

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

DANIELA TIDRE DE SOUZA

REMEDIÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM GASOLINA VIA PROCESSO
TIPO-FENTON E AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE.

PONTA GROSSA

2017

DANIELA TIDRE DE SOUZA

REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM GASOLINA VIA PROCESSO
TIPO-FENTON E AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE.

Dissertação apresentada como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius

PONTA GROSSA

2017

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

S729 Souza, Daniela Tidre de
Remediação de solo contaminado com gasolina via processo tipo-Fenton e avaliação da fitotoxicidade/ Daniela Tidre de Souza. Ponta Grossa, 2017.
84f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientadora: Prof^a Dr^a Elaine Regina Lopes Tiburtius.

1.Tipo-Fenton. 2.BTX. 3.Remediação de solo. 4.Fitotoxicidade. I.Tiburtius, Elaine Regina Lopes. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Química Aplicada. III. T.

CDD: 541.183

TERMO DE APROVAÇÃO

DANIELA TIDRE DE SOUZA

“REMEDIÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM GASOLINA VIA PROCESSO TIPO-FENTON E AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE”

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 Elenise Sauer
UTFPR/PR



Prof Dr Sandro Xavier de Campos
UEPG/PR

Ponta Grossa, 24 de outubro de 2017

*"O sucesso nasce do querer, da
determinação e persistência em se
chegar a um objetivo. Mesmo não
atingindo o alvo, quem busca e vence
obstáculos, no mínimo fará coisas
admiráveis."*

José de Alencar

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente a minha orientadora Professora Dr^a Elaine Regina Lopes Tiburtius pela paciência e atenção dada no decorrer desses anos. Pelas orientações, amizade e oportunidade de aprendizado e conhecimento.

À Professora Dr^a Elenise Sauer pela atenção e dedicação. Sua parceria e paciência foram fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho. Agradeço por disponibilizar do seu tempo e estar presente em todos os momentos, incentivando-me nas horas mais difíceis, levarei sempre seus ensinamentos científicos e de vida.

À Refinaria Presidente Getúlio Vargas (Repar) pelo fornecimento da gasolina sem etanol. Ao Professor Dr^o Sergio da Costa Saab e ao seu aluno Luis V. Prandel pela realização da análise de Fluorescência de Raios X.

Agradeço a Professora Dr^a Adriane Freitas e seu aluno Vinicius pela disponibilidade da realização dos ensaios de toxicidade.

Ao C-LABMU/PROPESP pelas análises cedidas.

À CAPES pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus colegas e amigos por todo o companheirismo, Caroline, Bruna, Flávia, Viviane, Vitor, Elisabeth, Ariane e Davi.

Aos colegas de laboratório da UTFPR Campus Ponta Grossa, Priscila, Flavia, Klaiani, Carol e Junior. Gostaria de agradecer ao Professor Dr^o Eduardo Chaves pela disponibilidade e ajuda prestada.

Agradeço a toda a minha família que, com muito carinho e apoio proporcionaram sem medir esforços que eu chegasse até a mais essa etapa de minha vida. Em especial a minha vó Julia, meus pais Mauricio e Sandra, irmãos Anderson e Ana Julia, à minha querida tia Silmara, Tati e Duda.

Agradeço ao meu noivo Gustavo pelo incentivo, compreensão e carinho. Por sempre estar ao meu lado, disposto a me ajudar. À segunda família, ao qual fui agraciada, Scheila, Luis e Camila.

À todos que de alguma forma me apoiaram e contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento desse trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

A contaminação dos solos pelo derramamento de gasolina é um grande problema ambiental, principalmente devido aos hidrocarbonetos constituintes da gasolina como o benzeno, tolueno e xilenos. Desta forma, estudos de técnicas modernas de remediação de áreas contaminadas são de grande importância. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são muito aplicados na remediação de áreas contaminadas com hidrocarbonetos, dentre estas, destaca-se o processo tipo-Fenton, esse processo consiste basicamente da decomposição do peróxido de hidrogênio catalisado por íons Fe^{3+} , onde também pode ser catalisado pelas formas minerais de ferro presente no solo. Em decorrência disso, este trabalho teve como objetivo avaliar e comparar a eficiência do processo tipo-Fenton com adição de Fe^{3+} e utilizando o ferro mineral, assim como, avaliar o efeito da presença de etanol na gasolina durante o tratamento e a fitotoxicidade. Para as determinações utilizou-se cromatografia gasosa acoplada ao sistema de headspace, onde também houve uma extração prévia associando a adição de cloreto de sódio, vortex e ultrassom, apresentando índices de recuperação entre 79,25% a 108,41% para o benzeno. A determinação dos BTX via CG-*headspace* mostrou-se um método confiável uma vez que na faixa linear estudada (0,05 a 80 mg Kg^{-1}) apresentou boa linearidade com $R^2=0,9989$ para o benzeno e a precisão avaliada ficou entre 0,87 e 3,18%. Os resultados obtidos dos estudos de degradação mostraram que os processos foram eficientes na remoção dos BTX. Para as reações com adição de ferro (Fe^{3+}) a redução dos BTX foi maior que $93 \pm 0,08\%$ e $91 \pm 0,24\%$ para as gasolinas com e sem etanol, respectivamente após 120 minutos de reação. E para as reações utilizando apenas o ferro mineral, a remoção foi maior que $89 \pm 0,78\%$ e $67 \pm 0,49\%$ com etanol e sem etanol. Evidenciando a eficiência dos óxidos de ferro presentes nessa amostra de solo. Apesar da elevada eficiência na remoção dos BTX, os ensaios de fitotoxicidade realizados após o tratamento com sementes de *Lactuca sativa* mostraram aumento na fitotoxicidade. Os resultados mostraram que após o tratamento e independente do processo utilizado não ocorreu germinação das sementes. Desta forma, os resultados indicam que subprodutos formados durante a degradação, apresentam maior toxicidade frente ao bioindicador *Lactuca sativa*. Desta forma, embora os processos de remediação utilizados neste estudo mostrarem ser eficientes na remoção dos BTX (remoção > 67%), o tempo do tratamento de 120 minutos não é o suficiente para remover a fitotoxicidade.

Palavras Chave: Tipo-Fenton, BTX, Remediação de solo, Fitotoxicidade.

ABSTRACT

The contamination of soils by gasoline spills is a biggest environmental problem, mainly due to the hydrocarbons that derived from gasoline such as benzene, toluene and xylene. In this way, studies of modern remediation techniques of contaminated areas are important. The Advanced Oxidative Processes (AOPs) have are widely employed in remediation of areas contaminated by hydrocarbons, among the Fenton-*type* process, which has been used quite frequently in soil remediation. This process basically consists of the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by Fe^{3+} ions, and this process can also be catalyzed by the mineral forms of iron present in the soil. As a result, this work had as objective to evaluate and compare the efficiency of the Fenton-*type* process with addition of Fe^{3+} and using the mineral iron. As well as evaluating the effect of the presence of ethanol in gasoline during treatment and the phytotoxicity. For the determinations, gas chromatography coupled to the headspace system was used, where there was also a previous extraction associating the addition of sodium chloride, vortex and ultrasound, presenting recovery rates between 79,25% and 108,41% for benzene. The determination of BTX through CG-headspace proved to be a reliable method since in the studied linear range (0,05 to 80 mg Kg⁻¹) showed good linearity with $R^2=0.9989$ for benzene and the precision evaluated was between 0,87 and 3,18%. The results obtained from the degradation studies showed that the processes were efficient in the removal of BTX. The obtained results showed that the processes were efficient in the removal of BTX. For reactions with iron addition (Fe^{3+}) the reduction of BTX was greater than $93 \pm 0,08\%$ and $91 \pm 0,24\%$ for gasolines with and without ethanol, respectively after 120 minutes of reaction. And for reactions using only mineral iron, the removal was greater than $89 \pm 0.78\%$ and $67 \pm 0.49\%$ with ethanol and without ethanol, respectively. Evidence for the efficiency of iron oxides present in this soil sample. Despite the high efficiency of BTX removal, the phytotoxicity tests performed after treatment with *Lactuca sativa* seeds showed an increase in phytotoxicity. The results showed that after the treatment and regardless of the process used no germination of seeds occurred. Thus, the results indicate that by-products formed during degradation, present higher toxicity to the bioindicator *Lactuca sativa*. Thus, although the remediation processes used in this study prove to be efficient in removing BTX (removal > 67%), the treatment time of 120 minutes is not enough to remove phytotoxicity.

Keywords: Fenton-*like*; BTX, Soil remediation; Phytotoxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Principais atividades geradoras de contaminação de São Paulo e regiões.....	16
Figura 2	Estrutura química dos BTX.....	20
Figura 3	Ilustração da área da coleta do solo em estudo.....	34
Figura 4	Representação dos procedimentos para extração e determinação dos BTX por cromatografia gasosa acoplada ao <i>headspace</i>	40
Figura 5	Ensaio de toxicidade com o cultivo de sementes de <i>Lactuca sativa</i> (alface) em solo tratado pelo processo tipo-Fenton.....	41
Figura 6	Curva analítica analítica de 0,05 a 80 mg Kg ⁻¹ utilizando as médias da triplicata para o benzeno.....	44
Figura 7	Curva analítica de 0,05 a 80 mg Kg ⁻¹ utilizando as médias da triplicata para o tolueno.....	45
Figura 8	Curva analítica de 0,05 a 80 mg Kg ⁻¹ utilizando as médias da triplicata para o xileno.....	46
Figura 9	Difratograma de raios X obtido para a amostra de solo. Quartzo (Q), caulinita (C), hematita (H)	53
Figura 10	Infravermelho da amostra de solo.....	57
Figura 11	Degradação dos BTX da contaminação com gasolina comum nos tempos de 0, 60 e 120 min, com H ₂ O ₂ (2,8%) e Fe ³⁺ (6,5 mmol L ⁻¹) à pH natural do solo.....	58
Figura 12	Cromatograma dos BTX da contaminação com gasolina comum nos tempos de 0, 60 e 120 minutos, com H ₂ O ₂ (2,8%) e Fe ³⁺ (6,5 mmol L ⁻¹) à pH natural do solo.....	59
Figura 13	Degradação dos BTX da contaminação com gasolina comum nos tempos de 0, 60 e 120 min, com H ₂ O ₂ (2,8%) à pH natural do solo.....	60
Figura 14	Degradação dos BTX em gasolina comum por tipo-Fenton com H ₂ O ₂ (2,8%) com e sem adição de íons Fe ³⁺ (6,5 mmol ⁻¹) em 60 minutos de reação, com pH natural do solo.....	61

Figura 15	Degradação dos BTX da contaminação com gasolina sem etanol nos tempos de 0, 60 e 120 min, com H ₂ O ₂ (2,8%) e Fe ³⁺ (6,5 mmol L ⁻¹) à pH natural do solo.....	62
Figura 16	Cromatograma dos BTX da contaminação com gasolina sem etanol nos tempos de 0, 60 e 120 minutos, com H ₂ O ₂ (2,8%) e Fe ³⁺ (6,5 mmol L ⁻¹) à pH natural do solo.....	62
Figura 17	Degradação dos BTX da contaminação com gasolina sem etanol nos tempos de 0, 60 e 120 min, com H ₂ O ₂ (2,8%) à pH natural do solo.....	63
Figura 18	Degradação dos BTX em gasolina sem etanol por tipo-Fenton com H ₂ O ₂ (2,8%) com e sem adição de íons Fe ³⁺ (6,5 mmol ⁻¹) em 60 minutos de reação, com pH natural do solo.....	64
Figura 19	Mecanismos de degradação do benzeno pelo ataque do radical hidroxila, formando fenol, hidroquinona e catecol.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Solubilidade dos BTX em água.....	21
Tabela 2	Valores aceitos de BTX, que oferecem risco a saúde humana.....	24
Tabela 3	Processos oxidativos avançados mais utilizados.....	26
Tabela 4	Condições de incubação de Headspace.....	39
Tabela 5	Condições cromatográficas para determinação dos BTX.....	39
Tabela 6	Parâmetros de mérito para determinação do benzeno por CG (0,05 a 80 mg Kg ⁻¹)	45
Tabela 7	Parâmetros de mérito para determinação do tolueno por CG (0,05 a 80 mg Kg ⁻¹)	45
Tabela 8	Parâmetros de mérito para determinação do xileno por CG (0,05 a 80 mg Kg ⁻¹)	46
Tabela 9	Porcentagem de areia, argila e silte presente no solo.....	49
Tabela 10	Valor de pH em cloreto de cálcio.....	50
Tabela 11	Ácido húmico e fúlvico presente no solo.....	52
Tabela 12	Concentração de ferro na amostra de solo obtido por absorção atômica de chama.....	52
Tabela 13	Compostos presente na amostra de solo.....	55
Tabela 14	Avaliação da fitotoxicidade frente a sementes de <i>Lactuca sativa</i> , antes e após tratamento por tratamento tipo-Fenton com e sem ferro.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BTX	Benzeno, tolueno e xilenos
CETESB	Secretaria Estadual de Meio Ambiente de São Paulo
CIMA	Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
DRX	Difração de raios X
EPA	Agência de Proteção Ambiental
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IV	Infravermelho
IARC/OMS	Agencia Internacional de Pesquisa em Câncer
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PRC	Postos Revendedores de Combustíveis
SSST	Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1. CONTAMINAÇÃO POR PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS.....	15
2.1.1. Postos de combustível como agente de contaminação.....	17
2.2. GASOLINA	18
2.3. HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS.....	20
2.4. TOXICIDADE DOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS	21
2.5. CONTAMINAÇÃO DE SOLOS	22
2.6. PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO.....	24
2.6.1. Processos Oxidativos Avançados	26
2.6.2. Processos Fenton.....	27
2.7. TESTE DE TOXICIDADE	30
2.8. CROMATOGRAFIA GASOSA	31
3. OBJETIVO.....	33
3.1. OBJETIVO GERAL	33
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
4. METODOLOGIA.....	34
4.1. REAGENTES	34
4.2. AMOSTRA DE SOLO	34
4.3. PREPARO DA AMOSTRA.....	35
4.4. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	35
4.4.1. Análise Granulométrica.....	35
4.4.2. Determinação do pH do solo	35
4.4.3. Determinação de Ferro	36
4.4.4. Matéria Orgânica	36
4.4.5. Determinação de ácido húmico e fúlvico	36
4.4.6. Espectroscopia de infravermelho	37
4.4.7. Difração de Raios X	37
4.4.8. Fluorescência de Raios X.....	37
4.5. FORTIFICAÇÃO DA AMOSTRA DE SOLO COM GASOLINA	38
4.6. APLICAÇÃO DO PROCESSO TIPO-FENTON	38
4.7. FERRAMENTAS DE CONTROLE ANALITICO	38

4.7.1. Extração e determinação dos BTX em solo.....	38
4.8. ENSAIOS DE TOXICIDADE	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. DETERMINAÇÃO DOS BTX	43
5.1.1. Determinação dos BTX por cromatografia gasosa associada à sistema de headspace.	43
5.1.2. Volatilização dos BTX	47
5.2. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	48
5.2.1. Análise Granulométrica	49
5.2.2. Determinação do pH do solo	50
5.2.3. Matéria orgânica.....	51
5.2.4. Determinação dos ácidos húmicos e fulvicos	51
5.2.5. Determinação de ferro	52
5.2.6. Difração de Raios X	53
5.2.7. Fluorescência de Raios X	55
5.2.8. Infravermelho.....	56
5.3. REMEDIAÇÃO DE SOLO POR PROCESSO TIPO-FENTON.....	57
5.3.1. Estudos de degradação utilizando solos contaminados com gasolina comercial (com etanol) via sistemas tipo-Fenton	57
5.3.2. Estudos de degradação utilizando solos contaminados com gasolina comercial sem etanol via sistemas tipo-Fenton	61
5.4. ENSAIOS DE TOXICIDADE	65
6. CONCLUSÃO	69
BIBLIOGRAFIA	71

1. INTRODUÇÃO

Uma importante parcela da contaminação ambiental pode ser atribuído a atividades das refinarias de petróleo e seus derivados. Muitas das suas atividades são propícias a acidentes e como consequência o derramamento de petróleo e derivados levam a contaminação de solos e rios (ANDRADE et al, 2010).

Episódios de contaminação por petróleo e seus derivados são relatados com frequência, porém estima-se que a principal fonte de contaminação seja de pequenos e contínuos vazamentos que ocorrem nos tanques de armazenamento de combustível em postos de abastecimento (SANTOS et al., 2017).

A gasolina é constituída por vários hidrocarbonetos, dentre estes, encontra-se os hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno, tolueno e xileno (BTX). Os BTX correspondem a fração mais tóxica e apresentam como característica uma elevada solubilidade em água (BALZER, et al., 2014; FERRARI-LIMA et al., 2015). A composição da gasolina também pode apresentar modificações dependendo do país em que é comercializada. No Brasil, por exemplo, ocorre a adição de 27% de etanol na gasolina, o qual provoca o efeito de co-solvência, fazendo com que aumente a solubilidade dos compostos, como os BTX (N. FILHO, 2013).

A presença do etanol na gasolina pode influenciar na forma e proporção da contaminação. Entretanto outros fatores também são fundamentais, como as propriedades físicas, químicas e mineralógicas do solo, pois as características dos solos também estão diretamente relacionadas com a mobilidade dos BTX (SHERWOOD, et al., 2014; N. FILHO, 2013; LIMA, et al., 2014).

Os BTX apresentam grande toxicidade mesmo em baixas concentrações, sendo que, dentre eles destaca-se o benzeno, que é cancerígeno, estando diretamente relacionando a casos de leucemias (MOURA-CORREA et al., 2014). Desta forma, técnicas de remediação de áreas contaminadas são de fundamental importância, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) ganharam visibilidade nos últimos tempos decorrente, principalmente da sua eficiência (FERRARI-LIMA et al., 2015; MIRZAEI, et al, 2017). Dentre os POAs, o processo de Fenton, que utiliza íons ferrosos (Fe^{2+}) como catalisador têm sido muito utilizado. Além disso, na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos aromáticos, processos tipo-Fenton também tem se mostrado muito eficiente. Estes processos são baseados na

adição de íons férricos (Fe^{3+}) como catalisador, ou então utilização do ferro natural presente no solo, como a hematita e a goethita (YEH, et al., 2008; LU, et al., 2010; JAMIALAHMADI, et al., 2015). Ambos os processos, geram radicais hidroxilas que promovem a degradação do contaminante, porém durante esses processos de degradação podem ser formados alguns produtos intermediários, os quais podem apresentar toxicidade elevada (RODRIGUES-SILVA, et al. 2014; ROMERO, et al., 2011).

Desta forma, vê-se a necessidade de estudos mais aprofundados dos processos modernos de tratamento utilizados para remediação de solos contaminados com BTX considerando as características da gasolina e dos solos. Avaliar a toxicidade após tratamento também é de suma importância, uma vez que subprodutos de maior toxicidade e com características físico-químicas diferentes podem ser formados a partir dos compostos de origem. Sendo assim, o conhecimento da influência destas variáveis pode trazer informações relevantes quanto à aplicação de sistemas de tratamento de sítios contaminados por hidrocarbonetos e, portanto, levar a escolha da técnica mais adequada e eficiente promovendo assim a descontaminação.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. CONTAMINAÇÃO POR PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

Atualmente as questões ambientais tem se apresentado no topo de diversas discussões, pois o crescimento acelerado da população tem gerado sérias consequências ambientais para o mundo, entre estas, pode-se citar a contaminação dos solos e dos corpos hídricos decorrentes de diferentes atividades, como as domésticas e as industriais (APRILE; FIORILLO, 2017; MAO et al., 2015).

A contaminação dos recursos naturais pode ocorrer através da disposição e derrame tanto acidental quanto proposital, desta forma, o ser humano aparece como agente modificador da paisagem natural, afetando a fauna e flora, além da própria saúde (MARQUES et al., 2011; PINTO et al., 2014).

O Brasil se destaca por diversas atividades que contribuem com a poluição ambiental, como a agricultura, uma vez que é uma atividade que apresenta grande importância na economia do país. Entretanto, as atividades das refinarias de petróleo e seus derivados são mundialmente reconhecidas pelo potencial de impactar o meio ambiente (FERREIRA; VIANA JUNIOR, 2016; CALDAS et al, 2017).

A Secretaria Estadual de Meio Ambiente de São Paulo (CETESB) divulga com frequência dados sobre áreas contaminadas no estado de São Paulo e regiões próximas, na primeira lista divulgada em 2002 existiam 255 áreas contaminadas. Dados divulgados na última atualização da lista, que ocorreu no ano de 2016, mostrou 5.662 registros de áreas contaminadas. Dentre as atividades geradoras de contaminação (Figura 1), destacam-se os postos de combustível, com 73% do total das atividades de contaminação, seguida pela atividade industrial com 18% (CETESB, 2016).

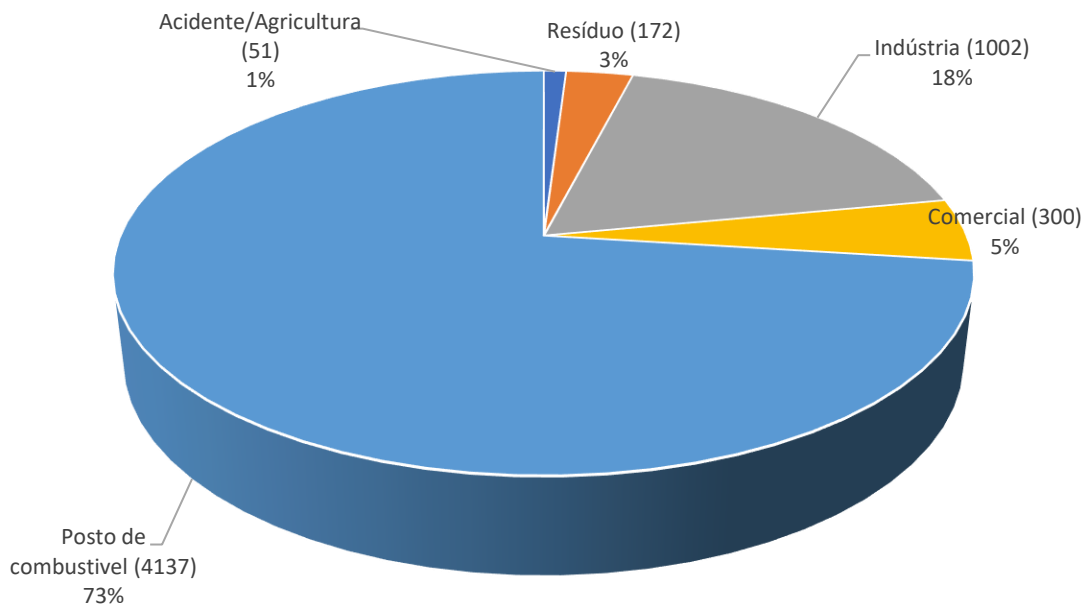


Figura 1: Principais atividades geradoras de contaminação de São Paulo e regiões.
Fonte: Adaptado de CETESB (2016).

A poluição provocada pelas refinarias de petróleo e derivados é uma questão de grande importância, devido a grande ocorrência em muitos países. Ainda hoje, o petróleo é a base de vários produtos e os países são cada vez mais dependentes do petróleo e de seus derivados. A contaminação gerada por esses contaminantes pode ocorrer durante diferentes etapas do processo, como na exploração, refinamento, transporte e distribuição. Estes acidentes podem ocasionar danos graves em ambientes, principalmente a contaminação da água e do solo, apresentando pontos negativos para os ecossistemas envolvidos e para a saúde humana (CAVALCANTE et al, 2017; ABBASIAN et al, 2016; BASTIDA et al, 2016).

Episódios de contaminação ocasionado pelo derramamento de petróleo e seus derivados são relatados com frequência nos noticiários, como o que ocorreu em 2010 no Golfo do México. Neste episódio a explosão de uma sonda petrolífera lançou aproximadamente 148 milhões de litros de petróleo no mar, sendo considerado um dos piores desastres ambientais (BRITTO et al, 2016).

No Brasil, no ano de 2000, a ruptura de um oleoduto atingiu principalmente a Baía de Guanabara no Rio de Janeiro contaminando aproximadamente 100 milhões de litros de água. Mais próximo de nossa região, também no ano de 2000, em Araucária no Paraná ocorreu o vazamento de 4 milhões de litros da refinaria de Presidente Vargas, atingindo os rios Barigui e Iguçu. Episódios, como os citados,

de derramamento de petróleo e seus derivados geram sérios impactos econômicos e ambientais (BERTOLI, A. L.; RIBEIRO, M. S, 2006; BRITTO et al, 2016). Os grandes episódios de contaminação por petróleo e seus derivados são preocupantes, entretanto, estima-se que a principal fonte de contaminação seja de pequenos e contínuos vazamentos, atribuído aos postos de combustíveis (TIBURTIUS; ZAMORA; LEAL, 2004).

2.1.1. Postos de combustível como agente de contaminação

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), no ano de 2016, existiam no Brasil 41.689 postos de combustíveis. As atividades rotineiras dos postos como o abastecimento, a descarga, a troca de óleo e a lavagem de veículos apresentam sérios riscos de contaminação, pois os resíduos gerados durante essas atividades podem ser levados pela chuva atingindo solos e águas superficiais (ANP, 2016; TIBURTIUS; ZAMORA; LEAL, 2004).

No entanto, a maior preocupação em relação à contaminação por postos de combustíveis está associada aos tanques de armazenamento. Os tanques de combustíveis podem ser de parede simples ou dupla, onde os tanques de parede simples são mais propícios a danos em períodos de tempo menores, segundo a resolução do CONAMA nº 46 (2013), tanques de parede simples instalados acima de 20 anos devem ser monitorados trimestralmente, já os de parede dupla semestralmente (MENEZES et al., 2011; ANDREOLLI et al. 2016).

A falta de fiscalização faz com que muitas vezes esses tanques não sejam monitorados, onde os tanques não são trocados e nem recebem as devidas manutenções. Desta forma, os tanques ficam sujeitos á riscos de corrosão e rachadura, podendo ocorrer o vazamento do combustível. Esse vazamento atinge inicialmente o solo e dependendo das propriedades desse solo pode penetrar para as águas subterrâneas. Segundo Manzochi (2001), estima-se que o vazamento de 10 mL por dia, durante um ano, pode contaminar aproximadamente 3 milhões de litros de água (TIBURTIUS; ZAMORA; LEAL, 2004; MENEZES et al., 2011).

2.2. GASOLINA

A composição da gasolina depende de fatores como da sua origem e dos processos de refino do petróleo. Ela é composta por uma complexa mistura de hidrocarbonetos voláteis, basicamente por cadeias de 4 a 12 carbonos, dentre estes, incluem os alcanos saturados e insaturados de cadeia linear e os compostos orgânicos aromáticos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os hidrocarbonetos aromáticos como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Em menores proporções também pode ser encontrado compostos orgânicos, tais como os sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos (FINOTTI et al., 2009; GUEDES et al., 2010; SILVA et al., 2009).

A gasolina também pode apresentar características diferenciadas dependendo do país em que é comercializada, pois alguns países fazem a adição de aditivos, a fim de reduzir a emissão de gases do efeito estufa para a atmosfera, porém essa adição pode provocar sérios problemas ambientais, como o aumento da dinâmica dos contaminantes no solo e na água (CORSEUIL; KAIPPER; FERNANDES, 2004; LEAL et al., 2016).

Em seu estudo Robles et al. (2015) avaliaram o efeito da presença do etanol na gasolina, com o objetivo de observar o efeito desse aditivo no transporte e degradação biológica da gasolina no solo. Neste trabalho foi observado uma maior distribuição dos compostos da gasolina no solo. Ainda, os resultados demonstraram que no processo da biorremediação o etanol pode retardar a degradação dos compostos da gasolina, pois as atividades microbianas podem ficar mais lentas com a mistura do etanol na gasolina.

No Brasil, a gasolina comercializada nos postos de combustíveis é do tipo C, isto é, uma mistura de uma porção de etanol com a gasolina tipo A. Essa gasolina do tipo A é uma gasolina pura vinda direto das refinarias, a qual não é permitida a venda direta nos postos de combustíveis (CARVALHO; DANTAS, 2014).

O Brasil é um dos países que mais adiciona etanol na gasolina, onde segundo a resolução do Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool (CIMA), nº 1 de março de 2015, ficou estabelecido a obrigatoriedade da adição de 27% de etanol anidro na gasolina comum comercializada (CIMA, 2015).

A adição de etanol traz vantagens econômicas para o país, além de aumentar a eficiência do motor e diminuir a emissão de poluentes, entretanto essa

mistura pode modificar o comportamento físico e químico de muitos compostos que estão presentes na gasolina (FINOTTI et al., 2009; MENEZES et al., 2011).

A grande preocupação é dada com relação aos hidrocarbonetos aromáticos, principalmente em relação à solubilidade e toxicidade do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Desta forma, à medida que se aumenta a concentração de etanol na gasolina, ocorre o aumento da mobilidade e solubilidade dos hidrocarbonetos aromáticos, principalmente a dos BTEX, ocorrendo um processo de co-solvência. Como consequência, promove o aumento da pluma de contaminação e da dinâmica do contaminante em solos e águas (N. FILHO et al., 2013; ANDRADE, 2017).

Corseuil et al. (2004) avaliaram o efeito de co-solvência provocado pelo etanol, encontrando valores significativos apenas quando o etanol está presente em concentrações superiores a 10%. Sendo possível concluir que a contaminação provocada pela gasolina brasileira pode tomar grandes proporções, já que são adicionados cerca de 27% de etanol (TIBURTIUS; ZAMORA; EMMEL, 2009).

Finotti et al. (2009) em seu trabalho estudaram a influência da presença do etanol na gasolina nas taxas de volatilização dos BTEX. Realizou-se uma simulação de solo contaminado por gasolina pura e gasolina com etanol, essa simulação foi realizada através de colunas preenchidas com areia, com coleta de vapores semanalmente. O etanol na composição da gasolina apresenta um importante efeito na volatilização, sua presença pode estar relacionada com o aumento na volatilização do benzeno, tolueno e xileno. Porém, ele sugere que as condições ambientais podem exercer forte influência sobre a volatilização destes compostos, além de questões como concentração de etanol, interações intermoleculares e granulometria do solo.

N. FILHO et al. (2013) também compararam o comportamento da evaporação de duas gasolinas, a gasolina sem etanol e a com a adição de etanol chegando a resultados semelhantes ao de Finotti et al. (2009), onde os dois estudos encontraram valores de volatilização maiores para o tolueno e etilbenzeno quando comparada aos outros compostos.

2.3. HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

A contaminação de solos e águas por petróleo e seus derivados representa sérios problemas ambientais e à saúde pública, sendo que os maiores problemas relacionadas à contaminação por petróleo e seus derivados é atribuído aos hidrocarbonetos aromáticos, entre estes, o benzeno, tolueno e xilenos (BTX) devido aos seus efeitos adversos na saúde humana (PARIA, 2008; BALZER et al., 2014).

O benzeno, tolueno, *o*-xileno, *m*-xileno e *p*-xileno são compostos orgânicos voláteis, organizados em átomos de carbonos e hidrogênios, onde apresentam sua estrutura básica em cadeia fechada, ou seja, apresentam um anel benzênico em sua estrutura (Figura 2). Os BTX são abundantes nas frações leves do petróleo, como, por exemplo, na gasolina e no óleo diesel (SOUSA et al., 2016).

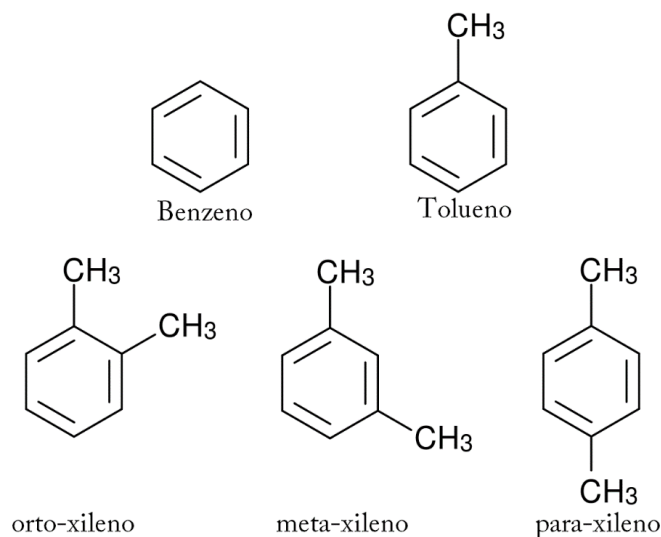


Figura 2: Estrutura química dos BTX.
Fonte: Adaptado de STEPHANSEN e SOLLING (2017).

Os BTX são encontrados na gasolina, porém também são distribuídos no ambiente devido a outros usos, pois podem ser encontrados em diversos materiais, como na fabricação de vários produtos químicos, borracha, inseticidas, tintas industriais, agentes desengraxantes, produtos farmacêuticos e explosivos (KHAJEH et al., 2015; SZCZUREK et al., 2017; STOFELA; ANDRADE; VIEIRA, 2017).

O benzeno, tolueno e xileno possuem elevada mobilidade em água e baixa absorção no solo, onde são os compostos da gasolina que apresentam maior solubilidade em água (Tabela 1), sendo os primeiros a penetrar pelo solo até

atingirem as águas subterrâneas (TIBURTIUS; ZAMORA; LEAL, 2004; RODRIGUES et al., 2017).

Tabela 1: Solubilidade dos BTX em água

Composto	Solubilidade em água (mg L⁻¹)
Benzeno	1760
Tolueno	532
Xileno	163 – 185

Fonte: Adaptado de TIBURTIUS; ZAMORA; LEAL (2004)

2.4. TOXICIDADE DOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

O benzeno, tolueno e xileno são compostos de grande interesse da saúde pública devido as suas propriedades tóxicas, onde apresentam efeitos adversos na exposição humana, incluindo danos ao fígado, rins, coração e pulmões. Eles também são poderosos depressores do sistema nervoso, apresentando toxicidade crônica, mesmo quando expostos a pequenas concentrações (FRENA; TONIETTO; MADUREIRA, 2013; FERNÁNDEZ; VIDAL; CANALS, 2016).

Dentre os BTX, o composto que mais chama atenção é o benzeno e principalmente, devido sua elevada toxicidade. Trata-se de uma substância carcinogênica que prejudica a medula óssea. É responsável por doenças do sistema hematopoiético, como a leucemia, pois pode acarretar a diminuição do número de células sanguíneas circulantes. A exposição a esse composto é a grande preocupação das organizações relacionadas à saúde, pois diversos ambientes de trabalho estão submetidos a essa substância diariamente, como os frentistas (SNYDER, 2012; MOURA-CORREA et al., 2014).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC/OMS) classifica os compostos de acordo com sua carcinogenicidade, sendo que o benzeno é classificado no Grupo de risco I, ou seja, uma substância química comprovadamente cancerígena a seres humanos. Outras agências, como nos Estados Unidos a Agência de Saúde e Segurança Ocupacional, e a Agência de Proteção Ambiental (EPA) também reconhecem os perigos oferecidos, classificando como cancerígeno (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

No Brasil o risco oferecido pelo benzeno foi reconhecido pela portaria da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho (SSST nº 3), de 10 de março de

1994, onde tem como objetivo evitar a incidência da contaminação pelo benzeno, visando à qualidade da saúde do trabalhador (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

A publicação da portaria MTPS nº 1109 de 21/09/2016, estabelece as obrigatoriedades de segurança e saúde no trabalho para as atividades com exposição ocupacional ao benzeno em Postos Revendedores de Combustíveis (PRC), onde essa portaria tem como intuito complementar as exigências e orientações abordadas na legislação do SSST em vigor. Dentre os requisitos, tem-se a proibição da utilização de flanelas, estopas e tecidos similares para a contenção de respingos. Abordam o dever do empregador em informar aos trabalhadores sobre os riscos potenciais que a exposição pode provocar em sua segurança e saúde, assim como medidas preventivas. Também fica estabelecido a obrigação do PRC em manter sinalizado em local visível, próximo as bombas de abastecimento, indicando os riscos do benzeno, com a frase “A GASOLINA CONTÉM BENZENO, SUBSTÂNCIAS CANCERÍGENA. RISCO À SAÚDE.” (MTPS, 2016).

A carcinogenicidade encontrada no benzeno, não se aplica para tolueno e xileno, pois não existem estudos ocupacionais que relacionem uma incidência aumentada de câncer com a exposição humana a esses compostos. Entretanto, o tolueno e o xileno também são substâncias que apresentam risco a saúde, oferecendo vários efeitos adversos ao organismo humano (SZCZUREK et al., 2017).

O Tolueno é rapidamente absorvido pelos pulmões, onde ele se espalha no sangue e facilmente é distribuído para outros órgãos. Segundo Yasar et al. (2016) a inalação do tolueno afeta o pulmão, fígado, rim, sistema nervoso central e o coração de camundongos em curto e longo prazo.

Os efeitos do xileno na saúde dependem da exposição, sendo que, quando em exposição prolongada ocorre um acúmulo significativo no tecido adiposo e muscular. Outros autores (CRUZ et al. 2014; RAJAN; MALATHI, 2014) também relatam sintomas como desconforto gástrico, náuseas e vômitos em pessoas que tem contato com os vapores do xileno.

2.5. CONTAMINAÇÃO DE SOLOS

A formação e as propriedades dos solos derivam da interação de vários fatores, como da rocha de formação, clima, relevo, assim como processos de

adição, remoção e transporte, onde atuam de diferentes formas ao longo da paisagem, resultando em diferentes características. No Brasil há uma vasta diversidade de tipos de solos, entre estes, encontra-se os latossolos, onde ocupam aproximadamente 38% da área total do país, estando presente em quase todo o território nacional, principalmente no estado do Paraná. Este solo é caracterizado, principalmente pelo elevado teor de óxidos de ferro (OLIVEIRA et al, 2011; PEREIRA et al., 2009).

Os solos em geral possuem três fases, sendo estas, a fase sólida (50%) de origem principalmente da desagregação física das rochas e da matéria orgânica. A fase líquida (25%), isto é, a solução do solo proveniente da água da chuva. E a fase gasosa (25%), composta pelos mesmos componentes do ar atmosférico (ROCHA et al. 2009).

A contaminação do solo é determinada e dependente de diferentes fatores, que incluem as características do solo, as propriedades químicas, físicas e mineralógicas, além de fatores ambientais como temperatura e umidade, que são diretamente relacionados com o transporte e retenção de compostos orgânicos. Na contaminação, dependendo da característica do contaminante, pode ocorrer, a sorção, volatilização ou lixiviação (LIMA; ARAÚJO, 2014).

Propriedades como o tamanho das partículas, podem influenciar no processo de contaminação e remediação, o solo forma-se basicamente de três agrupamentos de partículas, como areia, silte e argila. Solo rico em areia tem elevada permeabilidade e porosidade, pois apresenta superfície específica reduzida e fracas interações de coesão e adesão. Diferentemente acontece com o silte, onde devido ao tamanho de suas partículas apresentam forte interação entre si. A argila é a que apresenta menores partículas, tendo uma elevada superfície específica (ROCHA et al. 2009).

Já a matéria orgânica esta associada com o pH e a capacidade de troca de cátions do solo, assim como, com a capacidade de retenção de água e contaminantes, onde ela é inversamente proporcional a lixiviação do contaminante (ROCHA et al. 2009).

Segundo Abbasian et al. (2016), a ocorrência de um derramamento de óleo, pode provocar a alteração da composição química do solo, interferindo na disponibilidade de nutrientes para os microrganismos, acarretando efeitos

prolongados na diversidade microbiana nesses locais, não ocorrendo a degradação desses contaminantes por processos biológicos naturais (GUO et al., 2012).

Hidrocarbonetos voláteis, como os BTEX, quando presentes no solo, podem ser volatilizados para a fase gasosa e perdidos na atmosfera. Retidos na fase sólida, através do aprisionamento em poros ou adsorvidos nas superfícies, como da matéria orgânica ou então dissolvidos na solução do solo, transportados até atingir as águas subterrâneas (FINE; GRABER; YARON, 1997; MELQUIADES et al, 2006).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) na resolução nº 420 de dezembro de 2009, dispõe de valores para a qualidade do solo com base no risco a saúde humana quanto a presença de substâncias químicas (Tabela 2), onde estabelece entre essas substâncias os valores para ocorrência dos BTX (CONAMA, 2009).

Tabela 2: Valores aceitos de BTX, que oferecem risco a saúde humana.

Compostos	Valor de Investigação (mg Kg ⁻¹)		
	Agrícola	Residencial	Industrial
BENZENO	0,06	0,08	0,15
TOLUENO	35	40	95
XILENO	25	30	70

Fonte: CONAMA, 2009.

A contaminação do solo por compostos orgânicos é um problema frequente, entretanto, a remediação de áreas contaminadas é bastante complexa. Esse fato decorre, da matriz que demanda o conhecimento de muitas variáveis, e principalmente devido à dependência da interação do contaminante com o meio (PARIA, 2008).

2.6. PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO

Devido ao alto risco para a saúde e para o meio ambiente, a remediação de ambientes contaminados é de suma importância, a fim de tornar menores os casos de intoxicação e doenças relacionadas aos contaminantes que estão (MAO et al., 2015).

As técnicas de remediação apresentam como finalidade promover a descontaminação, mesmo que parcial de um ambiente contaminado ou isolar o material contaminado de forma a evitar maiores dispersões dos poluentes. Desta forma, por meio de processos de remediação é possível transformar os compostos tóxicos ou recalcitrantes em substâncias biodegradáveis ou facilmente elimináveis (MARQUES et al, 2011; BRITO; SILVA, 2012).

As técnicas de remediação podem ser realizadas *in situ* ou *ex situ*, na técnica *in situ* não é realizado a retirada da fração contaminada para o tratamento, ou seja, o tratamento ocorre no próprio local. Por outro lado, na *ex situ* é necessário realizar a retirada da porção contaminada, o que torna o processo com um custo mais elevado, mas na maioria das vezes apresenta uma maior eficiência, pois é possível controlar melhor as condições do sistema (MARQUES et al, 2011). Ainda, estudos de técnicas *in situ* são de grande importância, uma vez que reduz em grandes proporções os custos de operação, entretanto essa técnica pode alterar a qualidade do solo, influenciando diretamente na sua fertilidade. Esta técnica consiste na injeção de reagentes diretamente no local contaminado, tendo como objetivo degradar os contaminantes presentes por meio de reações químicas que provocam a degradação dos contaminantes (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Técnicas de remediação como a fitorremediação e a biorremediação podem ser realizadas tanto *ex situ* quanto *in situ*, elas consistem na adição de plantas e microorganismos para degradar os contaminantes (SOUSA et al., 2016). A biorremediação baseia-se na capacidade e potencialidade de uma grande quantidade de microorganismos, onde eles podem atuar em conjunto transformando o contaminante em substância menos tóxica e perigosa ao meio ambiente (AZUBUIKE; CHIKERE; OKPOKWASILI, 2016).

Abed et al. (2015), estudaram a influência de diferentes temperaturas e salinidades em solo desértico contaminado com petróleo para as atividades microbiana, com e sem a adição de nutrientes. A adição de nutrientes e o aumento da temperatura proporcionou o aumento de 20% na mineralização do petróleo, porém diminuiu com o aumento da salinidade.

Yoshikawa et al. (2017) avaliaram a eficiência do processo de biorremediação para alguns compostos orgânicos voláteis, entre estes o benzeno e o tolueno com concentrações iniciais inferiores a 30 mg L⁻¹. Os resultados

apresentados de degradação foram positivos para esses dois compostos, porém com tempo elevado, ou seja, após 8 dias de reação.

A biorremediação pode apresentar desvantagens, como dependendo da característica do ambiente contaminado e do contaminante podem não apresentar a eficiência necessária, ocorrendo uma modificação na estrutura da área contaminada, assim como, pode demandar de bastante tempo, levando alguns dias ou até anos para que ocorra o processo de degradação, podendo ser volatilizado grande parte dos compostos orgânicos voláteis (AZUBUIKE; CHIKERE; OKPOKWASILI, 2016).

Outras técnicas que vem sendo muito discutida são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais também podem ser realizados *in situ* ou *ex situ*, apresentando excelentes resultados na remediação de sítios contaminados (RANC, et al., 2016).

2.6.1. Processos Oxidativos Avançados

Os estudos sobre os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm aumentado nas últimas décadas, nestes a degradação de espécies orgânicas ocorre pela ação de fortes agentes oxidantes, geralmente os radicais hidroxila (HO^\bullet), que apresentam alta reatividade. Os POAs se dividem em sistemas homogêneos e heterogêneos, sendo que os radicais oxidantes são gerados com ou sem radiação ultravioleta. Dentre estes métodos, alguns dos mais utilizados atualmente podem ser vistos na Tabela 3 (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; ARAUJO, 2016).

Tabela 3: Processos oxidativos avançado mais utilizados.

Ozonização	$\text{O}_3/ \text{H}_2\text{O}_2$ O_3/ UV $\text{O}_3/ \text{H}_2\text{O}_2/ \text{UV}$
Reagente Fenton	$\text{Fe}^{2+}/ \text{H}_2\text{O}_2$
Foto-Fenton	Fe^{2+} ou $\text{Fe}^{3+}/ \text{H}_2\text{O}_2/ \text{UV}$
Fotocatálise	TiO_2/ UV $\text{TiO}_2/ \text{H}_2\text{O}_2/ \text{UV}$

Fonte: Adaptado de GAMA (2012).

Os POAs se caracterizam basicamente, por transformar contaminantes em espécies com estruturas mais simples, como o dióxido de carbono, água ou ânions inorgânicos (FIORESE.; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

A reação ocorre quando radical hidroxila reage com os compostos orgânicos de diferentes formas, como por adição à dupla ligação ou por remoção do átomo de hidrogênio, apresentando como resultado a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, iniciando uma série de reações de degradação que resultam em CO₂, H₂O e alguns íons inorgânicos que podem ser facilmente tratados (TIBURTIUS; ZAMORA; LEAL, 2004; OCHOA et al., 2016).

2.6.2. Processos Fenton

Dentre os Processos Oxidativos Avançados, grande destaque deve ser dado ao reagente Fenton, uma vez que é um processo relativamente simples, sem necessidade da radiação, com a utilização de reagentes de baixa toxicidade e de menor custo quando comparado com outros processos (SABER et al., 2014). Trata-se de um processo redox, que basicamente consiste na transferência de elétrons da mistura de ferro e peróxido de hidrogênio (PEREIRA; MARQUES, 2009).

A reação de Fenton consiste na geração de radicais hidroxilas (HO•), que ocorrem a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) que é catalisado por íons ferrosos (Equação 1) envolvendo uma sequência de reações (ARAUJO et al., 2016; SANTOS et al., 2017).

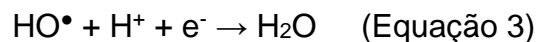


Os íons férricos (Fe³⁺) também podem ser usados para realizar a decomposição de peróxido de hidrogênio, processo chamado de tipo-Fenton. Esta reação tem a geração de radical hidroperoxila (HOO•) e de Fe²⁺ (Equação 2). Os íons ferrosos formados podem reagir com o peróxido presente no sistema, dando sustentabilidade ao processo Fenton, como visto na Equação 1. (CHENG et al., 2016).



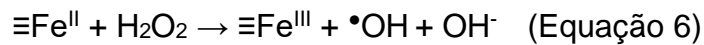
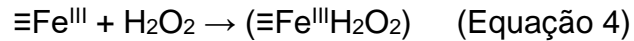
VILLA et al. (2008) estudaram o processo Fenton na degradação de DDT e diesel, obtendo 70% e 80% de degradação, respectivamente. Outro estudo também foi desenvolvido por Rinaldi e Silva (2011), onde avaliaram a eficiência da degradação de BTX usando peróxido de hidrogênio. Foi obtido uma redução de 95,2%, 93,5% e 95,5% de benzeno, tolueno e xileno utilizando como agente oxidante o peróxido de hidrogênio.

Entretanto, a eficiência do processo Fenton está diretamente relacionada a alguns fatores, entre estes, a limitação do pH do meio (entre 2,5 e 3,0). Em valores superiores de pH pode ocorrer a precipitação de íons de férricos (Fe^{3+}), diminuindo sua disponibilização para reagir com H_2O_2 . Valores inferiores, os radicais hidroxila podem ser sequestrados, pois apresentam alta concentração de H^+ , formando como produto H_2O (Equação 3). Desta forma, para que se tenha uma cinética favorável e uma eficiência no processo de degradação é fundamental controlar o pH, a concentração de peróxido e de ferro. Tanto o peróxido de hidrogênio quando o ferro também pode reagir com o radical hidroxila, comprometendo a eficiência do processo (BRITO; SILVA, 2012; USMAN, M. et al., 2016; BENDOUZ et al., 2017).



No entanto, o controle do pH em remediações de solos *in situ* torna-se um grande obstáculo para o processo Fenton, neste caso, os processos tipo-Fenton ganham um destaque maior, o qual a reação também pode ser catalisada por óxidos de ferro. O uso desses minerais tem sido relatado por muitos autores (YEH, et al., 2008; LU, et al., 2010; JAMIALAHMADI, et al., 2015), obtendo alta eficiência na degradação de hidrocarbonetos. Entre os óxidos de ferro, os mais empregados são a magnetita (Fe_3O_4), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Neste processo o pH não é uma variável a ser controlada, onde é possível trabalhar nas condições naturais do solo (BOKARE; CHOI, 2014; RAC et al. 2017).

Os autores Kwan e Voelke (2003) propuseram o mecanismo das reações de um sistema de oxidação catalisada por óxidos minerais. Para esse processo na superfície do óxido de ferro ($\equiv\text{Fe}^{\text{III}}$) é sorvido o peróxido de hidrogênio, e o Fe (III) é regenerado novamente (Equação 4, 5 e 6).



Jamialahmadi et al. (2015), estudaram a eficiência da reação de tipo-Fenton usando óxidos de ferro (4,27%) como catalisador, onde encontraram resultados positivos na degradação com 57% para a remoção total de hidrocarbonetos de petróleo (TPHs). Ainda, o processo tipo-Fenton pode apresentar uma cinética mais lenta frente ao processo Fenton, ou seja, os óxidos férricos (Fe^{3+}) decompõem o peróxido de hidrogênio mais lentamente. Isso permite uma estabilidade maior e alcance do oxidante, o que favorece a degradação em áreas mais profundas (SANTOS et al., 2017; ANDRADE et al., 2017).

Sherwood e Cassidy (2014) relatam o uso de minerais inorgânicos presentes no solo durante o processo de remediação, como a magnetita e a goethita. Os autores avaliaram a eficiência do processo tipo-Fenton para solos do Canadá com elevado teor de matéria orgânica (entre 10 e 15%) e contaminados com diesel. Foi comparado o tratamento adicionando apenas o peróxido de hidrogênio ao solo já rico em matéria orgânica e outro acrescentando mais o EDTA, sendo que, observou-se a melhor oxidação do diesel na amostra com apenas a matéria orgânica e o Fe^{3+} , sem o EDTA. A matéria orgânica com Fe^{3+} apresenta uma constante de estabilidade inferior ao EDTA, aumentando a participação dos óxidos de ferro da própria amostra.

Pereira et al. (2009) avaliaram a potencialidade do processo Fenton e tipo-Fenton em solos argilosos com 258 g Kg^{-1} de ferro natural, contaminados com diesel. A adição do Fe^{2+} e o tempo foram variados, onde os resultados mostraram que no intervalo de tempo da reação de 24 a 72 horas o processo com adição de Fe^{2+} (processo Fenton) houve um aumento de 8% no rendimento da remediação. Já para o processo tipo-Fenton o tempo foi mais significativo, obtendo um aumento de 22% no rendimento da reação. Entretanto, a diferença dos valores de eficiência encontrados após as 72h para ambos os processos não foram significativos, sendo de 82% para o tipo-Fenton e 84% para o Fenton. Observa-se que em pequenos intervalos de tempo ocorre uma expressiva atividade catalítica dos íons ferrosos (Fe^{2+}), contudo, em intervalos longos os íons férricos (Fe^{3+}) apresentam uma eficiência similar aos íons ferrosos.

GOI et al. (2009) comparam a eficiência dos processos Fenton e tipo-Fenton em amostras de solo ricas em ferro ($4,5 \text{ g kg}^{-1}$) e contaminadas artificialmente com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, o qual observaram que a adição de ferro, no processo Fenton não torna a degradação do contaminante mais eficiente. Desta forma, o processo tipo-Fenton torna-se um processo vantajoso quando comparado com a reação de Fenton, dispensando a necessidade de controles como pH e adição de mais reagentes, os quais trazem consequências nas características naturais do solo (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

2.7. TESTE DE TOXICIDADE

Os Processos Oxidativos Avançados vêm sendo muito empregados na degradação dos contaminantes, porém a oxidação incompleta desses contaminantes pode resultar na formação de intermediários com características adversas, como nocivas à saúde e ao meio ambiente, desta forma, torna-se importante avaliar a toxicidade da amostra tratada (RODRIGUES-SILVA et al., 2014; WOLINSKA et al., 2016).

Testes de toxicidade expõem bioindicadores, que são organismos vivos, ao ambiente a ser analisado, apresentando informações diretas e de baixo custo. Avaliando a biodisponibilidade e toxicidade de amostras complexas de contaminantes (SOUZA; CHISTOFOLETTI; FONTANETTI, 2011; TAMADA et al., 2012).

A germinação de sementes e as taxas de crescimento radicular são um dos testes muito utilizados para avaliar a toxicidade de contaminantes orgânicos e inorgânicos (RIZZO, 2011; TANG et al., 2011). Consiste na utilização de bioindicadores sensíveis e com alta taxa de germinação em períodos de tempo curto, como a *Lactuca sativa* (alface) e *Lepidium sativum* (agrião) (KLAUCK; RODRIGUES; SILVA, 2015).

A toxicidade de solos contaminados com hidrocarbonetos foi avaliada utilizando sementes de *Lactuca sativa* por Tang et al. (2011) e por Bamgbose et al. (2015), onde esta mostrou-se ser uma espécie eficiente para os testes em diferentes texturas de solo. Masakorala et al. (2013) verificou a fitotoxicidade de solos contaminados com hidrocarbonetos com três espécies de plantas diferentes, a *Lactuca sativa* (alface), *Zea mays* (milho) e *Cucumis sativus* (pepino), os resultados

obtidos revelaram que as duas últimas espécies citadas são menos sensíveis do que a *Lactuca sativa* para essas determinações.

Rede et al. (2016) avaliaram em seus estudos a fitotoxicidade do solo pré e pós tratamento Fenton, onde os resultados revelaram um impacto negativo na germinação e desenvolvimento das sementes da *Lactuca sativa* após o tratamento, mostrando uma redução de até 45% na porcentagem de germinação de sementes e uma redução em torno de 80% no alongamento radicular comparativamente ao solo contaminado. Indicando a necessidade de se avaliar a toxicidade do solo após tratamento de remediação, pois esses podem ser prejudiciais para os organismos.

2.8. CROMATOGRAFIA GASOSA

Substâncias voláteis, tais como o benzeno, tolueno e xilenos podem ser separados através de técnicas como a cromatografia gasosa. Esta técnica consiste da diferente distribuição das substâncias entre a fase estacionária e a fase móvel (PRASNIEWSKI et al., 2015; COLLIS et al., 1997).

A cromatografia gasosa é uma técnica quantitativa, onde apresenta uma boa resolução e também uma excelente sensibilidade, não havendo a necessidade de grandes quantidades de amostra. A obtenção dos resultados variam de pictogramas a miligramas (COLLIS et al., 1997).

A detecção dos compostos presentes na amostra são realizadas quando chegam no sistema de detecção, onde existem diferentes detectores. Entre os detectores temos, os detectores universais, com este é possível detectar todos os compostos, os detectores seletivos, onde é possível detectar apenas a uma classe de compostos e também existe os detectores específicos, neste último, são sensíveis a apenas um ou poucos compostos (ANJOS, 2012; COLLIS et al., 1997).

Dentre os detectores utilizados na cromatografia gasosa, o detector por ionização de chama (FID) é bastante utilizado devido sua alta sensibilidade, largo intervalo de resposta e baixo nível de ruído, sendo muito empregado para análises de hidrocarbonetos de petróleo (PAVON et al., 2008; COLLIS et al., 1997).

A extração também é um importante fator a ser avaliado durante a determinação dos hidrocarbonetos, onde pode levar a erros durante as análises. Alguns dos parâmetros que devem ser avaliados para o método de extração são a

seletividade para os componentes, a recuperação do composto, o volume de solvente orgânico, a toxicidade desse solvente e o tempo de extração. Dentre as técnicas de extração, a *headspace* tem-se mostrado eficiente na extração de hidrocarbonetos. Baseia-se na análise do vapor que foi desprendido do analito, ao atingir o equilíbrio entre a fase gasosa (*headspace*) e a amostra (líquido ou sólido). Desta forma, é uma técnica sensível, eliminando a necessidade de pré-tratamento para introdução no cromatógrafo gasoso e indesejável contaminação da coluna (BONILLA et al., 2009; ANJOS, 2012; GOBATO; LANÇAS, 2001).

3. OBJETIVO

3.1. OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência do Processo Oxidativo Avançado (tipo-Fenton) na degradação dos BTX em solo contaminado artificialmente com dois tipos de gasolina (com e sem etanol) e avaliar a fitotoxicidade.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar física e quimicamente o solo;
- Estabelecer a rotina analítica utilizando cromatografia gasosa acoplada ao sistema de *headspace* para a determinação dos BTX em amostra de solo;
- Estudar a degradação via reação tipo-Fenton, com a adição de ferro e sem adição. E utilizar dois tipos de gasolina, com e sem etanol;
- Estudar a fitotoxicidade pré e pós tratamento tipo-Fenton, utilizando como bioindicador a *Lactuca sativa*

4. METODOLOGIA

4.1. REAGENTES

A gasolina comum (com etanol) foi adquirida em comércio local e a gasolina sem etanol foi cedida pela Petrobras/ Araucária, ambas as gasolinas sem nenhum tratamento prévio.

Soluções de benzeno (Cinética Química Ltda), tolueno (Nuclear) e xileno (Nuclear) de 200 mg L⁻¹, foram preparados em metanol (Biotec).

Para os experimentos de degradação, foi realizado a diluição a partir da solução de peróxido de hidrogênio padronizada 44% (Neon), solução de Fe(NO₃)₃·9H₂O (Sigma), bissulfito de sódio (Biotec).

Outros reagentes utilizados tais como, sais, ácido e bases foram de grau analítico.

4.2. AMOSTRA DE SOLO

A amostra de solo foi coletada na cidade de União da Vitória, localizada na região de Papuã, no estado do Paraná. Região que apresenta a ocorrência de latossolos. As coordenadas geográficas para a localidade da coleta são 482600m E e 7112900m N (Figura 3).



Figura 3: Ilustração da área da coleta do solo em estudo.
Fonte: Adaptada de google mapas.

A massa de solo foi coletada uma única vez, com um volume de aproximadamente 5000 g, em uma profundidade de 0,20 m a 0,40 m, como descrito em EMBRAPA (1997). Após a coleta as amostras foram armazenadas em sacos plásticos escuros.

4.3. PREPARO DA AMOSTRA

A amostra de solo coletada foi quarteada e seca em estufa por 24 horas à 105 °C, conforme descrito por EMBRAPA (1997), a porção quarteada foi desterroadada manualmente.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

4.4.1. Análise Granulométrica

Para a determinação granulométrica utilizou-se o método do densímetro de Bouyoucos, realizado no laboratório de análise física e matéria orgânica do solo da UEPG. Este método baseia-se na adição de água e de hidróxido de sódio na amostra, onde após passar pelo processo de agitação e repouso, passa-se a solução em uma peneira de 0,053 mm, ficando retido a areia total. Na suspensão restante, após a agitação, inicia-se a contagem do tempo para a sedimentação. Sendo assim, o teor de argila é determinado na suspensão e o silte é obtido por diferença.

4.4.2. Determinação do pH do solo

A leitura do pH da amostra foi realizada de acordo com o manual de análise do EMBRAPA (1997). A determinação ocorreu utilizando cloreto de cálcio, onde consistiu de 10 g de solo em um béquer e da adição de 25 mL de cloreto de cálcio. Agitou-se com um bastão de vidro e deixou em repouso por 1 hora. Após este tempo mergulhou-se os eletrodos nessa suspensão homogeneizada para proceder a leitura.

4.4.3. Determinação de Ferro

Determinou-se a quantidade de ferro presente na amostra de solo pelo método de espectrometria de absorção atômica, no equipamento de marca VARIAN e modelo 240FS. Para a extração de ferro utilizou-se a extração assistida por ultrassom descrita por FREITAS et al. (2015), adicionando-se ácido clorídrico e submetendo-se a banho ultrassônico durante 30 minutos à 55 °C, após a amostra foi filtrada e analisada.

4.4.4. Matéria Orgânica

A determinação da matéria orgânica foi realizada pelo método de cinzas, de acordo com o descrito em Luchese et al. (2001). Basicamente, pesou-se uma massa de solo em um cadinho e a colocou em uma mufla durante 4 horas à 650 °C. A matéria orgânica foi determinada através da diferença da massa do solo antes e após a combustão.

4.4.5. Determinação de ácido húmico e fúlvico

O procedimento iniciou-se com uma extração alcalina de 20 gramas de solo, com porção 1:10 (m/v) de solo e solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹, a mistura foi agitada em agitador de bancada por 2 horas e deixada em repouso por 24 horas. A fase líquida foi centrifugada por 5 min a 7.000 rpm. Após a centrifugação uma porção do extrato, sendo a substância húmica total (ácido húmico e fúlvico) foi reservada para determinação em analisador de carbono orgânico total (TOC). A outra porção da solução foi acidificada a pH 2 com ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ e deixada em repouso por 24 horas. Após realizou-se novamente a centrifugação por 5 min a 7.000 rpm obtendo o a fração de ácido fúlvico através do sobrenadante que também foi analisado em TOC. Desta forma, o total de ácido húmico da amostra foi calculado a partir da diferença de substância húmica e ácido fúlvico.

4.4.5.1. Análise de carbono orgânico total (TOC)

As determinações de ácido húmico e fúlvico foi acompanhado pelo carbono orgânico total, utilizando um Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu TOC-L CSH, com faixa de trabalho de 0 a 200 mg L⁻¹ e R² = 0,999. As análises foram realizadas nas dependências do C-LABMU/PROPESP da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.4.6. Espectroscopia de infravermelho

O espectro de infravermelho foi obtido por refletância difusa de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ em equipamento da marca SHIMATZU modelo IR PRESTIGI 21. As análises foram realizadas nas dependências do C-LABMU/PROPESP na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.4.7. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X da amostra de solo em estudo foram obtidos através de um difractômetro (Rigaku) modelo ultime IV, realizados no C-LABMU/PROPESP na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.4.8. Fluorescência de Raios X

Para determinação da composição elementar da amostra de solo foi realizado a análise de fluorescência de Raios-X, utilizando o equipamento de modelo EDX-720 da Shimadzu. As determinações foram realizadas pelo Laboratório de Grupo de Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais (FASCA)/ PPG Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.5. FORTIFICAÇÃO DA AMOSTRA DE SOLO COM GASOLINA

A contaminação artificial do solo foi realizada em triplicata e baseou-se no modelo proposto por Watts et al. (2000), onde a massa de solo presente em um frasco de vidro foi contaminada pelo gotejamento da gasolina em metanol/pentano, de forma que, a concentração final da contaminação fosse de 4 g Kg⁻¹. Após o frasco foi fechado e a total distribuição da gasolina foi realizada com agitações. A amostra foi deixada em repouso na ausência de luz em temperatura ambiente, de aproximadamente 20°C durante 24 horas. Durante todo o estudo foram utilizados a mesma matriz de solo coletada e com o intuito de eliminar o efeito matriz. Além disso, as curvas analíticas foram realizadas com o mesmo solo.

4.6. APLICAÇÃO DO PROCESSO TIPO-FENTON

Iniciou-se o tratamento tipo-Fenton após 24 horas da contaminação. Foram duas condições diferenciadas de tratamento para as duas contaminações (gasolina com e sem etanol): (1) adição de peróxido de hidrogênio (2,8%) e de 6,5 mmol L⁻¹ de íons férricos (Fe³⁺); e (2) adição apenas de peróxido de hidrogênio (2,8%). Os valores utilizados de H₂O₂ e Fe³⁺ e os parâmetros foram selecionados de acordo com Watts et al. (2000).

A adição do peróxido de hidrogênio (2,8%) foi realizada de forma sucessiva no intervalo de 30 minutos. As alíquotas foram retiradas após 60 e 120 minutos da primeira adição, utilizando 4 mL de bissulfito (40%) para interromper a reação e a posterior determinação dos BTX foi realizada por CG-*headspace*.

O controle de volatilização foi realizado com as duas gasolinas (com e sem etanol) com a finalidade de avaliar a perda de benzeno, tolueno e xileno. Os ensaios foram realizados em triplicata e durante 120 minutos, tempo o qual os estudos de degradação foram realizados.

4.7. FERRAMENTAS DE CONTROLE ANALITICO

4.7.1. Extração e determinação dos BTX em solo

Os métodos foram adotados a fim de obter uma total homogeneização e extração dos BTX, adaptando metodologias propostas por Bonilla et al. (2009), Melquiades et al (2006) e Pavon et al. (2008), sendo que, através de testes estabeleceu-se a adição de NaCl 30% (m/v) no vial, junto ao solo em estudo. Desta forma, as amostras foram submetidas ao vortex por 3 minutos e ao ultrassom por 10 minutos. Após a extração por *headspace* foi realizada utilizando um auto amostrador sendo que as condições de incubação descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições de incubação de *Headspace*

Temperatura de incubação	70 °C
Tempo de incubação	20 min
Temperatura da seringa	70 °C

Fonte: Adaptado de Tiburtius et al. (2008)

A determinação da concentração dos BTX foi realizada em colaboração com a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) *Campus* Ponta Grossa, utilizando cromatografia em fase gasosa, o modelo do equipamento foi YL 6100 GC 600 Series Gas Chromatograph System da Allcrom e sistema *headspace*. As condições de análise utilizadas podem ser vistas na Tabela 5.

A curva analítica foi construída com concentrações de 0,05 a 80 mg Kg⁻¹, a partir de solução padrão de BTX de 200 mg L⁻¹ em metanol.

Tabela 5: Condições cromatográficas para determinação dos BTX

PARÂMETROS	CONDIÇÕES DE ANALISE
Coluna	Elite 5MS 30 x 0,25 x 0,25 (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
Gás de arraste	Nitrogênio

Fonte: Adaptado de Tiburtius et al. (2008)

A representação esquemática de todas as etapas dos procedimentos utilizados durante o processo de extração até a análise por cromatografia gasosa, estão apresentados na Figura 4.

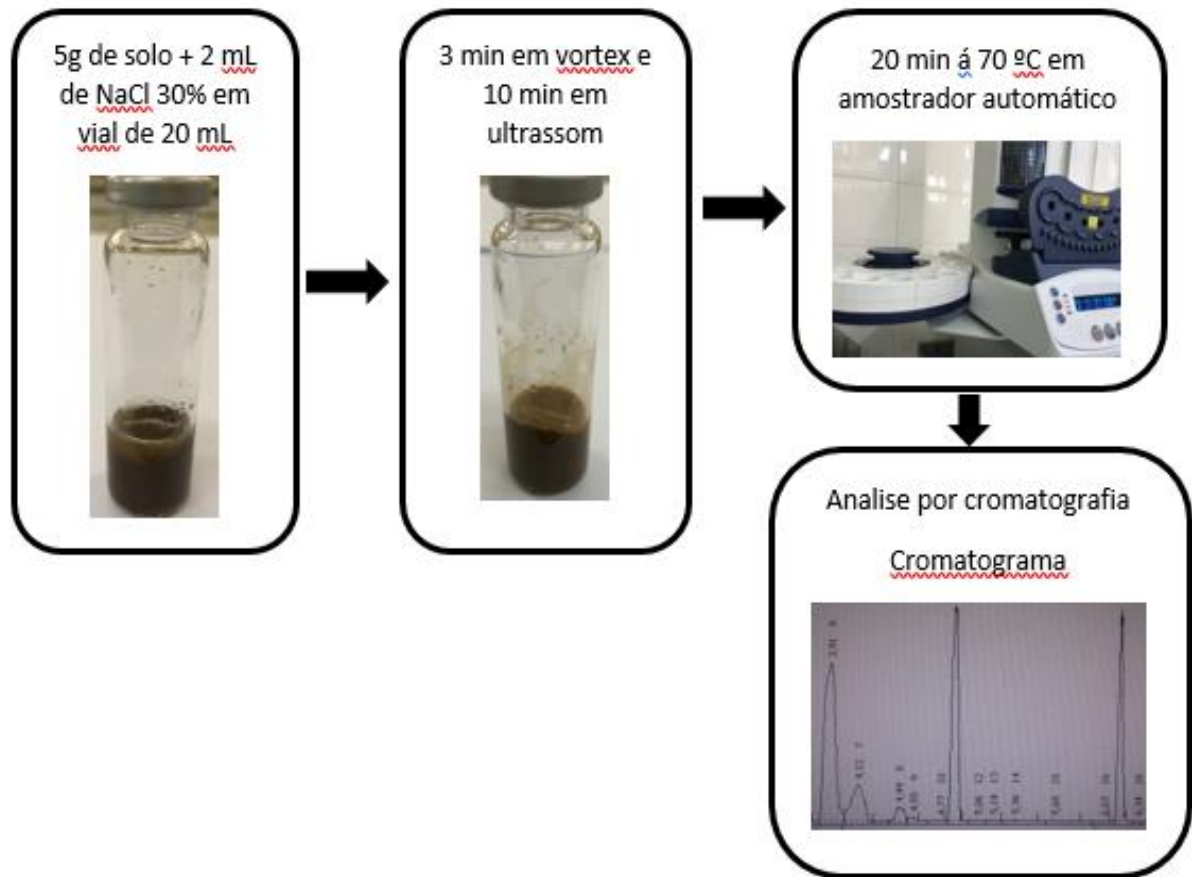


Figura 4: Representação dos procedimentos para extração e determinação dos BTX por cromatografia gasosa acoplada ao *headspace*.
Fonte: O autor.

4.8. ENSAIOS DE TOXICIDADE

Os ensaios de fitotoxicidade foram realizados em colaboração com a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) *Campus Curitiba*. O método utilizado foi adaptado de Sobrero e Ronco (2008), o qual fundamenta-se na germinação e do crescimento radicular das sementes de *Lactuca sativa* (alface). As amostras contaminadas foram tratadas pelo processo tipo-Fenton e após 120 horas da reação utilizou-se 3 mL de catalase ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) para cessar a reação, uma vez que, ela pode catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio.

As sementes de *Lactuca sativa* utilizadas foram da variedade Boston Branca (Isla Pak, de lote 104386-006-S2). Os ensaios foram realizados em triplicata, onde consistiram basicamente, de 20 g de solo em cada placa petri, sendo que, essas amostras foram umedecidas com água de osmose até o ponto de saturação (Figura 5). As sementes foram cultivadas nos solos por 120 horas em temperatura de 20 °C e na ausência de luz.

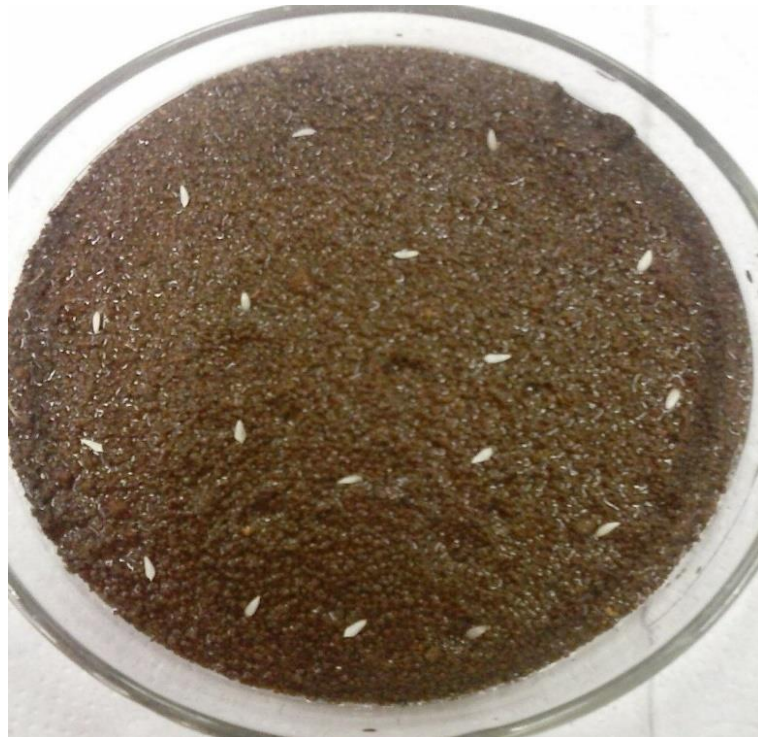


Figura 5: Ensaio de toxicidade com o cultivo de sementes de *Lactuca sativa* (alface) em solo tratado pelo processo tipo-Fenton.
Fonte: O autor.

Os ensaios de fitotoxicidade foram inicialmente realizados com a amostra controle, que trata-se da amostra de solo sem a realização de nenhuma contaminação e procedimento. Ensaios posteriores foram realizados com as amostras de solo contaminadas com a gasolina comum (GC) e com a gasolina sem etanol (GSE) e também com ambas as amostras após 120 minutos dos tratamentos tipo-Fenton com e sem adição de ferro solúvel.

Após as 120 horas de reação em condições controladas, foi determinado o número de sementes de *Lactuca sativa* germinadas e avaliado a medida do comprimento das raízes germinadas, a fim de determinar o índice de germinação. O índice de germinação (IG) e de crescimento relativo (ICR) foram calculados através

das equações (Equação 7 e 8), propostas por Garcia et al. (2009) e Young et al. (2012) respectivamente:

$$\text{IG (\%)} = \frac{\text{Número de sementes germinadas}}{\text{Número total de sementes}} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

$$\text{ICR} = \frac{\text{Média do comprimento das raízes da amostra}}{\text{Média do comprimento das raízes do controle}} \quad (\text{Equação 8})$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DETERMINAÇÃO DOS BTX

5.1.1. Determinação dos BTX por cromatografia gasosa associada à sistema de *headspace*.

Para determinação dos BTX em solo por cromatografia gasosa via sistema *headspace* foi necessário primeiramente otimizar as condições da etapa de extração. Avaliando os resultados verificou-se que etapas como a adição de NaCl, assim como utilização de vortex e ultrassom melhoraram os resultados obtidos. A força iônica exercida com a presença do sal foi um parâmetro que exerceu bastante influência, garantindo uma melhor eficiência de extração dos BTX, concordando com dados da literatura (CESCA, 2013; CAMACHO, 2015). Já a agitação em vórtex foi aplicada com o intuito de garantir a completa dispersão da mistura de solo e da solução, de forma a melhorar a precisão das medidas. O ultrassom também foi empregado para proporcionar uma dispersão homogênea entre a mistura, avaliando a temperatura nessa condição, entretanto, não apresentou relevância no resultado final.

O ultrassom é baseado do conceito em se empregar energia externa, aumentando a ação química de um solvente, ou seja, favorece a interação do solvente sobre a amostra. Sendo uma técnica bastante empregada, autores com Song et al. (2002) e Bonilla et al. (2009) utilizaram a associação do ultrassom em seus procedimentos de extração.

Segundo Banjoo e Nelson (2005) a extração assistida por ultrassom resulta em quantidades maiores de hidrocarbonetos do que outras técnicas de extração, assim como, uma excelente reprodutibilidade. Para e Shin e Kwon (2000) a eficiência pode estar relacionada ao contato mais completo da solução com os microporos do solo.

Os resultados mostram que com a associação dos parâmetros, ou seja, a adição de 2 ml de NaCl (30% m/v), agitação de 3 minutos de vórtex e a ação do ultrassom em 10 minutos, apresentaram resultados positivos, obtendo uma boa porcentagem de recuperação para os BTX (79,25% a 108,41%; 88,08% a 108,76%; e 87,87% a 109,47% para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente).

Concluída a etapa da otimização da extração dos BTX do solo, via sistema *headspace*, foram construídas três curvas analíticas, uma para o benzeno, tolueno e xilenos. As curvas foram preparadas utilizando uma solução padrão de BTX na concentração de 200 mg L⁻¹ em metanol com faixa de concentração de 0,05 mg Kg⁻¹ a 80 mg Kg⁻¹. As curvas médias obtidas para o benzeno, o tolueno e o xileno podem ser observadas nas Figuras 6, 7 e 8.

A ANVISA (899/03) e o INMETRO (008/07) estabelecem que parâmetros de mérito devem ser verificados para conferir a confiabilidade do método. Neste trabalho, foram escolhidos e estudados alguns dos parâmetros recomendados, verificando a precisão e a exatidão. Todos os resultados obtidos das curvas foram comparados e avaliados de acordo com os propostos pela ANVISA e pelo INMETRO e são apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8.

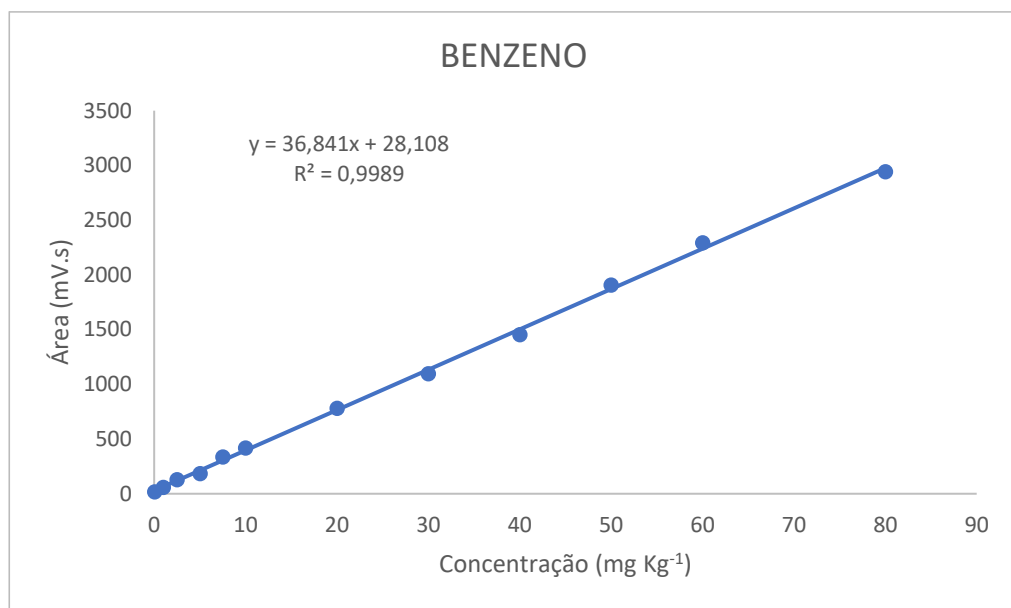


Figura 6: Curva analítica de 0,05 a 80 mg Kg⁻¹ utilizando as médias da triplicata para o benzeno.

Fonte: O autor.

Tabela 6: Parâmetros de mérito para determinação do benzeno por CG (0,05 a 80 mg Kg⁻¹).

PARÂMETRO	BENZENO
Equação da reta	$Y = 36,841 x + 28,108$
Coef. de correlação linear	0,9989
Limite de detecção (mg Kg ⁻¹)	0,534
Limite de quantificação (mg Kg ⁻¹)	1,78
Precisão (%)	3,18
Exatidão (%)	79,25 – 108,41

Fonte: O autor.

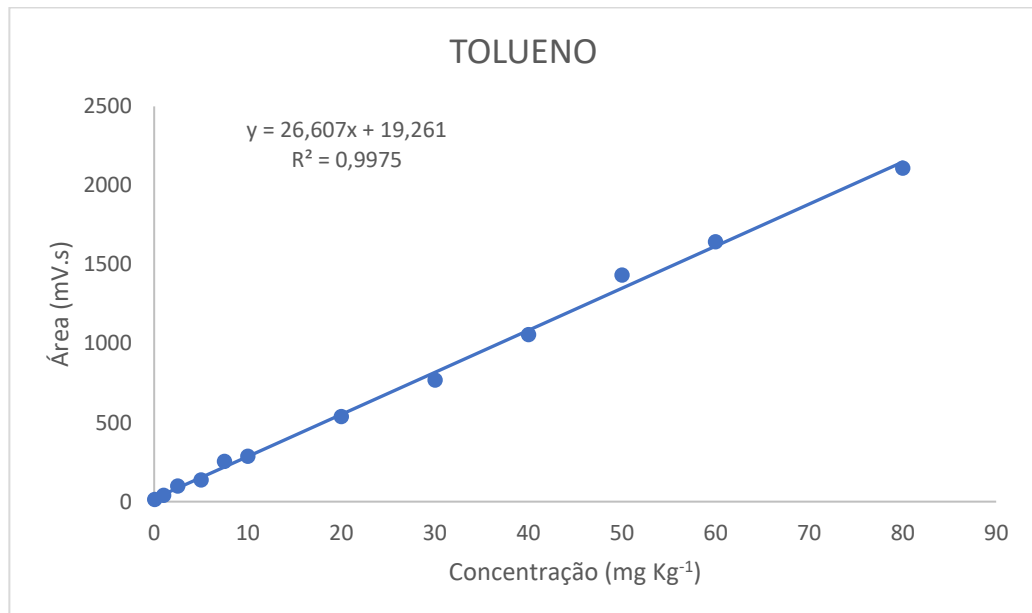


Figura 7: Curva analítica de 0,05 a 80 mg Kg⁻¹ utilizando as médias da triplicata para o tolueno.

Fonte: O autor.

Tabela 7: Parâmetros de mérito para determinação do tolueno por CG (0,05 a 80 mg Kg⁻¹).

PARÂMETRO	TOLUENO
Equação da reta	$Y = 26,607 x + 19,261$
Coef. de correlação linear	0,9975
Limite de detecção (mg Kg ⁻¹)	2,63
Limite de quantificação (mg Kg ⁻¹)	8,76
Precisão (%)	0,87
Exatidão (%)	88,08 – 108,76

Fonte: O autor.

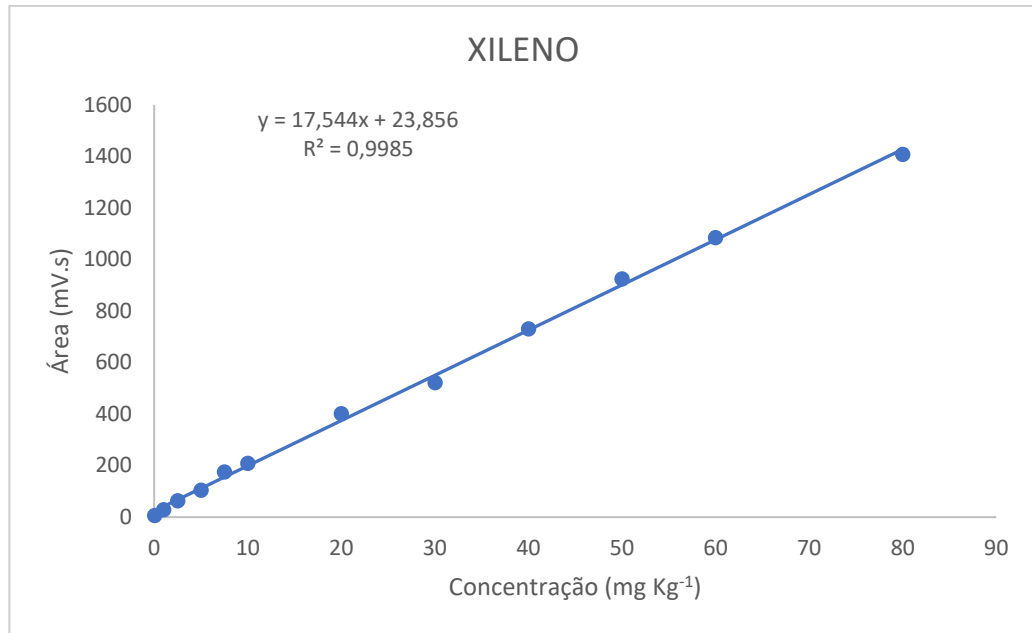


Figura 8: Curva analítica de 0,05 a 80 mg Kg⁻¹ utilizando as médias da triplicata para o xileno.
Fonte: O autor.

Tabela 8: Parâmetros de mérito para determinação do xileno por CG (0,05 a 80 mg Kg⁻¹).

PARÂMETRO	XILENO
Equação da reta	$Y = 17,544 x + 23,856$
Coef. de correlação linear	0,9985
Limite de detecção (mg Kg ⁻¹)	2,20
Limite de quantificação (mg Kg ⁻¹)	7,34
Precisão (%)	1,99
Exatidão (%)	87,87 – 109,47

Fonte: O autor.

É recomendado que se tenha um número mínimo de pontos durante a construção de uma curva analítica, a ANVISA recomenda 5 pontos, entretanto deve ter um maior número de réplicas para cada um desses pontos, a fim de aumentar a confiabilidade da curva. Neste estudo, por tratar-se de uma amostra complexa, e com uma alta faixa linear, a fim de atingir os valores máximos aceitos para qualidade do solo, construiu-se as curvas analíticas para os BTX com 12 pontos, com intuito de obter uma maior confiabilidade.

A linearidade da curva analítica pode ser verificada pelo coeficiente de correlação linear (R^2), obtendo como valor excelente os valores próximos de 1,0, pois menor é a dispersão dos pontos experimentais. A ANVISA estabelece que o

valor mínimo aceitável deve ser de 0,99. Por outro lado, o INMETRO recomenda um valor acima de 0,90. Avaliando a linearidade da curva analítica construída os valores encontrados foram 0,9989, 0,9975 e 0,9985 para benzeno, tolueno e xileno, respectivamente, valores que podem ser aceitos de acordo com os órgãos orientadores citados.

A precisão permite verificar a dispersão dos resultados em ensaios independentes, através de cálculos utilizando a expressão de desvio padrão relativo. Neste parâmetro a ANVISA recomenda como valor máximo aceitável de 5%. Para os ensaios realizados foi encontrado valores para benzeno de 3,18%, para tolueno de 0,87% e para xileno de 1,99%, estando dentro do limite sugerido.

Já a exatidão permite obter a informação o quão próximos estão os resultados analisados pelo método com o valor verdadeiro. Desta forma, foram avaliados quatro níveis de concentração ($0,05 \text{ mg Kg}^{-1}$, 5 mg Kg^{-1} , 50 mg Kg^{-1} e 80 mg Kg^{-1}), onde os valores de recuperação encontrados ficaram entre a faixa de 79,25% a 108,41% para benzeno, 88,08% a 108,76% para tolueno e 87,87% a 109,47% para xileno. Para a ANVISA e INMETRO recomenda-se que essa faixa seja estreita, sugerindo que a faixa se estenda entre 80% e 120%, observando que para o benzeno houve um pequeno desvio, entretanto ainda pode ser aceitável por tratar-se de uma amostra bastante complexa.

O limite de detecção (LD) é definido como a menor concentração do analito que pode ser medida e declarada com um bom nível confiança. Para este parâmetro o resultado encontrado para benzeno, tolueno e xileno foram de $0,534 \text{ mg Kg}^{-1}$, $2,63 \text{ mg Kg}^{-1}$ e $2,20 \text{ mg Kg}^{-1}$, respectivamente.

Através do limite de quantificação (LQ) é possível determinar a menor concentração do analito em uma amostra que pode ser quantificada de forma aceitável com precisão e exatidão. Os resultados dos valores encontrados de LQ foram de $1,78 \text{ mg Kg}^{-1}$ para benzeno, $8,76 \text{ mg Kg}^{-1}$ para tolueno e $7,34 \text{ mg Kg}^{-1}$ para xileno.

5.1.2. Volatilização dos BTX

Para avaliar a eficiência de processos de remediação de solos contaminados por BTX é necessário verificar o quanto pode estar sendo eliminado por volatilização

tendo em vista que estes compostos são bastante voláteis, apresentando pressão de vapor de 100 mmHg à 26 °C para o benzeno, 40 mmHg à 31,8 °C para o tolueno e 10 mmHg à 28,3 °C para o xileno. Além disso, os estudos foram realizados com dois tipos de gasolina e a volatilização também pode ser alterada em função da ação do etanol. Desta forma, com esse propósito, realizou-se a contaminação artificial de solo pelas duas amostras de gasolina (com e sem etanol) para estimar a perda durante os ensaios de remediação via processo tipo-Fenton e conseqüentemente, tornar mais consistente os valores da degradação por técnicas de remediação.

As determinações das concentrações de BTX nos solos foram realizadas por *CG-headspace*. O controle de volatilização se deu no mesmo tempo dos estudos de degradação, isto é, 120 minutos. Os valores médios das concentrações iniciais desses compostos encontrados na gasolina comum foram de $30,16 \pm 0,72$ mg Kg⁻¹ para benzeno, $59,67 \pm 0,41$ mg Kg⁻¹ para tolueno e $64,27 \pm 2,38$ mg Kg⁻¹ para xileno. Sendo que no final, expressando em porcentagem, podemos assumir que durante os ensaios a perda por volatilização, ou seja, apenas a mudança o estado físico destes compostos sem nenhuma reação química foram de $27,66 \pm 0,54\%$ para benzeno, $23,32 \pm 1,00\%$ para o tolueno e $14,03 \pm 2,40\%$ para o xileno.

Já nos estudos envolvendo gasolina sem etanol, as concentrações médias iniciais também foram determinadas, apresentando valores de $49,15 \pm 3,16$ mg Kg⁻¹ para benzeno, $77,26 \pm 6,58$ mg Kg⁻¹ para tolueno e $79,45 \pm 3,00$ mg Kg⁻¹ para xileno. Sendo no final, as seguintes porcentagens foram encontradas, $25,38 \pm 1,04\%$ para benzeno, $3,28 \pm 8,42\%$ para o tolueno e $7,81 \pm 2,40\%$ para o xileno. Podemos observar que as maiores concentrações iniciais e as menores perdas ocorrem quando a gasolina não contém etanol. Autores (FINOTTI et al., 2009; N. FILHO et al., 2013) relatam que volatilização pode estar associada a fatores ambientais, tais como temperatura, umidade, além de que a característica da estrutura do solo pode apresentar forte influencia

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

A caracterização do solo é de grande importância uma vez que suas características vão influenciar na interação do contaminante com as fases do solo, isto é, sólida, líquida e gasosa e também influenciar a eficiência dos processos utilizados para a descontaminação. Desta forma, a caracterização física, química e

mineralógica do solo são de suma importância em estudos de remediação de solos, pois através delas pode-se obter informações importantes sobre as propriedades do solo. Essas determinações também podem contribuir, principalmente, na escolha das melhores condições para realização do tratamento e da técnica mais adequada.

5.2.1. Análise Granulométrica

Foram realizadas análises granulométricas da amostra de solo em estudo. Essa determinação consiste da identificação das frações do solo em função do tamanho de suas partículas, já que apresentam constituições semelhantes como a presença de quartzo nas suas frações. As partículas de areia apresentam dimensões entre 2 e 0,05 mm, já o silte compreende as partículas com dimensão de 0,05 e 0,002 mm e a argila com dimensões menores que 0,002 mm. Na Tabela 9 é possível observar a textura da amostra de solo utilizada neste trabalho de pesquisa.

Tabela 9: Porcentagem de areia, argila e silte presente no solo.

Textura	Massa (% m/m)
Areia	10,78
Argila	64,00
Silte	25,22

Fonte: O autor.

Os resultados revelam uma elevada porcentagem de argila, seguida pelo silte e areia. A porcentagem de argila encontrada na amostra de solo foi de 64% (m/m). Desta forma, classifica-se como um solo muito argiloso, pois solos que apresentam valores superiores a 60% de argila recebem essa denominação. Dentre os solos que apresentam elevadas concentrações de argila, comumente encontram-se os latossolos, principalmente nas camadas mais superficiais (IBGE, 2015).

A textura do solo está diretamente relacionada com a permeabilidade e capacidade de retenção de água, desta forma, solos com maiores porcentagens de argila apresentam como característica uma maior capacidade de retenção de água e como consequência dos BTX. Este fato ocorre, pois as partículas da argila são menores, o que faz com que agrupem-se, dificultando a penetração de compostos, o

qual torna-se menor a probabilidade de contaminação das águas subterrâneas (NOGUEIRA et al., 2007; GIÁCOMO et al., 2015).

5.2.2. Determinação do pH do solo

O valor encontrado de pH para a amostra de solo se caracterizaram por valor baixo, apresentando-se como um solo ácido, o resultado pode ser observado na Tabela 10. A classificação geral para os solos brasileiros é próximo da neutralidade (pH = 7), porém muitos solos apresentam uma variação acentuada desses valores, apresentando-se em grande maioria com valores baixos (SILVA et al., 2008).

Tabela 10: Valor de pH em cloreto de cálcio.

PH	$4,2 \pm 0,02$
----	----------------

Fonte: O autor

A acidez presente no solo pode estar associada a vários fatores. Como a localidade da coleta, pois coletas próximas das raízes de plantas (zona da rizosfera) podem apresentar valores inferiores de pH. A presença de grânulos de fertilizantes também pode estar relacionado, dependendo da natureza desse fertilizante ele pode aumentar ou diminuir o pH. A porção de matéria orgânica é outro fator importante, devido ao processo de decomposição, como a nitrificação que apresenta poder acidificante no solo (BOKARE; CHOI, 2014; ARAUJO, 2016).

Os fatores naturais também podem estar relacionados com o valor do pH do solo, ou seja, a origem da rocha ao qual é gerado o solo. Autores como Rocha, et al. (2009), classificam o pH dos latossolos entre 4,0 e 6,1. Desta forma, o valor inferior de pH encontrado (4,2) para a amostra de solo em estudo pode estar associado a esse fator. Ainda, é importante destacar que a acidez natural do solo utilizado neste trabalho pode em princípio favorecer a aplicação dos sistemas propostos já que esses processos apresentam maior eficiência em condições de pH ácido. De acordo com a literatura (FU et al., 2017; BOKARE; CHOI, 2014; SANTOS et al., 2017) e como já comentado anteriormente a geração de radicais hidroxilas é favorecida nestas condições além de favorecer a dissolução de íons férricos originados de óxidos minerais presentes naturalmente em solos.

5.2.3. Matéria orgânica

O teor de matéria orgânica encontrado na amostra de solo pela determinação do teor de cinzas é aproximadamente $17,7 \pm 0,02\%$ (m/m). A matéria orgânica ocorre nos solos através do acúmulo de resíduos de plantas e animais, podendo apresentar algumas propriedades como alta retenção de água e como regulador dos processos erosivos (SILVA. et al., 1999; ALMEIDA; SANCHES, 2014).

O valor encontrado de matéria orgânica ($> 17\%$) pode influenciar durante o processo de contaminação do solo, pois solos com maior concentração de matéria orgânica apresentam maior adsorção dos contaminantes. Apresentando algumas ligações como a forças de Van der Waals, pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, troca iônica e ligações covalentes. Ainda, devido aos sítios presente na matéria orgânica, esta pode conter além de compostos fenólicos e nitrogenados alguns compostos de grupos funcionais como carboxilas, carbonilas, aminas e outros, sendo estes, provenientes de plantas e produtos microbianos (ALMEIDA; SANCHES, 2014; SILVÉRIO; GONÇALVES, 2008).

Segundo estudos de Romero et al. (2011) utilizando solos com diferentes porcentagens de matéria orgânica (10% e 15,1%) a eficiência dos processos Fenton também podem estar associadas ao teor de matéria orgânica presente nas amostras de solo. Solos com elevada concentração de matéria orgânica apresentam um consumo maior de reagente Fenton, além de apresentar uma eficiência menor durante o processo degradação. Tal fato pode estar associado ao consumo do peróxido de hidrogênio em reações paralelas ou então pode ocorrer a participação em reações de sequestro das espécies radicalares formadas.

5.2.4. Determinação dos ácidos húmicos e fulvicos

Os resultados obtidos do fracionamento da matéria orgânica humificada da amostra de solo em estudo são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Ácido húmico e fúlvico presente no solo.

FRAÇÃO	CONCENTRAÇÃO (mg L ⁻¹)
Ácido húmico	406,5
Ácido fúlvico	461,9

Fonte: O autor.

O ácido fúlvico corresponde 53% da fração total de substância húmica presente na amostra de solo, onde sua constituição está associada com presença de grupos carboxílicos e fenólicos. Já o ácido húmico está presente em 47%, apresentando massa molecular mais elevada comparado ao ácido fúlvico, pois apresenta maior número de átomos de carbono, desta forma, tem tendência em apresentar mais aromáticos (TANG et al. 2014).

As substâncias húmicas são conhecidas por terem habilidade de adsorção, sendo que, a presença dos grupos funcionais citados resulta na capacidade de troca iônica e processos de oxidação-redução (LIPCZYNSKA-KOCHANY; KOCHANY, 2008).

5.2.5. Determinação de ferro

A determinação de ferro total da amostra de solo foi realizada através de análise por absorção atômica de chama, os resultados obtidos em triplicata podem ser observados na Tabela 12.

Tabela 12: Concentração de ferro na amostra de solo obtido por absorção atômica de chama.

Concentração de Ferro (mg L ⁻¹)		
483,00	470,41	476,85

Fonte: O autor

Através das concentrações obtidas, calculou-se a porcentagem da média do total de ferro presente na porção da amostra de solo. Desta forma, foi encontrado o valor de $9,5 \pm 0,1\%$ de ferro total, o qual se caracteriza por um valor significativo de ferro, que é característico dos solos classificados como latossolos. Segundo o KER

(1997) a concentração de ferro em um latossolo é próxima de 7 e 11%, predominando uma textura argilosa ou muito argilosa.

No contexto desse trabalho a porcentagem de ferro encontrada (9,5%) é de suma importância para o desenvolvimento do processo, uma vez que esse fator está associado com a viabilidade da realização da reação tipo-Fenton catalisada com ferro mineral. Desta forma, o ferro presente naturalmente no solo utilizado neste trabalho pode catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio e conseqüentemente gerar radicais hidroxilas, principal agente oxidante neste tipo de processo.

5.2.6. Difração de Raios X

A difração de Raios X possibilitou identificar as principais composições minerais presente na amostra de solo. As informações obtidas no difratograma podem ser observadas na Figura 9.

Os resultados obtidos da amostra em estudo foram comparados com os demonstrados na literatura, tendo dentre os principais minerais presentes na amostra, o quartzo, a caulinita e a hematita.

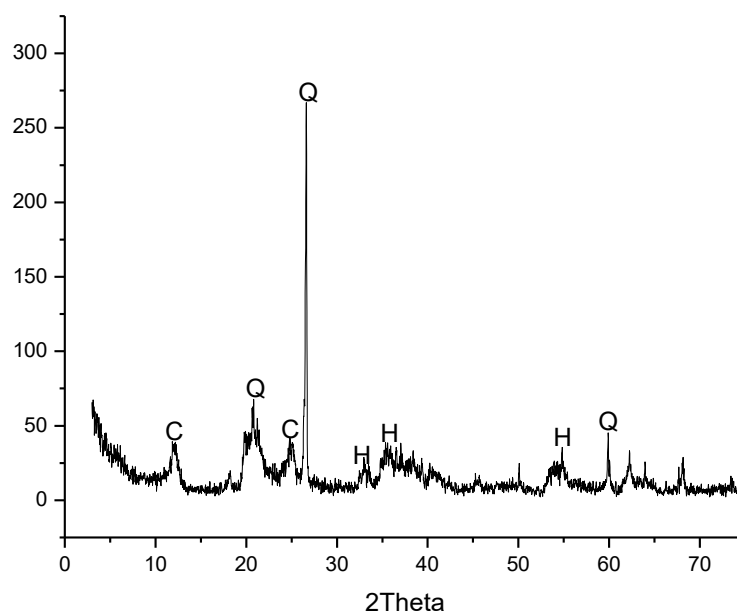


Figura 9: Difratograma de raios x obtido para a amostra de solo. Quartzo (Q), caulinita (C), hematita (H).

Fonte: O autor.

O difratograma obtido é semelhante ao encontrado por Martins (2009), onde a amostra é classificada em latossolo, proveniente da região do Paraná, região ao qual também foi realizado a coleta desse solo. Os dados da difração de raios X vem corroborar com os resultados da caracterização físico-química apresentada anteriormente, portanto, confirmando que o solo utilizando neste trabalho trata-se de um latossolo.

A presença de caulinita ocorre em grande parte dos solos, pois apresenta-se nas frações de argila, entretanto o mineral mais abundante nas frações de areia e silte é o quartzo, o qual apresenta-se com pico bem pronunciado ($26^{\circ}2\theta$), indicando sua organização mineral na amostra de solo.

Em função do sinal intenso do pico de quartzo encontrado no difratograma, a identificação de outros minerais que poderiam estar presentes no solo é dificultada, ou seja, outras formas de óxidos de ferro como pirita, magnetita, goethita e ferro amorfo não podem ser totalmente descartadas. A sobreposição de picos pode mascarar a presença de outros minerais que poderiam contribuir para favorecimento das reações de degradação baseada em sistemas tipo-Fenton. Os latossolos se caracterizam pela presença de óxidos de ferro, principalmente a hematita e a goethita, porém o único mineral que foi identificado pelo difratograma foi a hematita ($33.15; 35.64; 54.05^{\circ}2\theta$).

Araujo et al. (2011), relataram em seu estudo o uso do pó de hematita para a descoloração do corante reativo Drimarene Red X-6BN (100 mg L^{-1}), em pH 2,5. Adicionando o pó de hematita (20 g L^{-1}) foi possível reduzir cerca de 99% da cor inicial em 120 minutos. Khan e Watts (1996) estudaram a eficiência na degradação de percloroetileno por processos Fenton heterogêneos catalisados por goethita como única fonte de ferro, apresentando uma redução de 94% nas primeiras 24 horas. Estes antecedentes da literatura mostram a capacidade da hematita e da goethita como catalisador da reação de Fenton, desta forma, os minerais de ferro presentes no solo utilizado neste trabalho podem funcionar como catalisador da decomposição do peróxido de hidrogênio produzindo radicais hidroxilas levando a degradação dos hidrocarbonetos.

5.2.7. Fluorescência de Raios X

Através da análise de fluorescência de Raios-x quantificou-se as espécies elementares presentes na amostra de solo, as quais podem ser observadas na Tabela 13.

Tabela 13: Compostos presente na amostra de solo

Composto	Porcentagem (% m/m)
Al ₂ O ₃	32,56
SiO ₂	30,92
Fe ₂ O ₃	29,90
TiO ₂	5,98
V	0,22
MnO	0,20
Zr	0,12
Cu	0,06
Zn	0,03

Fonte: O autor

Na amostra de solo predomina-se a alta concentração de alumínio (32,5%), seguida por silício (30,9%) e por ferro (29,9%), substâncias as quais são características de solos argilosos (PRAGANA et al., 2016). Dentre os óxidos presentes, isto é, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ e TiO₂, o óxido de ferro é o de maior importância para o processo de degradação fundamentados em reações tipo-Fenton, aplicados sem adição de íons férricos.

Esses óxidos também estão diretamente relacionados a coloração do solo, predominando a cor amarela para na presença de goethita e de vermelha para a hematita (CORREA et al., 2008). Avaliando a dificuldade em encontrar outras formas de ferro pela difração de Raios X, em princípio, os resultados indicam que há predominância de hematita na amostra de solo, apresentando uma coloração avermelhada intensa.

5.2.8. Infravermelho

O espectro da região do infravermelho da amostra de solo pode ser observado na Figura 10. Essa análise foi realizada com o intuito de complementar a caracterização do solo em estudo. A banda encontrada na região de $3.750 - 3.400 \text{ cm}^{-1}$ é característica de estiramento e deformações de ligações O-H de minerais como a caulinita e gibbsita (AGUIAR et al., 2015; DIAS et al., 2009). Nesta região têm-se ainda sinais característicos dos grupos O-H de álcoois, ácidos orgânicos e também ligações de -H ligados a grupos N-H (DICK et al., 2003; AGUIAR et al., 2015).

Em 1630 cm^{-1} a banda presente no espectro é associada a ligações C=C de aromáticos, C=O de -COO- e a presença de grupos funcionais característicos de matéria orgânica (GUIMARAES et al., 2009; GANGLOFF et al., 2014; DIAS et al., 2009). A presença de bandas de absorção menor que 1630 cm^{-1} é um indicativo de coordenação entre matéria orgânica e minerais ou íons (DICK et al., 2003).

Em 1100 cm^{-1} o sinal observado corresponde a deformação angular de O-H em gibbsita e o estiramento de Si-O-Si (AGUIAR et al., 2015). Os sinais entre 900 e 400 cm^{-1} são atribuídos a minerais de argila, como ao quartzo (FERRARES et al., 2012), caulinita, gibbsita (BENITES et al. 1999). Já a banda de 920 cm^{-1} é característica de ligações de Fe-O como de hematita (BENITES et al. 1999; VOHLAND et al. 2014). Desta forma, podemos assumir que os dados dos espectros de infravermelho confirmam a presença da hematita na amostra de solo, além dos outros minerais e da matéria orgânica.

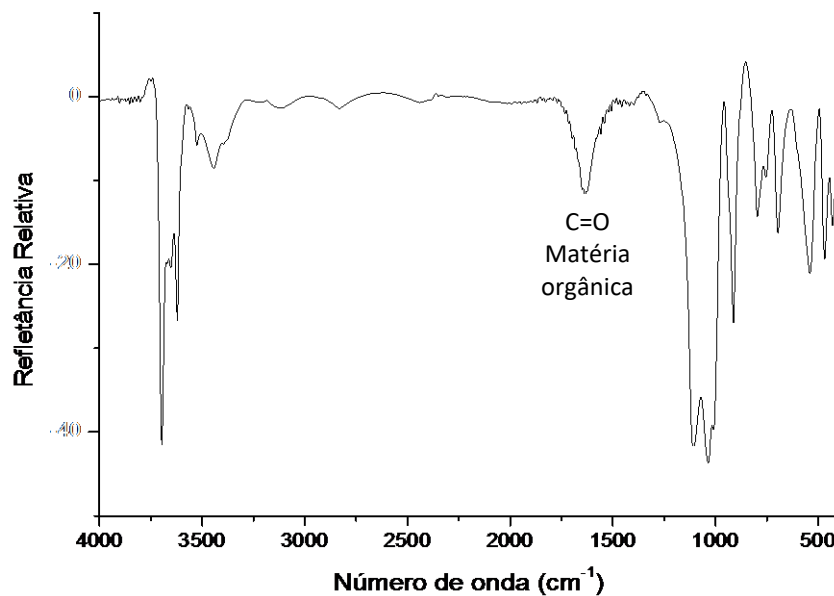


Figura 10: Infravermelho da amostra de solo.
Fonte: O autor.

5.3. REMEDIAÇÃO DE SOLO POR PROCESSO TIPO-FENTON

A eficiência dos processos de degradação foi acompanhada via cromatografia gasosa associada ao sistema de *headspace*. Os processos estudados com as duas gasolinas revelaram valores significativos de degradação para benzeno, tolueno e xileno em 60 minutos de reação, não ocorrendo um significativo aumento dessa eficiência após os 120 minutos de reação.

5.3.1. Estudos de degradação utilizando solos contaminados com gasolina comercial (com etanol) via sistemas tipo-Fenton

Utilizando condições de reação já descritas na literatura (Watts et al., 200), inicialmente, os estudos foram realizados com a adição de peróxido de hidrogênio com concentração de 2,8% e de íons férricos $6,5 \text{ mmol L}^{-1}$. O processo mostrou-se bastante eficiente apresentando valores de remoção de $96,07 \pm 0,08\%$ e $86,13 \pm 0,04\%$ para tolueno e xileno em 60 minutos de reação. A remoção do benzeno foi mais significativa, uma vez que ficou abaixo do limite de quantificação ($1,78 \text{ mg Kg}^{-1}$). Já após 120 minutos o processo parece ter estabilizado não apresentando redução significativa das concentrações do tolueno e xilenos. É evidente na Figura

11 que nos primeiros minutos (60 min) o processo é bastante favorecido obtendo altas taxas de remoção dos contaminantes. Certamente a adição dos íons férricos promove o favorecimento cinético, tendo como consequência o aumentando da eficiência do processo.

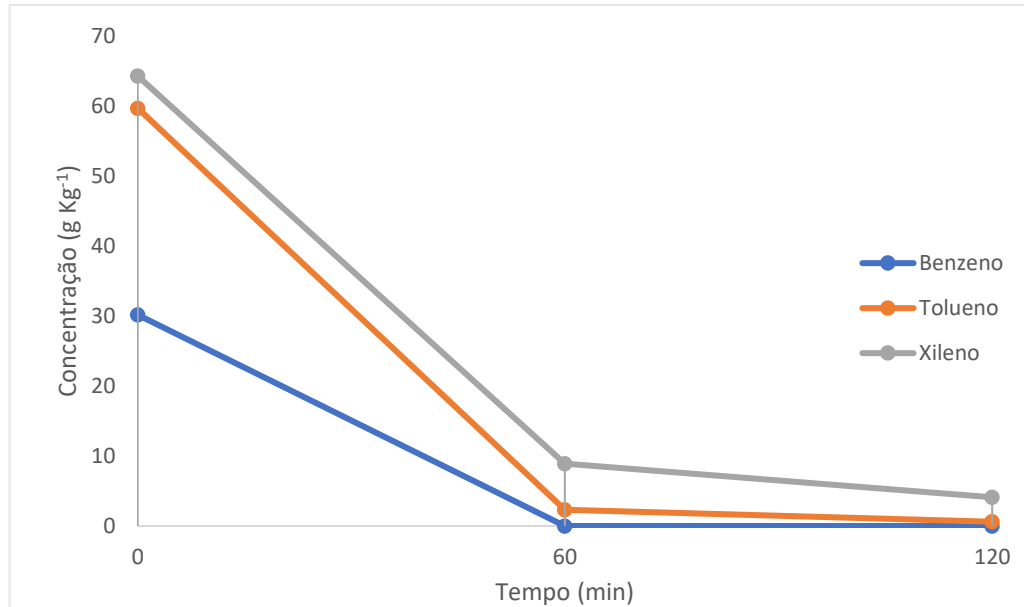


Figura 11: Degradação dos BTX da contaminação com gasolina comum nos tempos de 0, 60 e 120 min, com H₂O₂ (2,8%) e Fe³⁺ (6,5 mmol L⁻¹) à pH natural do solo.
Fonte: O autor.

Ainda, observando os cromatogramas (Figura 12) é possível verificar a redução da área dos BTX, além de outros hidrocarbonetos presentes no solo. Esta observação revela a capacidade do processo de degradação de maneira bastante eficiente de todos os hidrocarbonetos, como o benzeno, tolueno e xilenos além de outros hidrocarbonetos que estão presentes na gasolina e que provavelmente foram também adsorvidos no solo após contaminação artificial, por exemplo, pentano, butano e naftaleno (CARVALHO; DANTAS FILHO, 2014).

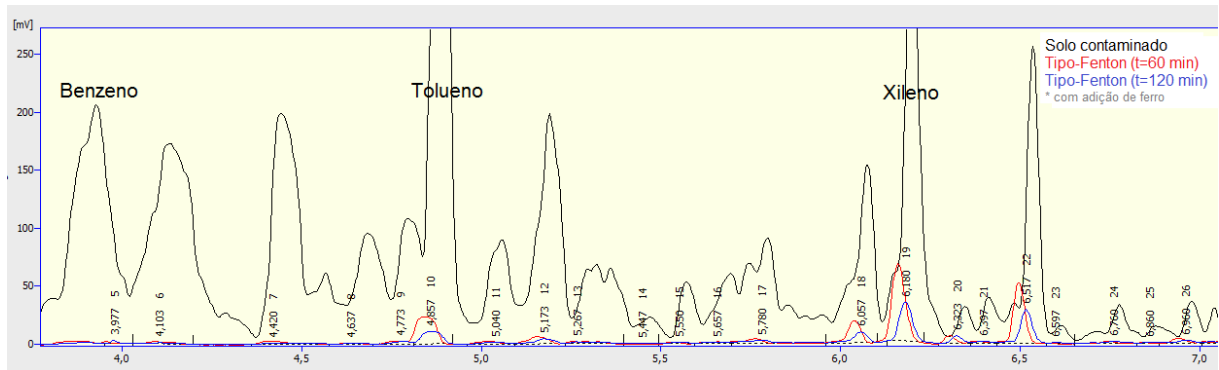


Figura 12: Cromatogramas dos BTX da contaminação com gasolina comum nos tempos de 0, 60 e 120 minutos, com H_2O_2 (2,8%) e Fe^{3+} (6,5 mmol L^{-1}) à pH natural do solo.
Fonte: O autor.

Watts et al. (2000) usando as mesmas concentrações de íons férricos em seu estudo, obtiveram uma remoção de 99% de BTX em solos com elevada porcentagem de areia (86,5%) e baixa porcentagem de matéria orgânica (0,55%). Desta forma, os resultados obtidos neste trabalho também indicam que um elevado teor de matéria orgânica ($\cong 17\%$) presente nessa amostra de solo não desfavorece significativamente a eficiência na degradação dos BTX e de outros hidrocarbonetos também presentes na gasolina.

Objetivando avaliar a capacidade do processo de degradação via óxidos minerais, foi realizado o processo adicionando-se apenas peróxido de hidrogênio e nas mesmas condições empregadas no primeiro tratamento, ou seja, 2,8% de H_2O_2 .

Este tratamento apresentou, com 60 minutos de reação, uma degradação de $98,92 \pm 0,20\%$ para benzeno, $86,08 \pm 1,16\%$ para tolueno e $74,48 \pm 1,34\%$ para xileno. Evidenciando, que a concentração de óxidos férricos (9,49%) presente nesta amostra de solo de caráter ácido é suficiente para promover a decomposição do peróxido de hidrogênio, favorecendo a reação tipo-Fenton.

A pequena diferença observada na eficiência de remoção dos BTX deve-se provavelmente aos mecanismos de degradação, o qual a literatura propõe dois mecanismos que podem ocorrer simultaneamente, um proposto por Haber e Weiss (1934) e outro proposto Lin e Gurol (1998). O primeiro refere-se à dissolução preliminar do mineral em meio ácido, iniciando a reação tipo-Fenton a partir da formação de formas solúveis de Fe (III), tratando-se de um processo homogêneo. Desta forma, considerando o pH do solo de 4,2 é bem provável que tenha ocorrido a solubilidade do ferro (III) da hematita no solo favorecendo o mecanismo homogêneo. Por outro lado, o processo via sistema heterogêneo também pode ter ocorrido, uma

vez que a geração de radicais hidroxilas pode se dar também por via de reações heterogêneas, que consiste na complexação do peróxido de hidrogênio na superfície do mineral. Desta forma, ambos processos podem estar ocorrendo simultaneamente o que provavelmente favoreceu a degradação dos BTX presentes no solo.

A Figura 13 mostra a degradação nos tempos de 0 á 120 min. Demonstrando que o tempo de 60 minutos é o suficiente para obter bons resultados de degradação, uma vez que os óxidos férricos, tal como a hematita ($\alpha\text{-Fe}^{\text{III}}\text{O}_3$) decompõem o peróxido de hidrogênio mais lentamente, o que favorece a uma maior estabilidade e alcance do oxidante.

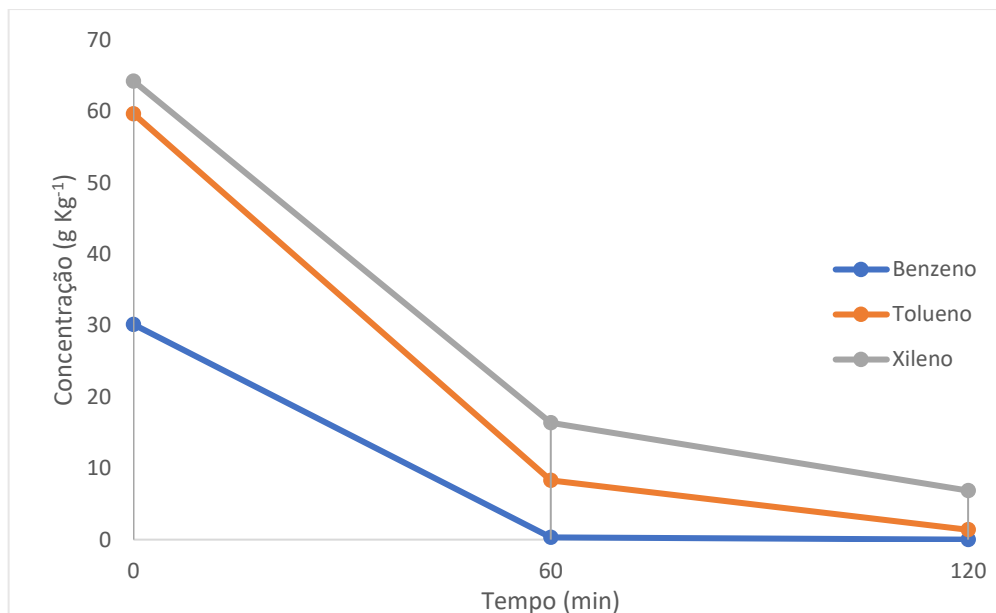


Figura 13: Degradação dos BTX da contaminação com gasolina comum nos tempos de 0, 60 e 120 min, com H₂O₂ (2,8%) à pH natural do solo.

Fonte: O autor.

Usman et al. (2012), avaliaram a capacidade catalítica de óxido de ferro, usando magnetita (10%) para a degradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e comparativamente também realizaram a adição de ferro solúvel, onde observaram resultados mais significativos para os tratamentos usando óxido de ferro. Resultados entre 90% e 95% de degradação para tratamentos com magnetita, concluindo que a magnetita pode ser um excelente catalisador.

Estudos de Pereira et al. (2009) também compararam os dois processos. Avaliando a eficiência do ferro natural (8% de goethita e 5% de hematita) e da adição do ferro solúvel na reação, não encontrando uma diferença significativa nos

resultados dos processos. Tendo em vista que as taxas de remoção foram bastante similares (84% com adição de Fe^{2+} e 82% usando óxidos de ferro).

Através da Figura 14 é possível comparar a eficiência dos dois tratamentos, observando que ambos apresentaram o mesmo perfil de degradação, evidenciando a eficiência dos óxidos de ferro.

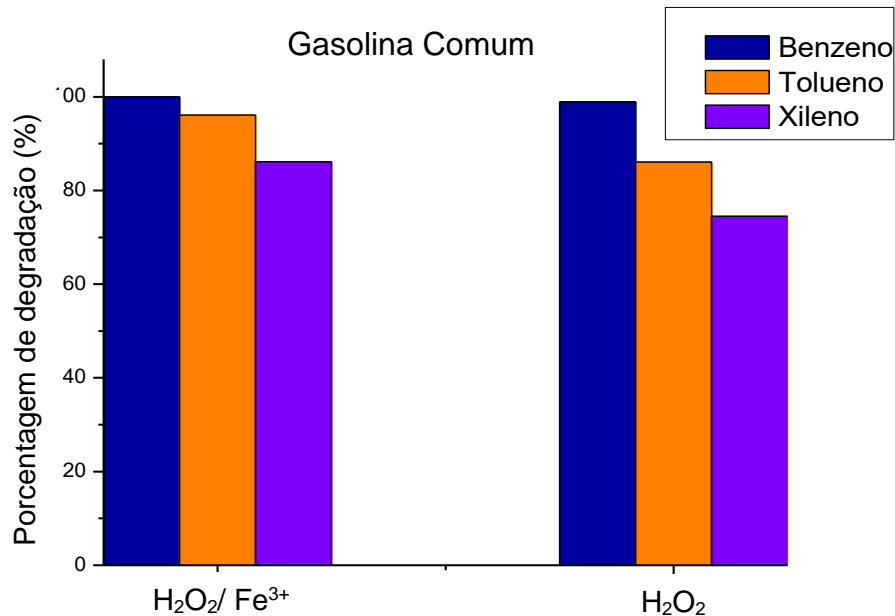


Figura 14: Degradação dos BTX em gasolina comum por tipo-Fenton com H_2O_2 (2,8%) com e sem adição de íons Fe^{3+} ($6,5 \text{ mmol}^{-1}$) em 60 minutos de reação, com pH natural do solo.

Fonte: O autor.

5.3.2. Estudos de degradação utilizando solos contaminados com gasolina comercial sem etanol via sistemas tipo-Fenton

Os processos tipo-Fenton aplicado aos solos contaminados com gasolina sem etanol apresentaram-se eficiente na remoção dos BTX. Adicionando-se íons férricos, houve uma remoção de $95,29 \pm 0,13\%$ e $81,20 \pm 1,24\%$ para tolueno e xileno com 60 minutos de reação. A remoção para benzeno observada foi inferior ao limite de quantificação ($1,78 \text{ mg Kg}^{-1}$) com tratamentos de 60 minutos. Já após 120 minutos de reação houve uma redução dos BTX maior que 91 % dos BTX, não ocorrendo um aumento significativo em relação ao tempo de 60 minutos (Figura 15).

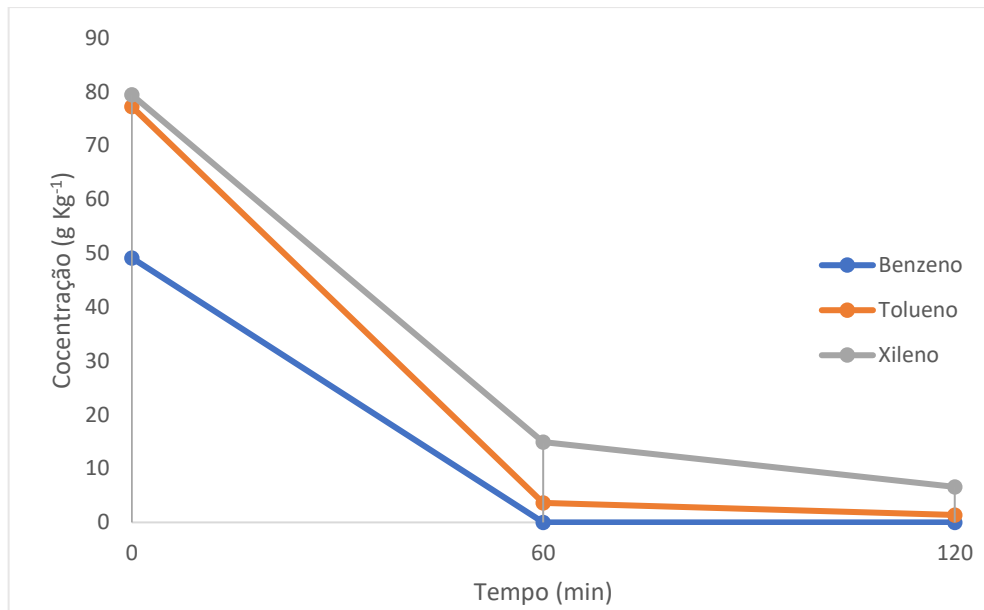


Figura 15: Degradação dos BTX da contaminação com gasolina sem etanol nos tempos de 0, 60 e 120 min, com H₂O₂ (2,8%) e Fe³⁺ (6,5 mmol L⁻¹) à pH natural do solo.
Fonte: O autor.

Através do cromatograma (Figura 16) também é possível observar a redução das áreas dos BTX, obtidas nos tempos 0, 60 e 120 minutos, além de outros hidrocarbonetos presentes no solo como já comentado anteriormente.

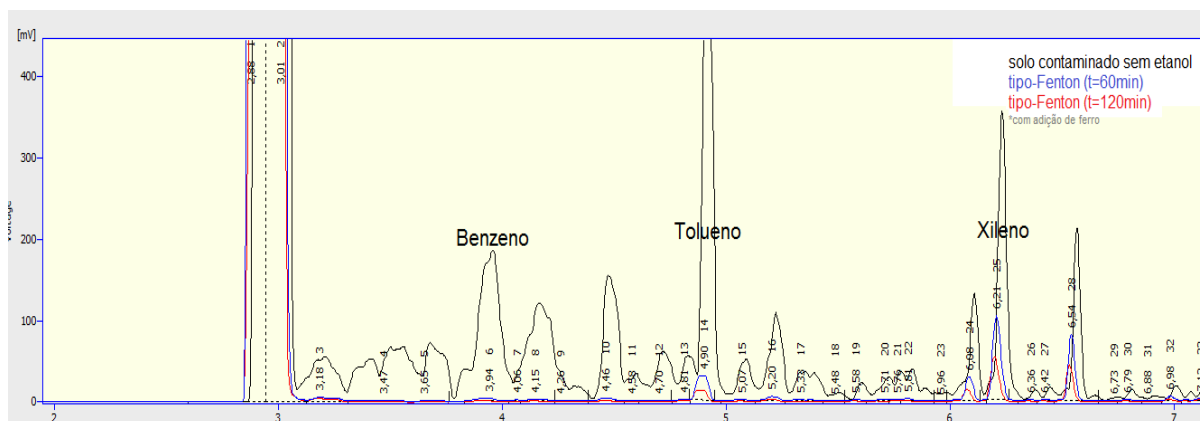


Figura 16: Cromatogramas dos BTX da contaminação com gasolina sem etanol nos tempos de 0, 60 e 120 minutos, com H₂O₂ (2,8%) e Fe³⁺ (6,5 mmol L⁻¹) à pH natural do solo.
Fonte: O autor.

Já para o processo utilizando os óxidos de ferro de ocorrência natural no solo, foi dentre os tratamentos avaliados o que apresentou menores valores de taxa de degradação. Entretanto, ainda são resultados bastante satisfatórios e que comprovam a capacidade do tratamento tipo-Fenton utilizando óxidos de ferro

presentes no próprio solo. Nas condições de reação, houve uma remoção para benzeno de $97,09 \pm 0,05\%$, para o tolueno de $65,52 \pm 0,88\%$ e para o xileno de $44,82 \pm 0,69\%$ com 60 minutos de reação. Após 120 minutos de reação a remoção foi maior que 67% para os BTX, a taxa de remoção para os dois tempos é mostrada na Figura 17. Podemos também observar que a diferença é mais significativa para o tolueno e para os xilenos. Esta diferença pode estar associada a maior adsorção do tolueno e xileno na ausência do etanol e consequente diminuição da degradação.

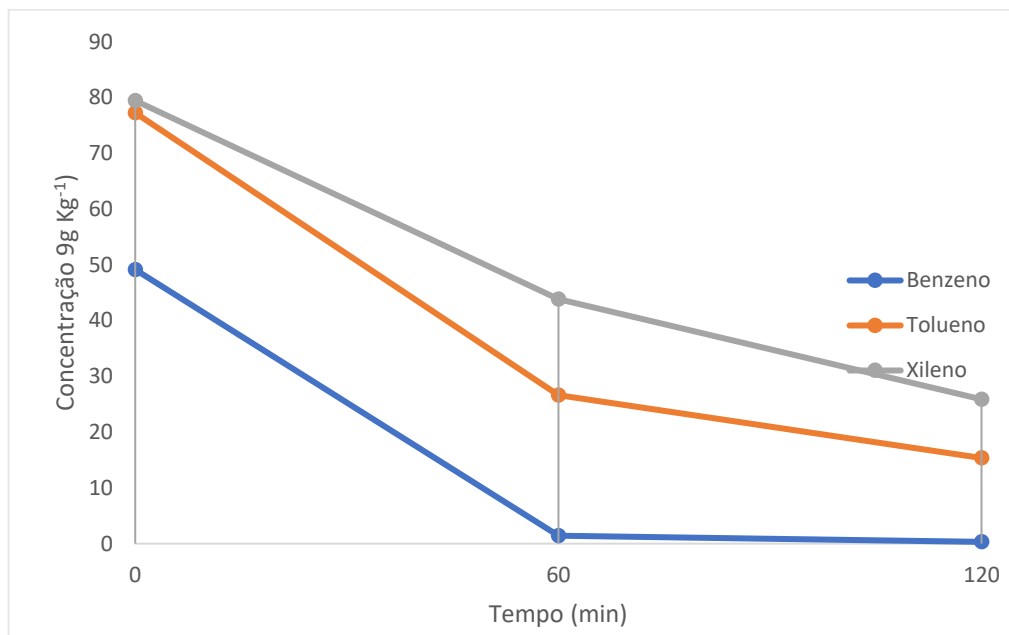


Figura 17: Degradação dos BTX da contaminação com gasolina sem etanol nos tempos de 0, 60 e 120 min, com H₂O₂ (2,8%) à pH natural do solo.
Fonte: O autor.

O etanol tem habilidade em aumentar a solubilização dos hidrocarbonetos e esse efeito é mais notório para o xileno seguindo do tolueno, uma vez que são os compostos menos solúveis dentre os BTX. Desta forma, o efeito é mais perceptível para os constituintes da gasolina mais hidrofóbicos (CORSEUIL et al., 2004; ANDRADE et al. 2017). Desta forma, a presença etanol também pode estar associada com a adsorção dos BTX, segundo Garoma e Skidmore (2011) a medida que o teor de etanol aumenta a capacidade de adsorção de contaminante dos solos diminui. Considerando este fato, a ausência do etanol na gasolina pode estar favorecendo a maior adsorção do tolueno e xileno pelas partículas do solo. Conseqüentemente, diminuindo a interação dos radicais hidroxila formados durante os processos de oxidação química e fazendo com que as taxas de remoção

observada para o tolueno e xilenos fossem menores (Figura 18) quando comparado com o solo contaminado com gasolina comum (com etanol).

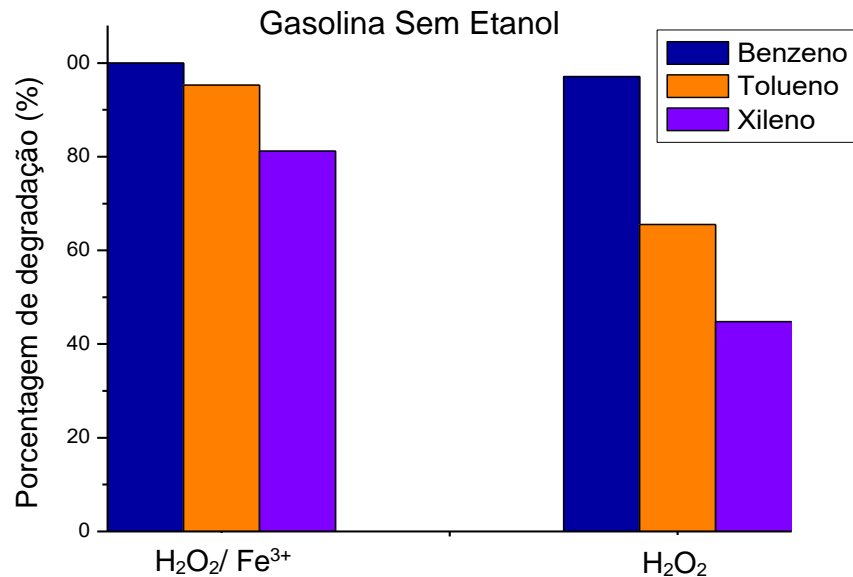


Figura 18: Degradação dos BTX em gasolina sem etanol por tipo-Fenton com H_2O_2 (2,8%) com e sem adição de íons Fe^{3+} ($6,5\text{ mmol}^{-1}$) em 60 minutos de reação, com pH natural do solo.

Fonte: O autor.

Sun e Lemley (2011) investigaram as reações tipo-Fenton com magnetita ($1,5\text{ g L}^{-1}$) para degradação de p-Nitrofenol, o resultado da reação foi satisfatório, obtendo 90% de remoção do contaminante, onde também houve a remoção dos intermediários, como benzoquinona e hidroquinona. Outros autores, como Sreethawrong e Chavadej (2008) também encontraram bons resultados na degradação com a utilização de óxidos de ferro como catalisador.

A forma em que os óxidos de ferro se apresentam neste solo é positivo frente aos processos de degradação. A concentração de ferro é um importante fator a se avaliar, pois a ausência deste é relacionada com um baixo consumo de peróxido de hidrogênio, provocando uma menor degradação devido a menor geração de radicais hidroxilas.

As características do solo, como o elevado teor de matéria orgânica não proporcionaram grande influência no consumo do peróxido de hidrogênio na concentração utilizada (2,8%). Uma vez que, o peróxido de hidrogênio pode ser

consumido em algumas reações paralelas com a matéria orgânica, afetando diretamente a eficiência do processo.

Em função da elevada toxicidade ocasionada pelos BTX, em especial o benzeno, as condições trabalhadas nos processos mostraram-se eficientes em ambas as condições, reduzindo consideravelmente a concentração do benzeno, tolueno e xileno.

5.4. ENSAIOS DE TOXICIDADE

Testes de toxicidade são uma ferramenta importante a ser avaliada após tratamento de ambientes contaminados, pois a geração de um ambiente mais tóxico, frente a formação de subprodutos pode ocorrer. A fim de complementar os resultados, avaliando a toxicidade pré e pós os tratamentos, ensaios de fitotoxicidade utilizando como bioindicador a *Lactuca sativa* foram realizados, avaliando o índice de germinação e o alongamento da raiz.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 14. Podemos observar que houve uma acentuada elevação na fitotoxicidade do solo após ambos os tratamentos tipo-Fenton. Para a gasolina sem etanol o índice germinação antes do tratamento foi de 100%, já a gasolina comum teve um índice de germinação de 77,8%, neste caso, a gasolina com etanol aumenta a solubilidade da BTX na água, sendo provável que a mistura de etanol tenha causado efeito de sinergismo na fitotoxicidade.

No entanto, para as duas gasolinas houve a ausência da germinação (0% de germinação) das sementes da *Lactuca sativa* (alface) após 120 minutos dos tratamentos oxidativos realizados na amostra de solo.

Tamanda et al. (2012) avaliou a toxicidade após a biorremediação de solos contaminados com óleo de soja e biodiesel, onde nos testes, o biodiesel apresentou os resultados mais elevados de toxicidade frente a germinação da *Lactuca sativa* (100% de inibição) após a biorremediação em 180 dias. Em outro estudo realizado por Tamanda et al. (2012) foram analisados a toxicidade de amostras de óleos sintéticos após a biorremediação, encontrando resultados positivos nos ensaios, apresentando uma redução na toxicidade após 60 dias de reação.

Tabela 14: Avaliação da fitotoxicidade frente a sementes de *Lactuca sativa*, antes e após tratamento por tratamento *tipo*-Fenton com e sem ferro.

Amostra	Média do Comprimento da radícula (cm)	ICR	IG%	Significância em relação ao controle (valor de p)	Efeito do índice de germinação
Controle	1,004 ± 0,24	----	100	----	----
GC	0,368 ± 0,09	0,368	77,8	<0,001	I
GSE	0,366 ± 0,10	0,365	100	<0,001	SE
Tratamento com adição de Fe³⁺ (GC)	----	----	0	----	I
Tratamento sem adição de Fe³⁺ (GC)	----	----	0	----	I
Tratamento com adição de Fe³⁺ (GSE)	----	----	0	----	I
Tratamento sem adição de Fe³⁺ (GSE)	----	----	0	----	I

Legenda: (GC) Gasolina comum; (GSE) Gasolina sem etanol; (ICR) Índice de Crescimento Relativo; (IG%) Índice de Germinação; (I) Inibição; (SE) Sem Efeito.

Fonte: O autor.

Os ensaios de realizados neste trabalho de fitotoxicidade revelam a formação de possíveis intermediários durante os processos *tipo*-Fenton, os quais tornam o solo com uma toxicidade mais elevada. Segundo Friedrich et al. (2012) e Azevedo et al. (2006), os processos de degradação via reagente Fenton podem produzir intermediários como catecol, fenol e hidroquinona, onde esses compostos apresentam maior toxicidade. Fu et al. (2017) em seu estudo, através da análise por CG-MS também identificou dentre os produtos da degradação do benzeno, além do fenol, a hidroquinona, catecol, benzoquinona e ácido oxálico, que são intermediários inicialmente formados.

Autores (Fujishima, 2001; Tiburtius et al., 2005; Xue et al., 2017) relatam que o mecanismo de degradação do benzeno pelo reagente de Fenton ocorre pela formação dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que atacam o benzeno, formando o radical hidroxiciclohexadienil e depois leva a formação do fenol, entretanto durante a degradação do fenol pode ocorrer novamente a ação dos radicais hidroxila, o qual produz catecol e hidroquinona (Figura 19). A abertura do anel aromático também pode ocorrer, levando a formação de ácido mucônico e ácido carboxílico. (AMADO-PIÑA, et al. 2017).

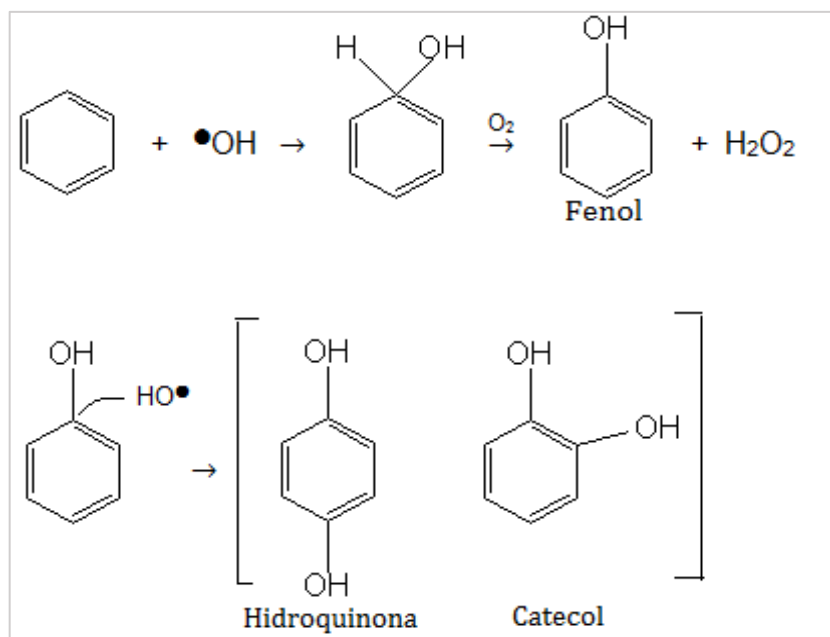


Figura 19: Mecanismos de degradação do benzeno pelo ataque do radical hidroxila, formando fenol, hidroquinona e catecol.

Fonte: Adaptado de AMADO-PIÑA, et al. (2017) e PARK et al. (2005).

Meios que podem levar a formação desses compostos são a mineralização incompleta do contaminante, sendo este, um dos pontos críticos na escolha da tecnologia mais adequada a ser aplicada na remediação. Rodriguez et al. (2011) em seus estudos, também obtiveram valores significativos na remediação da nicotina por reagente Fenton, no entanto, ao avaliar a toxicidade após processo encontraram um aumento na toxicidade devido a geração de intermediários mais tóxicos.

Os resultados demonstram que apesar da significativa remoção dos BTX (>67%) em tempos de 120 minutos de reação, os subprodutos gerados produziram um impacto negativo na germinação e no desenvolvimento da *Lactuca sativa*, levando a formação de um ambiente com maior toxicidade. Segundo Souza et al.

(2011) os resultados da redução de hidrocarbonetos de solos por biorremediação, nem sempre são seguidos pela redução da toxicidade desse solo. Desta forma, fica evidente a necessidade de um estudo mais amplo avaliando além dos parâmetros físico-químicos o efeito tóxico frente a vários níveis tróficos para avaliar a real descontaminação de áreas contaminadas por gasolina. Em princípio este estudo indica o potencial tóxico que os subprodutos gerados no decorrer do processo de degradação. Ainda, há necessidade de estudos mais aprofundados para avaliar tempos maiores de reação, adição sucessiva de peróxido de hidrogênio e também verificar a remoção da toxicidade frente a outros organismos testes.

6. CONCLUSÃO

A amostra de solo foi caracterizada, quanto suas características físicas, químicas e mineralógicas, o que permitiu um maior conhecimento de suas propriedades, as quais contribuíram positivamente ou então não exerceram forte influência nos procedimentos realizados. A amostra de solo foi caracterizada como um latossolo, muito argiloso (64%) e com elevado teor de matéria orgânica (> 17%). Além disso, a caracterização via Absorção Atômica, Fluorescência de Raios X e Difração de Raios X corroboraram para a caracterização. Indicando a viabilidade da reação tipo-Fenton utilizando óxidos minerais presentes no solo como catalisador, ou seja, teores de óxido de ferro de aproximadamente 9%.

O estabelecimento da rotina analítica foi positivo, onde os resultados obtidos nos parâmetros de mérito confirmam que a cromatografia gasosa associada a métodos de extração com o sistema de *headspace* é confiável para a determinação dos BTX em solo, apresentando bons resultados de linearidade para as curvas analíticas na faixa entre 0,05 a 80 mg Kg⁻¹. Com uma recuperação de 79,25% a 108,41% para o benzeno, 88,08% a 108,76% para o tolueno e 87,87% a 109,47% xileno. A precisão para os BTX encontrada foi 3,18%, 0,87%, 1,99%, respectivamente. Desta forma, os valores estão dentro do aceitável pela ANVISA e INMETRO.

Através dos resultados obtidos da remoção dos BTX presente nas amostras de solo contaminados artificialmente com ambas as gasolinas (com e sem etanol), verificou-se que os processos tipo-Fenton apresentam uma elevada eficiência frente a degradação desses compostos. Concluindo, que o teor de cerca de 17% de matéria orgânica não apresenta influência significativa na remoção dos BTX. Os valores de remoção para a contaminação (gasolina com etanol), observados foram superiores a 93% com adição de ferro solúvel e 89% utilizando o ferro mineral após 120 minutos de reação. Por outro lado, a remediação dos BTX na ausência de etanol também foi bem significativa, encontrando valores experimentais de remoção superiores a 91% e 67% na adição de ferro solúvel e na utilização do ferro mineral, respectivamente após 120 minutos de reação.

Desta forma, fica evidente que os processos tipo-Fenton podem ser aplicados em solos contaminados, apresentando bons resultados. Destaca-se ainda, que ambos os processos na ausência de ferro solúvel mostraram-se positivos na

remoção dos BTX, atestando a eficiência da utilização do ferro mineral desse solo (> 9%). Assim, esse processo torna-se bastante viável uma vez que elimina a adição de mais reagente e diminui alterações das características originais do solo.

Entretanto, os estudos de fitotoxicidade realizados demonstraram que a remoção dos BTX, nem sempre está correlacionada com uma diminuição da toxicidade desse solo, tendo em vista que após 120 minutos de tratamento a fitotoxicidade do solo aumentou, onde não foi observada germinação das sementes de *Lactuca sativa* (germinação 0%) após o tratamento.

Diante destes resultados pode-se concluir que o tempo de tratamento não foi suficiente para obter uma eficiente diminuição da toxicidade. Além disso, a toxicidade provavelmente está associada à geração de subprodutos de maior toxicidade tais como compostos de caráter fenólico. Desta forma, é notória a necessidade de ensaios de toxicidade após os tratamentos de remediação para atestar a real capacidade do sistema na descontaminação de uma área contaminada por um derramamento de gasolina.

BIBLIOGRAFIA

- ABED, R. M. M.; AL-KHARUSI, S.; AL-HINAI, M. Effect of biostimulation, temperature and salinity on respiration activities and bacterial community composition in an oil polluted desert soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 98, p. 43-52, 2015.
- ABBASIAN, F.; LOCKING, R.; MEGHRAJ, M.; NAIDU, R. The biodiversity changes in the microbial population of soils contaminated with crude oil. *Current Microbiology*, v. 72, p. 663-670, 2016.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Informações sobre a comercialização de combustíveis. Ano 10, n. 47, 2016.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Resolução 899, Brasil.
- AGUIAR, L. M. **Caracterização de diferentes solos por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier**. 2015. 41 f. Trabalho de conclusão de curso em química – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.
- ALMEIDA, R. F.; SANCHES, B. C. Disponibilidade de carbono orgânico dos solos no cerrado brasileiro. *Scientia Agraria Paranaensis*, v. 13., n. 4, p. 259-264, 2014.
- ALVES, M. J. F.; MELO, V. F.; REISSMANN, C. B.; KASEKER, J. F. Reserva mineral de potássio em latossolo cultivado com pinus teada L. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 37, n. 6, p. 1599-1610, 2013.
- AMADO-PIÑA, D.; MORALES-ROA, G.; DÍAZ-BARRERA, C.; HERNANDEZ-BALDERAS, P.; ROMERO, R.; CAMPO, E. M.; NATIVIDAD, R. Synergic effect of ozonation and electrochemical methods on oxidation and toxicity reduction: phenol degradation. *Fuel*, v. 198, p. 82-90, 2017.
- ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. *Eclética Química*, v. 35, n. 3 p. 17-43, 2010.
- ANDRADE, L. N.; ARAUJO, S. F.; MATOS, A. T.; HENRIQUES, A. B.; OLIVEIRA, L. C.; SOUZA, P. P.; CHAGES, P.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Performance of different oxidants in the presence of oxisol: remediation of groundwater contaminated by gasoline/ ethanol blend. *Chemical Engineering Journal*, v. 308, p. 428-437, 2017.
- ANJOS, R. B. **Avaliação de HPA e BTX no solo e água subterrânea, em postos de revenda de combustíveis: estudo de caso na cidade de Natal-RN**. 2012. 106 f. Dissertação de mestrado em ciências e engenharia de petróleo – Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

- APRILE, M. C.; FIORILLO, D. Water conserntion behavior and environmental concerns: Evidence from a representative sample of Italian individuals. *Journal of Cleaner Production*, v. 159, p. 119-129, 2017.

- ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C.; CAMPOS, J. C. Heterogeneous Fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 4, p. 605-616, 2011.

- ARAUJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANADO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Ambiente e Água*, v. 11, n. 2, p. 387-401, 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*, v. 128, n. 2, p. 182-191, 2006.

- AZUBUIKE, C. C.; CHIKERE, C. B.; OKPOKWASILI, G. C. Bioremediation techniques-classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 32, p. 1-18, 2016.

- BALZER, R.; DRAGO, V.; SCHREINER, W. H.; PROBST, L. F. D. Synthesis and Structure-Activity Relationship of a WO₃ Catalyst for the Total Oxidation of BTX. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 11, p. 2026-2031, 2014.

- BAMGBOSE, I.; ANDERSON, T. Phytotoxicity of three plant-based biodiesel, unmodified castor oil, and diesel fuel to alfafa (*medicago sativa* L.), lettuce (*lactuca sativa* L.), radish (*raphanus sativus*), and wheatgrass (*triticum aestivum*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 122, p. 268-274, 2015.

- BANJOO, D. R.; NELSON, P. K. Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal of Chromatography*, v. 1066, p. 9–18, 2005.

- BASTIDA., F.; JEHLICH, N.; LIMA, K.; MORRIS, B. E. L.; RICHNOW, H. H.; HERNANDEZ, T.; BERGEN, M. V.; GARCIA, C. The ecological and physiological responses of the microbial Community from a semiarid soil to hydrocarbon contamination and its bioremediation using compost amendment. *Journal of Proteomics*, v. 135, p. 162-169, 2016.

- BENDOUZ, M.; DIONNE, J.; TRAN, L. H.; COUDERT, L.; MERCIER, G.; BLAIS, J. F. Polycyclic aromatic hydrocarbon oxidation from concentrates issued from an attrition process of polluted soil using the Fenton reagent and permanganate. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 228, n. 3, p. 1-14, 2017.

- BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S.; SCHAEFER, C. E. R.; MARTIN NETO, L. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e

de um podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 23, p. 543-551, 1999.

- BERTOLI, A. L.; RIBEIRO, M. S. Passivo Ambiental: Estudo de Caso da Petróleo Brasileiro S.A – Petrobrás. A Repercussão Ambiental nas Demonstrações Contábeis, em Consequência dos Acidentes Ocorridos. *Revista de Administração Contemporânea*, v. 10 n. 2, p. 117-136, 2006.

- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 275, p. 121-135, 2014.

- BONILLA, N. B.; VIDAL, J. L. M.; FRENICH, A. G.; CONZÁLEZ, R. R. Comparison of ultrasonic and pressurized liquid extraction for the analysis of polycyclic aromatic compounds in soil samples by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Talanta*, v. 78, p. 156-164, 2009.

- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

- BRITTO, A. C. S.; CARVALHO, C. Z. O. N.; BORBA, C. Prevenção de acidentes ambientais em plataformas offshore. *Ciências exatas e tecnológicas*, v. 3, n. 2, p. 105-120, 2016.

- CALDAS, A. S.; VIANA, Z. C. V.; SANTOS, V. L. C. S. Fibras de Cocos nucifera como sorvente de petróleo em ambiente marinho. *Acta Brasiliensis*, v. 1, n. 1, p. 13-18, 2017.

- CAMACHO, L. R. N. **Avaliação do comportamento de BTEX e seus metabólicos de biodegradação em solos: Estudo de remediação em microcosmos**. 2015, 146 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2015.

- CARVALHO, D. A.; OLIVEIRA, R. M.; SILVA, C. R. S.; MARTINHON, P. T.; SILVA, S. A. Análise de BTEX em água: comparação entre duas colunas cromatográficas. *Revista Ambiente e Água*, v. 9, n. 1, p. 149-160, 2014.

- CARVALHO, F. I. M.; DANTAS FILHO, H. A. Estudo da qualidade da gasolina tipo A e sua composição química empregando análise de componentes principais. *Química Nova*, v. 37, n. 1, p. 33-38, 2014.

- CAVALCANTE, R. M.; ROCHA, C. A.; SANTIAGO, I. S.; SILVA, T. F. A.; CATTONY, C. M.; SILVA, M. V. C.; SILVA, I. B.; THIERS, P. R. L. Influence of urbanization on air quality based on the occurrence of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in a tropical semiarid area (Fortaleza-CE, Brazil). *Air Qual Atmos Health*, v. 10, p. 437-445, 2017.

- CESAR, R. G.; COELHO, M. B.; ALVARO, T. T.; COLONESE, J. P.; CASTILHOS, Z. C.; EGLER, S. G.; BIDONE, E. D.; POLIVANO, H.; ALEXANDRA, N. Z. Disposição continental de resíduos de mineração de carvão: drenagem ácida,

ecotoxicidade aguda e biodisponibilidade de metais. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*, v. 8, n. 2, p. 17-22, 2013.

- CESCA, E. C. **Aplicação da microextração líquido-líquido para análise de BTX (benzeno, tolueno e xileno) em amostras ambientais.** 2013, 48 f. Trabalho de conclusão de curso em química – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2013.

- CHENG, M., ZENG, G. HUANG, D., LAI, C., XU, P., ZHANG, C., LIU, Y.; WAN, J.; GONG, X.; ZHU, Y. Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment the influence on the treated soil. *Journal of Hazardous Materials*, v. 312, p. 184-191, 2016.

- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Introdução a métodos cromatográficos.* Campinas – SP: Editora da UNICAMP, 1997.

- Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool (CIMA), Decreto nº 4.267 de 12 de junho de 2002, resolução nº 1 de março de 2015.

- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009.

- CORREA, M. M., KER, J. C.; BARRÓN, V.; FONTES, M. P. F.; TORRENT, J.; CURI, N. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v. 32, n. 3, p. 1017-1031, 2008.

- CORSEUIL, H. X.; KAIPPER, B. I. A.; FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. *Water Research*, v. 38, n. 6, p. 1449 – 1456, 2004.

- CRUZ, S. L.; RIVERA-GARCIA, M. T.; WOODWARD, J. J.; Review of toluene action: clinical evidence, animal studies and molecular targets. *Journal of Drug and Alcohol Research*, v. 3, p. 1-15, 2014.

- DIAS, B. O.; SILVA, C. A.; SOARES, E. M. B.; BETTIOL, W. GUERREIRO, M. C.; BELIZÁRIO, M. H. Infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de latossolo sob efeito de uso contínuo de lodo de esgoto. *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, v. 33, p. 885-894, 2009.

- DICK, D. P.; SANTOS, J. H. Z.; FERRANTI, E. M. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern Brazilian soils. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 27, n.1, p.29-39, 2003.

- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA); *Manual de métodos de análise de solo.* 2ª edição. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa. 1997.

- FERNÁNDEZ, E. VIDAL, L. CANALS, A. Zeolite/ iron oxide composite as sorbent for magnetic solid-phase extraction of benzene, toluene, ethylbenzene and

xylenes from water samples prior to gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, v. 1458, p. 18-24, 2016.

- FERRARESI, T. M.; SILVA, W. T. L.; MARTIN-NETO, L.; SILVEIRA, M.; MADARI, B. E. Espectroscopia de infravermelho na determinação da textura do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 36, n. 6, p. 1769-1777, 2012.

- FERRARI-LIMA, A. M.; SOUZA, R. P.; MENDES, S.S.; MARQUES, R. G.; GIMENES, M. L.; MACHADO-FERNANDES, N. R. C. Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts. *Catalysis Today*, v. 241, p. 40-46, 2015.

- FERREIRA, M. J. M.; VIANA JUNIOR, M. M. A expansão do agronegócio no semiárido cearense e suas implicações para a saúde, o trabalho e o ambiente. *Interface*, v. 20, n. 58, p. 649-660, 2016.

- FILHO, I. N.; VIECELI, N. C.; CARDOSO, E. M.; LOVATEL, E. R. Analysis of BTEX in Experimental Columns Containing Neat Gasoline and Gasoline-Ethanol. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 3, p.410-417, 2013.

- FINE, P.; GRABER, E. R.; YARON, B. Soil interactions with petroleum hydrocarbons: abiotic processes. *Soil Technology*, v. 10, n. 2, p. 133-153, 1997.

- FINOTTI, A. R.; TEIXEIRA, C. E.; FERIZZI, F.; CALGLIARI, J.; NASCIMENTO, F. I. Avaliação da influência do etanol sobre o grau de volatilização BTEX em solos impactados por derrames de gasolina/etanol. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 14, n. 4, p. 443-448, 2009.

- FIORESE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 18, n.1. p. 79-91, 2014.

- FREITAS, P. C.; CARVALHO, R. M.; SILVA, J. S. A.; DUARTE, E. R.; FRESCURAB, V. L. A.; CHAVES, E. S. Extração assistida por ultrassom para determinação colorimétrica de ferro em solo: uma comparação com espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. *Química Nova*, v. 38, n. 4, p. 570-574, 2015.

- FRENA, M.; TONIETTO, A. E.; MADUREIRA, L. A. S. Application of solid phase microextraction and gas chromatography for the determination of BTEX in solid petroleum residues. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 24, n. 9, p. 1530-1536, 2013.

- FRIEDRICH, L. C.; MENDES, M. A.; SILVA, V. O.; ZANTA, C. L. P. S.; MACHULEK, A.; QUINA, F. H. Mechanistic implications of zinc(II) ions on the degradation of phenol by the Fenton reaction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 23, n. 7, p. 1372-1377, 2012.

- 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)-activated

percarbonate: matrix-constituent effects and degradation pathways. *Chemical Engineering Journal*, v. 309, p. 22-29, 2017.

- FUJISHIMA, K.; FUKUOKA, A.; YAMAGISHI, A.; INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y.; ICHIKAWA, M. Photooxidation of benzene to phenol by ruthenium bipyridine complexes grafted on mesoporous silica FSM-16. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 166, p. 211-218, 2001.

- GANGLOFF, S.; STILLE, P.; PIERRET, M. C.; WEBER, T.; CHABAUX, F. Characterization and evolution of dissolved organic matter in acidic forest soil and its impact on the mobility of major and trace elements (case of the strengbach watershed). *Geochimica et Cosmochimica*, v. 130, p. 21-41, 2014.

- GAMA, M. R. Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais. *Revista Virtual de Química*, v. 4, n. 6, p. 777-787, 2012.

- GARCIA, J. C. SIMIONATO, J. I.; ALMEIDA, V. C.; PALÁCIO, S. M.; ROSSI, F. L.; SCHINEIDER, M. V. 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*, v. 20, n. 9, p. 1589-1597, 2009.

- GAROMA, T.; SKIDMORE, L. Modeling the influence of ethanol on the absorption and desorption of selected BTX compounds on bentonite and kaolin. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n. 11, p. 1865–1872, 2011.

- GIÁCOMO, R. G.; PEREIRA, M. G.; GUARESCHI, R. F.; MACHADO, D. L. Atributos químicos e físicos de solo, estoques de carbono e nitrogênio e frações húmicas em diferentes formações vegetais. *Ciência Florestal*, v. 25, n. 3, p. 617-631, 2015.

-GOBATO, E. A. A. F; LANÇAS, F. M. Comparação entre injeção na coluna (“on-column”) e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em amostras de água. *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 176-179, 2001.

- GOI, A; TRAPIDO, M; KULIK, N. Contaminated soil remediation with hydrogen peroxide oxidation. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 52, p. 185-189, 2009.

- GRACIANO, V. A.; PIRES, C. S.; TEIXEIRA, S. C. G.; ZIOLLI, R. L.; PÉREZ, D. V. Remediação de um solo contaminado com petróleo por oxidação química. *Revista Brasileira da Ciência do Solo*, v. 36, n.5, p. 1656-1660, 2012.

- GUEDES, C. L. B.; CORRER, C. J.; LOBO, I. ABI-SAAB, O. J. G. Tratamento de Solo Contaminado com Petróleo Utilizando Tensoativos e Peróxido de Hidrogênio. *Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 31, n. 2, p. 87-100, 2010.

-GUIMIRAES, E.; TOMAZONI, J. C.; DENARDIN, G. G. A influência da decomposição da matéria orgânica no aumento do efeito estufa em solos cultivados e não cultivados. Synergismus Scientifica, UTFPR, v. 4, n. 1, 2009.

- GUO, H.; YAO, J.; CAI, M.; QIAN, Y.; GUO, Y.; RICHNOW, H. H.; BLAKE, R. E.; DONI, S.; CECCANTI, B. Effects of petroleum contamination on soil microbial numbers, metabolic activity and urease activity. Chemosphere, v. 87, n. 11, 2012.

- HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. Proceeding of the Royal Society of London, v. 147, n. 861, p. 332-351, 1934.

- Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008, Brasil, 2007.

- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE); Manual técnico de pedologia. 3ª edição. Rio de Janeiro, 2015.

- JAMIALAHMADI, N.; GITIPOUR, S.; JAMIALAHMADI, O.; BAGHDADI, M. Remediation of a diesel-contaminated soil using a Fenton-like advanced oxidation process: optimization by response surface methodology. Soil and Sediment Contamination: Na international Journal, v. 24, p. 609-623, 2015.

- KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. Revista GEONOMOS, v. 5, n. 1, p. 17-40, 1997.

- KLAUCH, C. R.; RODRIGUES, M. A. S.; SILVA, L. B. Evaluation of phytotoxicity of municipal landfill leachate before and after biological treatment. Brazilian Journal of Biology, v. 75, n. 2, p. 57-62, 2015.

- KHAJEH, M.; MOOSAVI-MOVAHEDI, A. A.; SHAKERI, M.; ZADEH, F. M.; KHAJEH, A.; BOHLOOLI, M. Dispersive solid extraction combined with dispersive liquid-liquid extraction for the determination of BTX in soil samples: ant colony optimization-artificial neural network. Journal of Chemometrics, v. 29, n. 4, p. 245-252, 2015.

- KHAN, M. A. J.; WATTS, R. Mineral-catalyzed peroxidation of tetrachloroethylene. Water, Air, and Soil Pollution, v. 88, p. 247-260, 1996.

- KWAN, W.; VOELKER, B. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. Environmental Science & Technology, v. 37, p. 1150-1158, 2003.

- LIMA, C. F.; ARAÚJO, R. S. Remoção de compostos BTEX em solo areno-argilosos usando processos de termodessorção. Revista Conexões - Ciência e Tecnologia, v. 8, n. 3, p. 19-28, 2014.

- LIM, M. W.; LAU, E. V.; POH, P. E. A comprehensive guides of remediation technologies for oil contaminated soil – present works and future directions. *Marine Pollutin Bulletin*, v. 109, p. 14-45, 2016.

- LIN, S. S.; GUROL, M. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environmental Science & Technology*, v. 32, p. 1417 – 1423, 1998.

- LIPCZYNSKA-KOCHANY, E.; KOCHANY, J. Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH. *Chemosphere*, v. 73, p. 745-750, 2008.

- LU, M.; ZHANG, Z.; QIAO, W.; GUAN, Y.; XIAO, M. PENG, C. Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, n. 1-3, p. 604-6011, 2010.

- LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da química do solo**. Rio de Janeiro – RJ: Livrarias Freias Bastos Editora S. A., 2001.

- MANDIC, V.; KRNJAJA, V.; TOMIC, Z.; BIJELIC, Z.; ZUJOVIC, M.; SIMIC, A.; PRODANOVIC, S. Genotype, seed age and pH impacts on germination of alfafa. *Romanian Biotechnological Latters*, v. 17, n. 2 p. 7205-7211, 2012.

- MAO, X.; JIANG, R. XIAO, W.; YU, J. Use of surfactants for the remediation of contaminates soils: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 285, p. 419-435, 2015.

- MARQUES, M.; AGUIAR, C. R. C.; SILVA, J. J. L. S. Desafios técnicos e barreiras sociais, econômicas e regulatórias na fitorremediação de solo contaminados. *Revista Brasileira da Ciência do Solo*, v. 35, n.1, p. 1-11, 2011.

- MARTINS, T. **Caracterização mineralógica e da matéria orgânica do solo por técnicas espectroscópicas e DRX**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2009.

- MASAKORALA, K.; YAO, J.; GUO, H.; CHANDANKERE, R.; WANG, J.; CAI, M.; LIU, H.; CHOI, M. M. F. Phytotoxicity of long-term total petroleum hydrocarbon contaminates soil – a comparative and combined approach. *Water, Air, and soil pollution*, v. 224, n. 5, p. 1-12, 2013.

- MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Science of the Total Environment*, v. 385, n. 1, p. 242-251, 2007.

- MENEZES, A. M.; MOREIRA, C. A.; ILHA, L. M. SCHWEIG. C. Estudo geofísico de vazamento de combustível em posto de abastecimento. *Geociências (UNESP)*, v. 30, n. 4, p. 601-609, 2011.

- MELQUIADES, R. A.; LOBO, I.; GUEDES, C. L. B. PINTO, J. P. Análise de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em solos por headspace e cromatografia

gasosa/detector de ionização de chama. *Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 27, n. 2, p. 113-120, 2006.

- MIRZAEI, E.; GITIPOUR, S.; MOUSAVI, M.; AMINI, S. Optimization of total petroleum hydrocarbons removal from Mahshahr contaminated soil using magnetite nanoparticle catalyzed Fenton-like oxidation. *Environmental Earth Sciences*, v. 76, n. 4, p. 1-13, 2017.

- MOURA-CORREA, M. J.; JACOBINA, A. J. R.; SANTOS, S. A.; PINHEIRO, R. D. C.; MENEZES, M. A. C.; TAVARES, A. M.; PINTO, N. F. Exposição ao benzeno em postos de revenda de combustíveis no Brasil: Rede de Vigilância em Saúde do Trabalhador (VISAT). *Ciência e Saúde Coletiva*, v. 19, n. 12, p. 4637-4648, 2014.

- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

- OCHOA, B.; RAMOS, L.; GARIBAY, A.; PEREZ-CORONA, M.; CUEVAS, M. C.; CARDENAS, 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*, v. 91, p. 68-76, 2016.

- OLIVEIRA JUNIOR, J. C.; SOUZA, L. C. P.; MELO, V. F.; ROCHA, H. O. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de solo da formação guabirotuba, Curitiba (PR). *Revista Brasileira da Ciência do Solo*, v. 35, n. 5, p. 1481-1490, 2011.

- OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

- PARIJA, S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 138, n. 1, p. 24-58, 2008.

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

- PAVÓN, J. L. P.; PINTO, C. G.; PEÑA, A. G.; CORDERO, M. B. Headspace mass spectrometry methodology: application to oil spill identification in soils. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 381, n. 2, p. 599-607, 2008.

- PEREIRA, C. A.; MARQUES, M. R. C.; PÉREZ, D. V. Avaliação da potencialidade de processos pseudo-fenton para remediação de solos contaminados por diesel. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2200-2202, 2009.

- PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions – a review. *Clay Minerals*, v. 47, n. 3, p. 285-302, 2012.

- PINTO, N. G. M.; LOPES, M. M.; CORONEL, D. A. Análise da Degradação Ambiental nos Municípios e Mesorregiões do Estado do Paraná. *Revista Paranaense de Desenvolvimento*, v. 35, n. 126, p. 191-206, 2014.

- PRAGANA, R. B.; SOUZA, V. S.; MOURA, R. S.; SOARES, J. M. Characterization of yellow latosols (oxisols) of serra do Quilombo, in Piauí state savanna woodlands – Brazil. *Revista Caatinga*, v. 29, n. 4, p. 832-840, 2016.

- PRASNIEWSKI, A.; AGUIAR, L. M.; OLDONI, T. L. C. Determinação de cafeína em chá preto (*Camellia sinensis*) por métodos cromatográficos: CCD, CLAE-DAD e CG-EM. *Synergismus Scientifica UTFPR*, v. 10, n. 1, p. 108-115, 2015

- RANC, B.; FAUREA, P.; CROZE, V.; SIMONNOT, M. O. Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 312, p. 280-297, 2016.

- REDE, D.; SANTOS, L. H. M. L. M.; RAMOS, S. OLIVA-TELES, F.; ANTÃO, C. SOUSA, S. R.; DELERUE-MATOS, C. Ecotoxicological impact of two soil remediation treatments in *Lactuca sativa* seeds. *Chemosphere*, v. 159, p. 193-198, 2016.

- RINALDI, A.; SILVA, M. R. Degradation of BTX in contaminated soil by using hydrogen peroxide (H₂O₂) and potassium permanganate (KMnO₄). *Water, Air & Soil Pollution*, v. 217, p. 245-254, 2011

- RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, v. 45, n. 15, p. 4311-4340, 2011.

- ROBLES, D. L. P.; MELO, I. C. S.; MESA, G. A. P.; GALLO, S. A. C. Evaluación de biocombustibles e hidrocarburos del petróleo (gasolina y diesel) em um suelo: processo de transporte y biorremediación. *Revista Escuela de Ingeniería de Antioquia*, v. 12, n. 2, p. 21-46, 2015.

- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2ª edição. Porto Alegre – RS: Bookman, 2009.

- RODRIGUES, K.; OLIVEIRA, P. C. C.; MOREIRA, I. C. Q.; FIRMINO, S. F. G.; WANDERLEY, C. R. P.; ARAÚJO, R. S.; MARINHO, G. Remoção de BTEX por fungos em reator aeróbio de escoamento contínuo. *Engenharia Sanitária Ambiental*, DOI: 10.1590/S1413-41522017129981, 2015.

- RODRIGUES-SILVA, C.; MANIERO, M. G.; PERES, M. S.; GUIMARÃES, J. R. Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 37, n. 5, p. 868-885, 2014.

- RODRIGUEZ, C. P.; OLIVEIRA, S. M. B.; NASCIMENTO, C. A. O. Influência das características dos solos na remediação de locais contaminados através de

processos oxidativos avançados com persulfato e reagente de Fenton. *Águas Subterrâneas*, v. 26, n. 1; p. 131- 141, 2012.

- RODRIGUEZ, S.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Effectiveness of AOP's on abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates: nicotine removal with Fenton's reagent. *Desalination*, v. 280, n. 1, p. 108-113, 2011.

- ROMERO, A. SANTOS, A.; CORDEIRO, T.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; ROSAS, J. M.; VICENTE, F. Soil remediation by Fenton-like process: Phenol removal and soil organic matter modification. *Chemical Engineering Journal*, v.170, n.1, p. 36–43, 2011.

- ROMERO, A.; SANTOS, A.; VICENTE, F; RODRÍGUEZ, S.; LAFUENTE, A. L. In situ oxidation remediation Technologies: kinetic of hydrogen peroxide decomposition on soil organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 2, p. 627-632, 2009.

- RAJAN, S. T.; MALATHI, N. Hazards of xylene: a literature review. *Journal of Clinical and Diagnostic Research*, v. 8, n. 2, p. 271-274, 2014.

- SABER, A.; HASHEMINEJAD, H.; TAEBI, A.; GHAFFARI, G. Optimization of Fenton-based treatment of petroleum refinery wastewater with scrap iron using response surface methodology. *Applied Water Science*, v. 4, n. 3, p. 283-290, 2014.

- SANTOS, A.; COSTA, G. S.; ZAMORA P. P. Remediação de solos contaminados por processos Fenton: uma revisão crítica. *Química Nova*, v. 40, n. 3, p. 327-333, 2017.

- Secretaria Estadual de Meio Ambiente (CETESB). Texto explicativo: relação de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo. 2015.

- Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho (SSST). Instrução normativa, n. 1, de 20 de dezembro de 1995.

- SHERWOOD, M. K.; CASSIDY, D. P. Modified Fenton oxidation of diesel fuel in arctic soils rich in organic matter and iron. *Chemosphere*, v. 113, p. 56-61, 2014.

- SHIN, H. S.; KWON, O. S. The simultaneous analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, o,m,p-xylenes and total petroleum hydrocarbons in soil by GC-FID after ultra-sonication. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 21, n. 11, p.1101-1105, 2000.

- SILVA, A. C.; TORRADO, P. V.; ABREU, J. S. Método de quantificação da matéria orgânica do solo. *Revista da Universidade de Alfenas*, v. 5, p. 21-26, 1999. Disponível em <http://www.unifenas.br/pesquisa/download/ArtigosRev1_99/pag21-26.pdf>.

- SILVA, F. L. N.; SANTOS, J. R.; MOITA, J. M.; SILVA, R. L. G. N. P.; FLUMINGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. Determinação de benzeno, tolueno,

etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 56-60, 2009.

- SILVA, V.; MOTTA, A. C. V.; MELO, V. F.; LIMA, V. C. Variáveis de acidez em função da mineralogia da fração argila do solo. *Revista Brasileira da Ciência do Solo*, v. 32, n. 2, p. 551-559, 2008.

- SILVA, L. A.; TEIXEIRA, S. C. G.; PEREZ, D. V.; MARQUES, M. R. C. Impact of chemical oxidation on Brazilian soils. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 2, p. 367-371, 2012.

- SILVÉRIO, P. F.; GONÇALVES, C. Influência dos métodos de determinação da fração de carbono orgânico em solos nos estudos de qualidade da água subterrânea e de avaliação de risco. XV congresso brasileiro de águas subterrâneas. 2008 Disponível em: <<https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23733/15804>>

- SNYDER, R. Leukemia and benzene. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 9, p. 2875-2893, 2012.

- 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 agua y suelo - La experiencia en México. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, p. 55-68, 2008.

- SONG, Y. F.; JING, X.; FLEISCHMANN, S.; WILKE, B. M. Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. *Chemosphere*, v. 48, p. 993-1001, 2002.

- SOUSA, K. C.; TANABE, A. K. R.; SABONARO, D. Z.; SMITH, W. S. Biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos utilizando fungos. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde, Três Corações*, v. 14, n. 2, p. 43-52, 2016.

- SOUZA, T. S; CHISTOFOLETTI, C. A.; FONTANETTI, C. S. Ecotoxicological assays applied in soils contaminated by petroleum hydrocarbons. *Ecotoxicology around the Globe*, p. 247-261, 2011.

- SREETHAWONG, T.; CHAVADEJ, S. Color removal of distillery wastewater by ozonation in the absence and presence of immobilized iron oxide catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 486-493, 2008.

- STEPHANSEN, A. B.; SOLLING, T. I. Distortion dependente intersystem crossing: A femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy study of benzene, toluene, and p-xylene. *Structural Dynamics*, v. 4, p. 1-16, 2017.

- STOFELA, S. K. F.; ANDRADE, J. R.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of benzene, toluene, and xylene (BTX) from binary aqueous solutions using commercial

organoclay. *The Canadian Journal of Chemical engineering*, v. 95, n. 6, p. 1034-1044, 2017.

- SUN, S. P.; LEMLEY, A. T. p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: process optimization, kinetics, and degradation pathways. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, v. 349, n. 1, p. 71-79, 2011.

- SZCZUREKA, A.; MAZIEJUK, M.; MACIEJEWSKA, M.; PIETRUCHA, T.; SIKORA, T. BTX compounds recognition in humid air using differential ion mobility spectrometry combined with a classifier. *Sensors and Actuators*, v. 240, p. 1237-1244, 2017.

- TAMADA, I. S.; MONTAGNOLLI, R. N.; LOPES, P. R. M.; BIDOIA, E. D. Toxicological evaluation of vegetable oils and biodiesel in soil during the biodegradation process. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 43, n. 4, p. 1576-1581, 2012.

- TANG, J.; WANG, M.; WANG, F.; SUN, Q.; ZHOU, Q. Eco-toxicity of petroleum hydrocarbon contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n. 5, p. 845-851, 2011.

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

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

- TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; EMMEL, A. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-fenton. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2058-2063, 2009.

- USMAN, H.; FAURE, P.; RUBY, C.; HANNA, K. Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalysed Fenton-like oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 117-118, p. 10-17, 2012.

- USMAN, M.; HANNA, K.; HADERLEIN, S. Fenton oxidation to remediate PAHs in contaminated soils: a critical review of major limitations and counter-strategies. *Science of the Total Environment*, vs. 569-570, n. 1, p. 179-190, 2016.

- VOHLAND, M.; LUDWING, M.; THIELE-BRUHN, S.; LUDWING, B. Determination of soil properties with visible to near-and mid-infrared spectroscopy: effects of spectral variable selection. *Geoderma*, v. 223-225, p. 88-96, 2014.

- YASAR, S.; YILDIRIM, E.; KOKLU, M.; GURSOY, E.; CELIK, M. A case of reversible cardiomyopathy associated with acute toluene exposure. *Turkish Journal of Emergency Medicine*, v. 16, p. 123-125, 2016.

- YEH, C. K. J.; HSU, C.; CHIU, C.; HUANG, K. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL - from aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, n. 2, p. 562-569, 2008.

- 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*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 76, p. 182-186, 2012.

- YOSHIKAWA, M.; ZHANG, M.; TOYOTA, K. Integrated anaerobic-aerobic biodegradation of multiple contaminants including chlorinated ethylenes, benzene, toluene, and dichloromethane. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 228, n. 1, p. 1-13, 2017.

- XUE, Y., LU, S., FU, X., SHARMA, V. K., MENDOZA-SANCHEZ, I., QIU, Z., SUI, Q. Simultaneous removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) by CaO_2 based Fenton system: Enhanced degradation by chelating agents. *Chemical Engineering Journal*, v. 331, n. 1, p. 255-264, 2017.

- WATTS, R. J.; HALLER, D. R.; JONES, A. P.; TEEL, A. L. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soil using modified Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 76, n. 1, p. 73-89, 2000.

- WOLINSKA, A.; KUZNIAR, A.; SZAFRANEK-NAKONIECZNA, A.; JASTRZEBSKA, N.; ROGUSKA, E.; STEPNIIEWSKA, Z. Biological activity of autochthonic bacterial Community in oil-contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 227, 2016.