxidação dos compostos orgânicos, ocorrendo com a ausência de luz (Sosamony *et al*, 2016; Silva *et al*, 2009).

O sistema Fenton é muito utilizado nos processos de tratamento de águas residuais, mostrando que uma grande variedade de produtos orgânicos pode ser degradada através da reação de Fenton (Youssef *et al*, 2016). O mecanismo para a reação Fenton é:



Na equação (1) há a formação de radical hidroxila, íon hidróxido e íons ferrosos (Fe³⁺). Os íons férricos podem decompor o H₂O₂ e gerar o radical hidroxila, que desencadeia uma série de reações gerando subprodutos (equações 2-6) e que dependem do pH do meio, preferencialmente pH ácido. O H₂O₂ pode capturar radicais hidroxila formando o radical hidroperoxila (HOO•). Esta reação ocorre quando há excesso de H₂O₂, pois a concentração de Fe²⁺ é mais baixa que a de Fe³⁺, sendo a reação de Fe³⁺ com H₂O₂ mais lenta do que a reação entre Fe²⁺ e H₂O₂ (Nogueira *et al*, 2007).

O pH é um fator limitante no processo Fenton, pois sua eficiência depende de um pH ácido em torno de 3. Nestas condições, há uma rápida formação do radical HO• que é gerado através da decomposição do peróxido de hidrogênio com íons férricos. Porém, este processo sofre limitações uma vez que tem uma baixa constante de regeneração do Fe²⁺ para o Fe³⁺

através da redução do H₂O₂, onde essa limitação é diminuída no processo foto-Fenton pelo uso da radiação (Guzman, 2016).

Segundo Nogueira (2007) a faixa de pH em torno de 3 é limitada pois acima deste valor há a precipitação de Fe³⁺, diminuindo sua interação com o peróxido de hidrogênio e assim a diminuição de radicais hidroxila (HO•). Para valores que são abaixo de pH = 3 a velocidade de degradação também diminui, pois mesmo que o ferro permaneça solúvel, altas concentrações de H⁺ podem sequestrar radicais hidroxila e formar a reação:

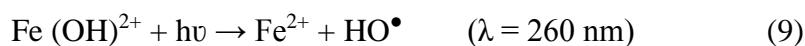


Apesar do ajuste do pH para melhorar eficiência do processo Fenton, este deve ser neutralizado após o tratamento para descarte em corpos d'água.

A temperatura influencia, pois, temperaturas abaixo de 18°C é muito lenta, para que ocorra a reação Fenton precisa de uma alta energia de ativação dos reagentes, mas em temperaturas mais altas há a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio, não gerando radicais hidroxila (Silva, 2009). Os estudos de Silva (2009) mostram que uma temperatura média ideal seria de 30°C, a mesma temperatura dos efluentes orgânicos estudados.

2.3.3.2. Processo Foto-Fenton

O processo foto-Fenton ocorre em presença de luz ultravioleta (UV) ou visível (Sosamony, 2016). A reação que ocorre para este processo é



Como ocorre na reação Fenton, os radicais hidroxila que são formados na reação foto-Fenton destroem os contaminantes (Reação 9). O radical que é formado nas reações reage imediatamente com o oxigênio dissolvido na reação para produzir um radical peroxil, iniciando assim uma sequência de reações de formação de radicais livres, e uma posterior oxidação (Martins, 2011).

De acordo com Fioreze (2014), este processo apresenta as seguintes vantagens: geração de dois radicais HO• por molécula de H₂O₂ fotolisada, estabilidade térmica, procedimento de operações simples, entre outras.

Um fator importante é a concentração de ferro presentes na reação, sendo que altas concentrações de íons de ferro provocam uma grande turbidez e interferem na absorção de luz em processos irradiados como é o caso do foto-Fenton (Tiburtius *et al*, 2009). Segundo Silva (2009), o excesso de íons férricos inibe o processo de degradação, pois o Fe^{2+} pode competir com compostos orgânicos pelo radical hidroxila, e diminuir a penetração da fonte de radiação, pois o meio torna-se opaco.

3 OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Estudar os processos Fenton e foto-Fenton na degradação de águas contaminadas por gasolina comercial e a ecotoxicidade após tratamento.

3.2. Objetivos específicos

Estabelecer uma rotina analítica utilizando cromatografia gasosa acoplada ao sistema de *headspace* para determinação de benzeno, tolueno e xileno em amostras de água.

Avaliar por meio do planejamento fatorial de experimentos as variáveis importantes para o sistema Fenton tais como a quantidade de ferro e peróxido de hidrogênio para o tratamento de águas contaminadas com BTXs.

Comparar os processos Fenton e foto-Fenton na degradação de amostras contaminadas artificialmente por gasolina comum.

Avaliação da ecotoxicidade de subprodutos gerados nos dois sistemas de degradação (Fenton e foto-Fenton) utilizando bioindicadores como a *Daphnia Magna* e *Sinapis alba*.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Benzeno (Cinética Química Ltda), tolueno (Nuclear), e xileno (Nuclear) em soluções de 200 mg L⁻¹, metanol (Biotec), H₂O₂ 10% (Synth), sulfato férrico (Vetec), bissulfito de sódio (Biotec), reativo Folin e Ciocalteu (Merck), gasolina comercial (sem nenhum tratamento prévio) e ácidos e bases de grau analítico.

4.2. Metodologia

4.2.1. Determinação dos BTXs via CG-*headspace*

O cromatógrafo gasoso utilizado foi YL 6100 GC 6000 Series Gas Chromatograph System da Allcrom com sistema *headspace*. Para a curva analítica foram preparadas soluções de BTXs de 200 mg L⁻¹ em metanol. A partir desta solução foram feitas diluições para a construção da curva analítica.

Tabela 4: Parâmetros e condições de análise para determinação dos BTX em cromatografia gasosa

PARÂMETROS	CONDIÇÕES DE ANALISE
Coluna	Elite 5MS 30x0,25x0,25 (6% cianopropilfenil e 94% dimetilpolissiloxano)
Temperatura inicial	40°C
Rampa de aquecimento	10°C min ⁻¹
Temperatura final	140°C
Volume injeção	1 mL com Split 10
Detector	Ionização de chama
<i>Headspace</i>	Incubação 30 min. Sob agitação de 70°C
Gás de arraste	Nitrogênio

Fonte: Tiburtius *et al* (2008) adaptada.

4.2.2. Obtenção de amostras da fração solúvel da gasolina em água

A simulação de derramamento de gasolina foi realizada baseando-se no modelo proposto por Tiburtius (2004). Para a simulação do derramamento de gasolina em água subterrânea foram utilizados 3 litros de água de torneira em contato com 50 mL de gasolina comum, utilizando um recipiente fechado com uma torneira na parte inferior (Figura 1). Após intervalos de tempos de 0 a 48 horas à temperatura de 22°C e na ausência de luz, alíquotas foram coletadas para verificar a concentração presente dos compostos orgânicos (benzeno, tolueno e xileno). Posteriormente, foram utilizadas para os ensaios de degradação.

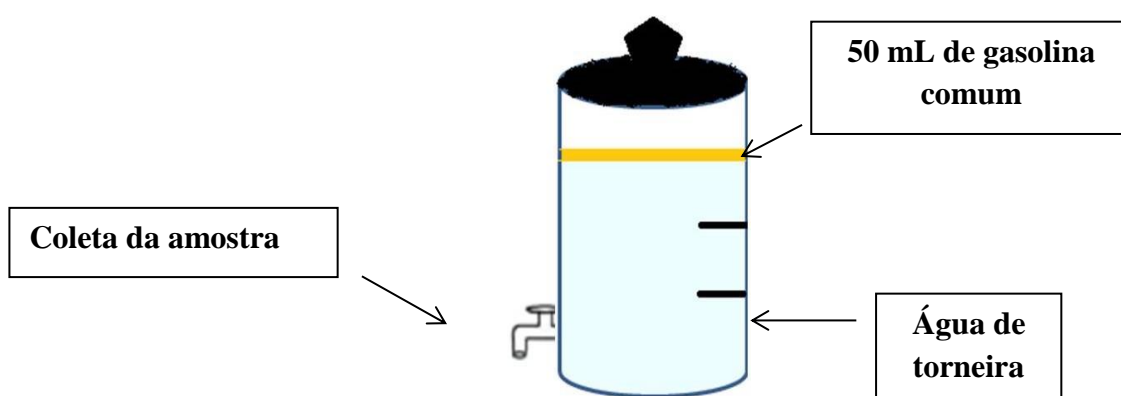


Figura 1: Recipiente contendo água contaminada com gasolina comum.

4.2.3. Planejamento fatorial de experimentos

Para determinar qual a melhor condição experimental de concentração de ferro (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio para tratamento da água contaminada, realizou-se um planejamento fatorial de experimentos 2^2 com ponto central. Na tabela 5 encontram-se os fatores avaliados e seus valores de concentração com os pontos mínimo, máximo e ponto central.

Tabela 5: Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2^2 com ponto central

FATORES	NÍVEIS		
	(-)	P.C.	(+)
Fe^{2+} (mg L^{-1})	5	10	15
H_2O_2 (mg L^{-1})	50	100	150

Após o estabelecimento das melhores condições, ou seja, das melhores concentrações a serem utilizadas de ferro e peróxido de hidrogênio, onde haverá maior degradação, estas concentrações foram utilizadas para otimizar a degradação do BTX em águas contaminadas. Os resultados foram tratados utilizando-se o programa Statistica 13.0 e a resposta da degradação foi obtida a partir a diminuição da concentração dos BTXs na fração aquosa expressa em porcentagem.

Os estudos de degradação utilizando o sistema Fenton e foto-Fenton foram realizados utilizando um reator convencional de bancada de 200 mL com agitador semelhante ao da Figura 2. Para os estudos de degradação utilizando o sistema Fenton a cinética de degradação foi realizada na ausência da luz.

Os ensaios de degradação utilizando o sistema foto-Fenton foram realizados com incidência da radiação artificial. A radiação ultravioleta foi proveniente de uma lâmpada de mercúrio (125 W, Avant), inserida na solução por um bulbo de vidro semelhante ao da Figura 2:

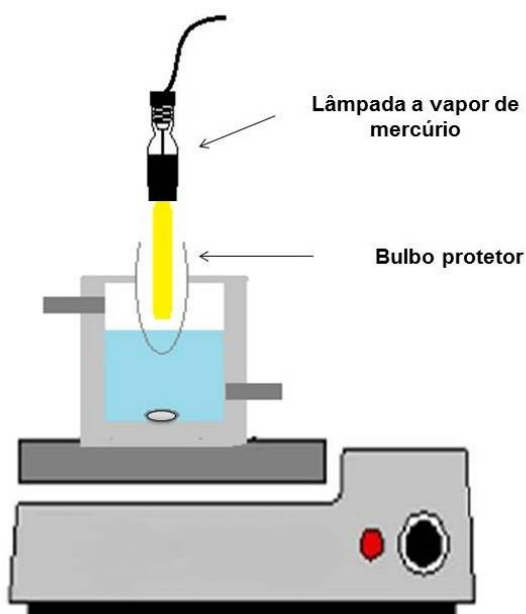


Figura 2: Reator fotoquímico semelhante ao utilizado nos ensaios de degradação do processo foto-Fenton

Para os ensaios Fenton e foto-Fenton, foram utilizados $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 500 mg L^{-1} , H_2O_2 35%, NaHSO_3 para interromper a reação de Fenton, o pH foi igual a 3 onde o processo torna-se mais eficiente foi utilizado H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

4.2.4. Determinação de fenóis totais

A determinação de fenóis totais foi realizada por espectroscopia UV-Vis utilizando-se o reativo Folin & Ciocalteu e uma solução tampão de carbonato tartarato conforme a metodologia padrão APHA- 5550B, 1995. A reação se baseia na reação de oxidação-redução entre o reagente Folin & Ciocalteu e compostos com caráter fenólico e meio tamponado com carbonato tartarato. O reativo consiste na mistura de dois ácidos: ácido tungstofosfórico e molibodofosfórico, no qual o molibdênio e o tungstênio encontram-se no estado de oxidação +6. Porém em presença de alguns agentes redutores, como os compostos fenólicos, forma-se o chamado molibdênio azul e o tungstênio azul cuja coloração permite a detecção da concentração das substâncias redutoras. As medidas são feitas no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 700 nm, e avaliados os parâmetros de mérito para a curva analítica formada (Takashina, 2015). Na determinação de fenóis totais foram utilizados 0,5 mL de fenol, 1,5 mL de água destilada, 500 µL de solução tampão carbonato tartarato, 50 µL de reativo Folin & Coicalteu, em seguida deixado em repouso por 30 minutos em ambiente escuro e a leitura em $\lambda=700$ nm. Na curva analítica foram obtidas 6 diluições em fenol 100 mg L⁻¹, que foram feitas na faixa de concentração de 0 – 10 mg L⁻¹.

4.2.5. Determinação de peróxido residual

A concentração de H₂O₂ foi avaliada através de método colorimétrico, baseada na metodologia proposta por Nogueira *et al*, 2007. Na qual o peróxido de hidrogênio reage com vanadato de amônio levando à formação de peroxovanádio, que absorve fortemente em 446 nm. Foram elaboradas curvas analíticas com padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa de 0 a 50 mg L⁻¹. As análises foram realizadas em triplicata. O limite de detecção foi de 0,96 mg L⁻¹ e de quantificação 3,22 mg L⁻¹.

4.2.6. Determinação de Fe²⁺ e Fe³⁺

As concentrações de Fe²⁺ e Fe³⁺ foram determinadas através de espectroscopia utilizando a metodologia proposta por APHA3500, 1995, fundamentada na complexação do Fe²⁺ e o-fenantrolina. O teor de Fe²⁺ é encontrado diretamente e o teor de Fe³⁺ é determinado após a redução de hidroquinona. Os íons ferrosos reagem com a o-fenantrolina e formam um composto de cor avermelhada que pode ser medido por espectrofotometria em 508 nm.

4.2.7. Ensaio de toxicidade

Diante da real necessidade de se avaliar efeitos toxicológicos das substâncias presentes nos efluentes após tratamento além dos parâmetros físicos químicos. Neste trabalho avaliou-se a toxicidade pré e pós tratamento Fenton e foto-Fenton (120 min de reação) utilizando a *Sinapis alba* (mostrada) e *Daphnia magna* (microcrustáceo de água doce). Os testes foram realizados em um laboratório com controle de temperatura e condições necessárias para realização dos testes.

O primeiro teste de toxicidade foi feito com a *Sinapis alba*, conhecida como mostarda. Os testes foram realizados com substâncias de rápida e fácil germinação sendo possível desenvolver o teste em poucos dias, tendo baixo custo e que não requer equipamentos sofisticados (Sobrero *et al*, 2008). Os parâmetros avaliados seguiram o método de Sobrero e Ronco (2008), avaliando o efeito toxicológico por germinação e crescimento radicular, seguido do teste T de Student (Bioestat 5.0). As sementes foram previamente escolhidas sendo que todas foram de tamanhos semelhantes.

Foram utilizadas soluções de águas contaminadas com gasolina no tempo 0 e no tempo de 120 minutos para Fenton e foto-Fenton. Utilizou-se a melhor condição escolhida pelo planejamento fatorial de experimentos. Para interromper a reação foi usado uma catalase (Sigma-Aldrich) obtida de fígado bovino $0,1 \text{ g L}^{-1}$.

Para o ensaio com a *Sinapis alba* foram utilizados papel filtro (Unifil, gramatura 80 gm^{-2} , diâmetro 12,5 cm), cortado e ajustado ao tamanho das placas de Petri, tendo duração de 120 horas, a temperatura de 20°C no escuro, o ensaio foi realizado em triplicata. Para o ensaio com a *Daphnia magna* foram utilizados papel filtro (Unifil, gramatura 80 gm^{-2} , diâmetro 12,5 cm), cortado e ajustado ao tamanho das placas de Petri, tendo duração de 48 horas, a temperatura de 20°C no escuro, com 10 organismos por réplica e o ensaio foi realizado em triplicata baseado na metodologia de ensaio com *Daphnia* da ABNT (2016). Todas as sementes escolhidas apresentaram tamanhos semelhantes (Figura 3):

Figura 3: Ensaio de toxicidade utilizando semente de *Sinapis alba* (mostarda)



Ao final da exposição da substância quantificou-se a germinação das sementes e o crescimento da radícula, registrando a quantidade de sementes germinadas pela visibilidade da radícula. Em seguida foi medido com o auxílio de um papel milimetrado o comprimento da radícula de cada uma das sementes.

O índice de crescimento relativo (ICR) foi calculado através da equação proposta por Young *et al* (2012):

$$\text{ICR} = \frac{\text{Média das raízes da amostra}}{\text{Média das raízes do controle}}$$

O cálculo de imobilidade foi calculado através da equação:

$$\% \text{Imobilidade} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de organismos imóveis}}{\text{n}^\circ \text{ total de organismos (30)}} \times 100$$

Sendo o total de organismos utilizados de *Daphnia magna* de 30. Após o tempo estabelecido foram contados o número de organismos que estavam imóveis.

5 CONTROLE ANALÍTICO

5.1. Cromatografia gasosa

Utilizando o cromatógrafo gasoso com sistema *headspace*, foram feitas as determinações de benzeno, tolueno e xileno. A condição de análise foi baseada de acordo com a literatura (Tiburtius, 2008) e adaptada.

Com uma solução estoque de 200 mg L⁻¹ de benzeno, tolueno e xileno foram preparadas as curvas analíticas para a determinação dos BTXs na faixa linear de 0,05 - 5 mg L⁻¹ e os seus parâmetros de mérito mostrados nas Tabelas 7,8,9.

5.2. Carbono orgânico total (COT)

A determinação do carbono orgânico total (TOC) foi realizada utilizando-se um analisador de TOC da Shimadzu TOC-L. O método é baseado na oxidação catalítica de compostos orgânicos e posterior detecção de CO₂ por meio de um infravermelho não dispersivo. A curva analítica foi realizada na faixa de concentração de 5-200 mg L⁻¹, com coeficiente de correlação de 0,9999.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

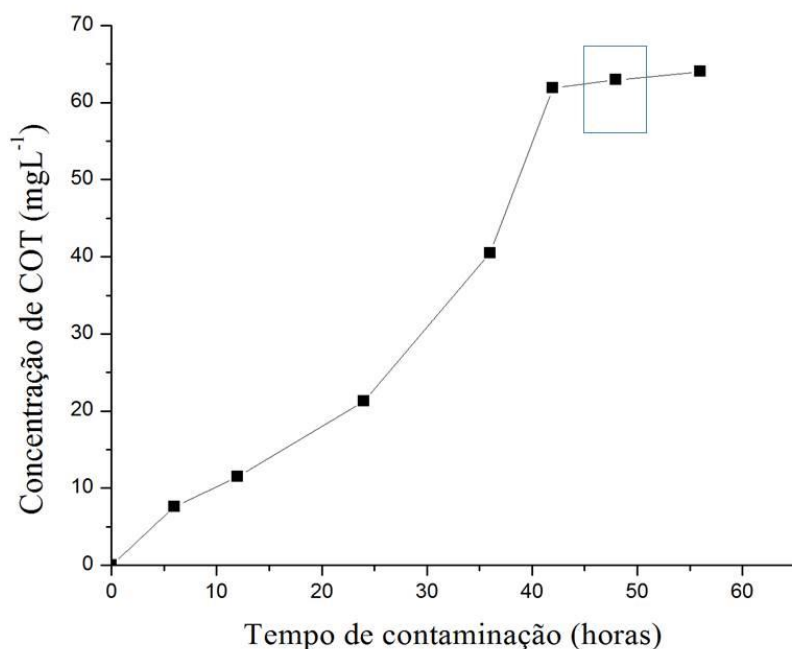
6.1. Estudos preliminares

Contaminações em água e solos por derramamento de gasolina vêm se tornando cada vez mais frequente, neste composto estão presentes os hidrocarbonetos aromáticos como o benzeno, tolueno e xileno (BTX) que são conhecidos por sua elevada toxicidade e alta solubilidade em água quando misturados com etanol. Os vazamentos ocorrem principalmente durante operações de transporte e estocagem de combustíveis (Gustinelli *et al*, 2015). O fato dos BTXs apresentarem elevada toxicidade, e do ecossistema apresentar uma alta diversidade, há a necessidade de processos de remediação (Tiburtius *et al*, 2009).

Para obtenção da água contaminada foi simulado no laboratório o derramamento de gasolina em uma amostra de água, onde foi utilizada gasolina comum e água da torneira. Em um recipiente fechado, no escuro, à aproximadamente 22°C, 50 mL de gasolina comum foram colocados sobre 3 L de água de torneira formando assim um filme de gasolina sobre água.

O processo de dissolução dos hidrocarbonetos aromáticos presentes na gasolina foi acompanhado pelo aumento do Carbono Orgânico Total durante 56 horas. Em 48 horas houve grande solubilização de compostos orgânicos na água, o valor estabilizou até o tempo máximo medido (Figura 4). Os principais hidrocarbonetos possíveis de serem encontrados na água contaminada com gasolina são os BTXs, naftaleno, além do etanol que está presente na gasolina comum e que conferem o aumento do carbono orgânico.

Figura 4: Variação da concentração durante o monitoramento da dissolução dos compostos orgânicos presentes na água contaminada com gasolina



Após 48 horas de contaminação uma quantidade de 2 litros foi coletada do recipiente fechado, não deixando entrar em contato água com o filme de gasolina formado. Estes foram colocados em um frasco âmbar e congelados para posterior utilização nos ensaios de degradação via sistema Fenton e foto-Fenton.

Também, após 48 horas de contaminação foi determinada a concentração dos BTXs nas amostras por *CG-headspace* e os valores médios das concentrações encontradas foram $1,88 \pm 0,072$ mg L⁻¹ para benzeno, $2,4 \pm 0,120$ mg L⁻¹ para o tolueno e $1,6 \pm 0,092$ mg L⁻¹ para o xileno). Tendo em vista a grande volatilidade dos hidrocarbonetos aromáticos realizou-se um ensaio para prever a perda por volatilização durante 30 minutos, ou seja, tempo que os ensaios de degradação seriam realizados para obtenção da melhor resposta na etapa da otimização. Os resultados demonstraram que a porcentagem dos BTXs perdida por volatilização nestas condições foram de $5,67 \pm 0,01\%$ para o benzeno, $6,96 \pm 0,015\%$ para o tolueno e $7,60 \pm 0,015\%$ para os xilenos. No entanto, é importante ressaltar que nos primeiros minutos de reação há formação de compostos fenólicos de maior polaridade e, portanto, compostos de maior solubilidade em água. Desta forma, a perda por volatilização certamente é muito menor do que estimado neste ensaio (Finotti *et al*, 2009).

6.2. Estabelecimento da rotina analítica por CG-headspace para a identificação e quantificação dos BTXs

Para identificar e quantificar o benzeno, tolueno e xilenos presentes nas amostras aquosas, foram construídas três curvas analíticas (Figura 5, 6 e 7), uma para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente, utilizando uma solução estoque de 200 mg L⁻¹ de benzeno, tolueno e xileno. As curvas analíticas foram feitas com os pontos de 0 – 5 mg L⁻¹ e para avaliar a confiabilidade do método foram avaliados alguns parâmetros de mérito (Tabela 6,7 e 8). No Brasil os órgãos responsáveis pela validação de um método são a Anvisa e o Inmetro, onde são avaliados parâmetros de mérito e estabelecidos valores que são recomendados para um resultado confiável. A Anvisa (Resolução nº 899, 29 de maio de 2003) e o Inmetro (2012) recomendam que se tenha no mínimo 5 pontos para a construção da curva analítica e que se tenha o maior número de replicatas para cada ponto aumentando a confiabilidade da curva. A IUPAC recomenda 6 ou mais pontos para construção da curva analítica (Ribani *et al*, 2004) e neste trabalho as curvas analíticas foram construídas com 12 pontos melhorando assim a confiabilidade. O coeficiente de correlação (R²) obtido da curva analítica expressa a linearidade da resposta. A Anvisa (Resolução nº 899, 29 de maio de 2003) recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o Inmetro (2012) um valor acima de 0,90 (Guilhen *et al*, 2010). Os coeficientes obtidos nas curvas analíticas para os BTXs obtiveram valores superiores aos recomendados pelos dois órgãos.

Segundo o Inmetro (2012), o limite de detecção representa a mínima concentração ou quantidade mínima de um analito que produz um sinal onde o analista consiga distinguir, a um nível de confiança especificado. Os limites de detecção encontrados para os BTXs foram de 0,015; 0,0059 e 0,004 mg L⁻¹ respectivamente. O limite de quantificação segundo a Anvisa (Resolução nº 899, 29 de maio de 2003) é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão de exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas, sendo os limites de detecção encontrados para os BTXs de 0,05; 0,0196 e 0,0133 mg L⁻¹ respectivamente.

Figura 5: Curva analítica para o benzeno 0-5 mg .L⁻¹. Padrão de 200 mg L⁻¹ de BTX

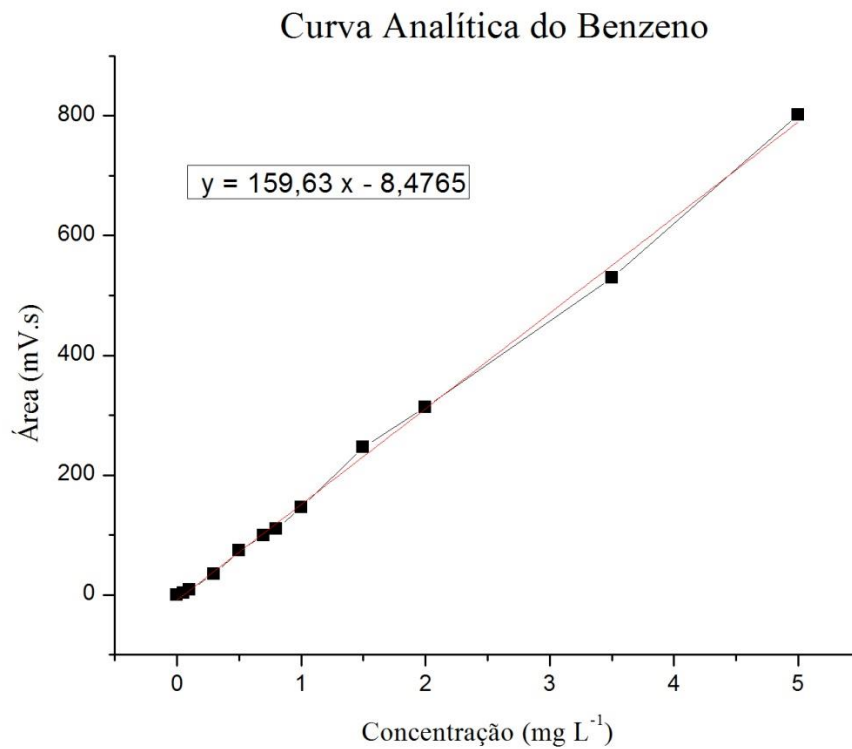


Tabela 6: Parâmetros para a curva analítica do benzeno

PARÂMETROS PARA A CURVA ANALÍTICA DO BENZENO	
Pontos da curva	0,05 mg L ⁻¹ – 5 mg L ⁻¹
Padrão da curva	200 mg L ⁻¹ de BTX com metanol
Equação da reta	Y = 159,63 x – 8,4765
Coef. de determinação (R²)	0,9989
Limite de detecção (LD)	0,015 mg L ⁻¹
Limite de quantificação (LQ)	0,05 mg L ⁻¹
Exatidão	99,24 %
Desvio padrão relativo	0,26%

Figura 6: Curva analítica para o tolueno 0-5 mg L⁻¹. Padrão de 200 mg L⁻¹ de BTX

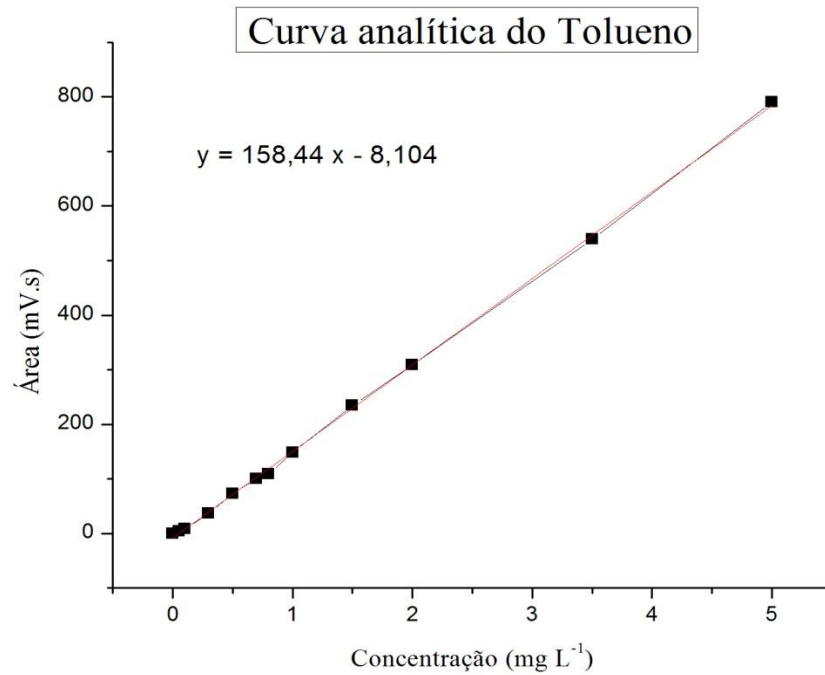


Tabela 7: Parâmetros para a curva analítica do tolueno

PARÂMETROS PARA A CURVA ANALÍTICA DO TOLUENO	
Pontos da curva	0,05 mg L ⁻¹ – 5 mg L ⁻¹
Padrão da curva	200 mg L ⁻¹ de BTX com metanol
Equação da reta	$Y = 158,4 x - 8,104$
Coef. de determinação (R²)	0,9992
Limite de detecção (LD)	0,0059 mg L ⁻¹
Limite de quantificação (LQ)	0,0196 mg L ⁻¹
Exatidão	99,87 %
Desvio padrão relativo	0,26%

Figura 7: Curva analítica para o Xileno 0-5 mg L⁻¹. Padrão de 200 mg L⁻¹ de BTX

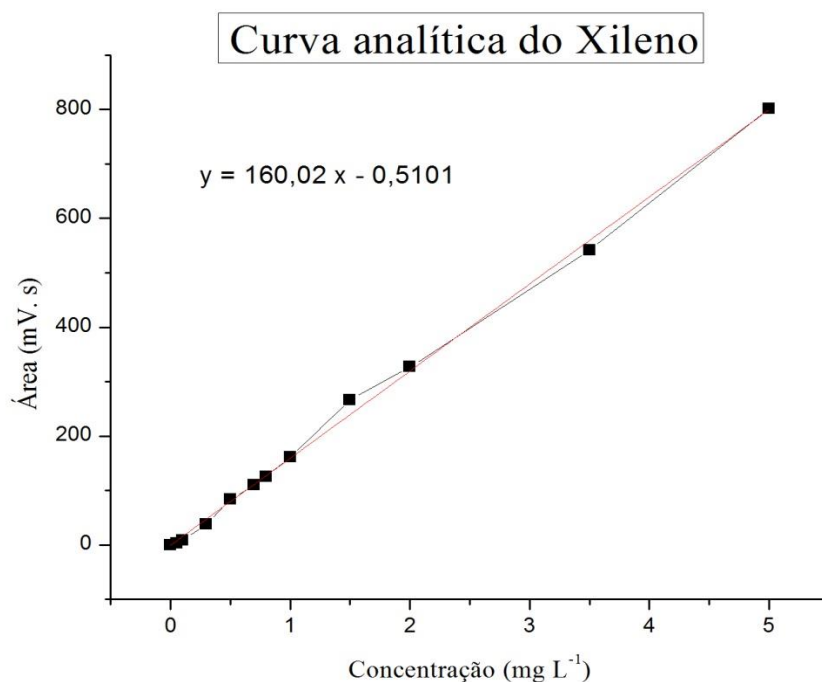


Tabela 8: Parâmetros para curva analítica do xileno

PARÂMETROS PARA A CURVA ANALÍTICA DO XILENO	
Pontos da curva	0,05 mg L ⁻¹ – 5 mg L ⁻¹
Padrão da curva	200 mg L ⁻¹ de BTX com metanol
Equação da reta	$Y = 160,02 x - 0,5101$
Coef. de determinação (R ²)	0,9979
Limite de detecção (LD)	0,004 mg L ⁻¹
Limite de quantificação (LQ)	0,0133 mg L ⁻¹
Exatidão	97,45 %
Desvio padrão relativo	0,25 %

Para a avaliação da exatidão foi utilizado o método da recuperação e para tal foram avaliados quatro níveis de concentração. A recuperação da curva foi feita com os pontos de 0,05 mg L⁻¹; 0,8 mg L⁻¹; 2 mg L⁻¹ e 5 mg L⁻¹, com valores de recuperação de aproximadamente 60%, 90%, 99% e 99% respectivamente. Os intervalos aceitáveis para recuperação da curva analítica devem estar entre 70 e 120% para concentrações mais altas do analito, dependendo da complexidade da amostra este valor pode estar entre 50 e 120%. A eficiência pode variar de acordo com a concentração da substância (Guilhen *et al*, 2010).

6.3. Otimização do sistema de degradação via sistema Fenton

Neste trabalho foram realizados experimentos para estudar o tratamento de águas contaminadas utilizando o processo Fenton e foto-Fenton pelas vantagens apresentadas e anteriormente comentadas, em relação aos processos convencionais de tratamento.

O planejamento fatorial de experimentos é baseado na utilização de ferramentas estatísticas, e é útil na avaliação não só dos efeitos ou impactos que os fatores exercem nas respostas desejadas, mas também no auxílio da tomada de decisões (Salles *et al*, 2010). Desta forma o principal objetivo do planejamento fatorial de experimentos é obter o máximo desempenho do sistema, minimizar custos e tornar o desempenho do sistema o menos sensível possível aos fatores de ruído (Ribeiro *et al*, 2011).

Segundo Montgomery (2011), o uso do planejamento fatorial de experimentos no começo dos ensaios pode reduzir o tempo de desenvolvimento e o custo, levando a processos e produtos que apresentam melhor desempenho e maior confiabilidade do que aqueles processos que usam outras abordagens.

Segundo Ribeiro *et al* (2011) para executar um planejamento fatorial deve-se primeiro: escrever a matriz experimental, definir a ordem dos ensaios de forma aleatória, definir os procedimentos do ensaio, montar uma planilha para a coleta dos dados, executar o experimento e anotar os resultados obtidos.

Com o planejamento fatorial de experimentos é possível obter a maior quantidade de informações possíveis com o mínimo de ensaios, ou seja, há a diminuição das horas trabalhadas, menor uso de reagentes e mais agilidade no desenvolvimento de produtos novos e de processos, controle do sistema, resultados mais confiáveis. O planejamento direciona a condução dos experimentos, para isso precisa selecionar as variáveis independentes e os níveis para o planejamento de experimentos para obter as informações a serem seguidas (Lima, 2009).

Para verificar o efeito das variáveis relevantes para melhor eficiência na degradação dos BTXs utilizando o processo Fenton e foto-Fenton utilizou-se planejamento fatorial de experimentos e para este fim foram realizados ensaios, em condições de pH constante e variando as concentrações dos reagentes. As variáveis como a concentração de Fe^{2+} e a concentração do H_2O_2 são muito importantes para a eficiência da reação Fenton, principalmente se a sua estequiometria estiver proporcional para que haja a produção de radicais hidroxila e

posterior a remoção dos BTX. Estas variáveis foram testadas através do planejamento fatorial de experimentos (2^2 com ponto central), em pH=3, evitando que haja precipitação do ferro (Durigan *et al.*, 2012).

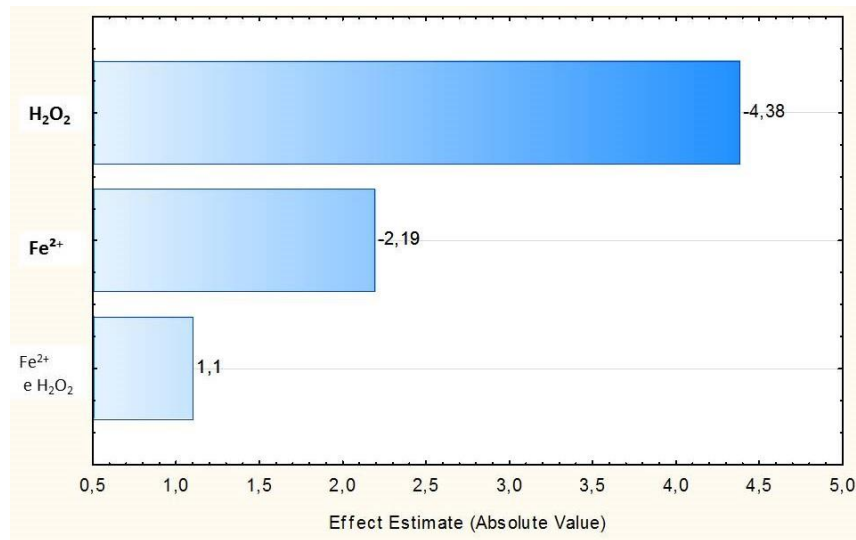
Para este planejamento foram necessários 7 experimentos executados de forma aleatória e em triplicata no ponto central. As porcentagens de degradação foram obtidas a partir da diminuição da concentração dos BTXs por cromatografia gasosa e expressa em porcentagem de remoção (Tabela 9). A Tabela 9 apresenta a matriz experimental com as variáveis em seus níveis estudados (codificados) com a resposta medida para a porcentagem de remoção.

Tabela 9: Fatores e níveis de Fe^{2+} e H_2O_2 com as melhores condições utilizando cromatografia gasosa.
Tempo de reação: 30 min., pH=3

Ensaio	Variáveis em seus níveis codificados		% Remoção de Benzeno	% Remoção de Tolueno	% Remoção de Xileno
	Fe^{2+} (mg L ⁻¹)	H_2O_2 (mg L ⁻¹)			
1	-1	-1	63,90	64,50	74,09
2	1	-1	60,61	61,67	72,78
3	-1	1	58,42	60,79	68,98
4	1	1	57,33	62,11	70,88
5,6,7	0	0	53,50	58,44	67,18
Ensaio 5,6,7 (ponto central) com variação de 2,41%					

Para o tratamento estatístico foi utilizado a resposta obtida para a remoção do benzeno uma vez que este possui a estrutura mais estável dentre os três e a resposta obtida da remoção para os três hidrocarbonetos seguem o mesmo comportamento (ver tabela 9). Utilizando o programa Statistica 13.0 montou-se o Gráfico de Pareto para verificar quais variáveis são mais significativas (Figura 8):

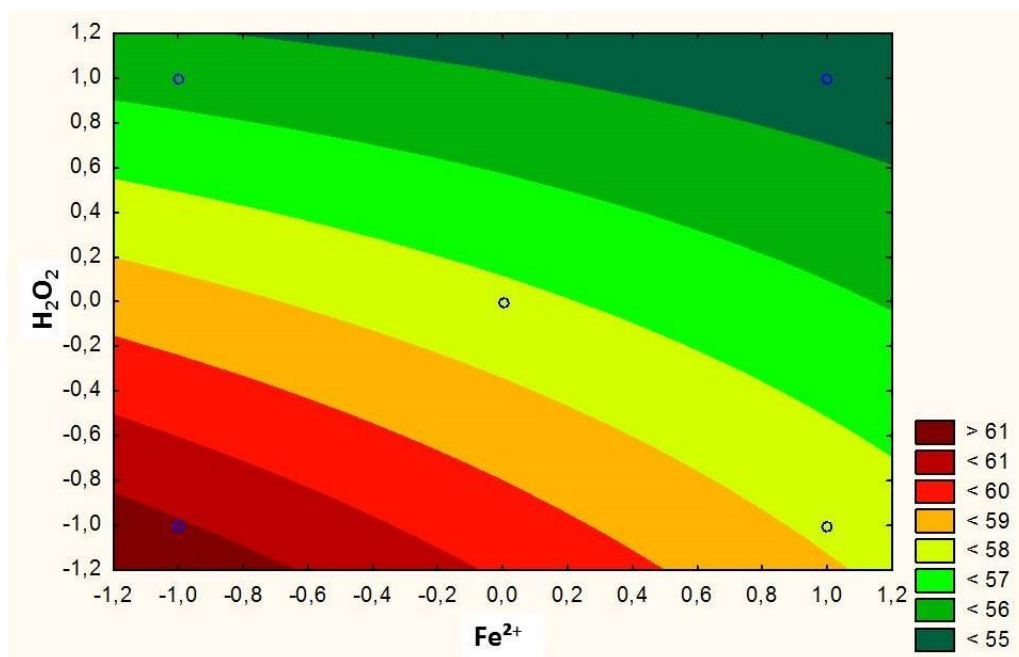
Figura 8: Gráfico de Pareto com as variáveis mais significativas



Pode-se observar no gráfico de Pareto que a concentração de peróxido de hidrogênio é a variável mais importante e que quando ajustada no seu nível baixo (-1 ou 50 mg L⁻¹) melhores porcentagens de degradação de benzeno são obtidas. Assim, como o efeito do ferro é também significativo em condições de estudo em níveis baixos (-1 ou 5 mg L⁻¹). O efeito da interação entre duas variáveis se mostrou pouco importante em relação aos efeitos principais dos fatores avaliados. Deste modo, o experimento em que a concentração de ferro e de peróxido foram ajustadas no nível baixo, melhores taxas de remoção do benzeno foram obtidas.

O gráfico de superfície de resposta (Figura 9) mostra que a região em vermelho é a mais indicada para a realização do tratamento utilizando o sistema Fenton, confirmando assim a condição 1. Com os níveis baixos para as concentrações de ferro e peróxido tem-se a melhor resposta para remoção do benzeno em águas contaminadas.

Figura 9: Superfície de resposta para o Benzeno



Os resultados da quantificação dos BTXs por cromatografia gasosa durante a reação de degradação (Tabela 9) mostram a eficiência do sistema na remoção dos BTXs uma vez que em diferentes condições de reação taxas de cerca de 70% foi obtida em 30 minutos.

Os resultados obtidos em porcentagem, corroboram para confirmar que a condição 1 é a mais eficiente para processo de degradação, ou seja, nível baixo tanto para o ferro como para o peróxido de hidrogênio em pH=3, com tempo de reação de 30 minutos. Esta condição permite usar uma baixa concentração de reagentes o que configura em menores custos de tratamento. Além disso, a concentração de ferro encontra-se abaixo do que a quantidade máxima permitida pelo Ministério do Meio Ambiente. No qual na Resolução nº430, de 13 de maio de 2011 refere-se as condições e padrões de lançamento de efluentes e diz no Art.16 “*Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos neste artigo*”. Sendo o valor máximo permitido de lançamento do ferro de 15 mg L⁻¹. Somando-se a isso e de acordo com literatura (Silva, 2009), o excesso de Fe²⁺ pode diminuir a penetração da fonte de radiação e tornar o meio opaco diminuindo assim a eficiência do sistema de degradação quando se usa fontes de radiação no processo foto-Fenton.

Quando se usa o processo foto-Fenton, a baixa quantidade de H₂O₂ pode interferir na eficiência do processo, pois o peróxido pode se decompor e diminuir o potencial de oxidação do radical hidroxila (HO•) que é o responsável pela degradação dos hidrocarbonetos aromáticos

(Chu *et al*, 2012). Desta forma, alguns autores, por exemplo, Ammar *et al* (2016) destaca que a adição contínua de peróxido de hidrogênio no reator durante o tratamento Fenton e foto-Fenton pode reduzir a competição de reações e aumentar a eficiência do processo.

6.4. Estudo cinético da degradação de água contaminada artificialmente com gasolina comum

Estudos de degradação foram realizados utilizando as condições estabelecidas no planejamento fatorial e em temperatura em torno de 25°C. Segundo Silva (2009), a temperatura ideal para o experimento seria entre 18°C e 30°C, pois abaixo desta temperatura a reação torna-se lenta já que necessita de uma alta energia de ativação e acima de 30°C há a decomposição do peróxido de hidrogênio formando água e oxigênio e como consequência baixa geração dos radicais hidroxila.

É importante destacar que nestas condições de reação (Figura 10), significativa remoção do benzeno (85,08%), tolueno (87,38%) e xileno (92,71%) em 60 min é alcançada utilizando baixas concentrações de reagentes e com concentração Fe^{2+} inferior a 15 mg L⁻¹, condição limite para o lançamento de efluentes (Resolução CONAMA 430/2011). O sistema Fenton permitiu significativa remoção (> 99%) de todos os BTXs presentes na água contaminada artificialmente em apenas 90 minutos de reação (Figura 11). A simplicidade do processo permite que o processo Fenton possa ser utilizado para degradação dos hidrocarbonetos aromáticos. Os cromatogramas obtidos atestam a eficiência na remoção dos BTX em 90 minutos de reação.

Figura 10: Cinética de Degradação para o Benzeno, Tolueno e Xilenos no processo Fenton, Tempo 0 a 120 min., pH=3, $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$

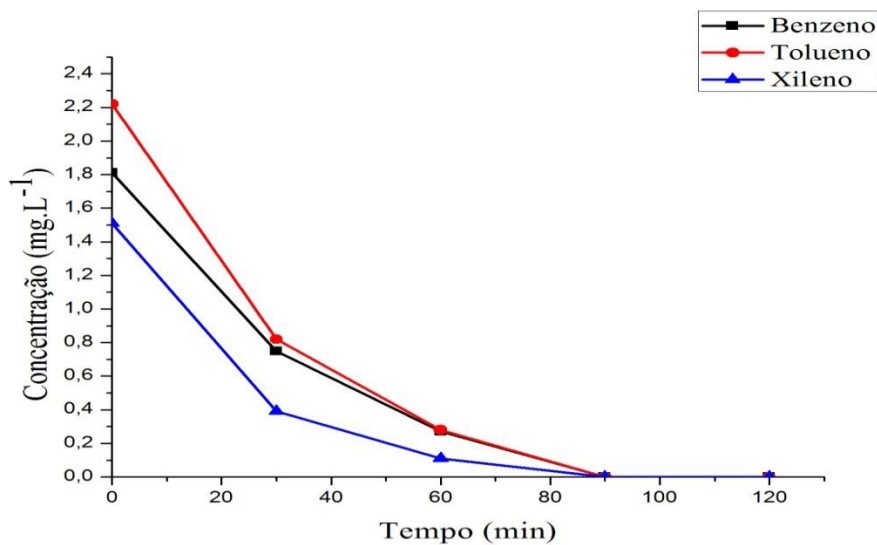
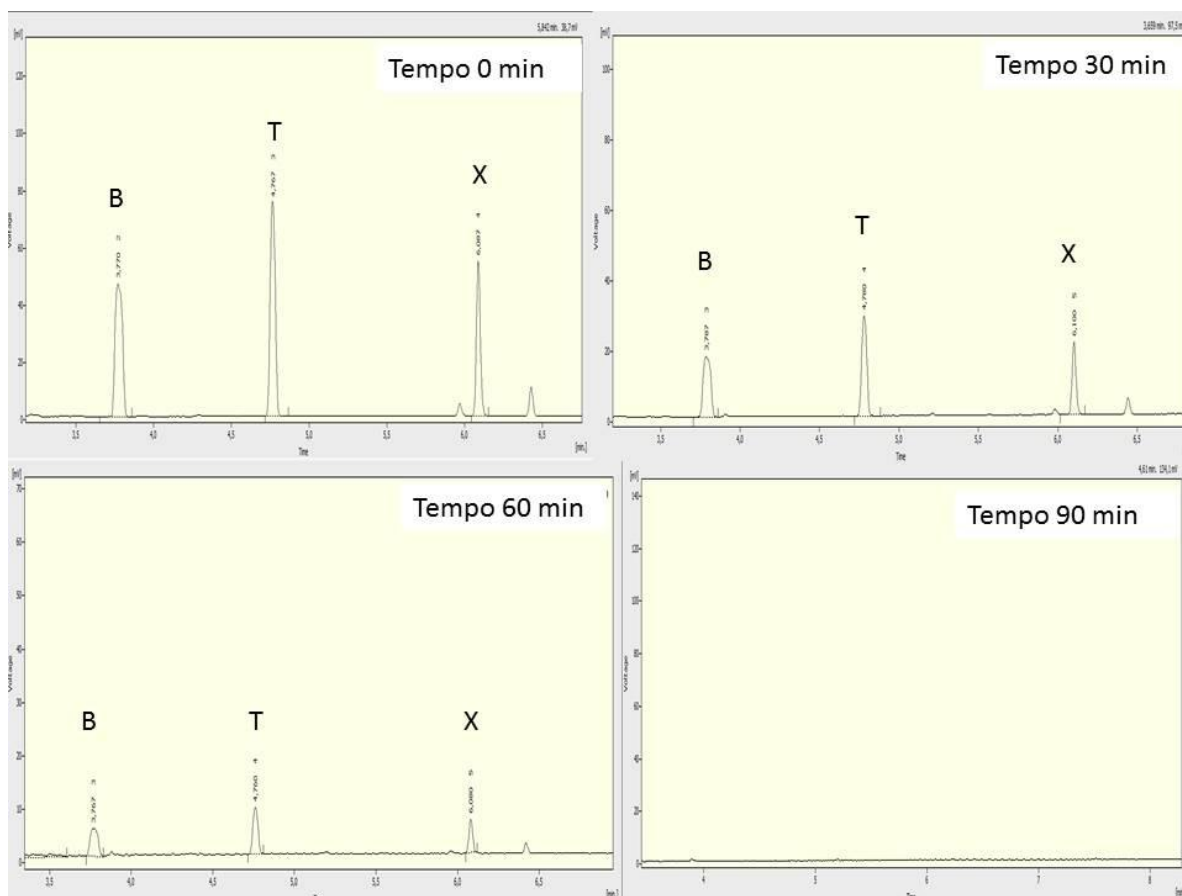


Figura 11: Cromatogramas mostrando a rápida degradação dos BTX em 90 minutos de reação no processo Fenton pH=3, $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$



A mesma condição de reação foi utilizada para o estudo de degradação via sistema foto-Fenton. Os resultados são mostrados na Figura 12 e os valores obtidos demonstram que a adição da radiação permite que a remoção dos BTXs ocorra em tempos menores de reação (60 minutos). A diminuição do tempo de reação está associada à radiação visível incidente e que segundo a literatura (Souza *et al.*, 2008), para cada mol de peróxido de hidrogênio adicionado são formados dois mols de radicais hidroxila o que conseqüentemente promove o aumento da eficiência do processo pela rápida degradação dos hidrocarbonetos aromáticos. Os cromatogramas obtidos (Figura 13) mostram que em 60 minutos não há mais a presença dos compostos aromáticos.

Figura 12: Cinética de Degradação para o Benzeno, Tolueno e Xileno no processo foto-Fenton, tempo 0 a 120 min., pH=3, $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$

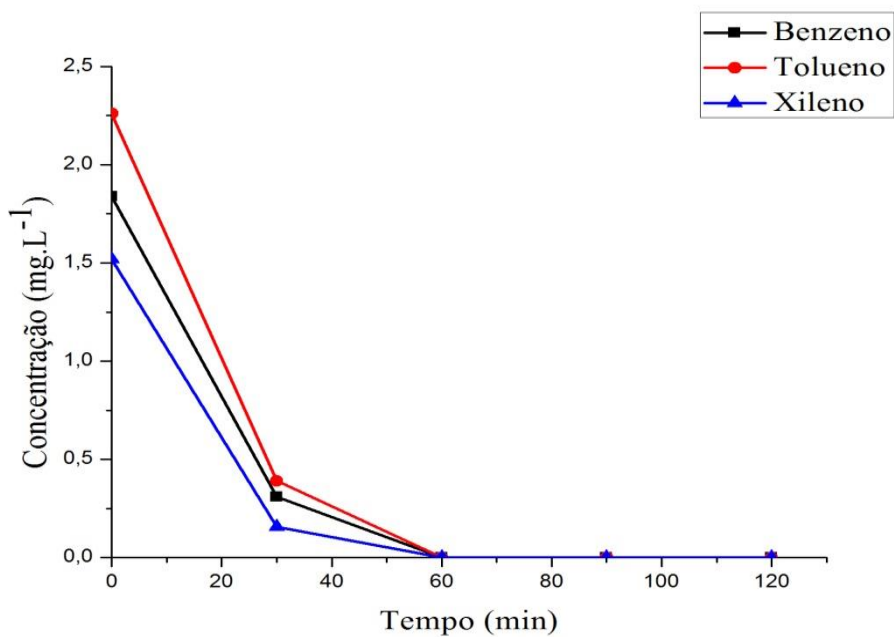
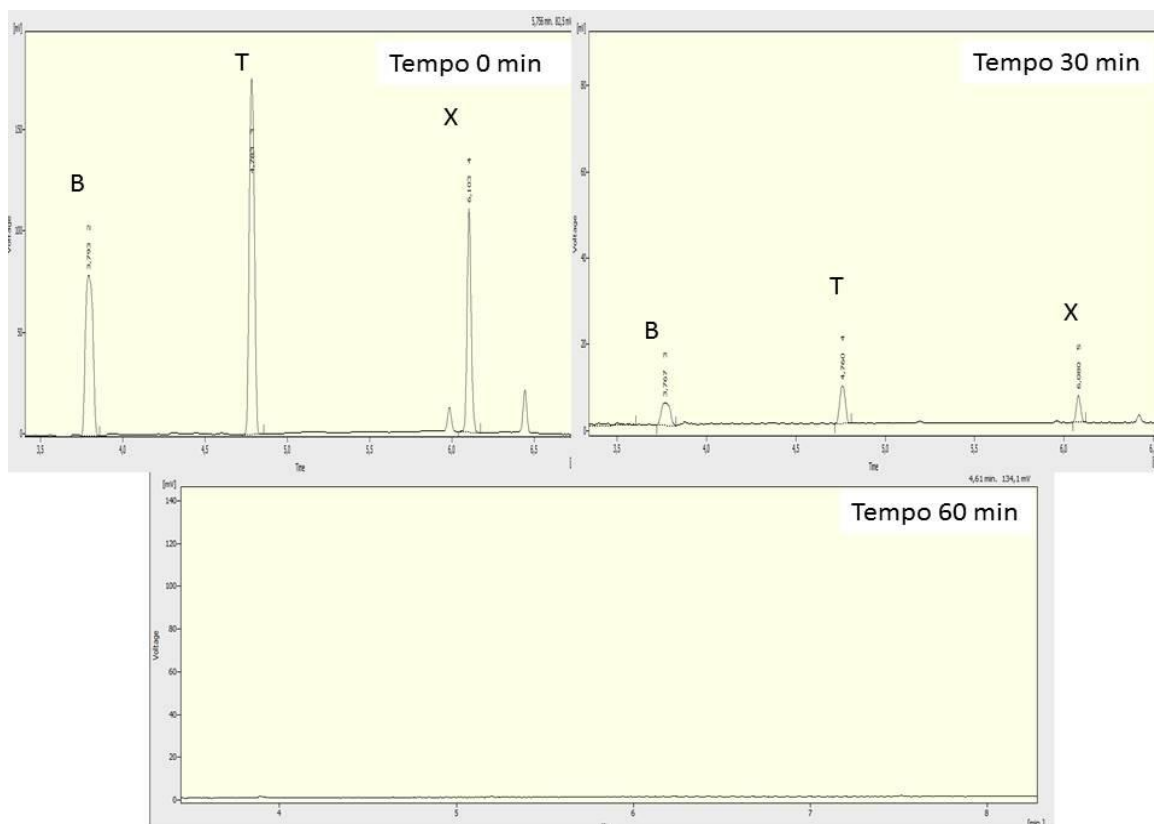
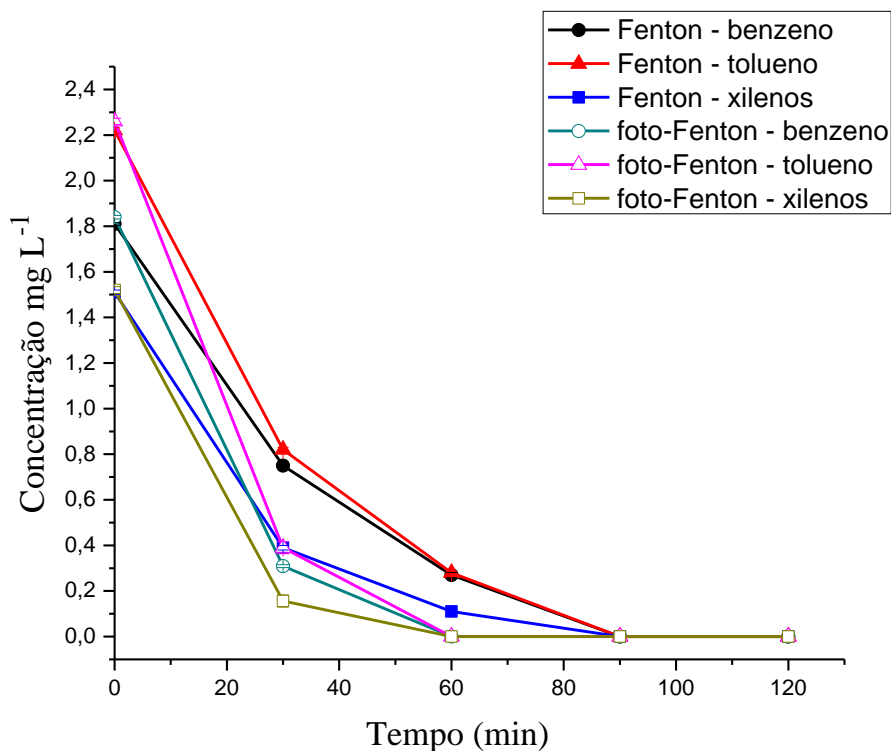


Figura 13: Cromatogramas mostrando a rápida degradação dos BTX em 60 minutos de reação no processo foto-Fenton pH=3, $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$



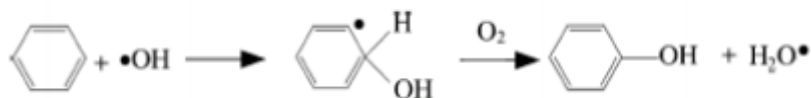
A comparação entre os processos Fenton e foto-Fenton pode ser vista na Figura 14. Nos dois processos após 20 minutos de reação já ocorre uma significativa redução da concentração dos compostos presentes, chegando em 60 minutos para o processo foto-Fenton com nenhuma detecção de sinal dos BTX por *CG-headspace*. Já o processo Fenton a degradação total dos BTXs só ocorre em 90 minutos de reação, mostrando que do ponto de vista cinético o processo foto-Fenton é mais eficiente. Por outro lado, em tempos maiores de reação não há diferença significativa entre os dois sistemas.

Figura 14: Comparação entre os processos de degradação Fenton e foto-Fenton dos BTXs, Tempo = 120 minutos, $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, pH=3



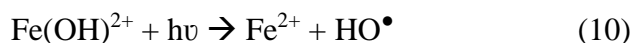
A eficiência do processo também foi avaliada através da evolução de fenóis totais. Uma vez que os compostos a ser degradados são compostos aromáticos e suscetíveis a degradação via adição do radical hidroxila a dupla ligação dos anéis aromáticos a formação de compostos fenólicos é bastante provável. A degradação ocorre geralmente através do ataque do radical hidroxila (HO^\bullet) à dupla ligação do anel aromático (Figura 15), formando na sequência o radical hidroxiciclohexadienil, sendo que o fenol é o principal produto formado no mecanismo (Silva, 2007). De acordo com Fu et al., 2017, geralmente os produtos da degradação do benzeno são derivados hidroxilados (fenol, hidroquinona e catecol) e ácidos alifáticos (ácido oxálico e fumárico).

Figura 15: Mecanismo de degradação do Benzeno formando fenol (PARK *et al*, 2005)



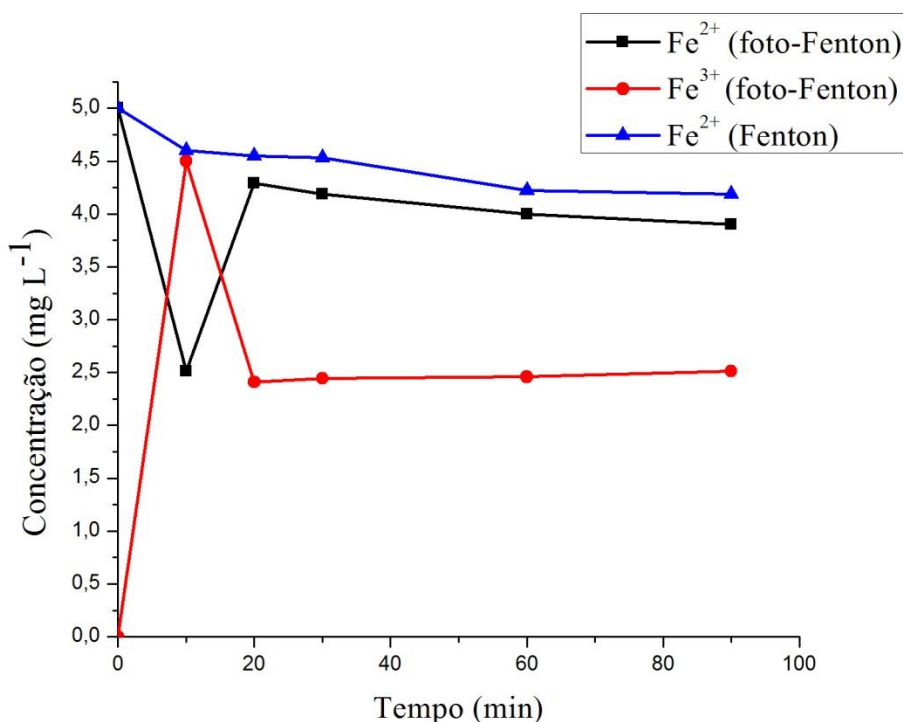
Processos que envolvem radiação foram comparados com processos sem radiação, os sistemas com radiação apresentaram uma cinética de degradação maior.

O monitoramento dos íons de Fe^{2+} durante a reação de Fenton mostrou uma pequena conversão de Fe^{2+} a Fe^{3+} (Figura 16). O contrário foi observado durante o processo foto-Fenton uma vez que houve significativa conversão do Fe^{2+} a Fe^{3+} e, posteriormente, a regeneração dos íons ferrosos a férricos influenciados pela redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} . Segundo a literatura (Nogueira *et al.*, 2007), em solução aquosa, íons férricos existem como aquo-complexos e quando irradiados ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para o orbital centrado no metal e conseqüentemente a redução dos íons ferrosos a férricos. Sob condições de radiação os íons férricos (Fe^{2+}) regeneram a íons ferrosos (Fe^{3+}), fechando um ciclo catalítico formando dois radicais hidroxila para cada mol de peróxido (Souza *et al.*, 2008).



A conversão de Fe^{2+} à Fe^{3+} ocorre nos primeiros minutos de reação o que confirma a regeneração dos íons férricos no sistema reacional. Por outro lado, a permanência destes íons na solução certamente está associada ao rápido consumo do H_2O_2 e fazendo assim com que a reação cesse.

Figura 16: Concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} na cinética de degradação dos BTX por Fenton e foto-Fenton



Através do monitoramento dos compostos fenólicos durante a reação foi possível verificar diferenças na degradação dos BTXs via sistema Fenton e foto-Fenton (Figura 17). Podemos observar que quando o sistema foto-Fenton é utilizado uma maior quantidade de fenóis totais é formada. No entanto, é possível verificar também que nos dois casos a reação parece estabilizar, isto é, aumento dos compostos fenólicos nos primeiros minutos de reação posterior diminuição e mantendo-se constante a concentração até no final de 120 minutos de reação. Este comportamento observado nas condições de reação de Fenton provavelmente deve-se ao fato que nos primeiros minutos de reação são gerados uma alta concentração de íons ferrosos (Fe^{3+}) que reage mais lentamente com o H_2O_2 do que os íons férricos Fe^{2+} (Nogueira *et al.*, 2007). Provavelmente, o baixo consumo do H_2O_2 pode estar associado a estas condições de reação, restando 80% após 120 minutos de reação (Figura 18).

Figura 17: Variação da concentração dos fenóis totais na cinética de degradação dos BTX por Fenton e foto-Fenton. $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=3$

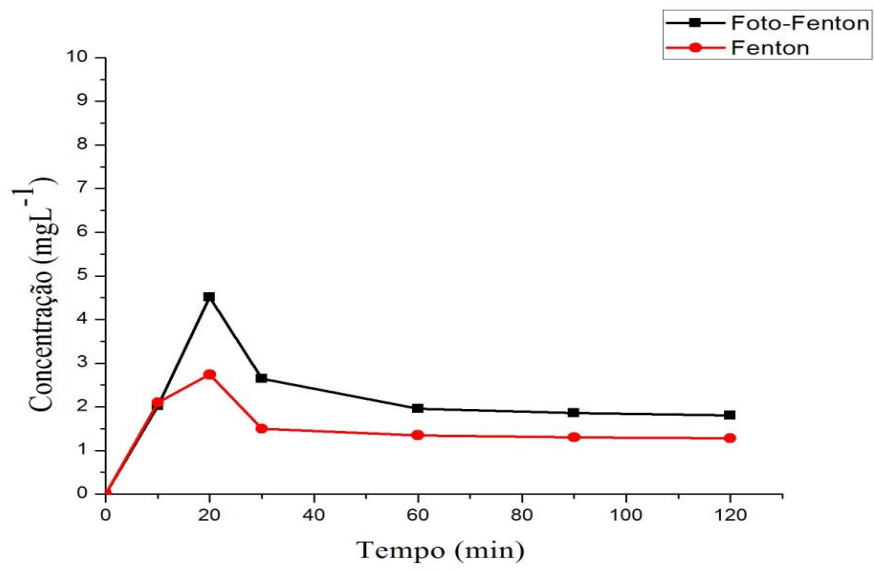
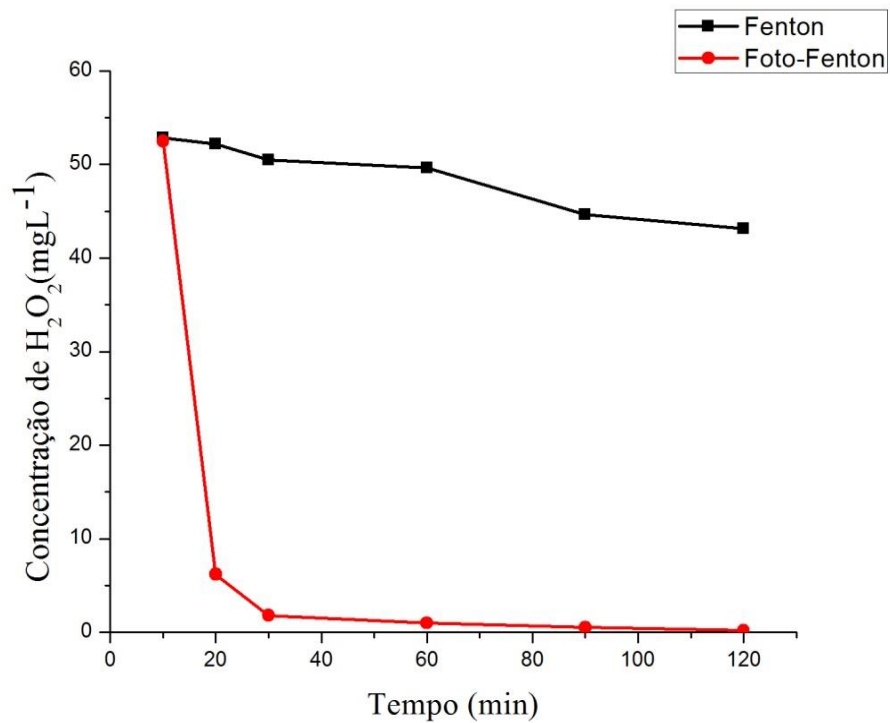


Figura 18: Variação do peróxido residual na cinética de degradação dos BTX $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=3$



Por outro lado, nas condições de reação de foto-Fenton a formação dos compostos fenólicos e a posterior degradação e estabilização pode estar associada ao rápido consumo do peróxido de hidrogênio nos primeiros 20 minutos de reação (Figura 18). Nestas condições, um dos reagentes é consumido rapidamente levando ao término da reação.

6.5. Ensaios de ecotoxicidade

6.5.1. Ensaio de ecotoxicidade utilizando *Sinapis alba* e *Daphnia magna*

Durante os processos Fenton e foto-Fenton alguns subprodutos são formados após o tratamento, podendo ser tóxicos ou não. Para verificar a toxicidade é necessário realizar ensaios biológicos e químicos para avaliar os riscos, qualidade e viabilidade para descarte em ambientes aquáticos. A toxicidade varia para cada substância, pois depende da sua diluição e dispersão na água. Para avaliar a poluição que a água contaminada pode causar, são feitos testes biológicos que são importantes, pois podem prever o impacto dos agentes sobre os vegetais, animais e seres humanos (Garcia *et al*, 2009).

Os ensaios de fitotoxicidade apresentam grande eficiência para avaliação da ação de compostos químicos que são derivados de resíduos e monitoramento da presença de contaminantes ambientais. Os monitoramentos através de plantas podem ser feitos através do índice de germinação e alongamento da raiz (Silva, 2014). Para que ocorra o crescimento embrionário da planta é necessário o fornecimento de energia e nutrientes, no teste de toxicidade são utilizadas águas contaminadas que tornam-se perigosas para a germinação e assim podendo avaliar os efeitos tóxicos em plantas que são muito sensíveis (Garcia *et al*, 2009).

Para o estudo de fitotoxicidade podem ser utilizados sementes de mostarda (*Sinapis alba*). Estas sementes permitem obter resultados rápidos e fáceis para os efeitos de contaminantes (Garcia *et al*, 2009).

Os testes de toxicidade são empregados para avaliar também a qualidade ambiental. Esses testes permitem utilizar plantas que são consideradas eficientes para avaliar e monitorar a toxicidade dos poluentes. A principal vantagem é a grande variedade das formas de avaliar a toxicidade como o alongamento das raízes, taxa de germinação, aspectos bioquímicos além de apresentar baixo custo (Bianchi *et al*, 2015).

Para as amostras de Fenton e foto-Fenton, os resultados (Tabela 10) mostraram que houve 100% no índice de germinação (Figura 19 e 20). O comprimento da radícula (cm) no tempo zero para o tempo 120 minutos no processo Fenton ocorreu inibição do crescimento, ou seja, houve diminuição do comprimento da radícula formada. Este resultado pode ser devido ao fato de que nas primeiras horas de germinação o desenvolvimento de muitos processos fisiológicos e deu na presença de algum produto tóxico alterando o desenvolvimento normal da planta. De acordo com Sobrero *et al*, 2008, o crescimento da planta tem uma sensibilidade muito grande à fatores externos. Em relação ao controle negativo ao tempo 0 min. houve uma redução de 8% no comprimento da radícula.

Para os ensaios com o sistema foto-Fenton, o comprimento da radícula no tempo 0 para o tempo 120 minutos mostrou um decréscimo. Este fato pode também ser explicado pela formação de produtos intermediários durante a reação que são tóxicos para a *Sinapis alba*.

Tabela 10: Avaliação da fitotoxicidade aguda em relação à sementes de *Sinapis alba*, antes e após tratamento por Fenton e foto-Fenton

Amostra	Média do Comprimento da radícula (cm)	ICR	IG%	Significância em relação ao controle (valor de p)	Efeito Crescimento Radicular
Controle negativo	5,8 ± 1,5	-----	100	-----	-----
Fenton t0	5,4 ± 1,4	0,92	100	<0,05	SE
Fenton t120	1,8 ± 0,4	0,31	100	<0,01	I
Foto-Fenton t0	4,6 ± 1,2	0,78	100	<0,01	I
Foto-Fenton t120	2,4 ± 0,64	0,40	100	<0,01	I

(ICR): Índice de Crescimento Relativo; (IG%) Índice de Germinação; (I) Inibição; (SE) Sem efeito.

Figura 19: Ensaio de toxicidade realizado para a *Sinapis alba* com Fenton tempo 0 min. e Fenton 120 min.

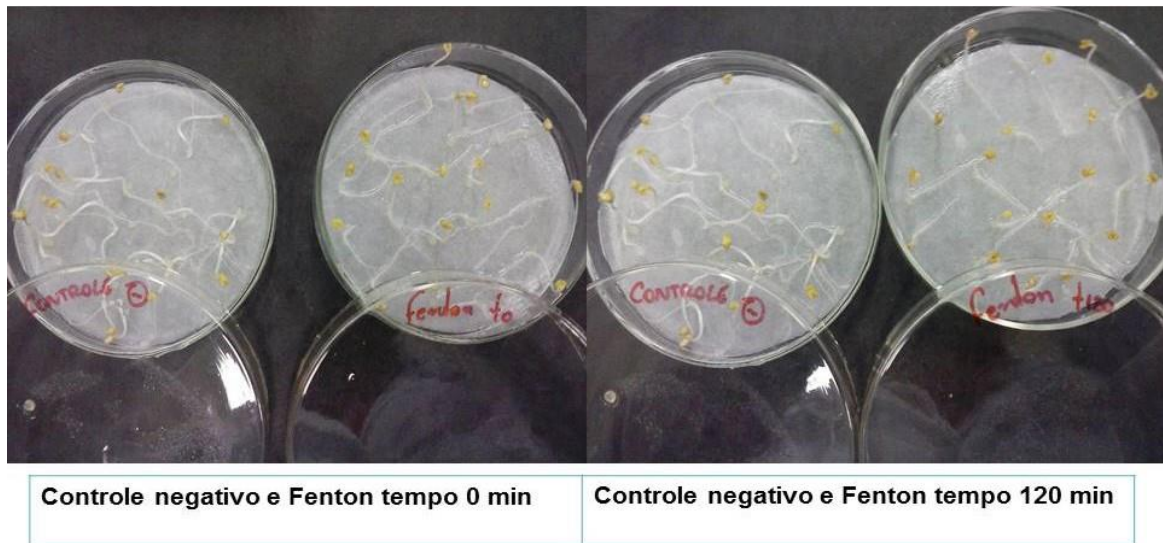
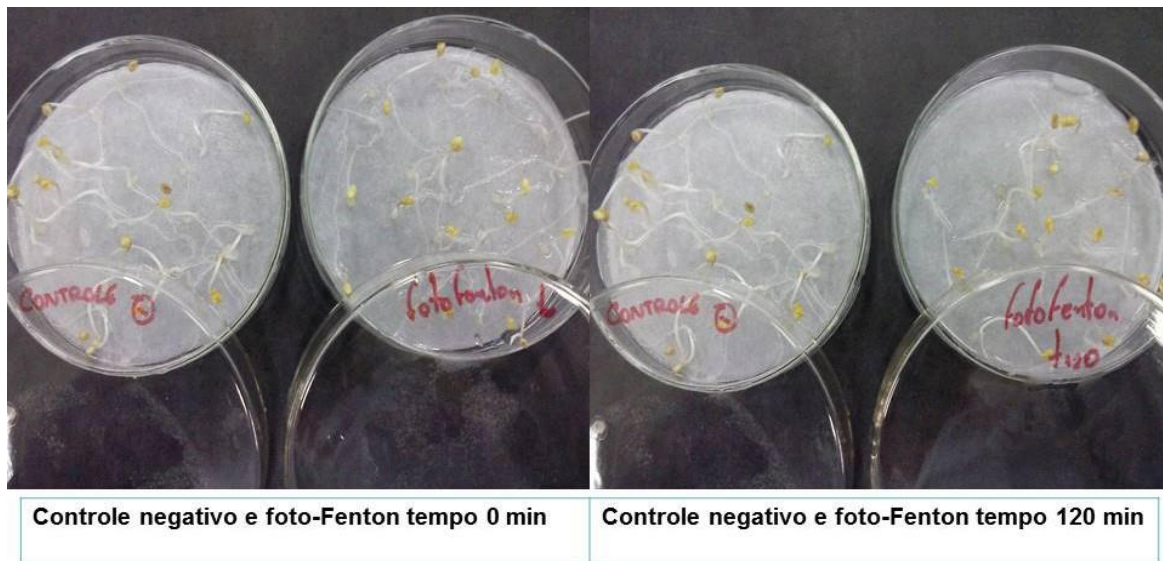


Figura 20: Ensaio de toxicidade realizado para a *Sinapis alba* com foto-Fenton tempo 0 min. e foto-Fenton 120 min.



O bioensaio utilizando como organismo teste a *Daphnia magna* foi realizado de acordo com o método proposto pela ABNT para toxicidade aguda, avaliando a imobilidade dos organismos (30) e o fator de toxicidade. Os organismos foram previamente escolhidos sendo que todos foram de tamanhos semelhantes.

Os resultados demonstram (Tabela 11), a toxicidade das amostras antes e após o tratamento via reação Fenton e foto-Fenton. É possível verificar que antes do tratamento as duas amostras apresentaram Fator 2 de toxicidade. Após o tempo 120 minutos sob condições de

reação de Fenton ocorreu uma diminuição da toxicidade uma vez que o fato da toxicidade diminuiu de 2 para 1. A remoção da toxicidade aguda é também representada pela diminuição da imobilidade dos organismos de 30% sem o tratamento para 10% após o tratamento.

Diferentemente, após o tratamento foto-Fenton a remoção da toxicidade aguda não ocorreu. Isto é, no tempo 0 (sem tratamento) ocorreu imobilidade de 30% dos organismos enquanto que no tempo 120 minutos foi para 100% de imobilidade, fato que configura aumento da toxicidade aguda após o tratamento foto-Fenton (Tabela 11). Além disso, o fator de toxicidade aumentou de 2 para 16.

Tabela 11: Avaliação da ecotoxicidade aguda em relação à *Daphnia magna*, antes e após o tratamento por processo Fenton e foto-Fenton

Amostra	Diluição FD (% de amostra)	% de imobilidade	Fator de Toxicidade
Fenton t 0	1 (100%)	30%	2
	2 (50%)	10%	
	4 (25%)	0%	
	8 (12.5%)	0%	
	16 (6.25%)	0%	
Fenton t 120	1 (100%)	10%	1
	2 (50%)	0%	
	4 (25%)	0%	
	8 (12.5%)	0%	
	16 (6.25%)	0%	
Foto-Fenton t 0	1 (100%)	30%	2
	2 (50%)	0%	
	4 (25%)	0%	
	8 (12.5%)	0%	
	16 (6.25%)	0%	
Foto-Fenton t 120	1 (100%)	100%	16
	2 (50%)	100%	
	4 (25%)	70%	
	8 (12.5%)	30%	
	16 (6.25%)	0%	

Legenda: (FD) Fator de Diluição; (FT) Fator de Toxicidade.

Como mostrado anteriormente, através do monitoramento por *CG-headspace*, obteve-se total degradação dos BTXs, sob condições de reação Fenton e foto-Fenton. Porém, através do monitoramento da evolução de espécies fenólicas foi constatado que houve formação de subprodutos (por ex. fenóis). Estes podem ser responsáveis pelo aumento da imobilidade dos organismos de *Daphnia magna* e, portanto, ter provocado o aumento da toxicidade. Resultados semelhantes aos observados neste trabalho, também foram encontrados por Romanelli (2004) e Micheletto (2013). Romanelli (2004) em seus estudos de toxicidade utilizando *Daphnia magna*, peixes e em culturas de células de peixe, observou que o organismo *Daphnia magna* quando exposto a 10 tipos de surfactantes apresentou maior sensibilidade diante dos outros compostos analisados, da mesma forma que demonstrou toxicidade após o tratamento. Micheletto (2013) utilizou organismo *Daphnia magna* para avaliar a toxicidade após tratamentos fotoquímicos e os resultados mostraram que mesmo após a remoção de 50% do carbono orgânico, assim como compostos fenólicos e compostos lignínicos, o efluente apresentou alta toxicidade. De acordo com o autor, após certo tempo de tratamento pode ter formado hidroquinonas, ácidos carboxílicos e catecóis que são compostos que possuem menor biodegradabilidade e maior toxicidade para este organismo teste.

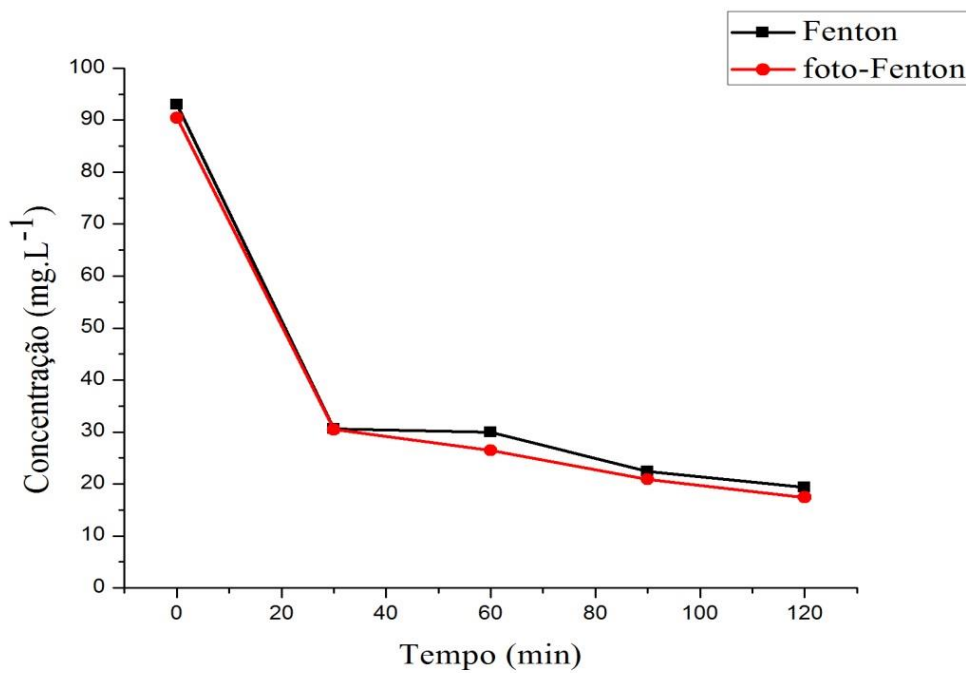
De acordo com Azevedo et al. (2006), compostos que são geralmente produzidos quando o radical hidroxila é eletrofilicamente adicionado ao anel aromático são o de catecol e quinonas. Sendo que no prosseguimento da reação ocorre a clivagem do anel aromático e formação de ácidos carboxílicos. Portanto, é bastante provável que alguns desses subprodutos estejam presentes na amostra e conferindo toxicidade após o tratamento. Ainda, o fenol é um dos produtos que são formados na degradação dos BTXs e apresenta alta toxicidade aguda em organismos que são utilizados como bioindicadores (Micheletto et al, 2013). Estudos realizados por Colonetti (2003) mostram que a presença do fenol nos organismos de *Daphnia magna* durante 48 horas gera 100% de imobilidade.

Segundo Micheletto et al. (2013) o aumento da toxicidade após o tratamento com radiação pode ser explicado pelo fato da amostra apresentar maior biodegradabilidade por possuir peso molecular menor e ser estéricamente menos impedido, sendo atacado mais facilmente formando produtos tóxicos e conseqüentemente aumentando a toxicidade após o tratamento.

Apesar do aumento de toxicidade após o tratamento foto-Fenton, houve uma diminuição da quantidade de carbono orgânico total da amostra (Figura 21). A remoção foi de

aproximadamente 80% para o Fenton e foto-Fenton após 120 minutos de reação, mostrando que talvez possa ter ocorrido a degradação de parte dos compostos fenólicos da amostra como nos estudos de Micheletto e Sampaio (2013) onde houve 50% de mineralização do carbono orgânico total.

Figura 21: Remoção de COT para Fenton e foto-Fenton após 120 minutos de tratamento



7 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho demonstraram através da avaliação de alguns parâmetros de mérito que a cromatografia gasosa associada a um sistema de *headspace* é um método confiável para determinação dos BTXs na faixa de concentração estudada. Os parâmetros avaliados encontram-se dentro dos valores aceitáveis de acordo com recomendações da ANVISA e INMETRO. O coeficiente de correlação de todas as curvas analíticas foi superior ao recomendado e foi observada alta exatidão, precisão. O desvio padrão relativo foi pequeno, aproximadamente 0,25%, mesmo utilizando mais de seis (6) pontos do que normalmente é recomendado para a construção das curvas analíticas.

O planejamento fatorial de experimentos permitiu encontrar a melhor condição de reação para realização do processo Fenton. A maior eficiência para a remoção dos BTXs é observada utilizando menores concentrações de reagente, ou seja, 5 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 50 mg L⁻¹ para o H₂O₂. Estas concentrações permitem degradação efetiva dos BTXs com menor custo.

A remoção dos BTXs presentes nas amostras de água contaminada artificialmente com gasolina foi acompanhada através de cromatografia gasosa acoplada ao sistema de *headspace*, fenóis totais e carbono orgânico total. A degradação dos BTXs foi superior a 99% após 90 minutos de reação Fenton e 99% após 60 minutos com irradiação (sistema foto-Fenton). A elevada eficiência do processo Fenton assistido por radiação visível deve-se a geração de maiores quantidades de radicais hidroxila capazes de degradar os hidrocarbonetos aromáticos. Por outro lado, altas taxas de remoção do carbono orgânico foi observada (80%) após 120 minutos de reação. Fato que demonstra que há necessidade de tempos muito maiores de reação para permitir a total mineralização dos compostos orgânicos presentes no meio reacional.

A avaliação dos efeitos toxicológicos antes e após o tratamento via reação de Fenton e foto-Fenton utilizando os bioindicadores *Sinapis alba* e *Daphnia magna* demonstraram que mesmo após o tratamento a água contaminada com BTXs apresentou toxicidade. Ainda, após o tratamento foto-Fenton a toxicidade foi ainda maior e isto pode estar associado a formação de uma quantidade maior de compostos fenólicos. Desta forma, é evidente que não podemos apenas avaliar a remoção dos hidrocarbonetos aromáticos (BTXs) uma vez que os subprodutos de reação podem conferir maior toxicidade que os compostos de origem e que processos diferentes de tratamento produzem intermediários diferentes em diferentes etapas do

tratamento. Também, podemos concluir que há necessidade de tempos maiores de reação para degradação dos BTXs e dos intermediários de reação de caráter fenólico. Portanto, é importante destacar que neste trabalho os resultados obtidos permitiram prever que além da avaliação dos parâmetros físico-químicos há também a necessidade da avaliação da toxicidade via bioensaios.

8 REFERENCIAS

ABBOUD, N.A. The Promise of Bioremediation. *EcoMena Echoing Sustainability*. 2016.

AMMAR,H.B., BRAHIM,M.B., ABDELHÉDI,R., SAMET,Y. Enhanced degradation of metronidazole by sunlight via photo-Fenton process under gradual addition of hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 420, p. 222-227, 2016.

ANDRADE, J.A; AUGUSTO,F.; JARDIM,I.C.S.F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. *Eclét. Química*. São Paulo, Vol. 35, n.3, 2010.

ARAÚJO,K.S.; MALPASS,G.R.P.; URIAS,P.M.; CUNHA,P.C.R. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. *Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais*. 2014.

ASGHAR,A.; RAMAN,A.A.A.; DAUD,W.M.A.W. Advanced oxidation process for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of cleaner production*. Malaysia, set. de 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 12713. *Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda – Método de ensaio com Daphnia spp (Cladocera, Crustacea)*, 2016.

AZEVEDO,E.B., NETO,F.R.A., DEZOTTI,M. Lumped kinetics and acute toxicity of intermediates in the ozonation of phenol in saline media. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 128 (2), p. 182-191, 2006.

AZUBUIKE,C.C., CHIKERE,C.B., OKPOKWASILI,G.C. Bioremediation techniques-classification based on site application: principles, advantages, limitations and prospects. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 32:180. 2016.

BENACI,V. Avaliação de métodos de análise para carbono orgânico em amostras de interesse agrônômico. *Instituto Agrônômico*. São Paulo, 2010.

BERCK, P., LEVY, A., CHOWDHURY, K. Na analysis of the world's environment and population dynamics with varying carrying capacity, concerns and skepticism. *Ecological Economics*. Vol. 73, p. 103-112, 2012.

BENEDETTI, S. Avaliação do teor de carbono orgânico total na qualidade da água: aplicação na radiofarmácia. *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*. São Paulo, 2012.

BIANCHI, J., MANTOVANI, M.S., MORALES, M.A.M. Analysis of the genotoxic potential of low concentrations of Malathion on the *Allium cepa* cells and rat hepatoma tissue culture. *Journal of Environmental Sciences* 36. p. 102-111, 2015.

BRILLAS, E. A Review on the Degradation of Organic Pollutants in Waters by UV Photoelectro- Fenton and Solar Photoelectro- Fenton. *Journal Braz. Chem. Soc.*, Vol. 25, nº 3, 393-417, 2014.

CABEÇA, M.C.S., FILGUEIRAS, S. CANTANHEDE, T. Estudo da taxa de corrosão (TC/TPC) através de ensaio de ultrassom em um tanque de armazenamento de derivados de petróleo: um estudo de caso. *Revista do Centro de Estudos em Desenvolvimento Sustentável*. nº 1, 2014.

CETESB. Ações corretivas baseadas em risco (ACBR) aplicadas a áreas contaminadas com hidrocarbonetos derivados de petróleo e outros combustíveis líquidos. Artigo 1º, inciso VII, diretoria nº 010/2006/C. 2015.

CHU, L., WANG, J., DONG, J., LIU, H., SUN, S. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide. *Chemosphere*. Vol. 86, p. 409-414, 2012.

COELHO, L.M., REZENDE, H.C., COELHO, L.M., SOUSA, P.A.R., MELO, D.F.O., COELHO, N.M.M. Biorremediation of Polluted Waters Using Microorganisms. *InTech, Open Science Open Minds*. 2015.

COLONETTI, J. Avaliação da toxicidade do carbaril, carbofuran e fenol utilizando *Daphnia magna* como bioindicador. *Engenharia Ambiental*. 2003.

CORREA, M.J.M.; JACOBINA, A.J.R.; SANTOS, S.A.; PINHEIRO, R.D.C.; MENEZES, M.A.C.; TAVARES, A.M.; PINTO, N.F. Exposure to benzene in gas stations in Brazil: occupational health surveillance (VISAT) network. *Ciência e Saúde*. 4637-4648, 2014.

CRUZ, S.L., GARCIA, M.T.R., WOODWARD, J.J. Review of toluene action: clinical evidence, animal studies and molecular targets. *Journal of drug and alcohol research*. 3:235840, 2014.

DEZOTTI, M. Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Parâmetros para caracterização de efluentes na qualidade das águas de despejo. *Escola Piloto de Engenharia Química*. Volume 5. Rio de Janeiro, 2008.

DURIGAN, M.A., VAZ, S.R., ZAMORA, P.P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. *Rev. Química Nova*. Vol. 35, nº 7. São Paulo, 2012.

FARIAS, L.M., SELLITTO, M.A. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectiva futuras. *Revista Liberato, Novo Hamburgo*. Vol. 12, nº 17, p. 01-106, 2011.

FERREIRA, J.P., FERNANDES, R.L. Estudo dos efeitos da remediação eletrocinética em um solo contaminado por hidrocarbonetos. *Escola Politécnica*. 2010.

FILHO, J.M. Contaminação do lençol freático por hidrocarbonetos em SP. *Engenharia civil e ambiental*. 2015.

FINOTTI, *et al*; Evaluation of the ethanol influence over the volatilization grade of BTEX in soil impacted by gasoline/ethanol spills. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. Vol. 14, n. 4, p. 443-448, 2009.

FIGLIANO, M., SANTOS, E. P., SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital*. Vol. 18, nº 1, p. 79-91. 2014.

FREIRE, P. A. C., TRANNIN, I. C. B., SIMÕES, S. J. C. Bombeamento e tratamento da fase livre em Aquífero Litorâneo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. Vol. 19, n. 4, 2014.

FU, X., GU, X., LU, S., SHARMA, V. K., BRUSSEAU, M. L., XUE, Y., DANISH, M., FU, G. Y., QIU, Z., SUI, Q., Benzene oxidation by Fe(III) active percarbonate: matrix-constituent, effects and degradation pathways. *Chemical Engineering Journal*. V.309, p.22-29, 2017.

GALANTE, G. C. S. Plumas de contaminação por hidrocarboneto em diferentes cenários hidrogeológicos paulistas. *Instituto de Geociências*. 2008.

GARCIA, J. C., SIMIONATO, J. I., ALMEIDA, V. C., PALÁCIO, S. M., ROSSI, F. L., SCNEIDER, M. V., SOUZA, N. E. Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ systems and their toxic effects on *Lactuca sativa* seedlings. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. Vol. 20, nº 9, São Paulo, 2009.

GUILHEN, S. N., PIRES, M. A. F., DANTAS, E. S. K. D., XAVIER, F. V. Validação de metodologia analítica para determinação de mercúrio total em amostras por espectrofotometria de absorção atômica. *Química Nova*. Vol. 33, nº 6, São Paulo, 2010.

GUSTINELLI, M., ROMBALSO, C. F. S. Adsorção das frações solúveis da gasolina em água. São Paulo, 2015.

GUZMAN, P. V., GIANNAKIS, S., PALMA, R. A. T., PULGARIN, C. Remarkable enhancement of bacterial inactivation in wastewater through promotion of solar photo-Fenton at near-neutral pH by natural organic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 205, p. 219-227, 2017.

HILKE,I., General principles for the quantification of Total Organic Carbon (TOC) in environmental solid and liquid samples. *Technical Reports – Max-Planck-Institut für Biogeochemie* 30, 2015.

INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM (IRIS). Toxicological Review of Benzo[a]pyrene. *United States Environmental Protection Agency*, 2004.

JURAS,O.A.G.M. Os impactos da indústria no meio ambiente. *Consultoria Legislativa*, 2015.

KANDYALA,R., RAGHAVENDRA,S.P.C., RAJASEKHARAN,S.T. Xylene: An overview of its health hazards and preventive measures. *Journal of Oral and Maxillofacial Pathology*. 14(1): 1-5, 2010.

KUNDE,G.B., YADAV,G.D. Synthesis, characterization and application of iron-aluminate nodules in advanced Fenton's oxidation process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3:2010-2021, 2015.

LAMM, S.H., ENGEL,A., JOSHI,K.P., BYRD,D.M., CHEN,R. Chronic myelogenous leucemia and benzene exposure: A systematic review and meta-analysis of the case-control literature. *Chemico-Biological Interactions*. Vol. 182, p. 93-97, 2010.

LIMA,L.S. Desenvolvimento de procedimento em fluxo com detecção espectrofotométrico para análise de bromoprida em medicamentos e/ou fluido biológico. *Instituto de Química*. 2009.

LOPES,V.S.M. Avaliação preliminar da contaminação por BTEX, em água subterrânea de poços tubulares. *Centro de tecnologia (CT)*. 2011.

MACHADO,M.M., MACHADO,M.M., DUTRA,A.R.A., MOECKE,E.H.S., CUBAS,A.L.V. Construção de um reator de plasma descarga corona para eliminação de compostos orgânicos voláteis. *Rev. Química Nova*, Vol. 38, nº 1, p. 128-131, 2015.

MALAGUARNERA,G., CATAUDELLA,E., GIORDANO,M., NUNNARI,G., CHISARI,G., MALAGUARNERA,M. Toxic hepatitis in occupational exposure to solvents. *World Journal of Gastroenterology*. 18(22): 2756-2766, 2012.

MARÍN,C.M. How is water distributed around the world. *The energy of change*. 2015.

MARTINS,C.P. Avaliação da biodegradação de compostos BT da gasolina, com e sem a adição de etanol, em solos residuais de gnaiss por meio de ensaios em colunas. 2015.

MARTINS,L.M., SILVA,C.E., NETO,J.M.M., LIMA,A.S., MOREIRA,R.F.P.M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Vol. 16, nº 3, 261-270, 2011.

MENEZES,A.M., MOREIRA,C.A., ILHA,L.M., SCHWEIG,C. Estudo geofísico de vazamento de combustíveis em posto de abastecimento. *Geociências*. Vol. 30, nº 4, p. 491, 2011.

MICHELETTO,J., SAMPAIO,N.M.F.M. Avaliação da eficiência do processo UV/H₂O₂ no tratamento de efluente kraft e da toxicidade para *Daphnia magna*. 2013.

MITRE,T.K., LEÃO,M.M.D., ALVARENGA,M.C.N. Tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel utilizando processo Fenton. *Engenharia Sanitária Ambiental*. Vol. 17, nº 2, p. 129-136, 2012.

MONTGOMERY,D.C. Design and Analysis of Experiments: Introduction to Factorial Designs. *Eighth Edition*, 2013.

MORAES,S.B., SOUZA,E.F. Uso de surfactantes na solubilização de LNAPLs compostas para descontaminação de solos e proteção de águas subterrâneas. *Águas Subterrâneas*. 2010.

MOREIRA,C.A., DOURADO,J.C. Análise de contaminantes de fase líquida não aquosa (NAPLs) por aplicação do método eletromagnético indutivo (EM). *Revista Brasileira de Geofísica*. Vol. 23, nº 3, São Paulo, 2015.

NIAZ,K., BAHADAR,H., MAQBOOL,F., ABDOLLAHI,M. A review of environmental and occupational exposure to xylene and its health concerns. *Journal Experimental and Clinical Sciences*. 14:1167-1186, 2015.

NOGUEIRA,R.E.P., TROVÓ,A.G., SILVA,M.R.A., VILLA,R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Rev. Química Nova*, Vol. 30, nº 2, 400-408, 2007.

OCHOA,B.; RAMOS,L.; GARIBAY,A.; PÉREZ-CORONA,M.; CUEVAS,M.C.; CÁRDENAS,J.; TEUTLI,M.; BUSTOS,E. Electrokinetic treatment of polluted soil at pilot level coupled to an advanced oxidation process of its wastewater. *Physics and Chemistry of the Earth 91*, pg.68-76, 2016.

OLIVEIRA,F. Remoção de paracetamol em solução aquosa via Processos Oxidativos Avançados (Fenton e foto-Fenton) . *Escola de Engenharia*, 2016.

OSHA (Occupational Safety and Health Standards). Toxic and Hazardous Substances. United States Department of Labor.

PARK,H., CHOI,W. Photocatalytic conversion of benzene to phenol using modified TiO₂ and polyoxometalates. *Catalysis Today*. Vol. 101, p. 291-297, 2005.

POHLMANN,P.H.M. Remoção físico-química de nitrogênio: air stripping da amônia em água residuária sintética. *Engenharia Ambiental*, 2013.

Resolução CONAMA Nº 273, de 29 de novembro de 2000, Publicada no DOU nº 5, de 8 de janeiro de 2001, Seção 1, p. 20-23. *Licenciamento Ambiental*.

RIBANI,M., BOTTOLI,C.B.G., COLLINS,C.H., JARDIM,I.C.S.F., MELO,L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*. Vol. 27, nº5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO,J.L.D., CATEN,C.S. Projeto de Experimentos: Experimentos com Fatores a Níveis Aleatórios. *Escola de Engenharia*. 2011.

ROMANELLI,M.F. Avaliação da toxicidade aguda e crônica dos surfactantes DSS e LAS submetidos à irradiação com feixes de elétrons. *Instituto de pesquisas energéticas e nucleares*. 2004.

SALLES,C.A., SILVA,J.B.A., SILVA,R.B.S. Planejamento e análise de experimentos para avaliação de resultados de ensaios mecânicos em blendas de polipropileno e polietileno de alta densidade. *Engenharia de Produção*. São Paulo, 2010.

SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo). Água no Planeta, 2017.

SILVA,D.N., NETO,A.A.E., CUNHA,G.M.A., FILHO,O.C., NASCIMENTO,C.A.O. Processo foto-Fenton aplicado ao tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, nº 14, 2009.

SILVA,F.V. Aplicação da fotocatalise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em reator contínuo. *Escola de Engenharia*. 2007.

SILVA,Z.E. Estudo da remoção de compostos orgânicos, benzeno e tolueno, em solução aquosa por Processo Oxidativo Avançado do tipo Fenton. Natal, 2009.

SKOOG, D. A., HOLLER, J. F., CROUCH, S. R. Principles of Instrumental Analysis. Florence, KY: Cengage Learning, Brooks Cole. 6ª Ed, 2009.

SNYDER,R. Leukemia and Benzene. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. Aug. 9(8): 2875-2893, 2012.

SOUZA,K.V., ZAMORA,P.P., ZAWADZKI,S.F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. *Rev. Química Nova*. Vol. 31, nº 5, São Paulo, 2008.

SOSAMONY,K.J., SREEJA,P.H. A comparative study of homogeneous and heterogeneous Photo-Fenton process for Textile wastewater treatment. *Procedia Technology* 24, p. 217-223, 2016.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa L.* In: ROMERO, P. R.; CANTÚ, A. M. (Ed.) Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas em água y suelo - La experiencia en México. *Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales*, p. 55-68, 2008.

TAKASHINA,T.A. Tratamento da água ácida retificada utilizando processos oxidativos avançados. *Universidade Federal do Paraná*, 2013.

TIBURTIUS,E.R.L., PERALTA-ZAMORA,P., EMMEL,A. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. *Rev. Química Nova*. Vol. 32, nº 8. São Paulo, 2009.

WANG,N. ZHENG,T. ZHANG,G. WANG,P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4, n. 1, p. 762-787, 2016.

WEISEL,C.P. Benzene exposure: An overview of monitoring methods and their findings. *Chemical-biological*. 2010;184(0):58-66.

YASAR,S., YILDIRIM,E., KOKLU,M., GURSOY,E., CELIK,M., YUKSEL,U.C. A case of reversible cardiomyopathy associated with acute toluene exposure. *Turkish Journal of Emergency Medicine*. 16(3):123-125, 2016.

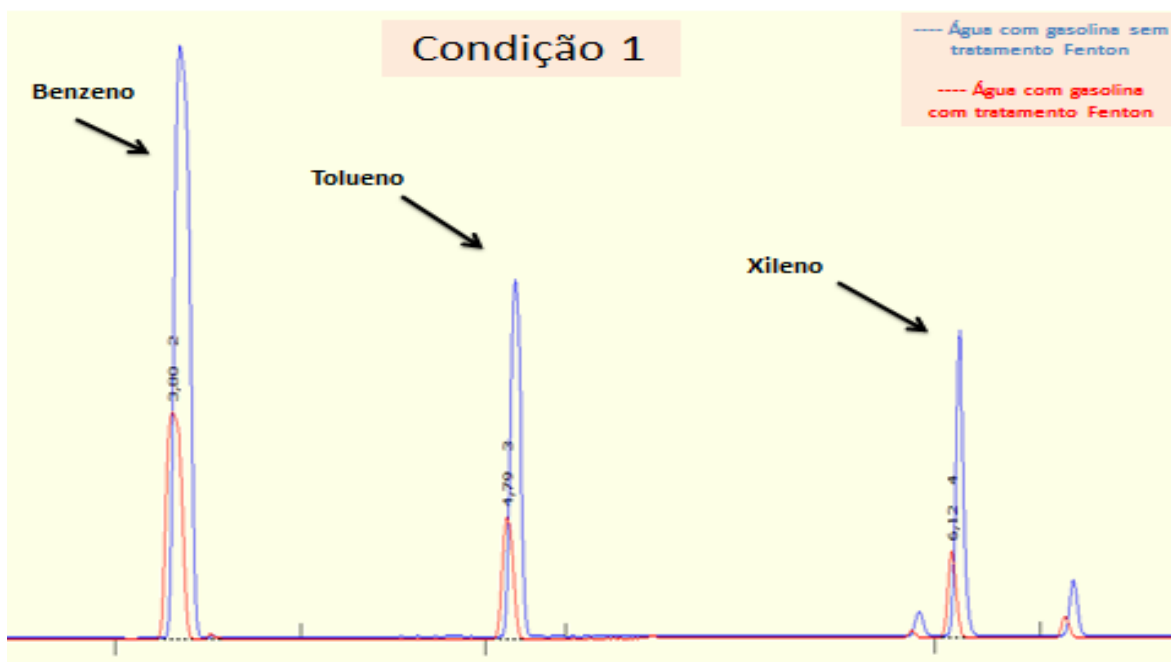
YOUNG,B.J., RIERA,N.I., BEILY,M.E., BRES,P.A., CRESPO,D.C., RONCO,A.E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. *Journal Ecotoxicology and Environmental Safety* 76. p. 182-186, 2012.

YOUSSEF,N.A., SHABAN,S.A., IBRAHIM,F.A., MAHMOUD,A.S. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. *Egyptian Journal of Petroleum*. Vol. 25, p. 317-321, 2016.

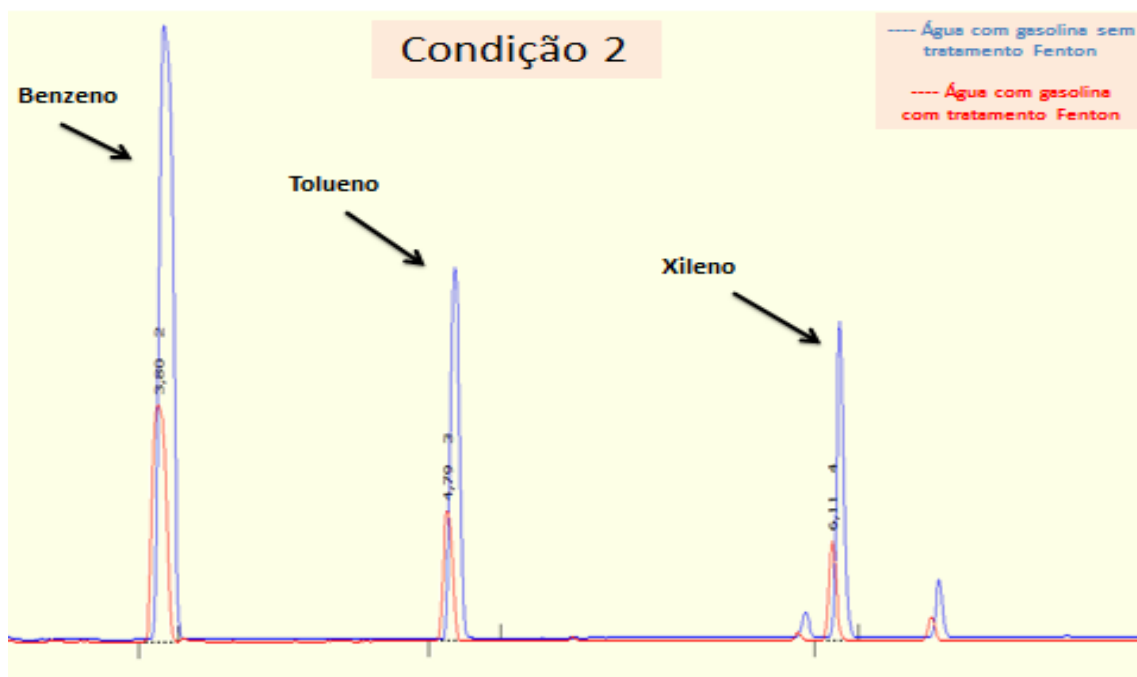
ZHU,J.,WANG,H.,YANG,S., GUO,L., LI,Z., WANG,W., WANG,S., HUANG,W., WANG,L., YANG,T., MA,Q.,BI,Y. Comparison of toxicity of Benzene Metabolite Hydroquinone in Hematopoietic Stem Cells Derived from Murine Embryonic Yolk Sac and Adult Bone Marrow. *Plos One*. 2013.

ANEXO

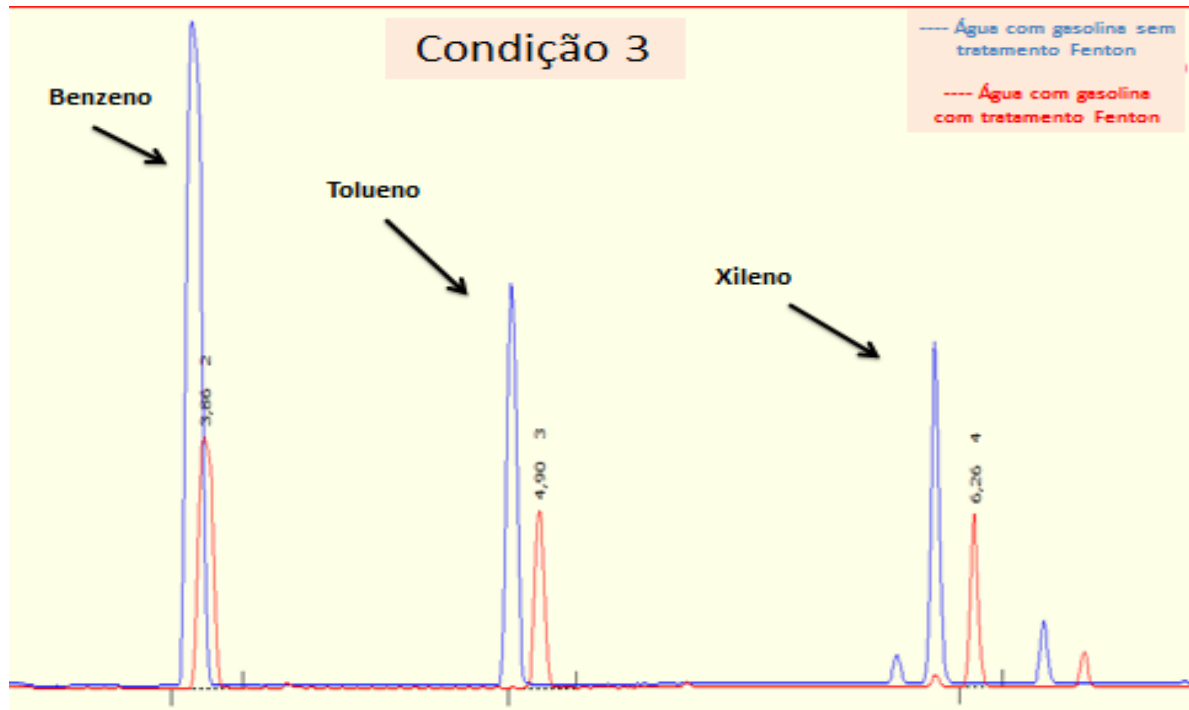
Cromatograma com a Condição 1, com remoção de BTX 63,9%, 64,5% e 74,09% respectivamente.



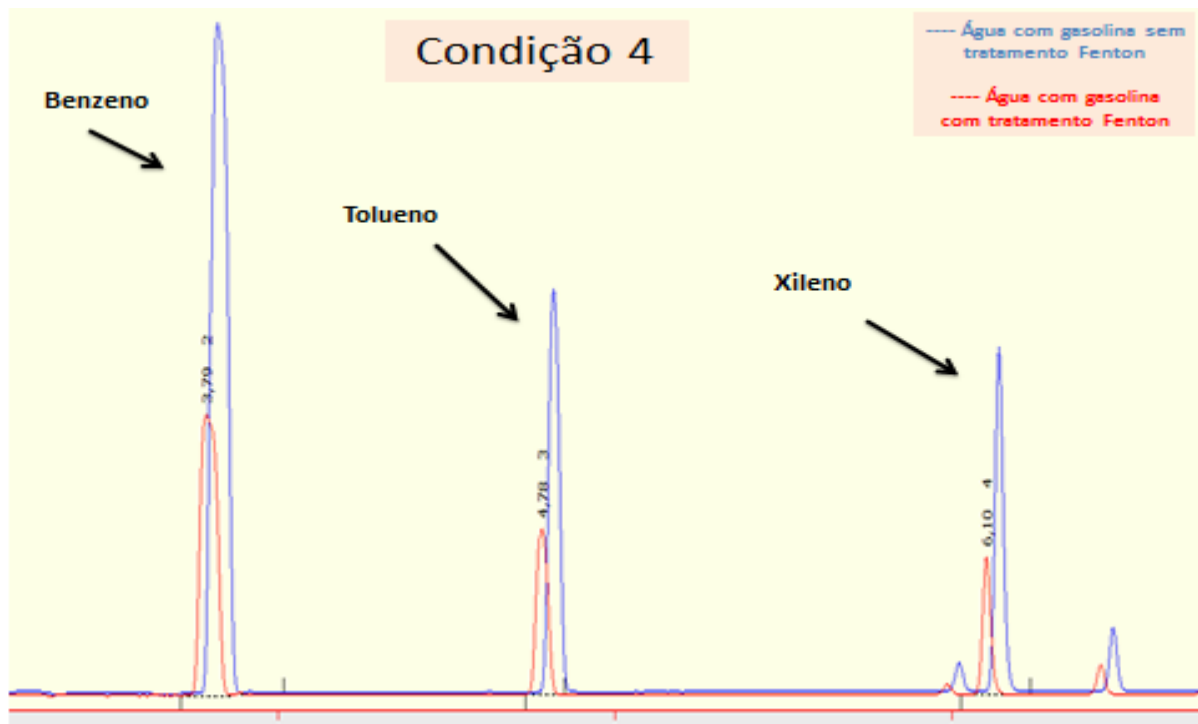
Cromatograma com a Condição 2, com remoção de BTX 60,61%, 61,67% e 72,78% respectivamente.



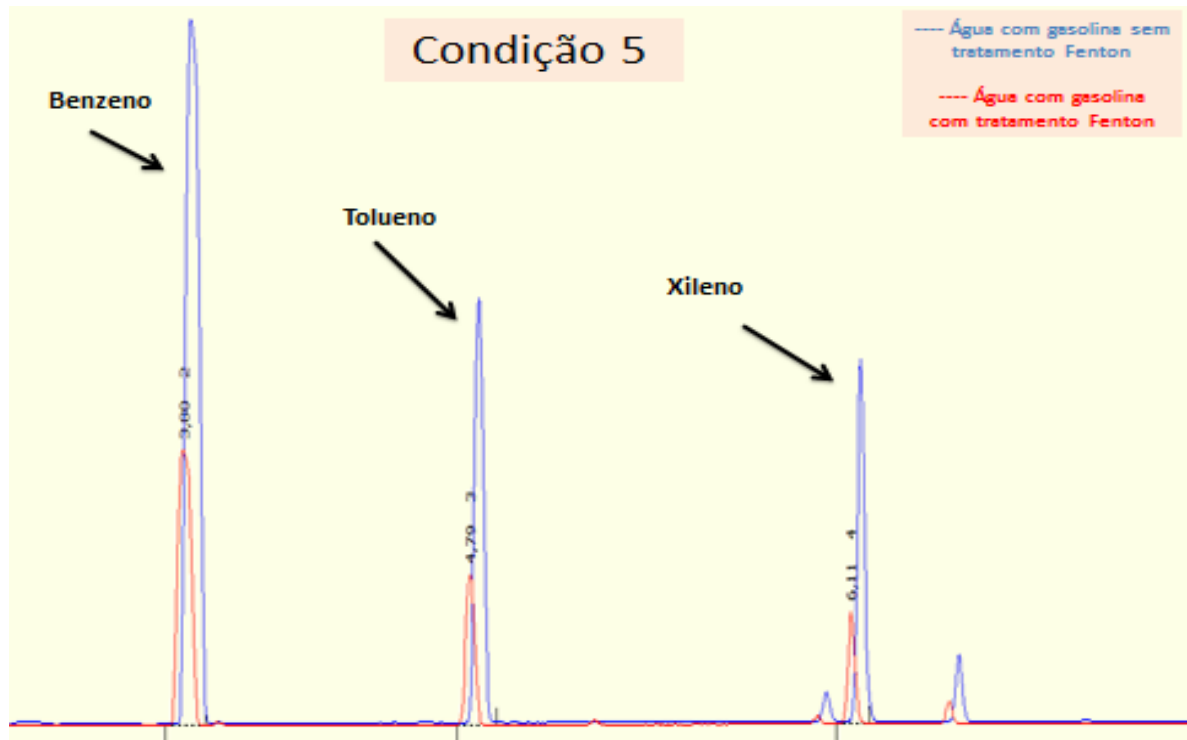
Cromatograma com a Condição 3, com remoção de BTX 58,42%, 60,79% e 68,98% respectivamente.



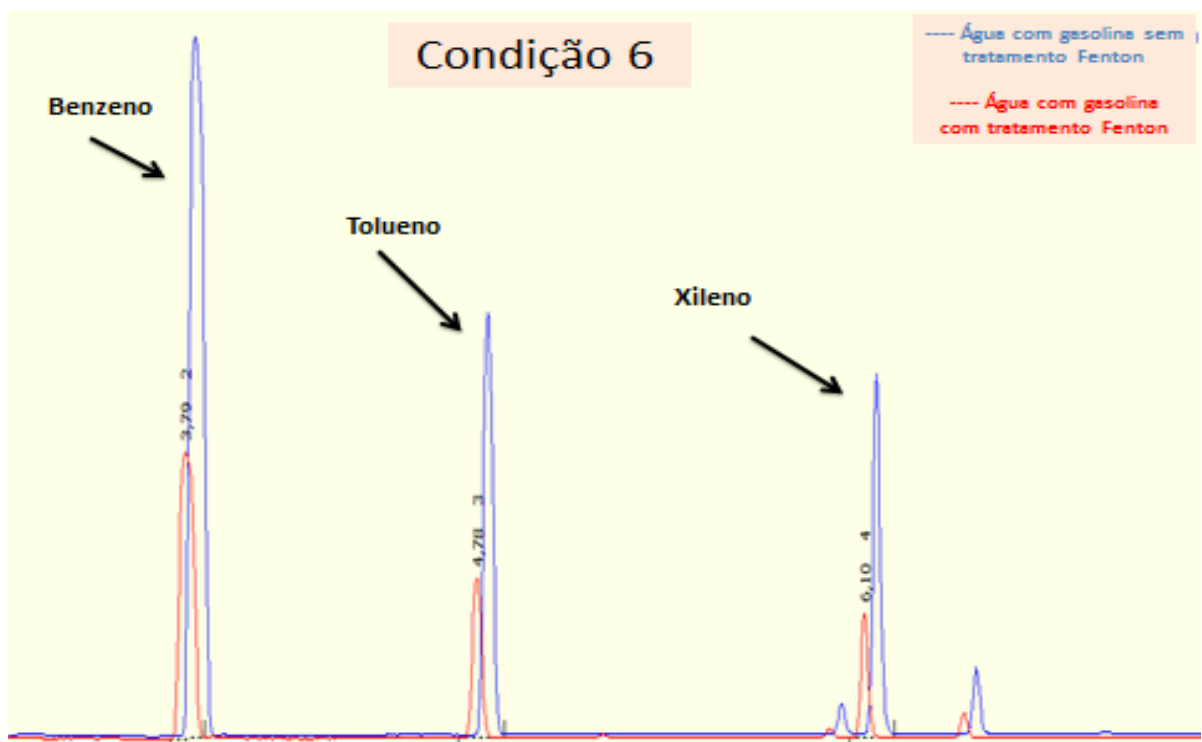
Cromatograma com a Condição 4, com remoção de BTX 57,33%, 62,11% e 70,88% respectivamente.



Cromatograma com a Condição 5, com remoção de BTX 49,67%, 55,06% e 68,98% respectivamente.



Cromatograma com a Condição 6, com remoção de BTX 54,60%, 58,15% e 69% respectivamente.



Cromatograma com a Condição 7, com remoção de BTX 56,23%, 62,11% e 63,56% respectivamente.

