

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALECSANDRA DOS SANTOS

TRATAMENTO DE SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICO-  
QUÍMICAS POR PROCESSOS FENTON

CURITIBA

2015

ALECSANDRA SANTOS

TRATAMENTO DE SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICO-  
QUÍMICAS POR PROCESSOS FENTON

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Mestre em Química, no Programa  
de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências  
Exatas, Universidade Federal do Paraná.  
Sub-área: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora

CURITIBA

2015

---

S237t

Santos, Alecsandra dos

Tratamento de solos com diferentes características físico-químicas por processos fenton/ Alecsandra dos Santos. – Curitiba, 2015.

123 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2015.

Orientador: Patrício G. Peralta-Zamora .

Bibliografia: p. .

1. Testes químicos e reagentes. 2. Gasolina. 3 Compostos orgânicos voláteis. 4. Solos - Remediação. 5. Solos - Amostragem. I. Universidade Federal do Paraná. II.Peralta-Zamora, Patrício G.. III. Título.

CDD: 543.0284

---

TERMO DE APROVAÇÃO

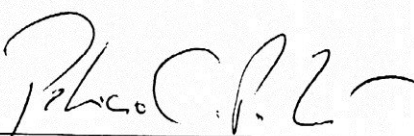
**TRATAMENTO DE SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS  
FÍSICO-QUÍMICAS POR PROCESSOS FENTON**

por

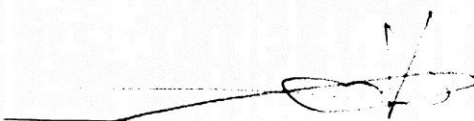
ALECSANDRA DOS SANTOS

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:


Orientador:



Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Vander de Freitas Melo  
Dep. de Solos e Engenharia Agrícola - UFPR



Prof. Dr. Gilberto Abate  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 28 de julho de 2015.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pelo dom da vida e pelas oportunidades que me são dadas diariamente, mesmo não sendo merecedora.

À minha família, meus pais Jair e Ondina e minha irmã Eluane. Por sempre me apoiarem nas minhas decisões. Pela educação, amor e por me mostrarem que a humildade é uma das maiores qualidades que alguém pode ter.

Ao meu orientador Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora, por ter me aceito no seu grupo de pesquisa e por confiar na minha capacidade de realizar este trabalho. Pelos ensinamentos, não apenas de caráter científico, mas de vida.

Ao Prof. Dr. Gilberto Abate, pelas contribuições feitas durante a correção do projeto, relatório anual e na qualificação e por ter aceitado ser banca na defesa deste trabalho.

Às minhas amigas do grupo Tecotrater. Por me acolherem, certamente minha adaptação teria sido bem mais difícil sem a ajuda de vocês. Agradeço imensamente pelas nossas conversas, carinho e amizade.

À Priscila pela amizade e pela ajuda que foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

À MINEROPAR, responsável pela iniciativa desse projeto, pelo suporte financeiro e pelo fornecimento das amostras.

Ao SESI/SENAI, em especial à Sara e ao Alexandre do Laboratório Ambiental, pelas análises realizadas.

Ao Lacauts pelas as análises realizadas.

À todos aqueles que de alguma forma me apoiaram e me ajudaram no desenvolvimento deste projeto.

Muito obrigada!

## EPÍGRAFE

Já perdoei erros quase imperdoáveis,  
Tentei substituir pessoas insubstituíveis,  
E esquecer pessoas inesquecíveis.  
Já fiz coisas por impulso,  
Já me decepcionei com pessoas,  
Quando nunca pensei me decepcionar,  
Mas também já decepcionei alguém.

Já abracei pra proteger,  
Já dei risada quando não podia,  
Já fiz amigos eternos,  
Já amei e fui amado, mas também já fui rejeitado,  
Já fui amado e não soube amar.

Já gritei e pulei de tanta felicidade,  
Já vivi de amor e fiz juras eternas,  
Mas "quebrei a cara" muitas vezes!  
Já chorei ouvindo música e vendo fotos,  
Já liguei só pra escutar uma voz,  
Já me apaixonei por um sorriso,

Já pensei que fosse morrer de tanta saudade,  
E tive medo de perder alguém especial  
(e acabei perdendo) Mas sobrevivi!

E ainda vivo!  
Não passo pela vida...  
e você também não deveria passar. Viva!

Bom mesmo é ir à luta com determinação,  
Abraçar a vida e viver com paixão,  
Perder com classe e vencer com ousadia,  
Porque o mundo pertence a quem se atreve  
e A VIDA É MUITO para ser insignificante”.

*(Charles Chaplin)*

## RESUMO

A remediação de solos contaminados por gasolina representa um dos maiores desafios na área da remediação ambiental, devido à alta complexidade da matriz que influencia no comportamento do contaminante. Dentre as técnicas de remediação destacam-se os processos de oxidação avançada como a reação de Fenton, a qual vem sendo utilizada com bastante frequência em função da capacidade de formas minerais de ferro catalisar a decomposição de peróxido de hidrogênio, com conseqüente formação de radical hidroxila. No entanto, quando aplicados em solos, a eficácia do processo é dependente das características físico-químicas dos mesmos. Em decorrência disso, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência dos processos Fenton na remediação de quatro tipos de solos paranaenses contaminados por gasolina. Este trabalho foi realizado em amostras de solos indeformadas, para aproximar ao máximo às condições de campo. Foram aplicados soluções de peróxido de hidrogênio a 1 e 5 % com e sem adição de ferro. Para os solos com elevadas concentrações de ferro mineral, foi observada que a adição de formas solúveis teve pouca influência na eficiência do processo. No entanto, concentrações elevadas de peróxido de hidrogênio (5 %), favoreceram a degradação do contaminante. Já para os solos com baixa concentração de ferro mineral, se fez necessária a adição do mesmo para garantir a eficácia. Dentre as características físico-químicas dos solos, as que mais exerceram influência no processo foram a matéria orgânica e teor de ferro mineral. Nos solos com maiores concentrações de matéria orgânica, a eficiência dos processos Fenton foi comprometida, devido ao efeito sequestrante da mesma, o que resultou em uma menor taxa de degradação. Em solos com maiores teores de ferro mineral a eficiência da degradação foi maior, além de dispensar a adição de formas solúveis. Dentre os compostos da gasolina, os BTEXs apresentaram maiores níveis de degradação do que os HTPs, por serem mais facilmente oxidados. Foi observado também que em todos os ensaios houve a lixiviação dos contaminantes, devido ao caráter dessortivo do processo Fenton. Embora a dessorção possa aumentar a disponibilidade dos poluentes, favorecendo a sua oxidação, ela pode propiciar a transferência dos mesmos para os sistemas aquáticos. Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que o processo Fenton é uma técnica eficiente no tratamento de solos contaminados por gasolina. No entanto, não deve ser aplicado de forma universal para todos os tipos de solo, pois o processo é influenciado pelas características do mesmo.

Palavras-chaves: Processos Fenton, gasolina, BTEXs, remediação de solos, amostras indeformadas.

## ABSTRACT

The remediation of soils contaminated by gasoline is probably one of the biggest problems in the environmental area, due to the matrix high complexity that influence in the contaminant behavior. Among the techniques employed in soil remediation the Fenton Process might be highlighted. This process has been frequently employed due to the iron minerals capability of acting as catalyst in the hydrogen peroxide decomposition, generating hydroxyl radicals. Besides, when Fenton process is applied in soils, its efficiency depends on the soil physical-chemical characteristics. Therefore, the objective of this work was to evaluate the effectiveness of the Fenton process in the treatment of four paranaenses soils contaminated by gasoline. For this purpose, this work was performed in undisturbed soil samples, aiming to approach actual field conditions. During the Fenton process, hydrogen peroxide solutions were applied in the soil in concentrations of 1 and 5 %, with and without soluble iron addition. In the soils with higher concentration of iron minerals, it was observed that the addition of soluble forms did not significantly increase the efficiency of the treatment. However, higher concentrations of hydrogen peroxide (5 %) favored the degradation. For soils with low content of minerals iron, the addition of soluble forms was necessary to ensure the effectiveness of the process. Among the physical chemical characteristics of the soil, organic matter and minerals iron content exhibited major importance in the process. In soils with higher content of iron minerals the efficiency was greater. Besides, the addition of soluble forms was not required. In soils with higher content of organic matter, the efficiency of Fenton process was compromised, due to its radical scavenger effect, resulting in lower degradation rate. Amongst the compounds of gasoline, the BTEXs showed greater degradation levels than the presented by the HTPs, since they are more easily oxidized. The leaching of contaminants during application of Fenton's reagents was observed in all the tests performed. The desorption enhances the contaminant oxidation however, it can also cause the transfer of pollutants to aquatic systems, where the degradation does not occur. The results showed that the Fenton process is an effective technique for the treatment of soils contaminated by gasoline. However, it must not be applied in a universal form to all types of soil, because the process efficacy depends on the soils characteristics

Key-words: Fenton process, gasoline, BTEXs, undisturbed samples, soils remediation.



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 1. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM O TRATAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS POR PROCESSOS FENTON.....   | 18 |
| FIGURA 2. (A) MEIOS ATINGIDOS EM ACIDENTES ENVOLVENDO SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS (B) CLASSES DE SUBSTÂNCIAS ENVOLVIDAS NOS ACIDENTES ATENDIDOS PELA CETESB DURANTE 2010.....  | 21 |
| FIGURA 3. COMPOSIÇÃO DA GASOLINA BÁSICA BRASILEIRA .....  | 23 |
| FIGURA 4. PRINCIPAIS FONTES GERADORAS DE CONTAMINAÇÃO DO SOLO NO ESTADO DE .....  | 24 |
| FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DINÂMICA DOS HIDROCARBONETOS NO SOLO CONTAMINADO. ....   | 27 |
| FIGURA 6. ILUSTRAÇÃO DAS PRINCIPAIS ALTERNATIVAS DE TRATAMENTO IN-SITU E EX-SITU DE SOLOS CONTAMINADOS .....  | 29 |
| FIGURA 7. REAÇÕES DE FENTON (A) HOMOGÊNEA E (B) HETEROGÊNEA CATALISADA POR FORMAS MINERAIS DE FERRO.....  | 37 |
| FIGURA 8. ILUSTRAÇÃO DAS REGIÕES AMOSTRADAS NESTE ESTUDO .....  | 43 |
| FIGURA 9. (A) DETALHE DAS COLUNAS DE FIBRA DE VIDRO UTILIZADAS PARA AMOSTRAGEM DO SOLO; (B) E (C) PROCESSO DE AMOSTRAGEM .....  | 44 |
| FIGURA 10. ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO DE CONTAMINAÇÃO DO SOLO COM GASOLINA, DO TRATAMENTO FENTON, DAS FRAÇÕES ANALISADAS E DOS PRINCIPAIS CONTROLES REALIZADOS .....  | 53 |
| FIGURA 11. (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE GASOLINA EM HEXANO E (B) RESPECTIVA CURVA ANALÍTICA.....   | 55 |
| FIGURA 12. CROMATOGRAMA OBTIDO PARA SOLUÇÃO PADRÃO DE BTEXS Á 2,00 mg L <sup>-1</sup> POR HS-GC-FID (SESI/SENAI) .....  | 56 |
| FIGURA 13. CURVAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE BTEXS EM FASE AQUOSA (HS-CG-FID- SENAI) .....   | 57 |
| FIGURA 14. CROMATOGRAMA OBTIDO PARA A SOLUÇÃO DE BTEXS 0,005 mg L <sup>-1</sup> .....   | 58 |
| FIGURA 15. CROMATOGRAMA OBTIDO PARA SOLUÇÃO DE BTEXS Á 5,00 mg L <sup>-1</sup> POR GC-FID (LACAUTS) .....   | 59 |
| FIGURA 16. CURVAS ANALÍTICAS DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO BTEXS NO SOLO.....   | 60 |
| FIGURA 17. (A) CROMATÓGRAMA OBTIDO PARA A SOLUÇÃO DE BENZENO - 0,05 mg L <sup>-1</sup> ; (B) PARA A SOLUÇÃO DE TOLUENO – 0,10 mg L <sup>-1</sup> ; (C) PARA A SOLUÇÃO DE ETILBENZENO E XILENOS 0,50 mg L <sup>-1</sup> .....      | 62 |
| FIGURA 18. (A) EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO DE HTPS POR EXTRAÇÃO NOS SOLVENTES INDICADOS (B) E ESPECTROS CARACTERÍSTICOS DAS PROVAS EM BRANCO .....  | 63 |
| FIGURA 19. REPRESENTAÇÃO DOS CROMATOGRAMAS OBTIDOS NA ANÁLISE DE UM PADRÃO DE 300 mg L <sup>-1</sup> DE GASOLINA EM HEXANO E DOS EXTRATOS PROVENIENTES DA RECUPERAÇÃO DE GASOLINA A PARTIR DE AMOSTRAS DE SOLO CAIUÁ E KÄRST..... | 65 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 20. REPRESENTAÇÃO DOS CROMATOGRAMAS OBTIDOS NA ANÁLISE DE UM PADRÃO DE 300 mg L <sup>-1</sup> DE GASOLINA EM HEXANO (A) E DO EXTRATO PROVENIENTE DA RECUPERAÇÃO DE GASOLINA A PARTIR DE AMOSTRAS AQUOSAS (B).                          | 66 |
| FIGURA 21. ESPECTROS DE ABSORÇÃO E CURVA ANALÍTICA OBTIDA PARA A DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO   | 68 |
| FIGURA 22. ESPECTROS E CURVA ANALÍTICA OBTIDA PARA A DETERMINAÇÃO DE FE (II)  | 69 |
| FIGURA 23. CROMATOGRAMA DA GASOLINA COMUM USADA NOS ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO   | 70 |
| FIGURA 24. CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE GASOLINA MANTIDA EM (A) RECIPIENTE FECHADO (B) E EXPOSTA AO AR LIVRE  | 72 |
| FIGURA 25. FOTO MICROSCÓPICA (AUMENTO 75X) DOS SOLOS CAIUÁ (A), KARST (B), LITORAL(C) E SERRA GERAL (D)   | 74 |
| FIGURA 26. PERFIL CARACTERÍSTICO DOS SOLOS ESTUDADOS: (A) ESPODOSSOLO; (B) LATOSSOLO VERMELHO; (C) ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO E (D) ARGISSOLO VERMELHO.   | 77 |
| FIGURA 27. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X OBTIDOS PARA OS SOLOS (A) CAIUÁ; (B) KARST; (C) LITORAL E (D) SERRA GERAL   | 80 |
| FIGURA 28. ESPECTROS INFRAVERMELHO (DRIFT) DAS AMOSTRAS DOS SOLOS EM ESTUDO   | 82 |
| FIGURA 29. EFICIÊNCIA DO PROCESSO FENTON NA DEGRADAÇÃO DE HTPS NO SOLO SERRA GERAL  | 84 |
| FIGURA 30. CROMATOGRAMAS DOS EXTRATOS DE SOLO EM HEXANO (A) ANTES E (B) APÓS O TRATAMENTO FENTON (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 %)  | 86 |
| FIGURA 31. (A) DEGRADAÇÃO DE BTEXS OBTIDA PARA OS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO SERRA GERAL, (B) MÉDIA E A ESTIMATIVA DE DESVIO PADRÃO OBTIDA PARA A TRIPLICATA DO ENSAIO COM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 %.                              | 88 |
| FIGURA 32. (A) LIXIVIAÇÃO DE BTEXS PARA O CONTROLE E OS TRATAMENTOS APLICADOS NO SERRA GERAL, (B) MÉDIA E DESVIO PADRÃO OBTIDO PARA A TRIPLICATA DO ENSAIO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 %.   | 90 |
| FIGURA 33. LIXIVIAÇÃO DE HTPS PARA O CONTROLE E OS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO SERRA GERAL  | 91 |
| FIGURA 34. EFICIÊNCIA DO PROCESSO FENTON NA DEGRADAÇÃO DE HTPS NO SOLO LITORAL  | 94 |
| FIGURA 35. CROMATOGRAMAS DOS EXTRATOS DE SOLO EM HEXANO (A) ANTES E (B) APÓS O TRATAMENTO FENTON (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 %/ FE <sup>2+</sup> )   | 95 |
| FIGURA 36. (A) DEGRADAÇÃO DE BTEXS PARA OS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO LITORAL, (B) MÉDIA E ESTIMATIVA DE DESVIO PADRÃO OBTIDO PARA A TRIPLICATA DO ENSAIO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1%/ FE <sup>2+</sup>                               | 96 |
| FIGURA 37. A) LIXIVIAÇÃO DE BTEXS OBTIDA PARA O CONTROLE E TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO LITORAL, (B) MÉDIA E ESTIMATIVA DE DESVIO PADRÃO OBTIDA PARA A LIXIVIAÇÃO NA TRIPLICATA DO ENSAIO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 %/FE <sup>2+</sup> | 98 |
| FIGURA 38. LIXIVIAÇÃO DE HTPS PARA O CONTROLE E TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO LITORAL   | 99 |

|   |     |
|---|-----|
| FIGURA 39. CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NOS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO LITORAL.....   | 100 |
| FIGURA 40. EFICIÊNCIA DO PROCESSO FENTON NA DEGRADAÇÃO DE HTPS NO SOLO CAIUÁ.....   | 101 |
| FIGURA 41. CROMATOGRAMAS DOS EXTRATOS DE SOLO EM HEXANO (A) ANTES E (B) APÓS O TRATAMENTO FENTON (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 %) .....  | 102 |
| FIGURA 42. (A) DEGRADAÇÃO DE BTEX PARA OS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO CAIUÁ, (B) MÉDIA E ESTIMATIVA DE DESVIO PADRÃO OBTIDO PARA A TRIPLICATA DO ENSAIO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 % .....   | 103 |
| FIGURA 43. (A) LIXIVIAÇÃO DE BTEX OBTIDA PARA O CONTROLE E TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO CAIUÁ, (B) MÉDIA E ESTIMATIVA DESVIO PADRÃO OBTIDA PARA A LIXIVIAÇÃO NA TRIPLICATA DO ENSAIO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 %.....                      | 104 |
| FIGURA 44. LIXIVIAÇÃO DE HTPS PARA O CONTROLE E TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO CAIUÁ.....  | 105 |
| FIGURA 45. CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NOS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO CAIUÁ.....   | 106 |
| FIGURA 46. EFICIÊNCIA DO PROCESSO FENTON NA DEGRADAÇÃO DE HTPS NO SOLO KARST .....  | 107 |
| FIGURA 47. CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA O SOLO KARST (A) ANTES E (B) APÓS O TRATAMENTO FENTON (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 % / FE <sup>2+</sup> ) .....   | 108 |
| FIGURA 48. A) DEGRADAÇÃO DE BTEX PARA OS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO KARST, (B) MÉDIA E ESTIMATIVA DE DESVIO PADRÃO OBTIDO PARA A TRIPLICATA DO ENSAIO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 %/FE <sup>2+</sup> .....                                 | 109 |
| FIGURA 49. (A) LIXIVIAÇÃO DE BTEX OBTIDA PARA O CONTROLE E TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO KARST, (B) MÉDIA E ESTIMATIVA DE DESVIO PADRÃO OBTIDA PARA A LIXIVIAÇÃO NA TRIPLICATA DO ENSAIO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 %/FE <sup>2+</sup> ..... | 110 |
| FIGURA 50. LIXIVIAÇÃO DE HTPS PARA O CONTROLE E TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO KARST .....   | 111 |
| FIGURA 51. CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NOS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO KARST .....  | 112 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1. PRINCIPAIS PARÂMETROS DE MÉRITO OBTIDOS PARA O PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA QUANTIFICAÇÃO DE BTEXS NA FASE AQUOSA (HS-GC-FID - SENAI). .....            | 56 |
| TABELA 2. PRINCIPAIS PARÂMETROS DE MÉRITO OBTIDOS PARA O PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA QUANTIFICAÇÃO DE BTEXS POR CG-FID (LACAUTS) .....                           | 61 |
| TABELA 3. RECUPERAÇÃO, ESTIMATIVA DE DESVIO PADRÃO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO PARA OS DIFERENTES NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO DE GASOLINA PARA OS SOLOS ESTUDADOS. .... | 64 |
| TABELA 4. RECUPERAÇÃO, ESTIMATIVA DO DESVIO PADRÃO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO OBTIDO PARA OS BTEXS NOS SOLOS AVALIADOS  | 67 |
| TABELA 5. COMPOSIÇÃO DA GASOLINA DETERMINADA PELA ANÁLISE DETALHADA DE HIDROCARBONETOS E VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS PELA PORTARIA ANP Nº 40 DE 2013. ....        | 71 |
| TABELA 6. COMPOSIÇÃO DA GASOLINA NORMAL E VOLATILIZADA DETERMINADA PELA ANÁLISE DETALHADA DE HIDROCARBONETOS.....  | 73 |
| TABELA 7. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS SOLOS EM ESTUDO.....  | 75 |
| TABELA 8. TEORES DE ÓXIDOS ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS DE SOLOS .....   | 78 |
| TABELA 9. CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL NOS SOLOS ESTUDADOS....  | 78 |
| TABELA 10. CONCENTRAÇÃO DE FERRO AMORFO NOS SOLOS ESTUDADOS .....  | 81 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnica  
ANP – Agencia Nacional do Petróleo  
ANVISA – Agencia Nacional de Vigilância Sabitária  
BTEXS – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos  
GC-FID – Cromatografia em fase gasosa com detector de ionização em chama  
CIMA - Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool  
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente  
COT – Carbono orgânico total  
COVS – Compostos orgânicos voláteis  
DRIFT - Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier e Reflectância Difusa  
DRX – Difração de Raios-X  
EPA - Environmental Protection Agency  
FRTR – Federation remediation technologies roundtable  
FRX – Fluorescência de Raios-X  
HPAs – Hidrocarbonetos poliaromáticos  
HS-GC-FID - Cromatografia a gás com detector de ionização em chama com sistema de *headspace*  
HTPS – Hidrocarbonetos totais de petróleo  
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial  
LACAUTs – Laboratório de análises de combustíveis automotivos  
LAMIR – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas  
LD – Limite de detecção  
LQ – Limite de quantificação  
MO – Matéria orgânica  
POAs – Processos de Oxidação Avançada  
NBR – Normas Brasileiras Regulamentadores  
US FDA - United States Food and Drug Administration  
UV-Vis – Ultravioleta visível

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>17</b> |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                       | <b>20</b> |
| 2.1. CONTAMINAÇÃO DO SOLO.....  | 20        |
| 2.2 CONTAMINAÇÕES DE SOLOS POR HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO<br>.....         | 21        |
| 2.2.1 Gasolina .....  | 22        |
| 2.1.2 Postos de combustíveis como fonte de poluição .....                   | 24        |
| 2.2 Propriedades do solo que influenciam na dispersão do contaminante ..... | 26        |
| 2.3 TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO DOS SOLOS.....                                | 28        |
| 2.3.1 Tratamento <i>ex-situ</i> .....                                       | 29        |
| 2.3.2 Tratamentos <i>in-situ</i> .....                                      | 31        |
| 2.4 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POAS) .....                             | 34        |
| 2.4.1. Processos Fenton.....  | 35        |
| 2.4.2 Reações Fenton catalisadas por minerais de ferro .....                | 36        |
| <b>3. OBJETIVOS .....</b>   | <b>41</b> |
| 3.1 OBJETIVO GERAL.....   | 41        |
| 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....  | 41        |
| <b>4. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>   | <b>42</b> |
| 4.1 MATERIAIS E REAGENTES .....   | 42        |
| 4.2. AMOSTRAS DE SOLO.....  | 42        |
| 4.2.1. Amostragem .....   | 43        |
| 4.2.2. Caracterização química dos solos .....                               | 44        |
| 4.2.3. Caracterização física dos solos .....                                | 46        |
| 4.2.4. Fortificação das amostras de solo com gasolina.....                  | 47        |

|   |            |
|---|------------|
| 4.3. APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON PARA A REMEDIAÇÃO DOS SOLOS .....         | 47         |
| 4.3.1 Concentração e aplicação de peróxido de hidrogênio e ferro (II) ..... | 47         |
| 4.4. FERRAMENTAS DE CONTROLE ANALÍTICO .....                                | 48         |
| 4.4.1. Recuperação e quantificação de HTPs do solo e do meio aquoso .....   | 48         |
| 4.4.2 Condições cromatográficas empregadas para análise da gasolina.....    | 50         |
| 4.4.3. Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno, o,m,p-xilenos (BTEXs) | 50         |
| 4.4.4 Controle da volatilização da gasolina.....                            | 52         |
| 4.4.5 Determinação de peróxido residual .....                               | 52         |
| 4.4.6 Determinação de ferro residual.....                                   | 53         |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                      | <b>54</b>  |
| 5.1 CONTROLES ANALÍTICOS .....  | 54         |
| 5.1.1. Determinação espectrofotométrica de HTPs.....                        | 54         |
| 5.1.2. Determinação de BTEXs .....  | 55         |
| 5.1.3. Extração de HTPs.....  | 62         |
| 5.1.4. Extração de BTEXs .....  | 66         |
| 5.1.5 Determinação de peróxido residual .....                               | 68         |
| 5.1.6 Determinação do ferro residual.....                                   | 68         |
| 5.2 CARACTERIZAÇÃO DA GASOLINA .....  | 69         |
| 5.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SOLOS .....                          | 73         |
| 5.3.1 Difração e fluorescência de raios-X .....                             | 77         |
| 5.4. ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS POR PROCESSOS FENTON ....               | 82         |
| 5.4.1 Solos Serra Geral .....   | 84         |
| 5.4.2 Solos Litoral.....  | 93         |
| 5.4.3 Solos Caiuá .....   | 101        |
| 5.4.4 Solos Karst .....   | 107        |
| <b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....</b>                            | <b>113</b> |

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| <b>7. REFERÊNCIAS .....</b> | <b>114</b> |
|-----------------------------|------------|



## 1. INTRODUÇÃO

A remediação de solos contaminados provavelmente represente um dos maiores desafios na área da remediação ambiental, não apenas em função da usual complexidade das matrizes de solo, mas principalmente em razão da complexa dinâmica dos poluentes nos ambientes contaminados. Embora a poluição dos solos ocorra através de várias fontes, a contaminação por derivados de petróleo tem ganhado destaque nos últimos anos, devido aos inúmeros acidentes que ocorrem desde a extração até a distribuição do produto final e da alta toxicidade apresentada por esses compostos.

A gasolina, contaminante considerado neste estudo, corresponde a uma mistura de hidrocarbonetos, incluindo alcanos, alcenos e aromáticos. Apesar de ser uma mistura bastante complexa, admite-se que o seu potencial contaminante está intimamente relacionado à presença das espécies aromáticas benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEXs) os quais apresentam maior toxicidade do que compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos. Adicionalmente, compostos aromáticos possuem maior solubilidade em água, o que permite uma maior mobilidade em sistemas solo-água e, conseqüentemente, uma maior facilidade de migração em sítios contaminados. No Brasil, o uso de gasolina aditivada com etanol aumenta o potencial contaminante associado aos BTEXs, principalmente em função do efeito co-solvente do etanol aumentar significativamente a solubilidade dos mesmos (CUNHA *et al.*, 2009).

Devido à complexidade desta matriz que comanda o comportamento dos poluentes, a remediação dos solos torna-se um grande desafio necessitando de novas alternativas de tratamento. Várias técnicas têm sido propostas para a remediação de solos contaminados por poluentes orgânicos, muitas das quais consistem em onerosos procedimentos *ex-situ*, fundamentados na remoção do solo contaminado, mas que garantem elevadas taxas de degradação e processos *in-situ*, que apresentam baixo custo, mas a eficiência na degradação não é garantida.

Seja em função do alto custo dos sistemas *ex-situ*, do caráter não destrutivo dos processos físicos aplicados *in-situ* ou da extrema vagarosidade dos sistemas de bioatenuação, principalmente na degradação de poluentes resistentes, a

necessidade de novas alternativas de tratamento se mostra evidente. Dentro do contexto das novas tecnologias é possível destacar os processos de oxidação avançada fundamentados em processos Fenton, que têm demonstrado elevada eficiência de degradação frente a inúmeros poluentes ambientais tóxicos e recalcitrantes.

A evolução das publicações científicas relacionadas com o uso de processos Fenton em estudos de remediação de solos contaminados é resumidamente apresentada na FIGURA 1.

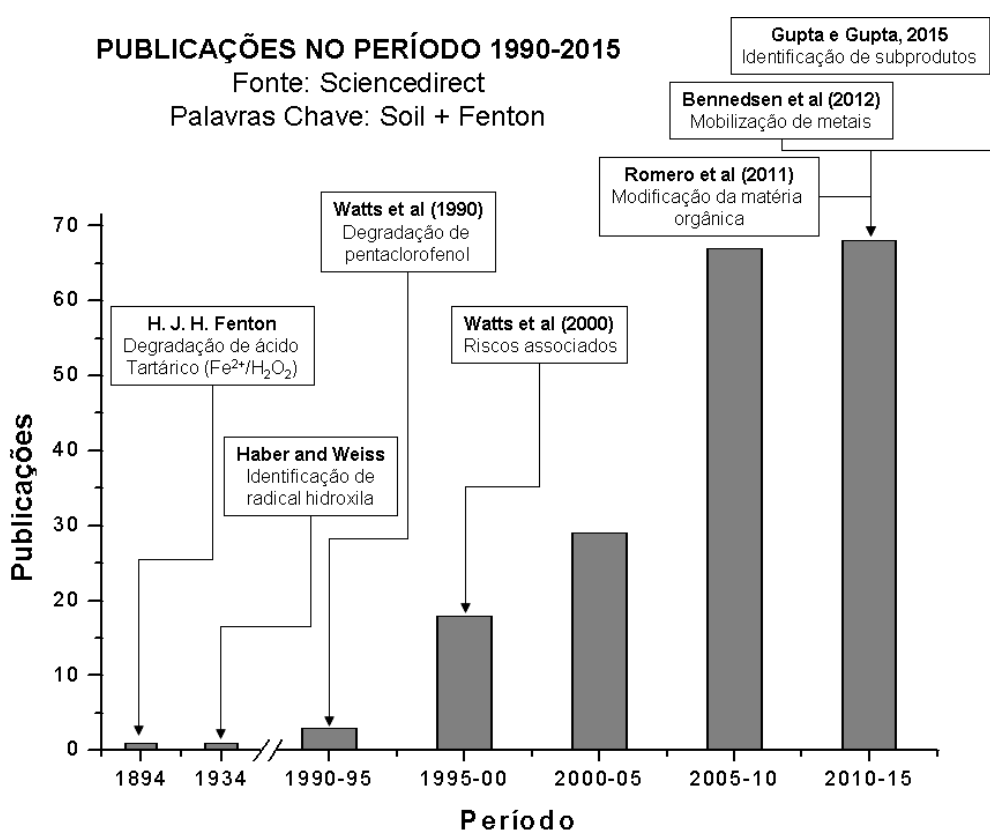


FIGURA 1. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM O TRATAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS POR PROCESSOS FENTON  
 FONTE: SCIENCEDIRECT, PALAVRAS CHAVES: SOIL E FENTON

De acordo com antecedentes históricos, a reação de Fenton foi descrita em 1894, em estudos de degradação de ácido tartárico pela ação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e sais ferrosos. Embora a geração de radical hidroxila pela decomposição catalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tenha sido identificada em 1934, somente na década de 1990 os processos Fenton começaram a ser utilizados na degradação de poluentes no solo.

Dentro deste contexto, destaque deve ser dado ao trabalho de Watts *et al.* (1990), que trata sobre a degradação de pentaclorofenol em solos arenosos, recorrendo ao uso da reação de Fenton. É importante salientar que em 2000, o mesmo autor discute os critérios utilizados para a avaliação do risco ambiental provocado pela contaminação por hidrocarbonetos de petróleo, admitindo uma maior relevância da fração aromática. Assim, foi concluído que o uso de baixas doses de  $H_2O_2$  permite um eficiente processo de degradação de espécies aromáticas, o que é relevante, mesmo que a fração alifática seja degradada apenas parcialmente. Mais recentemente, estudos têm objetivado avaliar o efeito do processo Fenton na estrutura da matéria orgânica do solo e na lixiviação de metais pesados, assim como identificar os subprodutos do processo de degradação.

A eficiência dos processos Fenton e o seu efeito nos solos submetidos a tratamento é altamente dependente das características do solo. Dentro deste contexto merecem destaque as características físicas e químicas que comandam processos de adsorção e lixiviação de poluentes e subprodutos, o que, por sua vez, comanda a relação custo/benefício associada ao uso deste tipo de tecnologia.

Devido à eficácia comprovada dos processos Fenton na remediação de solos contaminados, este tratamento vem sendo amplamente utilizado para a remediação de solos de forma generalizada, sem levar em consideração as características físico-químicas do solo. Em função desses argumentos, este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência dos processos Fenton na remediação de quatro solos paranaenses contaminados por gasolina.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. CONTAMINAÇÃO DO SOLO

Desde o início da civilização o solo tem sido utilizado como receptor de substâncias geradas pela atividade humana, com a expectativa de que os processos naturais do solo permitiriam a sua depuração ou a imobilização da maior parte das impurezas nele depositadas. Entretanto, a disposição inadequada de grandes volumes de resíduos domésticos e industriais, o uso intensivo de agrotóxicos e os inúmeros derrames acidentais de substâncias químicas, fazem com que a capacidade de atenuação natural do solo seja superada, o que pode propiciar a lixiviação de contaminantes e a consequente contaminação de águas naturais, superficiais e subterrâneas, impossibilitando o seu uso no abastecimento público (CETESB, 2015).

Embora as fontes de poluição sejam diversas, a contaminação do solo pode ser dividida em duas classes: a pontual e a difusa. A contaminação pontual é responsável por maiores níveis de contaminação em pequenas áreas, sendo geralmente associada ao lançamento de resíduos industriais tratados de forma inadequada, à lixiviação de substâncias químicas de depósitos de lixo (lixões) e ao armazenamento de substâncias químicas. Por sua vez, a contaminação difusa é responsável por menores níveis de concentração dos contaminantes, porém em uma vasta área, como é o caso do escoamento superficial e da lixiviação de insumos utilizados na agricultura (CETESB, 2015).

De acordo com informações da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), no ano de 2010, cerca de 500 ocorrências envolvendo acidentes com substâncias químicas foram atendidas em 2010, sendo o solo o principal meio atingido (FIGURA 2A). Ainda de acordo com a CETESB, a principal classe de substância envolvida nos acidentes atendidos em 2010 foi a de líquidos inflamáveis, principalmente etanol, diesel e gasolina, representando cerca de 40 % do total de ocorrências (FIGURA 2B).

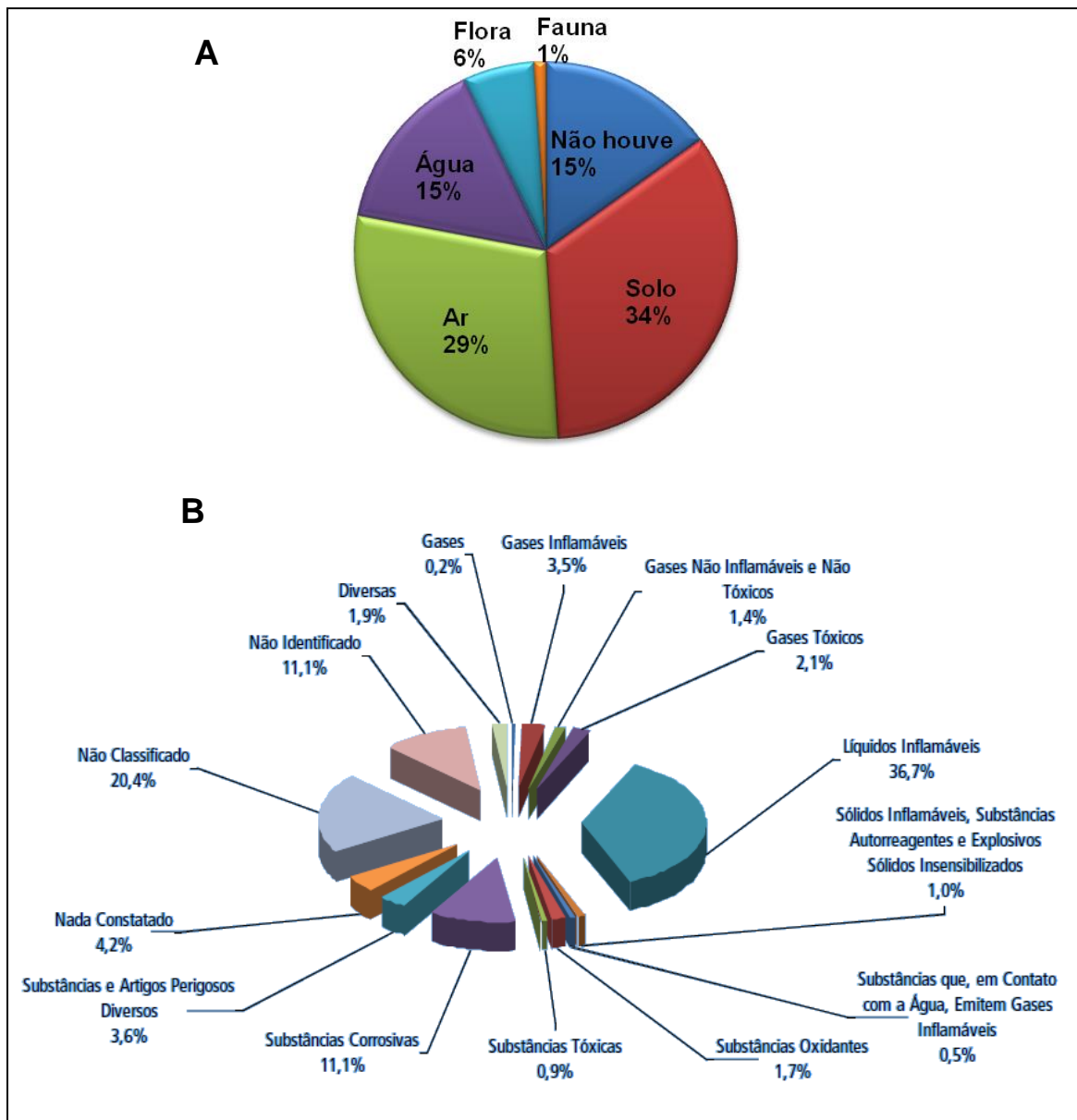


FIGURA 2. (A) MEIOS ATINGIDOS EM ACIDENTES ENVOLVENDO SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS (B) CLASSES DE SUBSTÂNCIAS ENVOLVIDAS NOS ACIDENTES ATENDIDOS PELA CETESB DURANTE 2010

FONTES: ADAPTADO DE CETESB (2010)

## 2.2 CONTAMINAÇÕES DE SOLOS POR HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

Nas últimas décadas a poluição causada por derivados de petróleo tem sido bastante frequente, principalmente em decorrência de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e operações de armazenamento (ANDRADE, AUGUSTO e JARDIM, 2010), o que representa uma

fonte contínua de contaminação dos solos e dos sistemas hídricos, com reflexos negativos nos ecossistemas envolvidos e na saúde humana (PARIA, 2008).

Geralmente, as espécies químicas que exigem maior preocupação ambiental nos episódios de contaminação do solo por derivados de petróleo são benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno. Estas espécies, coletivamente chamadas de BTEXs, correspondem à fração mais tóxica e de maior mobilidade no solo (WATTS *et al.*, 2000; ANDRADE, AUGUSTO e JARDIM, 2010), sendo preferencialmente monitoradas nos casos de contaminação e durante os processos de remediação. Estes contaminantes são considerados substâncias perigosas, por serem depressores do sistema nervoso central e por causarem leucemia quando em exposições crônicas (CORSEUL e MARINS, 1997).

Além dos BTEXs, outras classes de compostos, como os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os compostos orgânicos voláteis (COVs), também são monitorados nos casos de contaminação, devido à toxicidade, mobilidade e persistência no meio ambiente (ANDRADE, AUGUSTO e JARDIM, 2010).

### 2.2.1 Gasolina

Dentre os derivados de petróleo, a gasolina merece destaque devido à grande quantidade comercializada e a alta toxicidade de vários de seus componentes. A gasolina é composta por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, basicamente, hidrocarbonetos de baixa massa molar (C4 – C12) que podem ser divididos de acordo com sua estrutura molecular (SANCHES, 2009) em:

- Alcanos: também chamados de parafinas e isoparafinas, correspondem a hidrocarbonetos alifáticos saturados;
- Alcenos: também chamados de olefinas são hidrocarbonetos alifáticos insaturados;
- Cicloalcanos: também chamados de naftênicos ou cicloparafinas, são hidrocarbonetos cíclicos saturados;

- Aromáticos: apresentam anel benzênico na sua estrutura.

Este combustível também pode conter compostos de enxofre, de nitrogênio e metais em baixas concentrações. Sua composição é influenciada pelo petróleo da qual foi originada, pelo processamento usado no refinamento e pela adição de aditivos (PETROBRÁS, 2015). A gasolina básica (sem aditivos) no Brasil apresenta os seguintes teores de hidrocarbonetos (FIGURA 3):

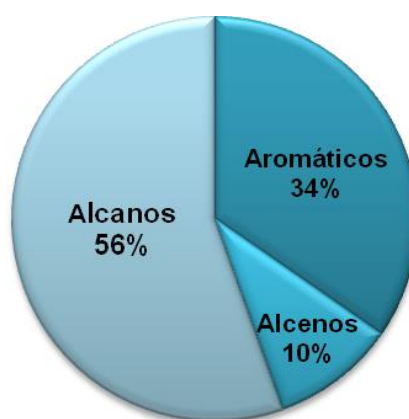


FIGURA 3. COMPOSIÇÃO DA GASOLINA BÁSICA BRASILEIRA  
FONTE: ADAPTADO DE ALBERECI (2002)

No Brasil a gasolina sofre adição de etanol para melhorar a octanagem e reduzir a emissão de gases poluentes (ANJOS, 2012). O percentual deste aditivo é determinado pelo Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA), sendo estabelecido o limite de 27 % a partir de março de 2015 (CIMA, 2015).

Dentre os componentes presentes na gasolina, os compostos aromáticos são considerados os mais perigosos, devido a sua maior mobilidade no subsolo e à sua maior toxicidade, tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente (WATTS *et al.*, 2000). A solubilidade dos BTEXs poderá ser ainda maior se a gasolina for misturada com solventes orgânicos oxigenados, como álcool e éteres (CORSEUIL, AIRES e ALVAREZ, 1996), como é o caso da gasolina comercial brasileira. Admite-se que a presença de etanol pode aumentar a mobilidade e a solubilidade dos BTEXs, além de inibir consórcios de micro-organismos que degradam os compostos aromáticos (CORSEUIL e MARINS, 1997).

Quando ocorre um derramamento ou vazamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação dos aquíferos que são usados como fonte de abastecimento para o consumo humano. Em geral, os BTEXs são os primeiros a contaminar o lençol freático, em razão da sua maior solubilidade (CORSEUIL e MARINS, 1997).

### 2.1.2 Postos de combustíveis como fonte de poluição

Apesar da relativa frequência com que milhares de litros de petróleo e derivados são lançados no ambiente em acidentes envolvendo a indústria do petróleo, estima-se que a principal fonte de contaminação do solo e das águas subterrâneas por gasolina seja o vazamento proveniente de tanques de armazenamento que ficam enterrados para evitar o risco de explosão (FREITAS *et al.*, 2011).

De acordo com a CETESB, no último levantamento divulgado pela mesma referente às fontes geradoras de contaminação no estado de São Paulo no ano de 2013, os postos de combustíveis foram os responsáveis por 75 % das áreas contaminadas (FIGURA 4).

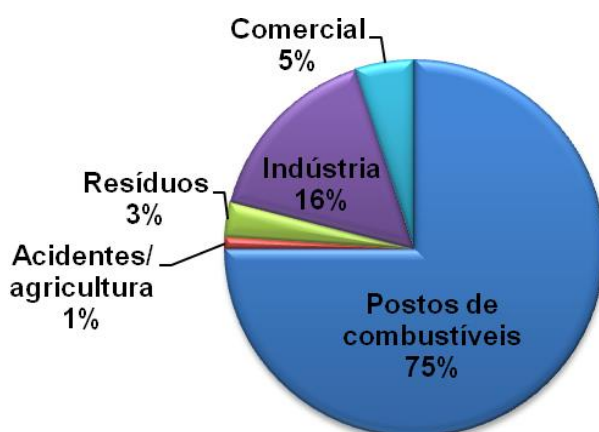


FIGURA 4. PRINCIPAIS FONTES GERADORAS DE CONTAMINAÇÃO DO SOLO NO ESTADO DE SÃO PAULO  
FONTE: CETESB (2014)



O maior problema deste tipo de contaminação se relaciona com a detecção tardia dos vazamentos, em razão da escassa automação dos sistemas de monitoramento. Na maioria das vezes o problema só é detectado com investigações *in-situ*, geralmente após o vazamento de grandes volumes de combustível (ANJOS, 2012). No Brasil, o problema da contaminação do solo por gasolina acentua-se, pois a maioria dos tanques de armazenamento de combustíveis foi construída na década de 70, com vida média estimada em 25 anos (CORSEUIL e MARINS, 1997).

Devido ao número elevado de ocorrências de contaminação por sistemas de armazenamento, foi criada em 2000 a resolução CONAMA nº 273, a qual passou a considerar todo estabelecimento ou atividade de armazenamento de derivados de petróleo como potencial poluidor e que pode causar contaminação dos corpos hídricos, dos solos e do ar. Desta forma, foram estabelecidas novas diretrizes para o licenciamento de postos de combustíveis, bem como, o controle e prevenção de contaminação. Uma das mudanças foi em relação aos tanques de armazenamento subterrâneos que devem obedecer às especificações de modulação e fabricação descritas na resolução NBR 16.161 de 2013 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

De acordo NBR 16.1616 (2013), os tanques de armazenamento devem ser de parede dupla. O tanque primário deve ser de aço-carbono com proteção anticorrosiva, sendo revestido por um tanque secundário ou jaqueta em material não metálico, com espaço intersticial para a contenção de possíveis vazamentos. A jaqueta é uma parede secundária que pode ser construída em plástico reforçado com fibra de vidro, poliuretano, poliureia e termoplásticos que deve ser aplicado obedecendo às recomendações do fabricante do material não metálico.

A resolução nº 273 do Conama (2000) também determina:

- O uso de sistemas de monitoramento e de detecção de vazamentos nos tanques;
- Caracterização hidrogeológica do terreno onde se pretende implantar o projeto, como a identificação do fluxo das águas subterrâneas e localização onde ocorre a captação de água para abastecimento público no raio 100 m;
- A caracterização geológica do terreno para avaliar a permeabilidade do solo e o potencial de corrosão;

- Na ocorrência de acidentes ou vazamentos que representem perigo ao meio ambiente e à população, os responsáveis pelo estabelecimento, equipamentos, sistemas e os fornecedores de combustível, ficam responsáveis pela adoção de medidas necessárias para conter a situação e pelo saneamento das áreas impactadas.

Apesar das medidas adotadas para evitar o vazamento de combustíveis, esse tipo de acidente vem acontecendo frequentemente, poluindo os solos e as águas superficiais e subterrâneas, o que mostra a necessidade de tratamentos alternativos para a remediação das matrizes ambientais contaminadas.

## 2.2 PROPRIEDADES DO SOLO QUE INFLUENCIAM NA DISPERSÃO DO CONTAMINANTE

A contaminação do subsolo por compostos orgânicos é um processo complexo, comandado por diversos fatores que dependem da natureza química dos contaminantes e das propriedades físico-químicas do solo. Assim, no caso particular dos hidrocarbonetos de petróleo (FIGURA 5), processos de volatilização favorecem a eliminação das espécies mais voláteis, processos de sorção comandam a retenção de espécies mais hidrofóbicas, enquanto que os compostos mais solúveis são lixiviados.

No solo também ocorre a degradação dos hidrocarbonetos pela ação das bactérias que são capazes de metabolizar esse tipo de substância.

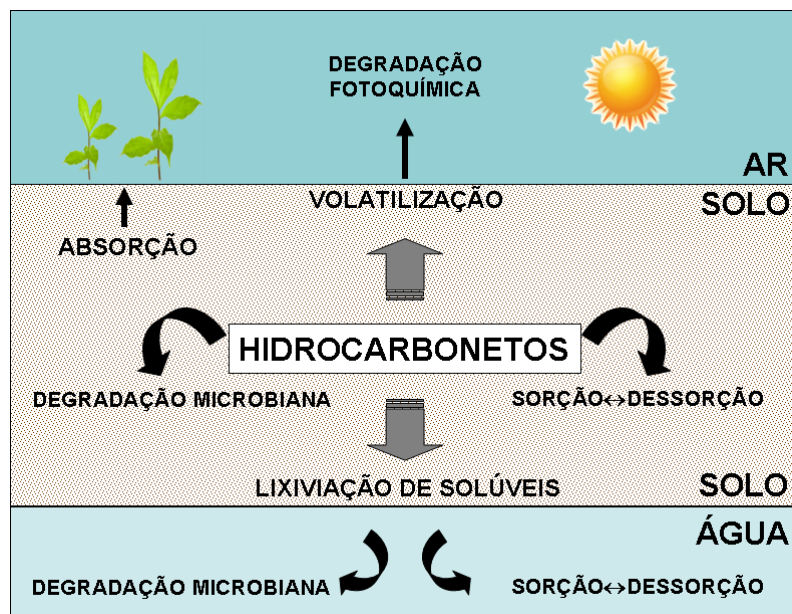


FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DINÂMICA DOS HIDROCARBONETOS NO SOLO CONTAMINADO.  
 FONTE: O AUTOR (2015)

O solo é uma matriz complexa que apresenta diversidade de características físico-químicas que vão determinar o comportamento do contaminante no solo. Dentre as propriedades que interferem na disseminação do contaminante no meio se destacam as apresentadas a seguir.

-Textura do solo: A textura ou granulometria do solo se relaciona basicamente com a proporção das frações argila (partículas com diâmetro inferior a 0,002 mm), silte (partículas com diâmetro entre 0,002 – 0,05 mm) e areia (partículas com diâmetro 0,05 – 2 mm) (IBGE, 2007). Em geral, a fração argila é a que mais influencia as propriedades físicas e químicas do solo, motivo pelo qual costuma ser utilizada como critério de classificação (LEPSCH, 2011).

- Porosidade: A porosidade refere-se ao volume do solo ocupado pela água e pelo ar, sendo dependente do tamanho, do formato e do agrupamento das partículas do solo. Em função do seu diâmetro, os poros podem ser classificados em macro (diâmetro >0,05 mm) e microporos (<0,05 mm). Macroporos garantem aos solos uma maior permeabilidade e, portanto, uma baixa capacidade de retenção de água. Por sua vez, os microporos implicam uma menor permeabilidade, o que resulta em uma maior capacidade de retenção de água (IBGE, 2007).

- Permeabilidade: A permeabilidade é a capacidade de um solo em transportar fluídos, independente da natureza deste. A determinação da permeabilidade fornece a velocidade com que água percola no interior do solo (IBGE, 2007). É influenciada pela porosidade e pela textura do solo. Os solos arenosos, por exemplo, apresentam mais macroporos e são mais permeáveis, o que favorece a lixiviação de contaminantes para as águas subterrâneas.

- Superfície específica: A adsorção dos contaminantes no solo está diretamente ligada à área superficial específica das partículas ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) que indica a área disponível do solo para a adsorção (POLICARPO, 2008). Quanto maior a superfície específica de uma partícula, maior será a capacidade de adsorção. Lembrando que quanto menor o tamanho da partícula, maior é a superfície específica, assim, as partículas de argila apresentam maior superfície específica do que as partículas de areia, e por consequência retém mais fortemente o contaminante.

- Matéria orgânica: A matéria orgânica do solo é composta por restos de plantas, animais em decomposição e metabólitos da atividade microbiana. A matéria orgânica influencia as propriedades físicas e químicas do solo, sendo associada com o pH, com a capacidade troca catiônica, com a capacidade de retenção de água e de contaminantes e com a dissolução de minerais (ESSIGTON, 2003).

A matéria orgânica apresenta em sua composição grupos funcionais como carboxilas, carbonilas, aminas e sulfônicos, que permite a sorção dos contaminantes. Assim, quanto maior o teor de matéria orgânica no solo maior será a adsorção do contaminante e menor a lixiviação dos mesmos (SILVÉRIO; GONÇALVES, 2008).

### 2.3 TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO DOS SOLOS

A remediação de solos contaminados por compostos orgânicos é um desafio complexo, principalmente em razão da sua solubilidade relativamente baixa em água, da sua retenção por adsorção nos componentes do solo e pelo limitado acesso dos consórcios microbianos para ocorrência dos processos de biodegradação (GUEDES *et al.*, 2010; PARIA, 2008).

Em função destes desafios inúmeros procedimentos têm sido propostos, incluindo sistemas de remediação *in-situ*, caracterizados pelo tratamento no próprio local da contaminação, e sistemas *ex-situ*, em que o solo contaminado é previamente removido do local (REDDY, 2010).

Uma ilustração das principais alternativas de tratamento *in-situ* e *ex-situ* é apresentada na FIGURA 6.

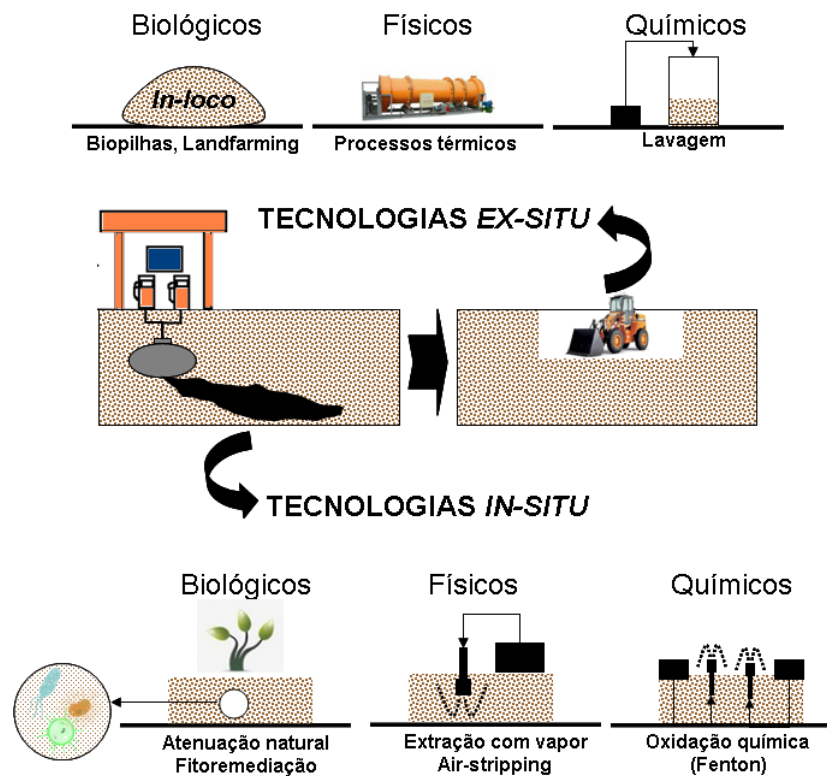


FIGURA 6. ILUSTRAÇÃO DAS PRINCIPAIS ALTERNATIVAS DE TRATAMENTO IN-SITU E EX-SITU DE SOLOS CONTAMINADOS  
 FONTE: O AUTOR (2015)

### 2.3.1 Tratamento *ex-situ*

O tratamento *ex-situ* tem como vantagem o menor período de tempo requerido para a remediação e uma maior uniformidade do tratamento, devido ao maior controle sobre as condições do processo. Em contrapartida, a necessidade de retirar o solo para a remediação encarece o processo (FRTR, 2015).

Dentro deste contexto merecem destaque processos de natureza biológica, os quais, operados em condições controladas, podem permitir eficiente degradação dos substratos de interesse, assim como relativo controle dos subprodutos formados (FRTR, 2015).

O sistema de biopilhas, por exemplo, envolve o empilhamento do solo contaminado e a estimulação da atividade microbiana (aeróbia) por meio de uma aeração eficiente. A umidade, calor, nutrientes, oxigênio e pH são controlados para favorecer a proliferação de bactérias com capacidade para degradar os hidrocarbonetos adsorvidos nas partículas de solo. Nesse sistema, os gases gerados e o lixiviado são coletados e precisam ser tratados antes do descarte, e o processo pode não ser eficaz em altas concentrações de contaminante (FRTR, 2015).

O processo Landfarming envolve o espalhamento dos solos contaminados em uma fina camada e a estimulação da atividade microbiana aeróbica para favorecer a biodegradação dos contaminantes adsorvidos. O estímulo da atividade microbiana ocorre por arejamento (revolvimento do solo), a adição de minerais, nutrientes, umidade (geralmente por irrigação ou aspersão) e controle do pH (adição de calcário) (EPA, 1994; FRTR, 2015). É um método muito eficaz no tratamento de derivados de petróleo, com tempos de tratamento relativamente curtos, geralmente seis meses a dois anos em condições ideais. As desvantagens desse método estão no difícil controle da temperatura e umidade, em função das variações climáticas, a evaporação de constituintes voláteis e a geração de resíduos sólidos (poeiras) e líquidos (percolados), que devem ser coletados e tratados (EPA, 1994).

No tratamento em biorreatores, o solo contaminado é misturado com água em proporções pré-determinadas (10 a 30 % de sólidos em peso). Os microorganismos podem ser adicionados, se uma população adequada não estiver presente (FRTR, 2015). É uma técnica simples e versátil, podendo ser empregada para degradar a maioria dos compostos do petróleo. Por ser um sistema fechado, pode-se controlar a temperatura, umidade, pH, oxigênio, nutrientes e a emissão de compostos voláteis. Entretanto, o fracionamento do solo antes de colocá-lo no reator e a desidratação do mesmo após o tratamento pode ser um processo difícil e caro (KHAN, HUSAIN, HEZAGI, 2004).

Dentro do grupo de processos físicos se destacam os tratamentos de dessorção térmica e incineração. Na dessorção térmica, o solo contaminado é aquecido para volatilizar a água e os contaminantes orgânicos que são transportados para um sistema de tratamento de gás (FRTR, 2015). O tempo de tratamento é curto e tem mostrado eficiência maior que 99 %, independente da concentração de contaminantes. Porém, a eficiência do processo pode ser comprometida pela presença de água e alto teor de argila e lodo (EPA, 1994; KHAN, HUSAIN, HEZAGI, 2004). Por sua vez, a incineração emprega altas temperaturas para que ocorra a completa combustão do contaminante. O tempo de tratamento é relativamente curto e a eficácia do método ultrapassa os 99 % para a maioria dos compostos orgânicos. Entretanto, o custo de operação é bastante elevado, assim como o tratamento dos gases tóxicos usualmente liberados no processo (FRTR, 2015).

Dentre os processos físico-químicos aplicados *ex-situ* se destaca a extração química, fundamentada na lavagem do solo contaminado com extratores diversos, como soluções aquosas de ácidos minerais para extração de espécies inorgânicas e solventes orgânicos para extração de hidrocarbonetos de petróleo (FRTR, 2015). Este processo tem se mostrado eficaz no tratamento de diversos contaminantes, como compostos orgânicos voláteis, halogenados, resíduos petrolíferos e metais, entretanto, pode ter um custo elevado e sua eficiência pode ser comprometida em solos com elevado teor de argila e umidade (FRTR, 2015).

### 2.3.2 Tratamentos *in-situ*

Os processos *in-situ* apresentam como principal vantagem o menor custo de tratamento, em razão de não haver a necessidade de remoção e transporte. A principal desvantagem é que este tipo de tratamento requer um período de tempo maior, além de não garantir uma uniformidade do tratamento devido as diferentes características do solo (FRTR, 2015).

Os tratamentos biológicos são baseados na capacidade que determinados micro-organismos apresentam para metabolizar os contaminantes, usualmente em

substâncias menos tóxicas (FRTR, 2015). O seu custo de operação é baixo, entretanto, é difícil monitorar o processo de degradação, o que se mostra arriscado em razão da possibilidade de se formarem subprodutos mais tóxicos, os quais poderão contaminar o entorno, tipicamente as águas subterrâneas (FRTR, 2015).

A taxa de degradação dos contaminantes pela ação de micro-organismos é determinada pelas características do contaminante e sua concentração, assim como pelo pH do meio, pela temperatura e pela disponibilidade de nutrientes, oxigênio e umidade, fatores que nem sempre podem ser controlados no tratamento *in-situ* (FRTR, 2015).

Nos processos de bioventilação, a biodegradação natural dos contaminantes é estimulada pelo fornecimento de oxigênio, o que favorece e sustenta micro-organismos aeróbios e pode ser viabilizada pela injeção direta de ar no solo contaminado. O tempo de tratamento varia de 2 a 6 anos, entretanto a eficiência do processo pode ser seriamente comprometida pela presença de elevadas concentrações de hidrocarbonetos de petróleo (acima de  $25 \text{ g kg}^{-1}$ ), usualmente tóxica para os consórcios microbianos (FRTR, 2015).

A fitorremediação é um método de tratamento que utiliza plantas para remover, transferir, estabilizar e destruir contaminantes no solo e nos sedimentos (FRTR, 2015). Suas principais vantagens são o baixo custo, podendo ser aplicada em grandes áreas contaminadas. Porém, apresenta o potencial de contaminação da cadeia alimentar, caso as plantas fitorremediadoras sejam ingeridas por animais; há a necessidade do tratamento da biomassa vegetal quando ocorre fitoextração de contaminantes tóxicos não metabolizáveis ou metabolizados a compostos tóxicos e elevadas concentrações de contaminante no solo pode ser tóxica para as plantas fitorremediadoras (KHAN, HUSAIN, HEZAGI, 2004; FRTR, 2015).

Os tratamentos físicos são majoritariamente orientados à remoção de espécies voláteis, sendo representados por processos de extração de vapor e *air-stripping*.

A extração de vapor do solo permite a remoção de contaminantes voláteis e semivoláteis, por meio da aplicação de vácuo. O vácuo é aplicado na matriz do solo com o objetivo de induzir o fluxo de ar e assim remover os contaminantes. Os vapores gerados devem ser tratados após a extração dos contaminantes (FRTR, 2015). Essa tecnologia tem mostrado maior eficiência quando aplicado a compostos



mais leves como a gasolina. Produtos como óleo diesel, óleos lubrificantes e querosene, cujos potenciais de volatilização são menores, não são tratados com eficiência. Solos com baixa permeabilidade podem comprometer a eficiência do método e o tratamento dos vapores pós-extração pode ter custo elevado (FRTR, 2015). A técnica de air-stripping é bastante semelhante ao processo de extração de vapor, sendo que a remoção de voláteis ocorre por uma corrente de ar (KHAN, HUSAIN, HEZAGI, 2004).

Os processos físico-químicos aplicados *in-situ* visam a destruição ou extração dos contaminantes do solo (FRTR, 2015). Geralmente apresentam um maior custo-benefício e um menor tempo de tratamento. Porém, os resíduos gerados durante o processo exigem tratamento para poder ser eliminados, o que pode aumentar o custo (FRTR, 2015).

Dentre as principais alternativas deste tipo destacam-se os sistemas de lavagem do solo, usualmente recorrendo-se ao uso de água, surfactantes ou solventes para a extração de contaminantes orgânicos e inorgânicos (FRTR, 2015). O processo pode ter sua eficácia comprometida em solos contendo uma mistura de resíduos complexos, situação que usualmente requer uma combinação de solventes. Dentre os principais inconvenientes da técnica destacam-se a difícil remoção de compostos orgânicos adsorvidos em argila, a necessidade de pré-tratamento em solos que apresentam elevada concentração de substâncias húmicas e a necessidade de tratamento dos fluidos resultantes do tratamento antes da sua disposição no ambiente (KHAN, HUSAIN, HEZAGI, 2004; FRTR, 2015).

Técnicas de solidificação/estabilização também podem ser utilizadas para tratamento *in-situ* de solos contaminados, utilizando-se de agentes químicos que encapsulam ou estabilizam os contaminantes evitando a sua migração (EPA, 2004). Este processo tem eficácia limitada para pesticidas e contaminantes orgânicos, enquanto que o monitoramento em longo prazo é sempre necessário, para certificar que os contaminantes estão efetivamente imobilizados (FRTR, 2015).

A oxidação química converte contaminantes orgânicos perigosos em dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, ou, pelo menos, os transforma em produtos menos tóxicos. Os agentes de oxidação mais comumente empregados são peróxido de hidrogênio, ozônio e permanganato. Estes oxidantes são capazes de destruir rápida e completamente produtos químicos orgânicos tóxicos (FRTR, 2015).

Em geral, o tratamento por oxidação química tem sido eficaz no tratamento de compostos orgânicos alifáticos e de compostos aromáticos, com elevada velocidade de reação (destruição de 90% dos contaminantes em minutos). Alguns componentes podem ser resistentes à oxidação e alguns requisitos são necessários quando manipuladas grandes quantidades de oxidantes, devido ao perigo que podem oferecer a saúde (FRTR, 2015; EPA, 2004).

## 2.4 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POAS)

Os POAs são fundamentados na geração de espécies radicalares, principalmente radical hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ), espécie que apresenta uma elevada capacidade de degradação oxidativa e reage com uma extensa variedade de compostos orgânicos promovendo, na maioria dos casos, a completa mineralização do contaminante (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

De acordo com Watts e Dilly (1996), o radical hidroxila reage com os contaminantes orgânicos (R) principalmente por reações de adição eletrofílica, que ocorre entre o  $\text{OH}\cdot$  e os compostos orgânicos insaturados (equação 1), e de abstração de hidrogênio (equação 2). De acordo com Pereira, Marques e Perez (2009), as formas radicalares geradas nesta segunda via reacional podem ser oxidadas com relativa facilidade (equações 3 e 4), com formação de espécies hidroxiladas.

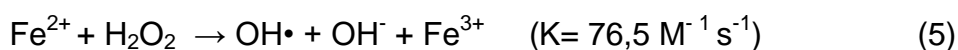


Os POAs são processos limpos e não seletivos, com capacidade para degradar inúmeros compostos, mesmo na presença de outros. Além disso, podem ser usados para degradar compostos orgânicos em fase gasosa, aquosa e, inclusive, adsorvidos em uma matriz sólida (TEIXEIRA, JARDIM, 2004).

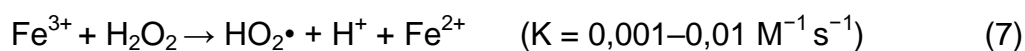
A versatilidade do POAs também é reforçada pelo fato de que os radicais hidroxila podem ser gerados por diferentes processos homogêneos e heterogêneos, irradiados ou não, normalmente envolvendo o uso de oxidantes relativamente econômicos, como ozônio, peróxido de hidrogênio e reagente de Fenton, entre outros (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

#### 2.4.1. Processos Fenton

Uma forma muito simples de produzir radicais OH• é representada pelo processo Fenton, que utiliza reagentes de baixa toxicidade, sem a necessidade de aparelhos nem condições especiais (ANDREOZZI *et al.*, 1999). A reação padrão de Fenton envolve a decomposição do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) catalisada pelos íons Fe<sup>2+</sup> envolvendo uma sequência de reações complexas em meio aquoso que resultam na formação de radicais OH•. As equações 5 e 6 mostram o começo e o término dessas reações, na ausência de interferentes (NEYENS; BAEYENS, 2003; WALLING, 1975):



As reações Fenton também pode ser catalisadas por íons Fe<sup>3+</sup> (processos *like*-Fenton), os quais, com uma cinética de reação mais lenta, levam à geração de radical hidroperoxila (HO<sub>2</sub>•) e Fe<sup>2+</sup> (equação 7). Os íons Fe<sup>2+</sup> formados reagem com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente no sistema, gerando radicais hidroxila como foi mostrado na equação 5 (AGUIAR *et al.*, 2007; WALLING e GOOSEN, 1973).



De acordo com Watts e Teel (2005), processos Fenton catalisados por Fe<sup>2+</sup> se mostram mais eficientes na presença de baixas concentrações de peróxido,

enquanto que processos mediados por  $\text{Fe}^{3+}$  são favorecidos com o uso de concentrações mais elevadas.

A eficácia do processo Fenton depende principalmente do pH e da concentração dos reagentes ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), parâmetros dos quais depende a efetividade global da reação (XU *et al.*, 2006).

O pH é um dos fatores mais importantes para um bom desempenho dos processos Fenton. A maioria dos estudos relatam que o pH ideal para a realização do processo é próximo de 3 (ARNOLD, HICKEY, HARRIS, 1995). Em pH superior a 3 os íons  $\text{Fe}^{3+}$  precipitam na forma de hidróxido ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), que tem baixa reatividade frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  (WANG *et al.*, 2010), enquanto que em valores de pH inferiores a 2,5 a alta concentração de íons  $\text{H}^+$  promove a protonação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gerando o íon oxônio ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ) que mostra menor reatividade frente aos íons ferrosos (KWON *et al.*, 1999). Por outro lado, a concentração dos reagentes é fundamental para a eficiência do processo. A dosagem de peróxido de hidrogênio é importante para que se obtenha uma eficiência na degradação, enquanto que a concentração de ferro é importante para que a cinética da reação se torne favorável (CHAMARRO *et al.*, 2001). Entretanto, o excesso de ambos os reagentes pode comprometer a degradação dos contaminantes, uma vez que tanto  $\text{H}_2\text{O}_2$  quanto  $\text{Fe}^{2+}$  podem reagir com os radicais  $\text{OH}\cdot$ , prejudicando a eficácia do processo (NARAYANAN, MAGESH e RAJENDRAN, 2003; WALLING, 1975).

Dentre as principais vantagens do sistema é possível mencionar a elevada capacidade de degradação frente a inúmeros substratos considerados resistentes, a simplicidade operacional permitida pela ocorrência de reações em meio homogêneo e a baixa toxicidade dos reagentes envolvidos no processo (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

#### 2.4.2 Reações Fenton catalisadas por minerais de ferro

O emprego de reações Fenton para remediação de solos começou em 1990, quando Watts e colaboradores relataram a degradação de pentaclorofenol com o uso de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos. Trata-se de um trabalho importante,

uma vez que demonstra a viabilidade do tratamento em uma matriz tão complexa como a de solo, ao mesmo tempo em que identifica certas analogias com o tratamento em solução aquosa, com destaque para o fato de ambos os processos serem favorecidos em pH próximo de 3. No ano seguinte, Tyre, Watts e Muller (1991) estudaram o uso de ferro mineral como catalisador das reações de Fenton, observando uma elevada eficiência deste na decomposição do peróxido de hidrogênio e na concomitante degradação de poluentes. De acordo com os mesmos, os minerais de ferro podem promover a decomposição do peróxido de hidrogênio de duas formas: dissolução do mineral, liberando ferro solúvel que então desencadeia as reações (Fenton homogêneo), e por catálise heterogênea na superfície dos minerais (Fenton heterogêneo).

Haber e Weiss (1934) propuseram um mecanismo para as reações Fenton em sistemas com  $\text{Fe}^{3+}$  (FIGURA 7A). Já o mecanismo da catálise heterogênea foi proposto por Lin e Gurol (1998) (FIGURA 7B) e envolve uma série de reações em cadeia que acabam formando o radical hidroxila.

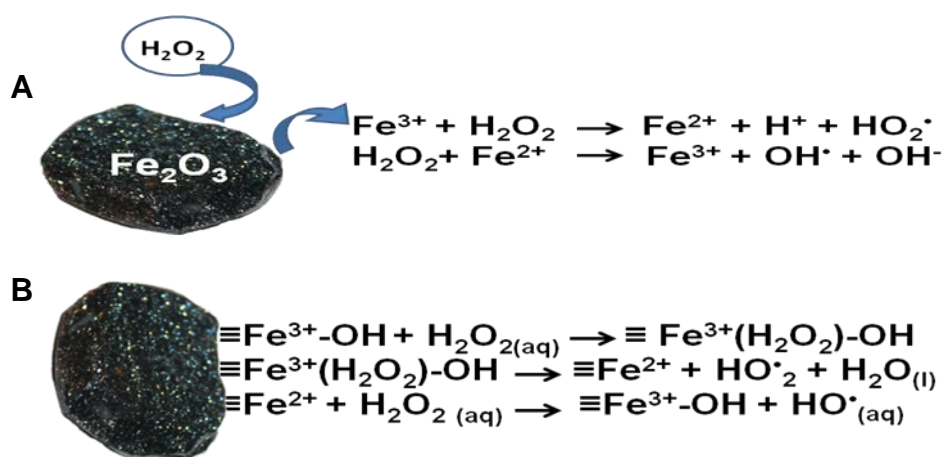


FIGURA 7. REAÇÕES DE FENTON (A) HOMOGÊNEA E (B) HETEROGÊNEA CATALISADA POR FORMAS MINERAIS DE FERRO  
 FONTE: ADAPTADO DE HABER e WEISS (1934); LIN E GUROL (1998)

Apesar dos dois tipos de reação poder ocorrer simultaneamente em sistemas catalisados por ferro mineral, estudos um pouco mais recentes demonstram predominância da catálise heterogênea (KHAN E WATTS, 1994; CHOU E HUANG, 1998; KWAN E VOELKER, 2003).

Adicionalmente, o tipo de reação depende da forma mineral encontrada no solo. Em geral, minerais amorfos, como a ferrihidrita, são mais suscetíveis à solubilização de ferro, promovendo processos Fenton homogêneos. Os minerais cristalinos, como goethita, magnetita e hematita costumam promover a catálise heterogênea, devido às dificuldades na solubilização (PRUCEK; HERMANEK; ZBORIL, 2009).

Quando aplicado no solo, o processo Fenton pode ter sua eficiência comprometida pelos aspectos físicos e químicos do mesmo. Matéria orgânica e compostos inorgânicos, por exemplo, induzem a uma menor eficiência de degradação e a um maior consumo de peróxido de hidrogênio, em razão do seu efeito sequestrante frente ao radical hidroxila (ROMERO *et al.*, 2009). Adicionalmente, a matéria orgânica pode adsorver os contaminantes, diminuindo o acesso à ação do radical hidroxila, e, conseqüentemente, impedindo as reações de oxidação (FLOTRON *et al.*, 2005). Assim, solos que apresentam menor teor de matéria orgânica podem ser tratados de forma mais eficiente, em comparação a solos com maior teor da mesma (VENNY, GAN e KIAT, 2012).

Em solos com alto teor de carbonato a eficiência da degradação é comprometida, por que os íons carbonatos reagem com os radicais hidroxila, impedindo a oxidação do contaminante (WATTS; TEEL, 2005).

A quantidade de ferro mineral presente no solo também determina a eficiência do processo. Em solos onde há pouco ferro mineral, torna-se necessário a adição do mesmo para uma maior eficiência do processo Fenton.

Diversos trabalhos relatam o uso de ferro mineral como catalisador. Watts e colaboradores (2000), por exemplo, estudaram a degradação dos compostos BTEXs e dos hidrocarbonetos alifáticos nonano, decano e dodecano, em pH 3 e próximo da neutralidade (6,4). Os estudos mostraram que, mesmo que a degradação dos hidrocarbonetos alifáticos seja sacrificada no pH 6,4, a degradação das espécies aromáticas, que são o principal alvo em sistema de remediação, é praticamente completa.

Pereira, Marques e Pérez (2009) estudaram a eficácia de processos Fenton para remediação de solos contaminados por diesel em solo argiloso com elevado teor de ferro (8 % de goethita e 5 % de hematita), com e sem adição de íons  $Fe^{2+}$ . Eles observaram uma eficiência de degradação comparável, da ordem de 80 %, com

ou sem a adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , o que mostra que em solos com alto teor de ferro mineral, é dispensada a aplicação de íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

Xu e colaboradores (2006) avaliaram a degradação de diesel em solos com diferentes teores de ferro, concluindo que o aumento na concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi mais significativo na eficiência do processo de degradação do contaminante do que a adição de ferro.

A adição de ferro solúvel para tratamento Fenton em solos é algo que requer cuidados, pois a adição de mesmo pode reduzir a permeabilidade do solo, devido a precipitação de óxidos amorfos que podem preencher os poros (XU *et al.*, 2006). Além disso, a adição de ferro solúvel tem outras desvantagens: meio ácido (pH 2 – 3) é requerido para manter o ferro em solução, o que necessita da adição de ácido sulfúrico no solo, o que pode causar um grande impacto ambiental; após algumas horas de reação o ferro solúvel precipita na forma de óxido de ferro amorfos, que não apresenta capacidade catalítica e ambos os ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) podem participar de reações na superfície de minerais de ferro, prejudicando a catálise heterogênea (WATTS; TEEL, 2005).

Com o uso de ferro mineral como catalisador, a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio é mais lenta, o que permite uma maior estabilidade do oxidante e um maior alcance do mesmo no solo, promovendo a degradação de contaminantes que estão mais profundos (WATTS e TEEL, 2005). Outra vantagem é que não há necessidade de alteração do pH, podendo trabalhar nas condições naturais do solo, diminuindo assim os impactos (OLIVEIRA, FABRIS, PEREIRA, 2013).

Em geral, os processos Fenton permitem uma boa relação custo/benefício, o que tem propiciado uma verdadeira explosão comercial do sistema para tratamento de solos contaminados por poluentes resistentes. No estado do Paraná, por exemplo, é relativamente comum a aplicação de processos Fenton para remediação de solos contaminados por combustíveis, em razão de vazamentos em postos de gasolina, sem uma maior preocupação com o efeito provocado pelo tipo de solo envolvido. Desta forma, o Serviço Geológico do Paraná (MINEROPAR), que tem a incumbência de fiscalizar a qualidade dos solos e das águas subterrâneas no estado, propôs a realização do presente estudo, objetivando avaliar a eficiência dos

processos Fenton em quatro solos paranaenses com diferentes características físico-químicas.



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho consistiu na avaliação da eficiência dos processos Fenton na remediação de solos contaminados com gasolina, enfatizando o efeito de características físicas e químicas da matriz de solo.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização física e química dos solos.
- Estabelecimento de métodos de análise para determinação de BTEXs e outros hidrocarbonetos da gasolina em solos, por cromatografia em fase gasosa.
- Realização de estudos de remediação de solos artificialmente contaminados por gasolina, utilizando-se processos Fenton mediados por formas férricas minerais.
- Realização de estudos de remediação de solos artificialmente contaminados por gasolina, utilizando-se processos Fenton mediados por formas solúveis de ferro.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES

A gasolina comum foi adquirida no comércio local, sendo utilizada sem nenhum tratamento prévio.

Hexano com 99 % de pureza (Vetec) foi utilizado para a extração dos hidrocarbonetos totais de petróleo do solo e da água.

As soluções de peróxido de hidrogênio usadas nos experimentos de degradação foram preparadas por diluição a partir de uma solução de 30 % (m/v) de peróxido de hidrogênio (Vetec). As soluções de  $\text{Fe}^{2+}$  foram preparadas a partir da dissolução de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Vetec) em solução de ácido sulfúrico  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

Para a elaboração das curvas analíticas de BTEXS, foram utilizados padrões da Fluka, com 99,9 % de pureza.

Todas as soluções foram preparadas com água ultra-pura ( $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ ).

Outros solventes utilizados em cromatografia foram de grau cromatográfico de pureza.

### 4.2. AMOSTRAS DE SOLO

As amostras de solo foram fornecidas pela MINEROPAR, as quais correspondiam a quatro zonas geomorfológicas do estado (FIGURA 8). Foram escolhidos esses pontos de coleta, porque são as regiões onde a contaminação do lençol freático é mais suscetível, devido às características físico-químicas dos solos que favorecem a percolação dos contaminantes. O primeiro solo amostrado foi um Argissolo vermelho amarelo eutrófico, correspondente a região do Aquífero Karst na região metropolitana de Curitiba (coordenadas UTM: 671.101E e 7.204.748N). O segundo solo amostrado foi um Espodosso, correspondente à região litorânea do

estado, próximo à cidade de Matinhos (coordenadas UTM: 748.742E e 7.147.260N). O terceiro solo foi um Latossolo Vermelho distroférico, pertencente à região da Formação Serra Geral, que se localiza no terceiro planalto paranaense, próximo à cidade de Londrina (coordenadas UTM: 480.729E e 7.418.708N). O quarto solo amostrado foi um Argissolo Vermelho distrófico, correspondente à região dos Arenitos Caiuá, também localizado no terceiro planalto paranaense, próximo à cidade de Paranavaí (coordenadas UTM: 349.048E e 7.449.988N). Para facilitar, as amostras de solos foram chamadas de Karst, Litoral, Serra Geral e Caiuá.



FIGURA 8. ILUSTRAÇÃO DAS REGIÕES AMOSTRADAS NESTE ESTUDO  
 FONTE: MODIFICADO A PARTIR DE ILUSTRAÇÕES EM [HTTP://WWW.MINEROPAR.PR.GOV.BR](http://www.mineropar.pr.gov.br)

#### 4.2.1. Amostragem

As amostras indeformadas de solo foram retiradas do horizonte B (horizonte onde ocorre a contaminação por vazamentos de tanques de armazenamentos), utilizando-se colunas de fibra de vidro de 6,5 cm de diâmetro interno e 20 cm de comprimento (FIGURA 9), as quais foram posteriormente utilizadas nos ensaios de tratamento. As colunas foram cravadas no solo, em seguida, retiradas cuidadosamente para minimizar ao máximo as alterações nas amostras.

Para cada tipo de solo foram coletadas 20 amostras, as quais foram protegidas com filme plástico e mantidas a temperatura  $\leq 8$  °C. A massa de solo contida nas colunas variou de acordo com o tipo de solo, correspondendo a cerca de

1000 g para os solos Caiuá e Litoral, de aproximadamente 780 g para os solos Serra Geral e de 1150 g para os solos Karst.

Porções adicionais de solo foram amostradas em sacos de polietileno, em quantidade suficiente para caracterização das principais propriedades físicas e químicas.

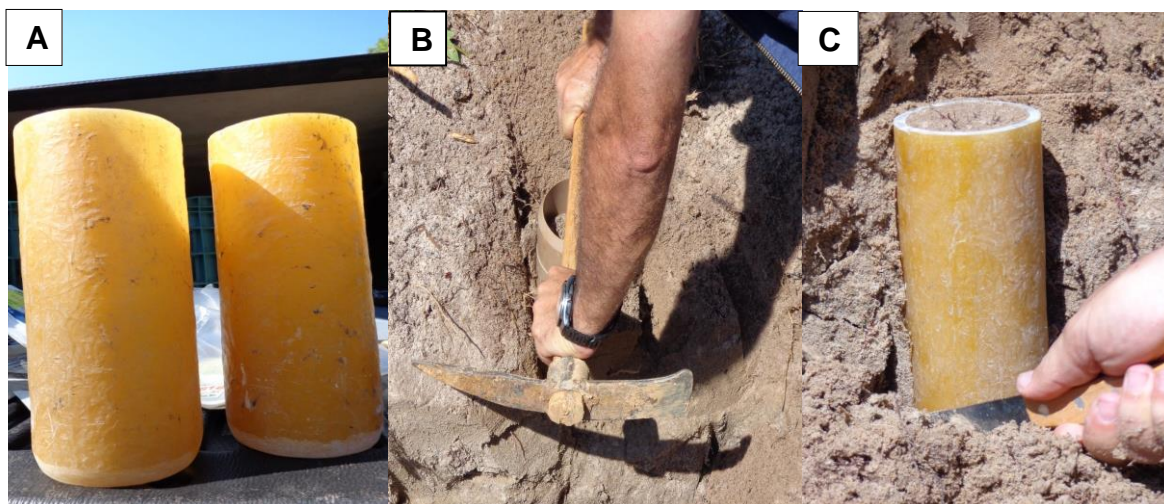


FIGURA 9. (A) DETALHE DAS COLUNAS DE FIBRA DE VIDRO UTILIZADAS PARA AMOSTRAGEM DO SOLO; (B) E (C) PROCESSO DE AMOSTRAGEM  
FONTE: O AUTOR (2015)

#### 4.2.2. Caracterização química dos solos

##### 4.2.2.1 Difração e Fluorescência de Raios-X

Para as análises de difração e fluorescência de raios-X, as amostras de solo foram homogeneizadas, quarteadas, pulverizadas a um tamanho inferior a 0,044 mm e submetidas à secagem por 24 h a 50 °C.

A composição elementar das amostras de solo foi determinada por espectrometria de Fluorescência de raios-X, utilizando o equipamento Panalytical, modelo Axios Max (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas, LAMIR-UFPR), e uma rotina semiquantitativa que detecta todos os elementos presentes em concentração superior a 0,1 %. As amostras dos solos foram analisadas na forma de

pastilha prensada utilizando-se 7,00 g de solo e 1,40 g de aglomerante ( $C_{38}H_{76}N_2O_7$ ).

A identificação dos óxidos minerais foi realizada por Difração de raios-X, utilizando equipamento Panalytical (LAMIR/UFPR), com anti-catodo de cobre,  $K\alpha \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , operando com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, no intervalo de  $2\theta$  de 3 a  $70^\circ$ .

#### *4.2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa (DRIFT)*

As análises por infravermelho foram realizadas no espectrômetro VERTEX 70 pertencente ao Departamento de Química da UFPR. O espectro foi obtido por refletância difusa de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  (infravermelho médio), com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### *4.2.2.3 Carbono orgânico Total (COT) e matéria orgânica (MO)*

O teor de carbono orgânico total foi determinado pelo método desenvolvido por Quaggio e Raij (1979) no laboratório de fertilidade no departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR. Esse método é fundamentado na digestão da amostra com dicromato de potássio em meio ácido (24 h a temperatura ambiente). Após o período de 24 h foi feita a quantificação do dicromato residual por espectrofotometria UV-Vis em 650 nm. O equipamento utilizado foi SP-22 da Biospectro.

A matéria orgânica foi determinada pela seguinte relação:

$$\%MO = COT \times 1,724$$

Sendo que 1,724 é o fator de Van Bemmelen, obtido a partir do pressuposto

de que 58% do carbono do solo é proveniente da matéria orgânica (EMBRAPA, 1997).

#### *4.2.2.4 Determinação de ferro amorfo*

A extração de ferro amorfo dos solos foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Costa e colaboradores (2002). Em amostras de 1,8 g de solo, previamente seco ao ar, foram adicionados 50 mL de solução ácida de oxalato de amônio  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  com o pH ajustado em 3. As suspensões foram agitadas durante 4 h protegidas da luz. Em seguida foram filtradas com membrana millipore  $0,45 \mu\text{m}$  e quantificado o teor de ferro pelo método colorimétrico da o-fenantrolina (item 4.4.6).

#### *4.2.2.5 Determinação do pH*

A determinação do pH foi realizado no Selab (Serviço de laboratório da MINEROPAR). O pH foi determinado conforme descrito pela Embrapa (1997). Resumidamente, foram colocados 10 mL de solo em um béquer onde foram adicionados 25 mL de água destilada, agitou-se com um bastão de vidro e após 1 h de repouso o pH foi determinado com eletrodo combinado.

#### *4.2.3. Caracterização física dos solos*

A caracterização física das amostras foi realizada pelo Selab, utilizando-se procedimentos que fazem parte da rotina do laboratório. Uma descrição resumida dos procedimentos é apresentada a seguir:

- Composição granulométrica: A composição granulométrica foi determinada pelo método NBR 7181/84, fundamentado em ensaios de peneiramento e sedimentação, enquanto que a classe textural foi determinada a partir do triângulo textural (USDA, 1987).

- Porosidade: A porosidade total do solo é constituída pelo somatório de macro e microporos, podendo ser avaliada em função de medições de densidade real e aparente (EMBRAPA, 1997).

A microporosidade foi determinada em mesa de tensão, que permite a retirada de água dos macroporos. Finalmente, a macroporosidade é obtida pela diferença entre a porosidade total e a microporosidade (EMBRAPA, 1997).

#### 4.2.4. Fortificação das amostras de solo com gasolina

A contaminação artificial foi realizada com gasolina comum, utilizando a concentração de  $10 \text{ mg g}^{-1}$ . A gasolina foi adicionada por gotejamento, com uso de uma bureta, sendo que para evitar a rápida volatilização das frações mais voláteis e simular um vazamento a partir de um tanque subterrâneo, a ponta da bureta foi inserida no solo, à aproximadamente 5 cm de profundidade. Após a contaminação, as colunas de solo foram deixadas em repouso em temperatura ambiente (aproximadamente  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 24 h.

### 4.3. APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON PARA A REMEDIAÇÃO DOS SOLOS

#### 4.3.1 Concentração e aplicação de peróxido de hidrogênio e ferro (II)

As concentrações de peróxido de hidrogênio aplicadas foram de 1 e 5 %, em sistemas operados com e sem adição de  $\text{Fe}^{2+}$  solúvel.

Foram adicionados 300 mL de peróxido de hidrogênio em porções de 100 mL a cada 24 h, sendo que cada fração de 100 mL foi adicionada em porções de 10

mL a cada 15 min. Após cada adição de 100 mL foram coletados os líquidos percolados, enquanto que 24 h após a última adição de peróxido o solo da coluna foi dividida em três frações (topo, meio e base), cada uma das quais, foi submetida ao controle analítico.

Nos ensaios realizados com adição de  $\text{Fe}^{2+}$  foi utilizada a razão molar ( $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ ) 133:1, valor selecionado em função dos bons resultados relatados por Villa (2007) em estudos de remediação de um solos contaminado por diesel. Nestes ensaios, 50 mL de solução de  $\text{Fe}^{2+}$  (na concentração de 250 e 1174  $\text{mg L}^{-1}$  para os tratamentos com peróxido 1e 5 %, respectivamente) foi adicionada 30 min antes das aplicações de peróxido de hidrogênio.

#### 4.4. FERRAMENTAS DE CONTROLE ANALÍTICO

##### 4.4.1. Recuperação e quantificação de HTPs do solo e do meio aquoso

Para viabilizar a análise de HTPs presentes no solo e no lixiviado por cromatografia a gás com detector por ionização em chama (LCAUTs) e espectrofotometria Uv-Vis, fez-se necessário a extração dos hidrocarbonetos do solo e da água com solvente adequado.

Para a escolha do solvente, consultou-se a literatura para verificar quais são os solventes mais usualmente empregados para a extração de hidrocarbonetos de matrizes ambientais. Dentre os solventes usados destacam-se diclorometano (SHIRDAM, 2009; S C H W A B, 1999) e hexano (VILLALOBOS, 2008; RICHTER, 2000).

Nos estudos envolvendo amostras de solo, o processo de extração foi assistido por ultrassom, método que, de acordo com Shin e Kwon (2000), melhora a recuperação dos hidrocarbonetos do solo (HTPs e BTEXs) em relação aos tradicionais sistemas soxhlet e shaker, basicamente em razão de evitar a perda de componentes voláteis. Para determinar o tempo de extração, foram realizados ensaios com 15, 30 e 45 min de sonicação.



Para a extração dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), em amostras de  $5 \pm 0,500$  g de solo foram adicionados 25 mL de hexano ou diclorometano e submetidas a ultrassom (Equipamento Unique, modelo USC 1400, frequência ultrassônica de 40 kHz) por 30 min em temperatura ambiente.

Para determinar a eficiência da recuperação de hidrocarbonetos, amostras dos solos (Karst, Caiuá, Litoral e Serra Geral) foram fortificadas com 1,0; 5,0 e 10,0 mg de gasolina por grama de solo e submetidas à extração após 24 h. Para todas as amostras foram realizadas leitura do branco (25 mL solvente e  $5 \pm 0,500$  g de solo não fortificado) a fim de verificar a possível extração de compostos orgânicos que poderiam vir a interferir nas análises. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

O processo de extração a partir das frações lixiviadas foi realizado por agitação manual em funil de separação (5 min), utilizando-se 10 mL de amostra e 5 mL de hexano (SILVA, 2010). A eficiência da recuperação de hidrocarbonetos foi avaliada em triplicata, utilizando-se 10 mL de solução aquosa contendo 300, 600 e 900 mg L<sup>-1</sup> de gasolina, que foram previamente deixadas em repouso por aproximadamente 3 h.

Após a extração, os HTPs foram quantificados por espectrofotometria UV-Vis, utilizando equipamento Varian Cary 50 Bio e cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, com leitura em 266 nm. A curva analítica foi realizada com amostras de gasolina em hexano e em diclorometano, cobrindo a faixa compreendida entre 100 e 1200 mg L<sup>-1</sup>. Os limites de detecção e quantificação foram calculados, de acordo com as seguintes expressões:

$$LD = \frac{3,3 \times s}{b} \quad LQ = \frac{10 \times s}{b} \quad (8)$$

Onde b representa o coeficiente angular da reta e s a estimativa do desvio padrão da prova em branco, calculado a partir de dez medidas na região de maior absorção.

Posteriormente, os extratos orgânicos foram secos com sulfato de sódio anidro e analisados qualitativamente por GC-FID para a identificação dos compostos extraídos.

#### 4.4.2 Condições cromatográficas empregadas para análise da gasolina

A caracterização da gasolina, a análise qualitativa de HTPs lixiviados e adsorvidos no solo e o teor de BTEXs remanescente após o tratamento Fenton, foram realizadas no Laboratório de Análise de combustíveis (LACAUTs), utilizando um cromatógrafo Varian modelo CP3800.

As principais condições cromatográficas foram: coluna (100m x 0,25 mm) CP-SIL PONA CB (metilpolisilicona), temperatura do injetor: 200 °C, volume injetado 1,0 µL, pressão da coluna de 49,5 psi. Programa de temperatura: 35 °C por 15 min, rampa de 1 °C min<sup>-1</sup> até 60 °C, patamar de 20 min, rampa de 1 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C e patamar de 10 min, temperatura do detector por ionização em chama de 300 °C.

Para a análise da gasolina o método de injeção foi split 1:200 e para a extrações de gasolina e BTEXs em hexano foi empregado split 1:20.

#### 4.4.3. Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno, o,m,p-xilenos (BTEXs)

##### 4.4.3.1 determinação de BTEXs no meio aquoso

As determinações de BTEXs no meio aquoso foram realizadas no Centro Integrado de Tecnologia e Educação Profissional (SENAI–Curitiba), utilizando-se cromatografia em fase gasosa e sistema *headspace* (HS-GC-FID). As determinações foram realizadas em equipamento Varian CP 3800, equipado com detector de Ionização em Chama (FID) e sistema automático de injeção. As condições usadas foram: Coluna cromatográfica BP-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) com temperatura inicial de 35 °C por 4 minutos, rampa de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup>, temperatura final de 140 °C por 30 segundos, a temperatura do injetor e detector foi de 220 e 300 °C respectivamente.

A curva analítica foi construída com concentrações de 0,05 a 2,00 mg L<sup>-1</sup> em água, a partir de uma solução padrão de 20,00 mg L<sup>-1</sup> de BTEXs em metanol. As

concentrações usadas para a calibração foram 0,05; 0,10; 0,50; 1,00; 1,50 e 2,00 mg L<sup>-1</sup>.

O limite de detecção e quantificação foi calculado de acordo com os dados de regressão linear da curva analítica, utilizando-se as expressões seguintes:

$$LD = \frac{3,3 \times s}{b} \quad LQ = \frac{10 \times s}{b} \quad (9)$$

Onde: **s** é a estimativa do desvio padrão da equação da linha de regressão linear; **b** é o coeficiente angular da curva analítica (ANVISA, 2003).

Os limites de detecção e quantificação também foram determinados pelo método visual. Os LD e LQ foram avaliados pela análise de três curvas analíticas preparadas com concentração variando entre 0,005 mg L<sup>-1</sup> e 2,00 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.4.3.2 Determinação de BTEXs no solo

Para a quantificação de BTEXs remanescentes no solo foi utilizada a mesma metodologia de extração empregada para os HTPs, seguida por quantificação por cromatografia em fase gasosa com detector de Ionização em Chama no LACAUT, usando as mesmas condições cromatográficas descritas no item 4.4.2. A curva analítica foi preparada com concentrações de 0,05 a 5,0 mg L<sup>-1</sup> em hexano, a partir de solução padrão de 20,0 mg L<sup>-1</sup> de BTEXs em hexano. A eficiência de recuperação dos BTEXs foi avaliada a partir da fortificação dos solos em estudo com quantidade conhecida dos compostos.

Os limites de detecção e quantificação foram determinados como descrito no item 4.4.3.1 (equações 9).

#### 4.4.4 Controle da volatilização da gasolina

Com a finalidade de avaliar a perda de massa da gasolina por volatilização, 50 mL de gasolina foram colocados em um béquer de 100 mL, pesados analiticamente e deixados ao ar ambiente por 24 h. Transcorrido este tempo o resíduo foi novamente pesado, o que permitiu estimar a fração perdida por volatilização por diferença de massas (VILLA, 2007). Estudos adicionais foram realizados por cromatografia em fase gasosa (análise detalhada de hidrocarbonetos), objetivando avaliar os hidrocarbonetos perdidos por volatilização. Para analisar a fração volatilizada a partir dos solos fortificados com gasolina foram preparadas colunas de menor tamanho (1,5 cm de diâmetro e 5,0 cm de altura), mantendo-se todas as proporções das colunas utilizadas nos estudos de remediação, incluindo-se a massa de solo e a sua densidade. O solo contido nestas colunas foi fortificado com gasolina em concentração de  $10 \text{ mg g}^{-1}$  e deixado por 24 h à temperatura ambiente. Após este período, o solo foi submetido à extração com hexano, quantificando-se o teor de hidrocarbonetos totais de gasolina por espectrofotometria UV-Vis. Em seguida, estudos de caracterização foram realizados por cromatografia em fase gasosa, para avaliar os hidrocarbonetos perdidos por volatilização.

#### 4.4.5 Determinação de peróxido residual

O teor de peróxido de hidrogênio residual foi quantificado por espectrofotometria, utilizando uma metodologia modificada a partir de procedimentos descritos na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2001). Neste procedimento, o peróxido de hidrogênio reage com vanadato de amônio, o que leva à formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm.

Curvas analíticas foram elaboradas com padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa compreendida entre 2,5 e 400  $\text{mg L}^{-1}$ .

#### 4.4.6 Determinação de ferro residual

A determinação de ferro total foi realizada por espectroscopia UV-vis, empregando a metodologia fundamentada na reação de complexação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e 1,10-fenantrolina (APHA: 3500D). Os íons ferrosos reagem com 1,10-fenantrolina formando um composto intensamente colorido que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (510 nm).

As concentrações foram determinadas a partir de uma curva analítica, elaborada com sulfato ferroso amoniacal  $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$  com faixa linear entre 1,0 e 5,0  $\text{mg L}^{-1}$ .

Para finalizar, uma representação esquemática dos procedimentos experimentais é apresentada na FIGURA 10.

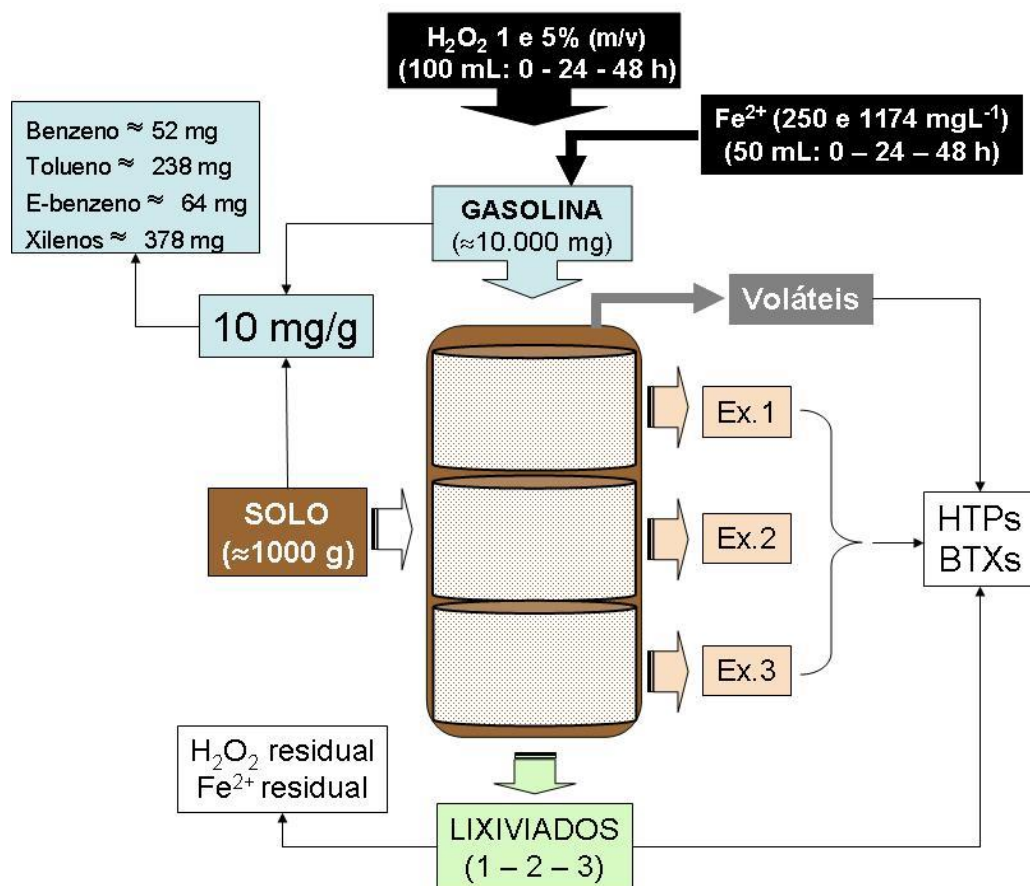


FIGURA 10. ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO DE CONTAMINAÇÃO DO SOLO COM GASOLINA, DO TRATAMENTO FENTON, DAS FRAÇÕES ANALISADAS E DOS PRINCIPAIS CONTROLES REALIZADOS

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CONTROLES ANALÍTICOS

#### 5.1.1. Determinação espectrofotométrica de HTPs

Tendo como objetivo o estabelecimento de um método analítico rápido que pudesse ser utilizado como rotina na determinação dos principais hidrocarbonetos presentes na gasolina, tanto nas amostras de solo como nos líquidos percolados no processo Fenton, foi avaliada uma alternativa espectrofotométrica.

Como pode ser observado na FIGURA 12, a gasolina mostra um sinal bem característico na região compreendida entre 200 e 300 nm. Os compostos responsáveis pela absorção da gasolina são aqueles que apresentam dupla ligação como os aromáticos e as olefinas, que perfazem aproximadamente 50 % da composição da gasolina. Assim o uso da espectrofotometria UV-Vis foi escolhida para a quantificação do HTPs, pois possibilita o monitoramento da fração de interesse no sistema de remediação.

As curvas analíticas foram elaboradas entre 100 e 1200 mg L<sup>-1</sup> de gasolina em hexano (FIGURA 11), registrando-se a absorbância em 266 nm. As curvas mostraram boa linearidade (R=0,998) e indicaram limites de quantificação e detecção de 15,08 e 4,52 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

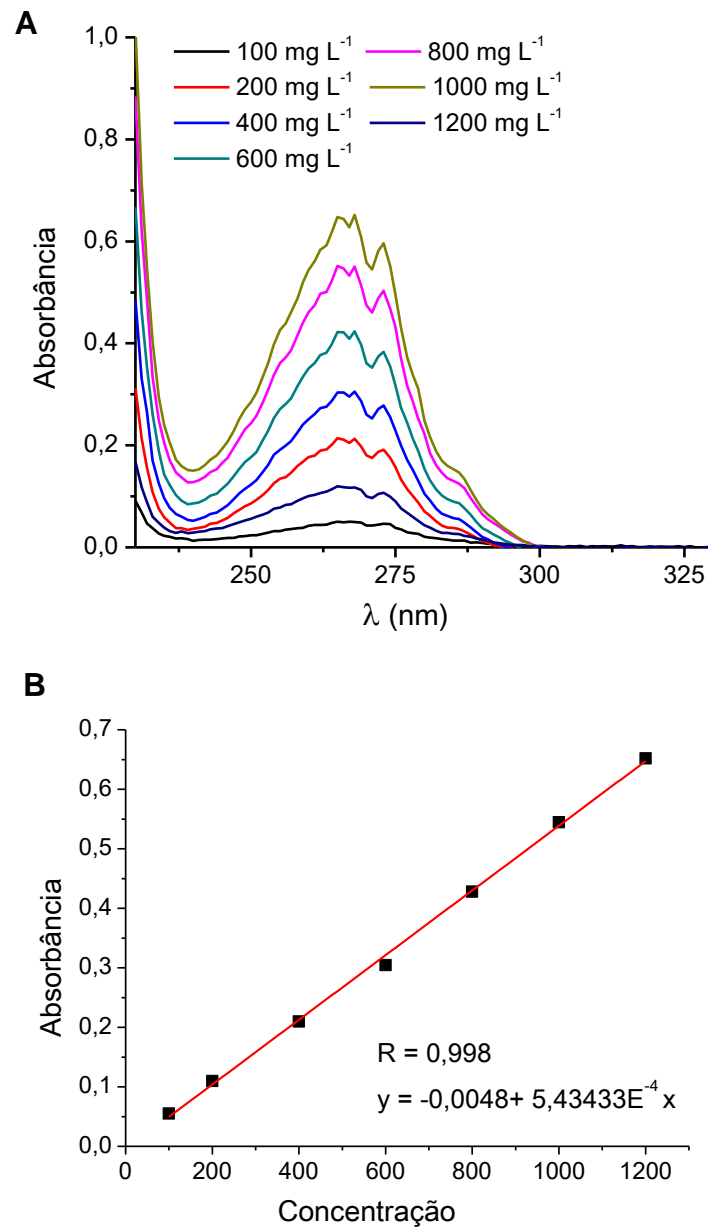


FIGURA 11. . (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE GASOLINA EM HEXANO E (B) RESPECTIVA CURVA ANALÍTICA

### 5.1.2. Determinação de BTEXs

A determinação de BTEXs na fração aquosa foi realizada por cromatografia a gás com detector de ionização em chama com sistema de *headspace* (HS-GC-FID) no SESI/SENAI. Na FIGURA 12 é apresentado o cromatograma obtido e os respectivos tempos de retenção de cada composto determinado.

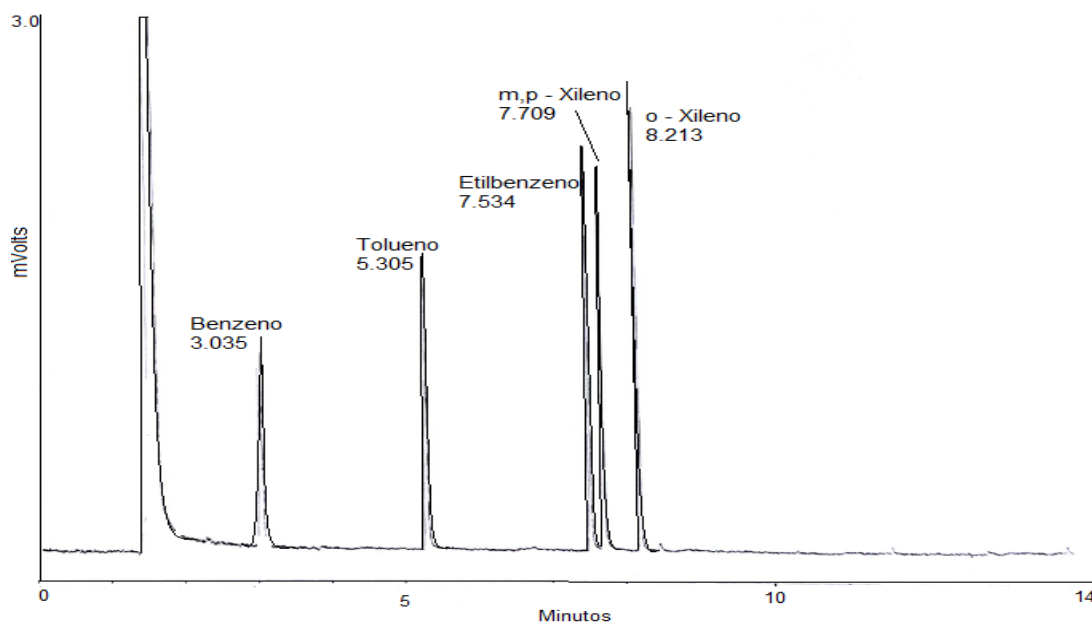


FIGURA 12. CROMATOGRAMA OBTIDO PARA SOLUÇÃO PADRÃO DE BTEXS À 2,00 mg L<sup>-1</sup> POR HS-GC-FID (SESI/SENAI)

As curvas analíticas foram elaboradas entre 0,05 e 2,0 mg L<sup>-1</sup>, observando-se uma excelente linearidade (FIGURA 13 e Tabela 1). As referidas curvas foram preparadas em triplicata, observando-se estimativas de desvio padrão máximas da ordem de 10 %, o que foi considerado adequado para os objetivos do trabalho.

TABELA 1. PRINCIPAIS PARÂMETROS DE MÉRITO OBTIDOS PARA O PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA QUANTIFICAÇÃO DE BTEXS NA FASE AQUOSA (HS-GC-FID - SENAI).

| Analito    | Curva analítica         | R     | LD<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | LQ<br>(mg L <sup>-1</sup> ) |
|------------|-------------------------|-------|-----------------------------|-----------------------------|
| Benzeno    | Ap= -1567,24+47724,87C  | 0,998 | 0,074                       | 0,223                       |
| Tolueno    | Ap = -1261,73+48336,57C | 0,998 | 0,057                       | 0,171                       |
| Ebenzeno   | Ap = -1230,17+47721,10C | 0,999 | 0,040                       | 0,118                       |
| o-xileno   | Ap = -670,37+45397,71C  | 0,999 | 0,034                       | 0,114                       |
| M,p-xileno | Ap = -1231,82+54627,63C | 0,999 | 0,037                       | 0,113                       |

Ap = Área do pico; C = concentração



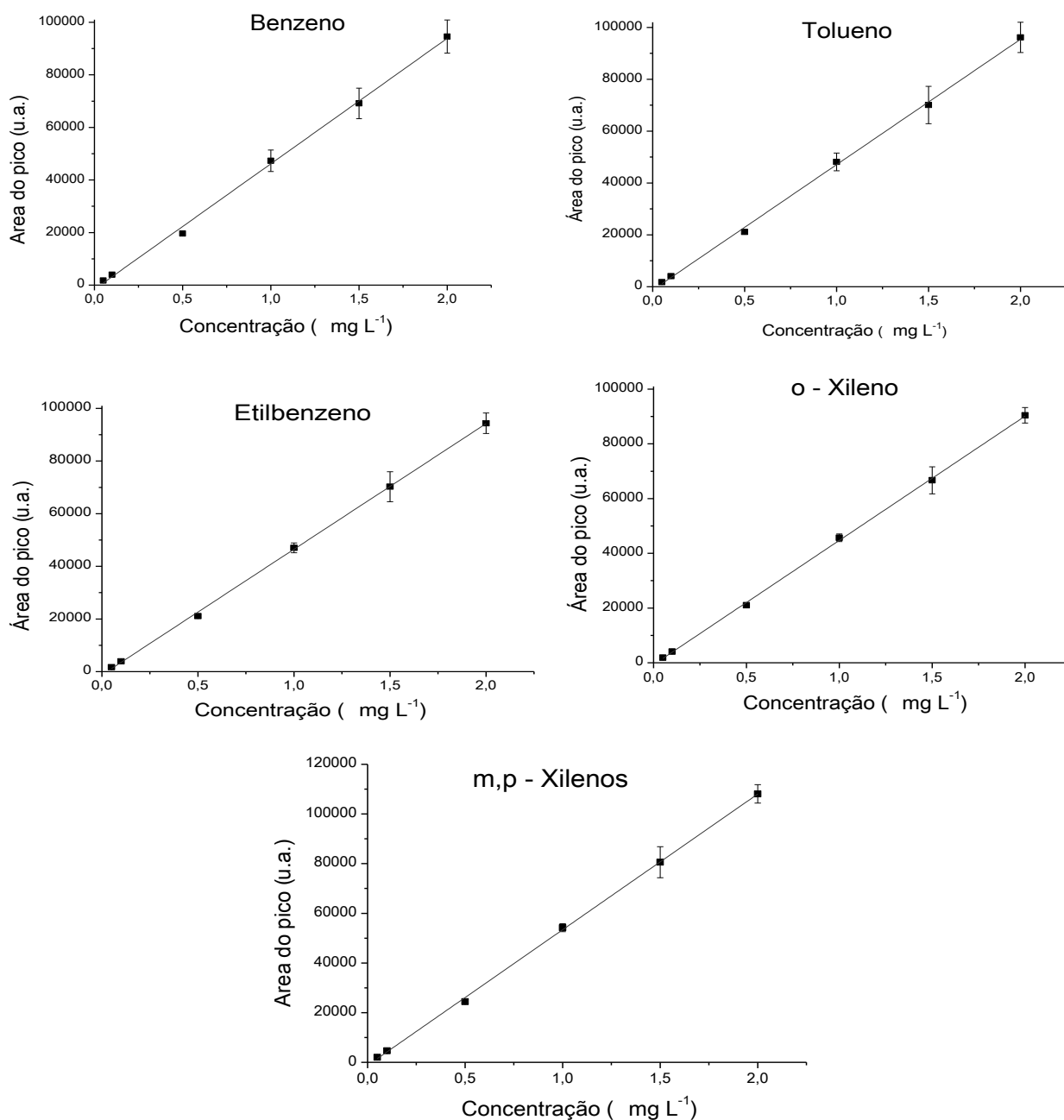


FIGURA 13. CURVAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE BTEXS EM FASE AQUOSA (HS-CG-FID- SENAI)

Os limites de detecção e quantificação foram calculados com base nos parâmetros da curva analítica, de acordo com as recomendações da ANVISA (2003). Os resultados apresentados anteriormente na TABELA 1 mostram valores de LD entre 0,034 e 0,074 e valores de LQ entre 0,113 e 0,223 mg L<sup>-1</sup>, valores estes últimos bastante superiores à menor concentração utilizada para elaboração da curva analítica (0,050 mg L<sup>-1</sup>).

O LD também pode ser determinado por meio de uma avaliação visual dos cromatogramas, basicamente procurando-se a menor concentração capaz de gerar um sinal que possa ser diferenciado do ruído instrumental (RIBANI *et al.*, 2004). De acordo com o cromatograma apresentado na FIGURA 14, todos os substratos de interesse podem ser adequadamente detectados em concentrações de  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ , o que representa valores de LD inferiores aos calculados com base nas curvas analíticas (Tabela 1).

O LQ também pode ser determinado pelo método visual. Esse método baseia-se na comparação dos valores de concentração real com os valores previstos pela regressão, sendo que a exatidão não deve exceder 20 %. O pico do analito deve ser reproduzível e apresentar coeficiente de variação (desvio padrão relativo) inferior a 20 % (US FDA, 2013).

Nas condições de análise, as diferenças entre o valor nominal e previsto foram inferiores a 1 % para a menor concentração da curva analítica ( $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ ), com uma precisão entre 3 e 7 %. Por este motivo, a concentração de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  foi estabelecida como limite de quantificação.

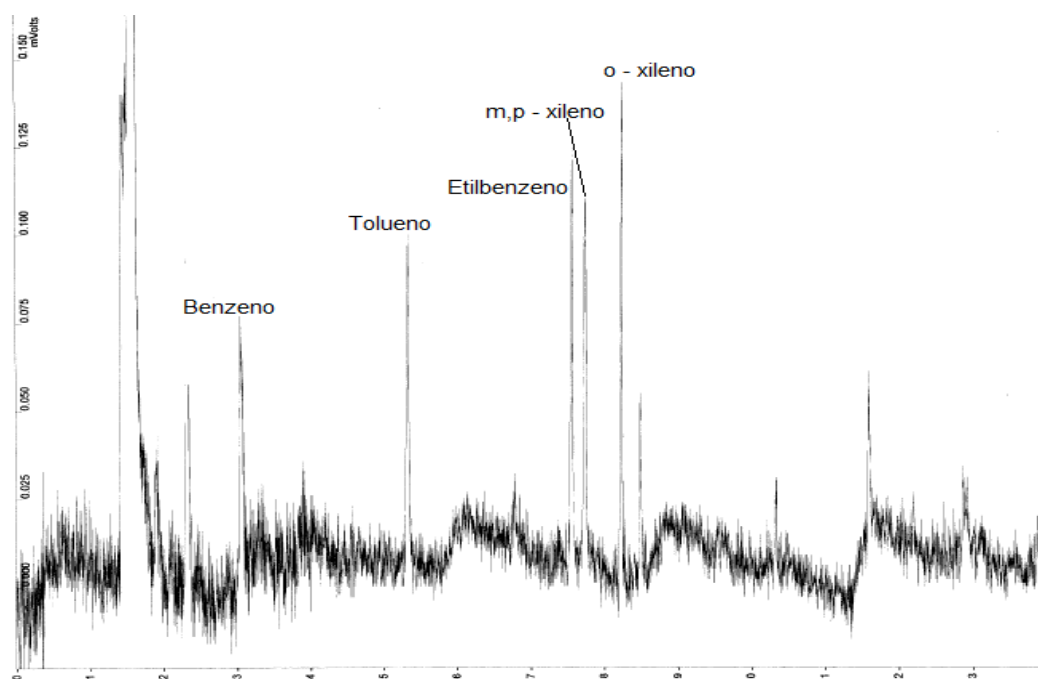


FIGURA 14. CROMATOGRAMA OBTIDO PARA A SOLUÇÃO DE BTEXS  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$

As determinações de BTEXs em amostras de solo foram realizadas no LACAUT, utilizando GC-FID nas mesmas condições cromatográficas utilizadas na análise detalhada de hidrocarbonetos. Na FIGURA 15 encontra-se o cromatograma obtido para os BTEXs.

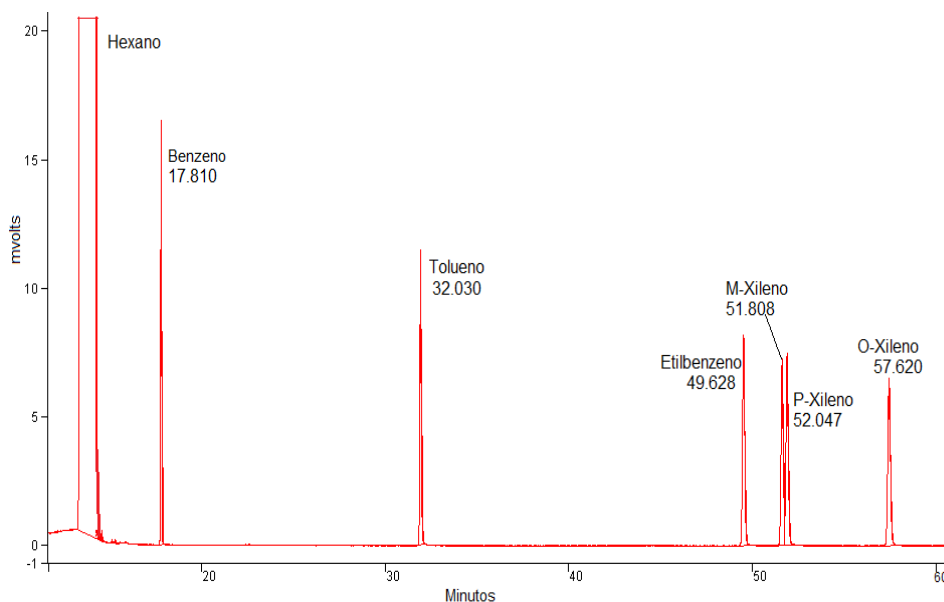


FIGURA 15. CROMATOGRAMA OBTIDO PARA SOLUÇÃO DE BTEXS Á 5,00 mg L<sup>-1</sup> POR GC-FID (LACAUTS)

A faixa de concentração da curva analítica variou entre os compostos, sendo que para o benzeno foi de 0,10 a 3,00 mg L<sup>-1</sup>, para o tolueno de 0,50 a 3,00 mg L<sup>-1</sup> e para o etilbenzeno e os xilenos de 1,00 a 5,00 mg L<sup>-1</sup>. Os limites de detecção e quantificação foram calculados de acordo com os parâmetros da curva analítica e pelo método visual. A FIGURA 16 mostra as curvas analíticas obtidas para cada composto e a Tabela 2, os principais parâmetros de mérito obtidos para o método de quantificação de BTEXs.

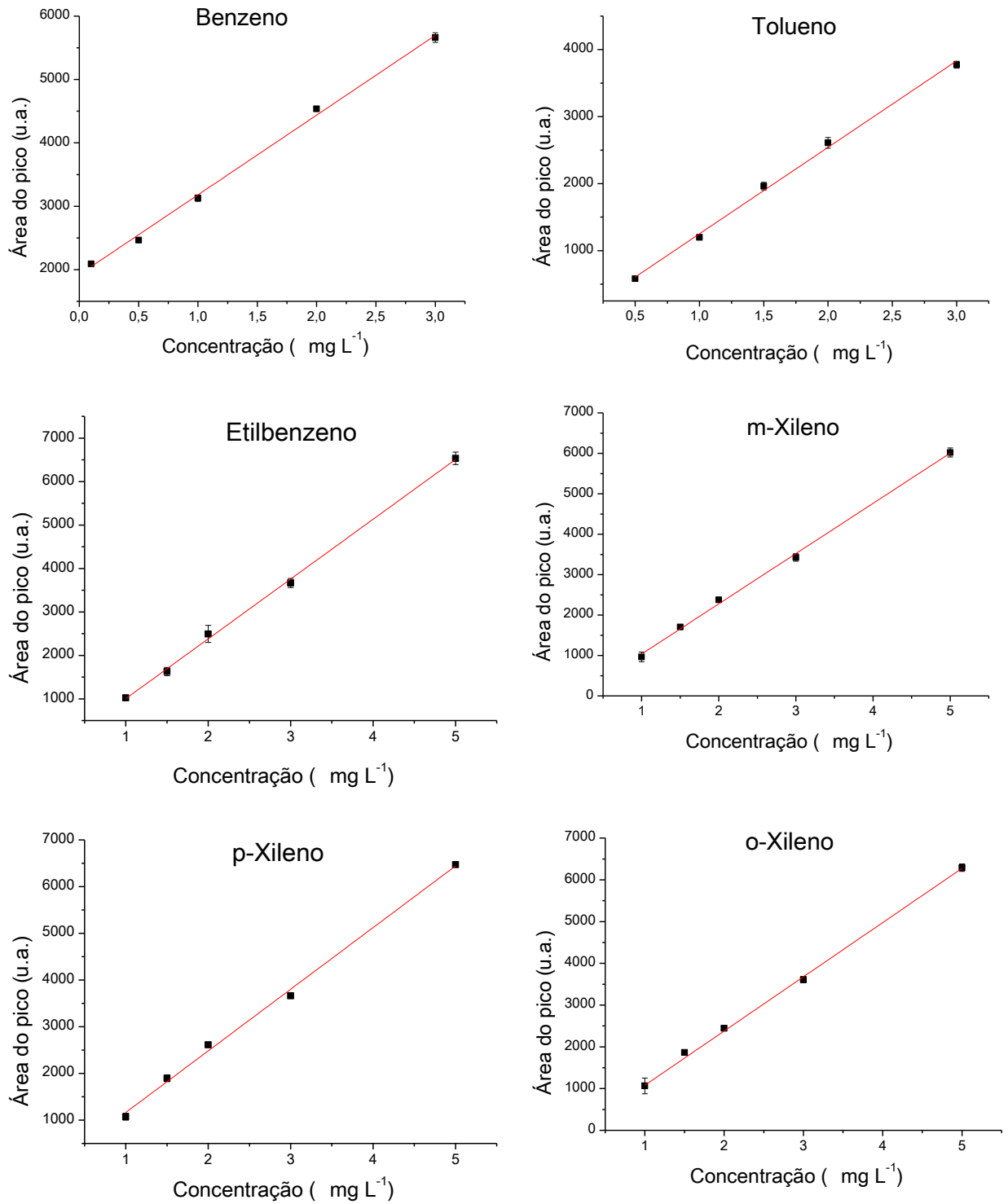


FIGURA 16. CURVAS ANALÍTICAS DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO BTEXS NO SOLO

TABELA 2. PRINCIPAIS PARÂMETROS DE MÉRITO OBTIDOS PARA O PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA QUANTIFICAÇÃO DE BTEXS POR CG-FID (LACAUTS)

| <b>Analito</b> | <b>Curva analítica</b>     | <b>R</b> | <b>LD<br/>(mg L<sup>-1</sup>)</b> | <b>LQ<br/>(mg L<sup>-1</sup>)</b> |
|----------------|----------------------------|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Benzeno        | $A_p = 1921,61 + 1258,26C$ | 0,990    | 0,034                             | 0,102                             |
| Tolueno        | $A_p = -38,01 + 1289,95C$  | 0,996    | 0,174                             | 0,529                             |
| Ebenzeno       | $A_p = -371,51 + 1375,92C$ | 0,998    | 0,202                             | 0,614                             |
| M-xileno       | $A_p = -207,09 + 1242,47C$ | 0,997    | 0,228                             | 0,691                             |
| P-xileno       | $A_p = -156,72 + 1319,65C$ | 0,996    | 0,296                             | 0,897                             |
| o-xileno       | $A_p = -218,38 + 1298,68C$ | 0,999    | 0,186                             | 0,564                             |

$A_p$  = Área de pico; C = concentração

O limite de detecção calculado a partir dos dados obtidos na curva analítica variou de 0,034 á 0,296 mg L<sup>-1</sup>. Porém, ao avaliar os cromatogramas visualmente, foi possível observar que o benzeno só pode ser detectado na concentração de 0,05 mg L<sup>-1</sup> (FIGURA 17A), o tolueno em 0,10 mg L<sup>-1</sup> (FIGURA 17B) e o etilbenzeno e os xilenos em 0,50 mg L<sup>-1</sup> (FIGURA 17C), sendo que essas concentrações foram consideradas como limites de detecção para os respectivos compostos.

Os limites de quantificação obtidos de acordo com os dados fornecidos pela curva analítica variaram de 0,102 a 0,897 mg L<sup>-1</sup>. Entretanto ao fazer a determinação pelo método visual, seguindo as recomendações já citadas anteriormente, obteve-se os seguintes valores: para o benzeno e o tolueno o LQ foi estimado em 0,10 e 0,50 mg L<sup>-1</sup> respectivamente, e para o etilbenzeno e os xilenos em 1,00 mg L<sup>-1</sup>. A discrepância entre o valor nominal e o valor previsto pela regressão (exatidão) foi inferior á 0,5 % e a precisão variou de 0,70 á 17,70 %, sendo que os maiores valores de coeficiente de variação (precisão) foram obtidos para meta e orto xileno (12,5 e 17,7 %, respectivamente), mas ainda assim encontram-se abaixo der 20 %, o que permite que possam ser considerados como LQ.

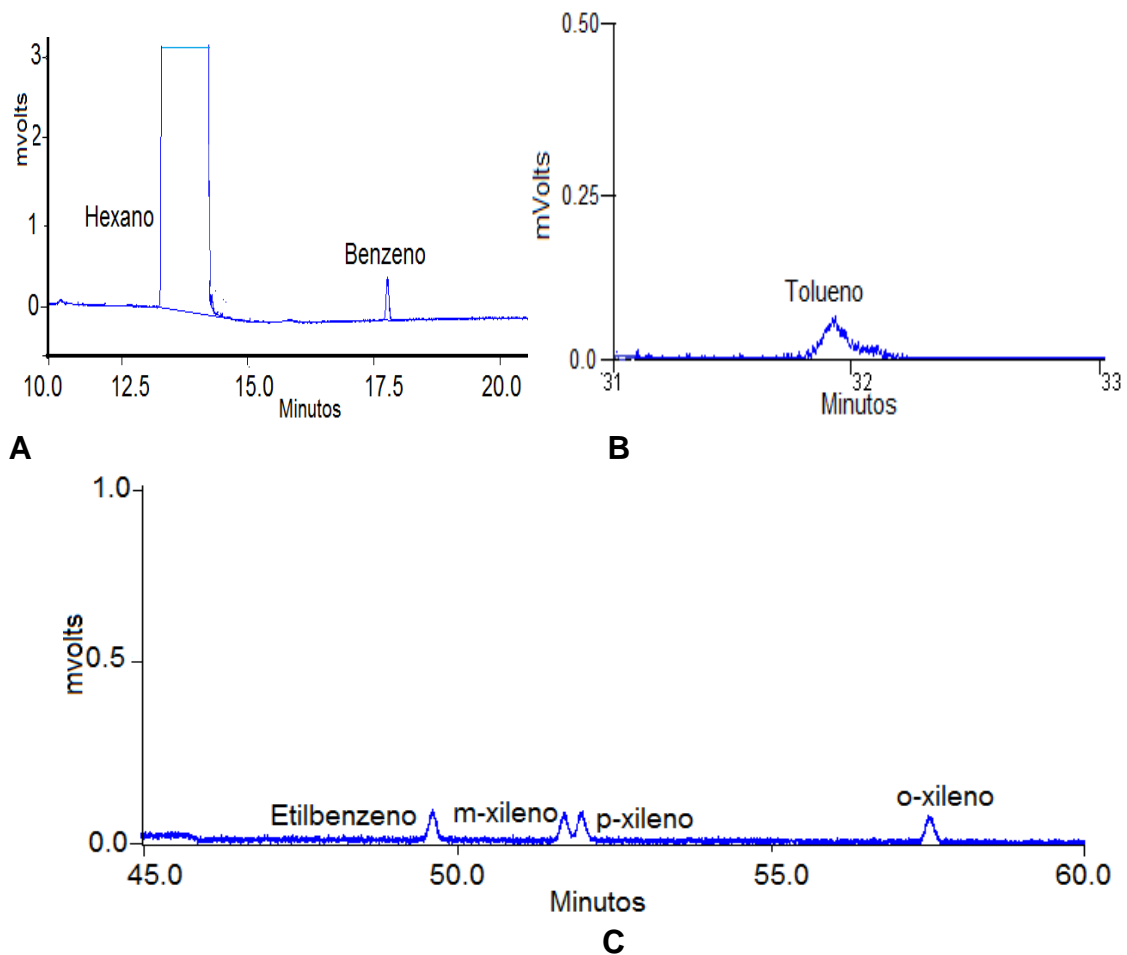


FIGURA 17. (A) CROMATOGRAMA OBTIDO PARA A SOLUÇÃO DE BENZENO -  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ ; (B) PARA A SOLUÇÃO DE TOLUENO -  $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ ; (C) PARA A SOLUÇÃO DE ETILBENZENO E XILENOS  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$

### 5.1.3. Extração de HTPs

Para determinar qual solvente seria o mais adequado, foram realizados os ensaios de recuperação dos solos fortificados com gasolina para ambos os solventes (diclorometano e hexano) juntamente com amostras de solos sem fortificação (prova em branco).

Os dois solventes apresentaram uma boa recuperação nos testes iniciais, em média 80 % dos HTPs foram recuperados, como mostra a FIGURA 18A. No entanto, ao avaliar os resultados obtidos para as provas em branco, verificou-se que com o solvente diclorometano houve uma maior absorvância no comprimento de onda de interesse (266 nm), provavelmente, causada pela extração de matéria orgânica presente no solo, o que poderia interferir nas análises, assim optou-se em

trabalhar com o solvente hexano. Os espectros obtidos para as provas em branco para ambos os solventes são mostrados na FIGURA 18B.

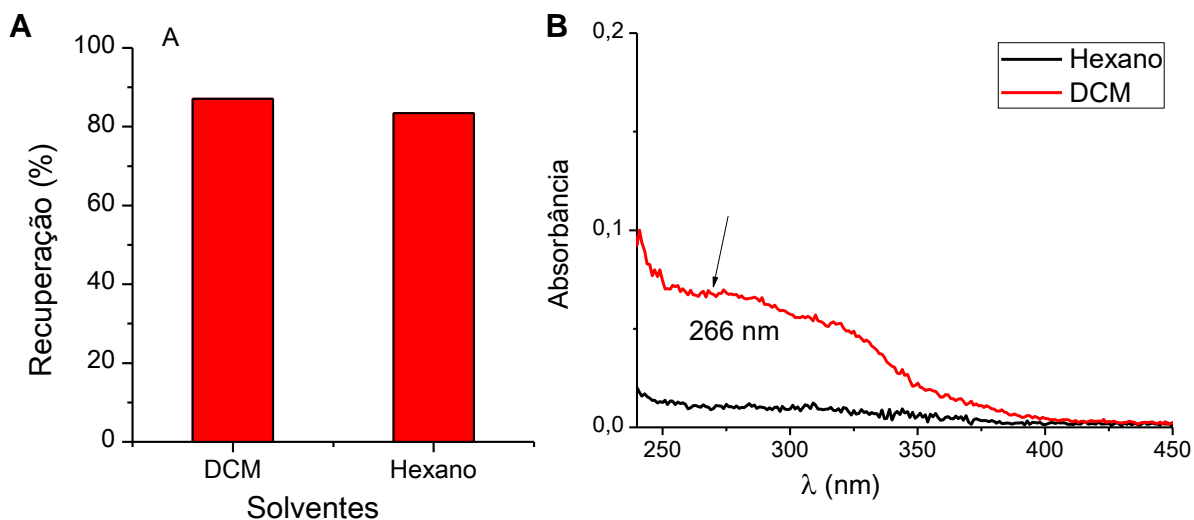


FIGURA 18. (A) EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO DE HTPS POR EXTRAÇÃO NOS SOLVENTES INDICADOS (B) E ESPECTROS CARACTERÍSTICOS DAS PROVAS EM BRANCO

Após determinar qual o solvente mais adequado para as extrações, estudos foram realizados para avaliar o efeito do tempo de sonicação na eficiência de recuperação dos HTPs. Enquanto extrações da ordem de 50 % foram observadas em 15 min, valores próximos a 80 % foram constatados em 30 min de sonicação, sem grandes diferenças para maiores tempos de extração (45 min). Desta forma, o tempo de 30 min foi definido para todos os ensaios de extração posteriores.

Estudos de recuperação de HTPs a partir dos quatro tipos de solo em avaliação foram realizados em 3 níveis de concentração (1,0; 5,0 e 10 mg g<sup>-1</sup>), obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 3. De acordo com estes resultados, taxas de recuperação entre 69 e 77 % foram observadas, com coeficientes de variação entre 2,0 e 13,8 %.

TABELA 3. RECUPERAÇÃO, ESTIMATIVA DE DESVIO PADRÃO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO PARA OS DIFERENTES NÍVEIS DE CONTAMINAÇÃO DE GASOLINA PARA OS SOLOS ESTUDADOS.

| <b>Solo</b> | <b>Concentração<br/>(mg g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Recuperação<br/>média (%)</b> | <b>Estimativa de<br/>Desvio<br/>Padrão</b> | <b>Coefficiente de<br/>Variação (%)</b> |
|-------------|---|----------------------------------|--|---|
| Caiuá       | 1,0   | 70,0                             | 6,4  | 9,1                                     |
|             | 5,0   | 64,4                             | 4,6  | 7,1                                     |
|             | 10,0  | 74,6                             | 1,5  | 2,0                                     |
| Karst       | 1,0   | 75,1                             | 4,4  | 5,8                                     |
|             | 5,0   | 64,0                             | 6,1  | 9,5                                     |
|             | 10,0  | 70,0                             | 9,7  | 13,8                                    |
| Litoral     | 1,0   | 77,0                             | 1,8  | 2,3                                     |
|             | 5,0   | 70,1                             | 7,5  | 10,7                                    |
|             | 10,0  | 70,4                             | 3,8  | 5,4                                     |
| Serra Geral | 1,0   | 74,3                             | 6,6  | 8,9                                     |
|             | 5,0   | 75,5                             | 5,0  | 6,6                                     |
|             | 10,0  | 76,0                             | 2,8  | 3,7                                     |

Normalmente, recuperações entre 70 e 120 % e coeficientes de variação de  $\pm 20$  % são considerados satisfatórios para processos de extração envolvendo micropoluentes. Em alguns casos, entretanto, valores de recuperação entre 50 e 120 % podem ser considerados adequados, principalmente em estudos envolvendo matrizes de elevada complexidade (RIBANI *et al.*, 2004). Em função destes argumentos, o método foi considerado adequado para o controle rotineiro dos processos de remediação em estudo.

Utilizando a cromatografia em fase gasosa como recurso qualitativo (FIGURA 19), particularmente a rotina de análise detalhada de hidrocarbonetos, foi possível verificar que a extração proposta permite recuperar grande parte dos hidrocarbonetos de interesse a partir de amostras aquosas, com destaque para BTEXs.



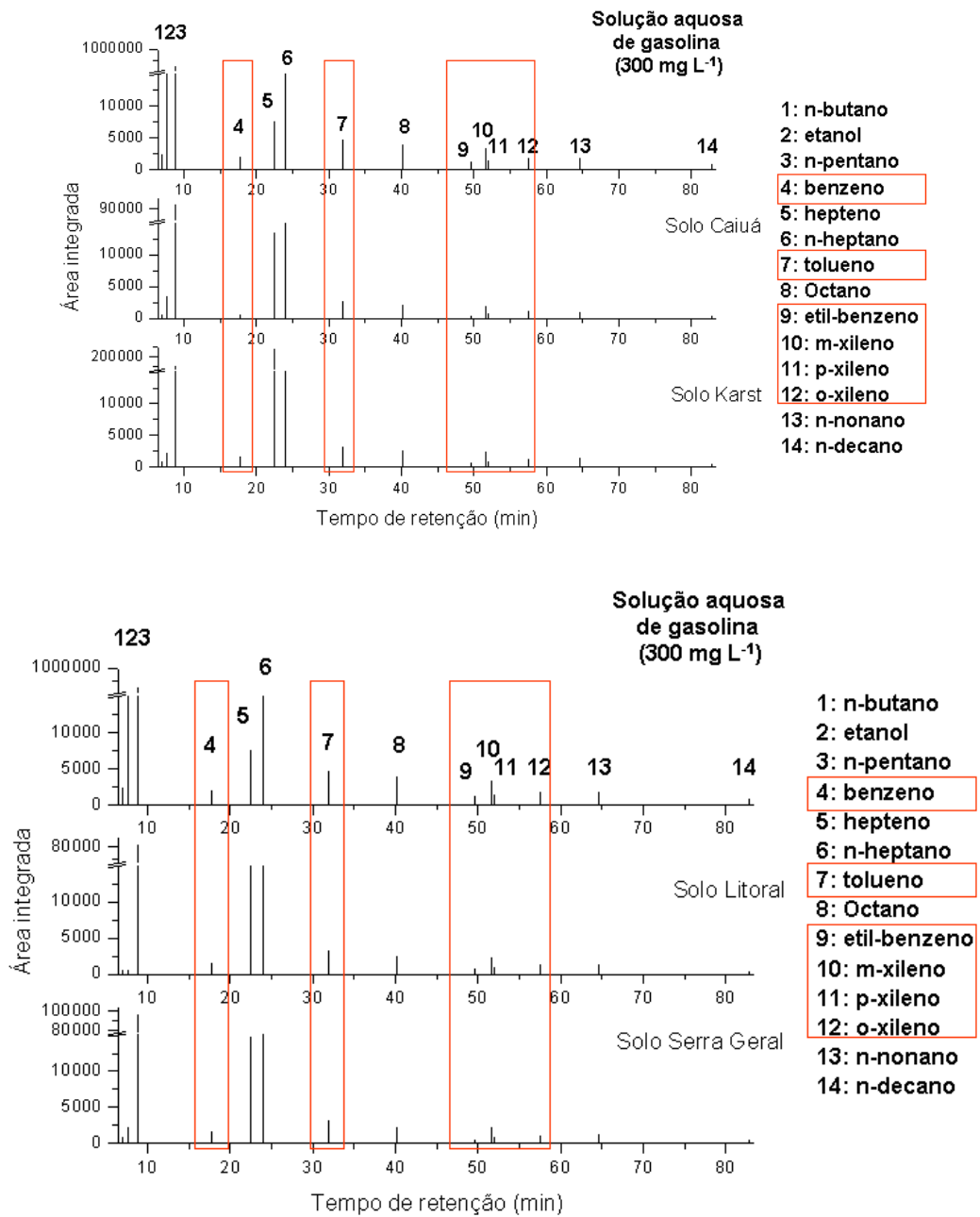


FIGURA 19. REPRESENTAÇÃO DOS CROMATOGRAMAS OBTIDOS NA ANÁLISE DE UM PADRÃO DE 300 mg L<sup>-1</sup> DE GASOLINA EM HEXANO E DOS EXTRATOS PROVENIENTES DA RECUPERAÇÃO DE GASOLINA A PARTIR DE AMOSTRAS DE SOLO CAIUÁ E KARST.

Estudos de recuperação envolvendo soluções aquosas contendo gasolina foram realizados por extração em funil de separação, utilizando-se 10,0 mL de amostra e 5,0 mL de hexano (SILVA, 2010). Três níveis de concentração foram utilizados no estudo (300, 600 e 900 mg L<sup>-1</sup>), observando-se recuperações médias da ordem de 88 %.

Selecionando-se 14 sinais cromatográficos principais, foi possível verificar uma elevada capacidade de extração do sistema proposto (FIGURA 20), incluindo BTEXs que representa um dos parâmetros de controle de maior relevância.

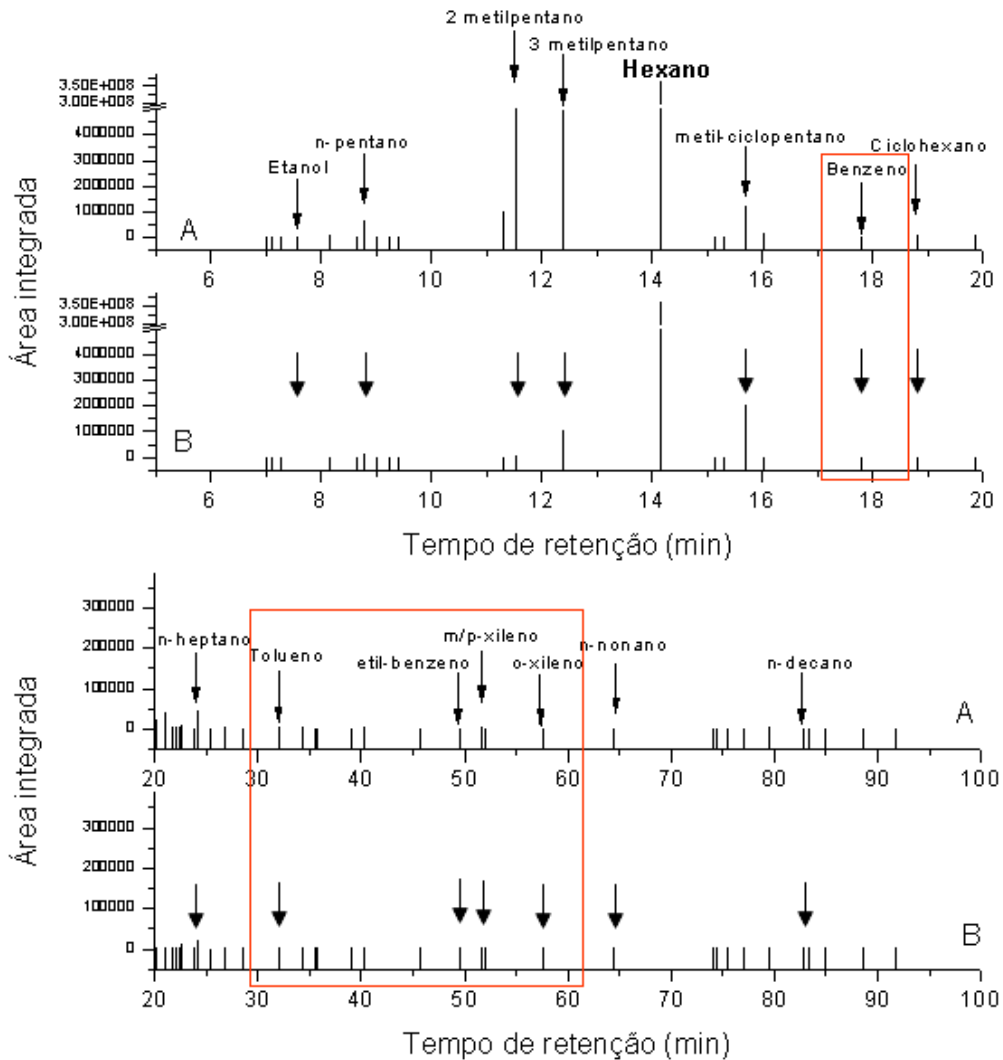


FIGURA 20. REPRESENTAÇÃO DOS CROMATOGRAMAS OBTIDOS NA ANÁLISE DE UM PADRÃO DE  $300 \text{ mg L}^{-1}$  DE GASOLINA EM HEXANO (A) E DO EXTRATO PROVENIENTE DA RECUPERAÇÃO DE GASOLINA A PARTIR DE AMOSTRAS AQUOSAS (B).

#### 5.1.4. Extração de BTEXs

Estudos de recuperação de BTEXs a partir dos quatro tipos de solo em avaliação foram realizados a partir de uma concentração nominal de  $0,05 \text{ mg g}^{-1}$ . O estudo envolvendo os solos Karst e Caiuá foi realizado em triplicata que apresentam

textura intermediária entre solos argilosos e arenosos, enquanto que a avaliação dos solos Litoral e Serra geral foram realizadas somente uma vez.

Os resultados (Tabela 4) mostram recuperações médias entre 85 e 109 % para tolueno e entre 50 e 60 % para os demais substratos em estudo. Com apenas uma exceção (Etilbenzeno no solo Caiuá), coeficientes de variação entre 1 e 7 % foram observados nas determinações em triplicata. Os resultados também mostram semelhança entre as taxas de recuperação obtidas para os solos Caiuá e Litoral e para os solos Karst e Serra Geral, em razão das semelhanças na textura.

TABELA 4. RECUPERAÇÃO, ESTIMATIVA DO DESVIO PADRÃO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO OBTIDO PARA OS BTEXS NOS SOLOS AVALIADOS

| <b>Solos</b> | <b>Composto</b> | <b>Recuperação (%)</b> | <b>Estimativa Desvio Padrão</b> | <b>Coef. variação (%)</b> |
|--------------|-----------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Caiuá        | Benzeno         | 59,5                   | 2,97                            | 5,00                      |
|              | Tolueno         | 86,8                   | 5,93                            | 6,80                      |
|              | Etilbenzeno     | 53,6                   | 7,22                            | 13,5                      |
|              | o-xileno        | 50,0                   | 1,00                            | 2,00                      |
|              | m-xileno        | 55,0                   | 3,12                            | 5,70                      |
|              | p-xileno        | 53,8                   | 0,90                            | 1,70                      |
| Karst        | Benzeno         | 60,6                   | 4,10                            | 6,80                      |
|              | Tolueno         | 109,0                  | 3,53                            | 3,20                      |
|              | Etilbenzeno     | 60,9                   | 0,70                            | 1,15                      |
|              | o-xileno        | 54,0                   | 2,26                            | 4,20                      |
|              | m-xileno        | 63,2                   | 3,96                            | 6,30                      |
|              | p-xileno        | 63,7                   | 0,56                            | 0,90                      |
| Litoral      | Benzeno         | 61,9                   | -                               | -                         |
|              | Tolueno         | 86,2                   | -                               | -                         |
|              | Etilbenzeno     | 54,5                   | -                               | -                         |
|              | o-xileno        | 54,8                   | -                               | -                         |
|              | m-xileno        | 52,4                   | -                               | -                         |
|              | p-xileno        | 56,6                   | -                               | -                         |
| Serra Geral  | Benzeno         | 62,4                   | -                               | -                         |
|              | Tolueno         | 104,0                  | -                               | -                         |
|              | Etilbenzeno     | 59,6                   | -                               | -                         |
|              | o-xileno        | 56,2                   | -                               | -                         |
|              | m-xileno        | 62,8                   | -                               | -                         |
|              | p-xileno        | 63,2                   | -                               | -                         |

### 5.1.5 Determinação de peróxido residual

Para a determinação do peróxido residual foi elaborada uma curva analítica compreendendo concentrações entre 2,5 e 350 mg L<sup>-1</sup>, observando-se excelente linearidade em todo o intervalo (FIGURA 21). A partir dos parâmetros da curva foi calculado um limite de detecção de 0,4 mg L<sup>-1</sup> e um limite de quantificação da ordem de 1 mg L<sup>-1</sup>.

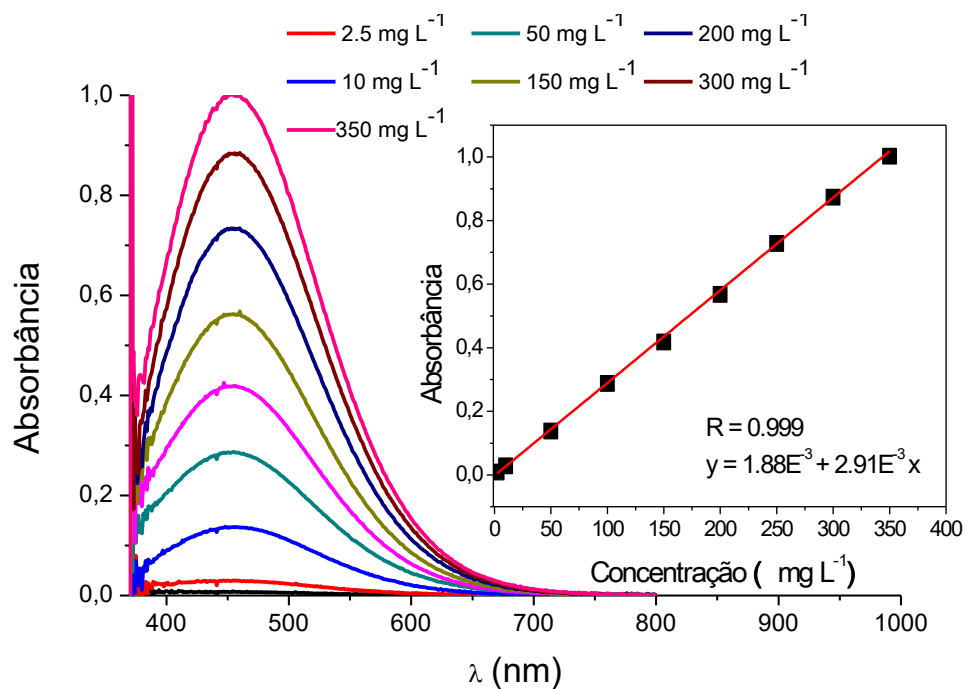


FIGURA 21. ESPECTROS DE ABSORÇÃO E CURVA ANALÍTICA OBTIDA PARA A DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

### 5.1.6 Determinação do ferro residual

A concentração de ferro residual foi avaliada a partir de uma curva analítica elaborada entre 1,0 e 5,0 mg L<sup>-1</sup>. O método mostrou excelente linearidade na faixa de concentração empregada (FIGURA 22) e limites de detecção e de quantificação da ordem de 0,01 e 0,03 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

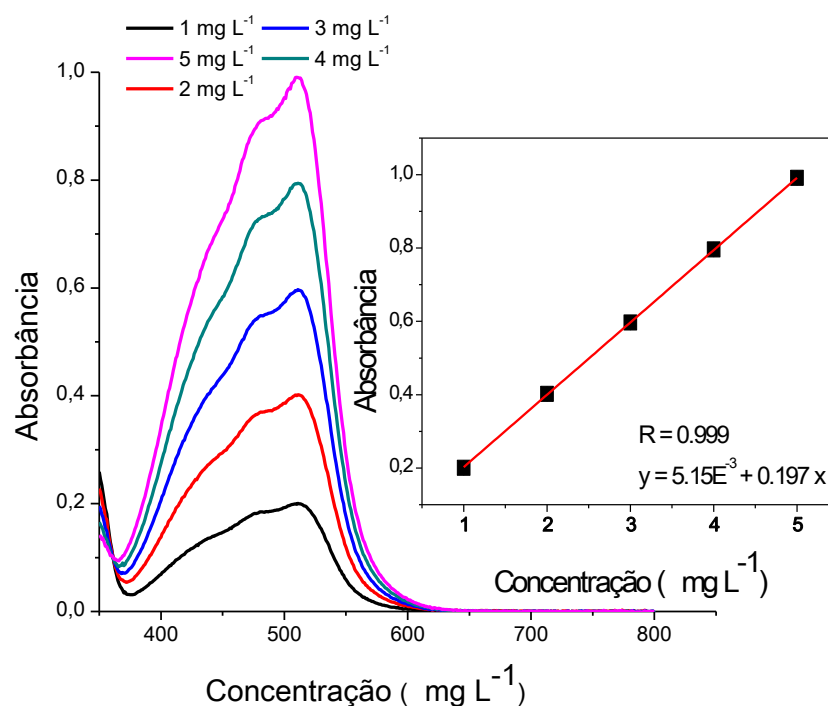


FIGURA 22. ESPECTROS E CURVA ANALÍTICA OBTIDA PARA A DETERMINAÇÃO DE FE (II)

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DA GASOLINA

A caracterização da gasolina e de algumas amostras provenientes de processos Fenton foi realizada por cromatografia em fase gasosa, empregando-se uma rotina de análise detalhada de hidrocarbonetos. O método se fundamenta no uso de uma coluna de alta resolução e um programa de temperatura que separa os hidrocarbonetos em função da sua volatilidade relativa. Os compostos são então identificados através da comparação de seus índices de retenção Kovats com uma biblioteca de compostos que foram eluídos sob as mesmas condições de análise. Em seguida, os compostos são agrupados em parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftênicos, olefínicos, oxigenados e compostos com eluição maior que o C14 (CÔCCO, 2003).

A calibração do método foi realizada com um padrão de nafta (supelco), contendo 89 espécies com picos conhecidos nas condições cromatográficas exigidas. A sequência da eluição apresentada pelo padrão é comparada com a sequência apresentada por uma amostra de gasolina, ajustando os tempos de

retenção. Os picos identificados são finalmente colocados em uma tabela de referência que permite a identificação automática (CÔCCO, 2003).

A gasolina utilizada neste trabalho foi do tipo C, que corresponde a uma mistura de gasolina A e 25 % de álcool anidro (CIMA, 2013). Trata-se do tipo mais simples de gasolina, cujas principais características devem atender as definições da Agência Nacional de Petróleo (ANP, N° 40, 30/10/2013).

Na caracterização cromatográfica (FIGURA 23) foram detectados aproximadamente 400 compostos, os quais foram agrupados nas frações apresentadas na Tabela 5. De acordo com estes resultados, a gasolina está dentro dos padrões definidos pela Agencia Nacional do Petróleo (ANP), destacando, apenas, uma elevada concentração de espécies oxigenadas, o que sugere um teor de etanol superior ao limite estabelecido pela norma da CIMA no ano de 2013.

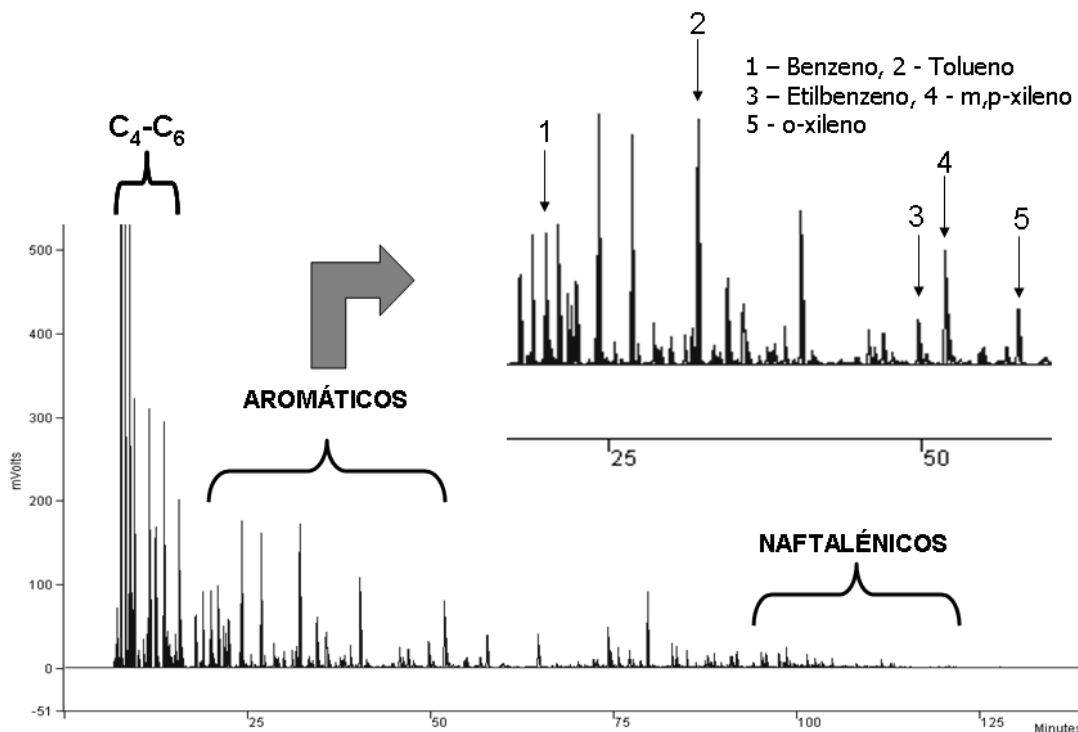


FIGURA 23. CROMATOGRAMA DA GASOLINA COMUM USADA NOS ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO

TABELA 5. COMPOSIÇÃO DA GASOLINA DETERMINADA PELA ANÁLISE DETALHADA DE HIDROCARBONETOS E VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS PELA PORTARIA ANP Nº 40 DE 2013.

| <b>Características</b>               | <b>Especificação<br/>(Max. % v/v)</b> | <b>Conc. Determinada<br/>(% v/v)</b> |
|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Álcool etílico anidro no combustível | 25±1%*                                | 27,72                                |
| Aromáticos                           | 35                                    | 13,50                                |
| Benzeno                              | 1                                     | 0,52                                 |
| Olefinas                             | 25                                    | 11,10                                |
| Naftalenos                           | -                                     | 12,26                                |
| Parafinas e iso-parafinas            | -                                     | 30,65                                |
| Outros                               | -                                     | 4,25                                 |
| Total                                | -                                     | 100                                  |

\*CIMA, 2013

Em função da elevada volatilidade de alguns componentes da gasolina, estudos foram realizados para avaliar a perda de hidrocarbonetos por volatilização nas condições de trabalho.

Os ensaios de volatilização permitiram determinar que a aproximadamente 33 % da gasolina é perdida por volatilização. De acordo com a caracterização cromatográfica (FIGURA 24) o processo de volatilização envolve basicamente a perda da fração de menor massa molar, tipicamente composta por hidrocarbonetos com quatro a seis carbonos.

É importante salientar que, aparentemente, a fração de aromáticos não se modificou significativamente durante este estudo, o que sugere que cuidados especiais não sejam necessários para evitar perdas significativas de BTEXs por volatilização.

Na Tabela 6 é possível observar a diferença do teor das frações entre a gasolina normal e volatilizada. Observa-se que as frações que sofreram redução significativa são pertencentes ao grupo das parafinas (alcanos) e das olefinas (alcenos). Dentre os compostos perdidos parcialmente ou totalmente por volatilização estão: butano, buteno, pentano, penteno, isobutano, isopentano,

cis/trans buteno, entre outros compostos com até seis átomos de carbono.

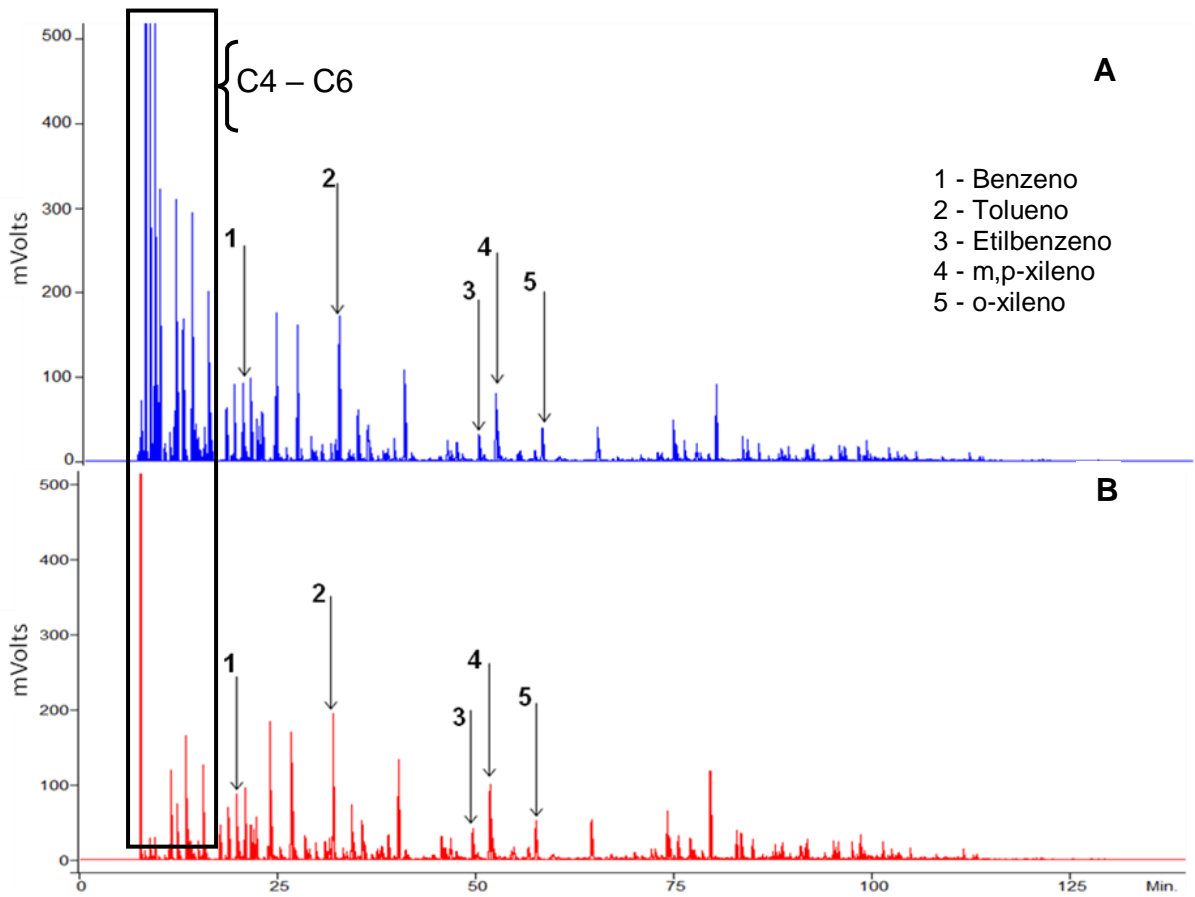


FIGURA 24. CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE GASOLINA MANTIDA EM (A) RECIPIENTE FECHADO (B) E EXPOSTA AO AR LIVRE



TABELA 6. COMPOSIÇÃO DA GASOLINA NORMAL E VOLATILIZADA DETERMINADA PELA ANÁLISE DETALHADA DE HIDROCARBONÉTOS

| <b>Características</b>               | <b>Gasolina normal<br/>(% v/v)</b> | <b>Gasolina volatilizada<br/>(% v/v)</b> |
|--------------------------------------|------------------------------------|--|
| Álcool etílico anidro no combustível | 27,72                              | 28,45                                    |
| Aromáticos                           | 14,02                              | 19,90                                    |
| Olefinas                             | 11,10                              | 7,07                                     |
| Naftalenos                           | 12,26                              | 13,42                                    |
| Parafinas e iso-parafinas            | 30,65                              | 24,22                                    |
| Outros                               | 4,25                               | 6,94                                     |
| Total                                | 100                                | 100                                      |

Ensaio de volatilização foram também realizados com amostras de solo artificialmente contaminadas com gasolina, reproduzindo-se, em escala menor, os estudos realizados em coluna. Nesta condição foram observados resultados similares aos anteriormente descritos, provavelmente em decorrência de mobilização das espécies voláteis através dos poros do solo.

Embora estas espécies mais voláteis não sejam alvo dos processos de tratamento, a sua perda pode induzir a uma superestimação da eficiência dos processos de remediação (VILLA, 2007), principalmente quando estes envolvem operações de escavação, remoção e transporte.

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SOLOS

Os solos que fazem parte deste estudo apresentam propriedades físicas e químicas diferentes, o que pode influenciar na disseminação do contaminante no meio e a eficiência das técnicas de remediação.

Algumas diferenças são bastante evidentes, como a cor e a estrutura evidenciada microscopicamente (FIGURA 25). Entretanto, uma comparação mais

aprofundada implica na necessidade da avaliação de parâmetros físico-químicos, os quais serão agora discutidos.

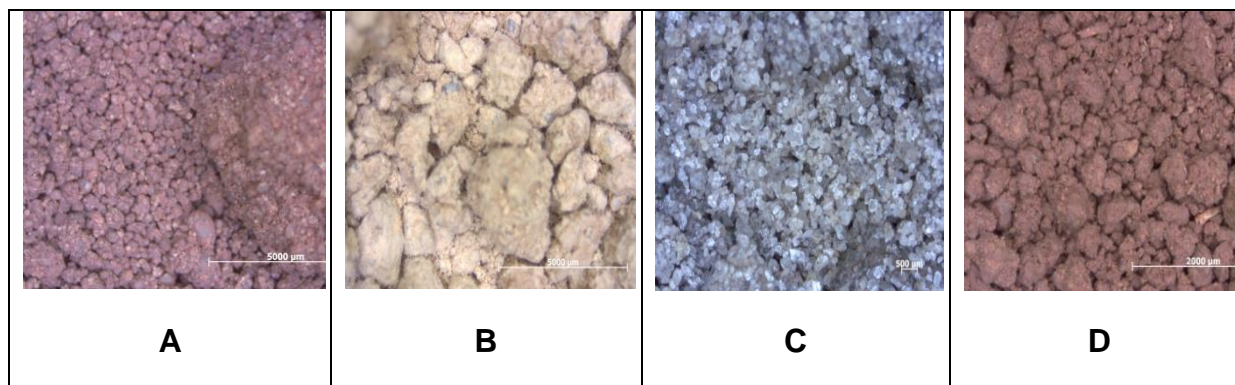


FIGURA 25. FOTO MICROSCÓPICA (AUMENTO 75X) DOS SOLOS CAIUÁ (A), KARST (B), LITORAL(C) E SERRA GERAL (D)

Os principais resultados da caracterização dos solos são apresentados na Tabela 7. Em primeiro lugar é importante destacar a textura, que se relaciona com o tamanho das partículas existentes e que influencia significativamente as propriedades do solo, particularmente a permeabilidade e a capacidade de retenção de água, o que, por sua vez, influencia o processo de retenção/disseminação dos poluentes.

O solo Serra Geral (Latossolo Vermelho Distroférico) pode ser classificado como muito argiloso, em função de um teor de argila superior a 60 % (IBGE, 2007). Por sua vez, o Litoral (Espodosolo) é classificado como arenoso, uma vez que apresenta teores de areia superiores a 70 % e teores de argila inferiores a 15 % (IBGE, 2007). Os solos Caiuá (Argissolo Vermelho distrófico) e Karst (Argissolo Vermelho Amarelo Eutrófico) podem ser classificados como Franco Arenoso e Franco Argiloso, respectivamente, em razão de um relativo equilíbrio entre as três fases quantificadas, com certa predominância de areia, no primeiro caso e de argila, no segundo.

TABELA 7. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS SOLOS EM ESTUDO.

| Parâmetros                       |        | Caiuá          | Karst           | Litoral | Serra Geral    |
|----------------------------------|--------|----------------|-----------------|---------|----------------|
| Textura<br>(g kg <sup>-1</sup> ) | Argila | 200            | 360             | 40      | 760            |
|                                  | Areia  | 710            | 330             | 950     | 60             |
|                                  | Silte  | 90             | 310             | 10      | 180            |
| Classe textural                  |        | Franco arenoso | Franco argiloso | Areia   | Muito argiloso |
| Porosidade<br>(%)                | M      | 18,8           | 6,2             | 39,5    | 31,6           |
|                                  | μ      | 22,1           | 43,8            | 12,0    | 39,2           |
|                                  | η      | 40,9           | 50,0            | 51,5    | 70,8           |
| pH (água)                        |        | 4,6            | 6,9             | 5,3     | 4,9            |
| COT (g kg <sup>-1</sup> )        |        | 1,5            | 1,1             | 2,2     | 1,7            |
| MO (%)                           |        | 2,7            | 2,0             | 3,8     | 2,9            |

M= macroporosidade, μ= microporosidade; η= porosidade total

A porosidade do solo, que é uma característica que se refere ao volume de solo que pode ser ocupado pela água e pelo ar, também é dependente do tamanho, forma e tipo de agrupamento das partículas do solo, o que, por sua vez, se relaciona com a já comentada textura.

A porosidade associada à presença de macroporos implica uma baixa capacidade de retenção de água e, conseqüentemente, uma maior permeabilidade, enquanto que a presença de microporos se associa com maior retenção de água e menor permeabilidade (IBGE, 2007). De forma geral, os microporos estão associados ao teor de argila, enquanto que os macroporos, com o teor de areia. Os solos argilosos costumam apresentar grande quantidade de macro e microporos. Esta característica pode ser observada nos solos Serra geral que apresentou valores próximos para estes parâmetros. Já o solo Karst, que apresentou maior predominância de microporosidade, o que pode proporcionar baixa permeabilidade. O solo Caiuá apresenta um menor percentual de microporosidade do que os solos anteriormente citados, devido à menor fração de argila existente. Por sua vez, os solos arenosos do Litoral apresentam uma macroporosidade predominante, o que

resulta em um baixo poder de retenção e, conseqüentemente, favorece a contaminação do lençol freático.

O pH dos solos se relaciona com a natureza das rochas que o originam, sendo de especial relevância na disponibilização de nutrientes e, dentro do contexto deste trabalho, na eficiência dos processos Fenton. Em geral, a eficiência dos processos Fenton é favorecida em meio ácido (WATTS E DILLY, 1990). Entretanto, diversos trabalhos demonstram elevada eficiência de degradação de poluentes no solo sem a necessidade de alterar o seu pH original (FLOTRON *et al.*, 2005; WATTS *et al.*, 2002; PARDO *et al.*, 2014; YEH *et al.*, 2002). Dos solos em estudo, o Karst foi o que apresentou o maior valor de pH (6,9), em razão da presença de carbonatos característicos da região do karst (ARAÚJO, 2006). O menor pH foi registrado no solo Caiuá (4,6), provavelmente em decorrência da baixa concentração de bases, como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ .

A matéria orgânica tem grande influência na adsorção dos contaminantes, bem como na eficiência dos processos Fenton. Solos com elevado teor de matéria orgânica apresentam maior consumo de peróxido de hidrogênio e menor eficiência na degradação. Embora o teor de MO seja bastante próximo nos solos analisados (entre aproximadamente 2 e 4 %), foi constatada uma maior concentração nos solos do Litoral (3,8 %) e uma menor concentração para o solo Karst (2,03 %). O maior teor de MO encontrado no solo Litoral se dá pelo fato de ser um Espodossolo, que são solos arenosos com acúmulo de matéria orgânica e óxidos de ferro no horizonte B. Nesse tipo de solo ocorre a migração de material orgânico proveniente do horizonte subjacente, que pode ser o horizonte E, A ou hístico (LEPSCH, 2011; SILVA *et al.*, 2013).

Na FIGURA 26 são representados perfis característicos dos solos estudados.

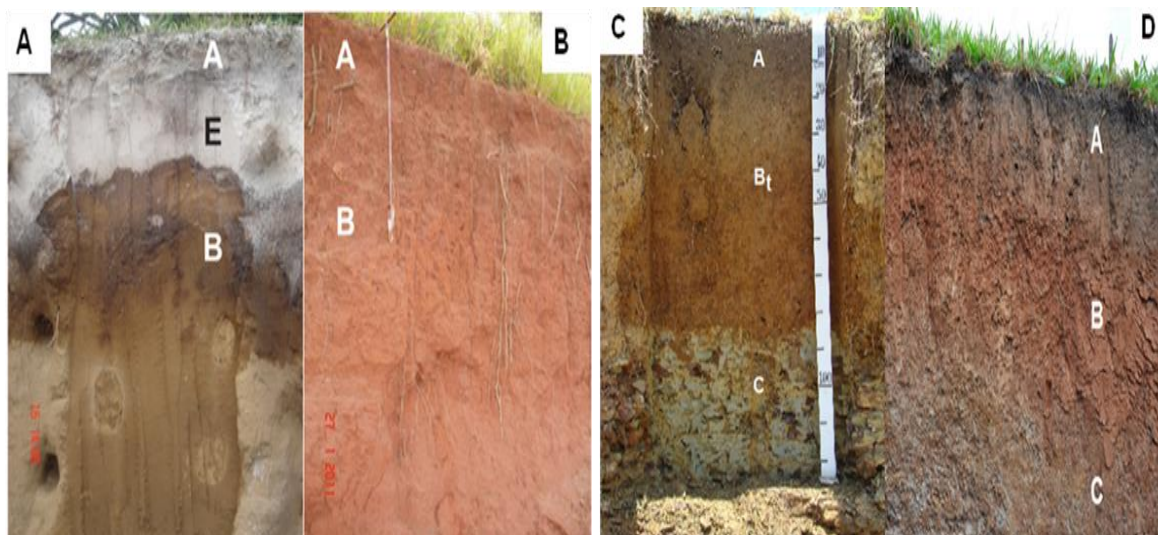


FIGURA 26. PERFIL CARACTERÍSTICO DOS SOLOS ESTUDADOS: (A) ESPODOSSOLO; (B) LATOSSOLO VERMELHO; (C) ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO E (D) ARGISSOLO VERMELHO.

FONTE: [HTTP://WWW.AGENCIA.CNPNTIA.EMBRAPA.BR/](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/) (2015); LIMA; LIMA; MELO (2012)

### 5.3.1 Difração e fluorescência de raios-X

A quantificação das espécies elementares no solo foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), enquanto que informações sobre a composição mineral das amostras de solo foram investigadas por difração de raios-X (DRX).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, os solos Caiuá e Litoral mostram predominância de silício, o que é característico das frações de areia e silte, e baixas concentrações de ferro.

Para o solo Karst os elementos predominantes foram silício, alumínio e ferro, com destaque para este último, em concentração de aproximadamente 13 %.

O solo Serra Geral foi o que apresentou maior percentual de ferro (31,0 %), seguido por óxido de silício e alumínio, o que é característico de solos argilosos.

TABELA 8. TEORES DE ÓXIDOS ENCONTRADOS NAS AMOSTRAS DE SOLOS

| Solos       | Teor de óxidos (%) |                                |                                |                  |                  |     |     |                   |      |
|-------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----|-----|-------------------|------|
|             | SiO <sub>2</sub>   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO | MgO | Na <sub>2</sub> O | MnO  |
| Caiuá       | 76,6               | 14,2                           | 4,5                            | 1,0              | 0,1              | 0,1 | 0,1 | <0,1              | <0,1 |
| Karst       | 43,6               | 26,5                           | 13,5                           | 1,3              | 4,7              | 0,1 | 1,2 | 0,3               | 0,1  |
| Litoral     | 95,3               | 1,3                            | 0,5                            | 0,5              | 0,4              | 0,1 | 0,1 | 0,1               | <0,1 |
| Serra Geral | 25,5               | 25,2                           | 31,0                           | 3,6              | 0,1              | 0,1 | 0,2 | <0,1              | 0,3  |

A partir dos resultados obtidos por FRX foram calculadas as concentrações de ferro apresentadas na Tabela 9, parâmetro de grande importância para uma análise preliminar da potencialidade de processos Fenton aplicados na ausência de formas solúveis de ferro.

A maior concentração de ferro foi observada nos solos da Serra Geral, o que pode favorecer a aplicação de processos Fenton sem adição de formas solúveis de ferro. Os solos Caiuá e Karst apresentam concentrações suficientes para promover processos Fenton sem suplementação de Fe<sup>2+</sup> (ROMERO *et al.*, 2011; FLOTRON *et al.*, 2005), enquanto que a baixa concentração encontrada nos solos do Litoral sugere, em primeira análise, a necessidade de adição de Fe<sup>2+</sup>.

TABELA 9. CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL NOS SOLOS ESTUDADOS

|                          | Caiuá | Karst | Litoral | Serra Geral |
|--------------------------|-------|-------|---------|-------------|
| Fe (g kg <sup>-1</sup> ) | 30,0  | 94,3  | 1,5     | 216,0       |

As análises por DRX (FIGURA 28) permitiram identificar as principais formas minerais do solo, dentre as que destacam caulinita, quartzo, hematita, gibsitita e mica, todas associadas a solos tropicais altamente intemperizados (ESSINGTON, 2003).

A caulinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) é frequentemente encontrada em praticamente todos os tipos de solos, nas frações de argila, sendo o aluminossilicato mais encontrado nos solos tropicais úmidos. Por outro lado, o quartzo (SiO<sub>2</sub>) é o mineral mais abundante nas frações de silte e areia do solo (ESSINGTON, 2003).

A gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) é um hidróxido de alumínio bem comum em solos altamente intemperizados, sendo usualmente associada à caulinita. A formação de gibbsita é favorecida em regiões tropicais úmidas (ESSINGTON, 2003).

Nos solos Caiuá, Litoral e Karst a presença de elevadas concentrações de quartzo dificultou a identificação de formas minerais por DRX, em função da sobreposição de picos. Entretanto, a presença do mineral hematita foi observada nos solos Caiuá e Serra Geral. A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é o segundo óxido de ferro mais abundante nos solos, sendo responsável pela sua coloração avermelhada característica (TREMOCOLDI, 2003).

Para o solo Karst, foi observada a presença de picos correspondentes ao quartzo, caulinita, gibbsita e mica. As micas são os minerais mais importantes como fonte de potássio nos solos e que também apresentam  $\text{Fe}^{2+}$  em sua estrutura (KAMPF, CURI, MARQUES, 2003).

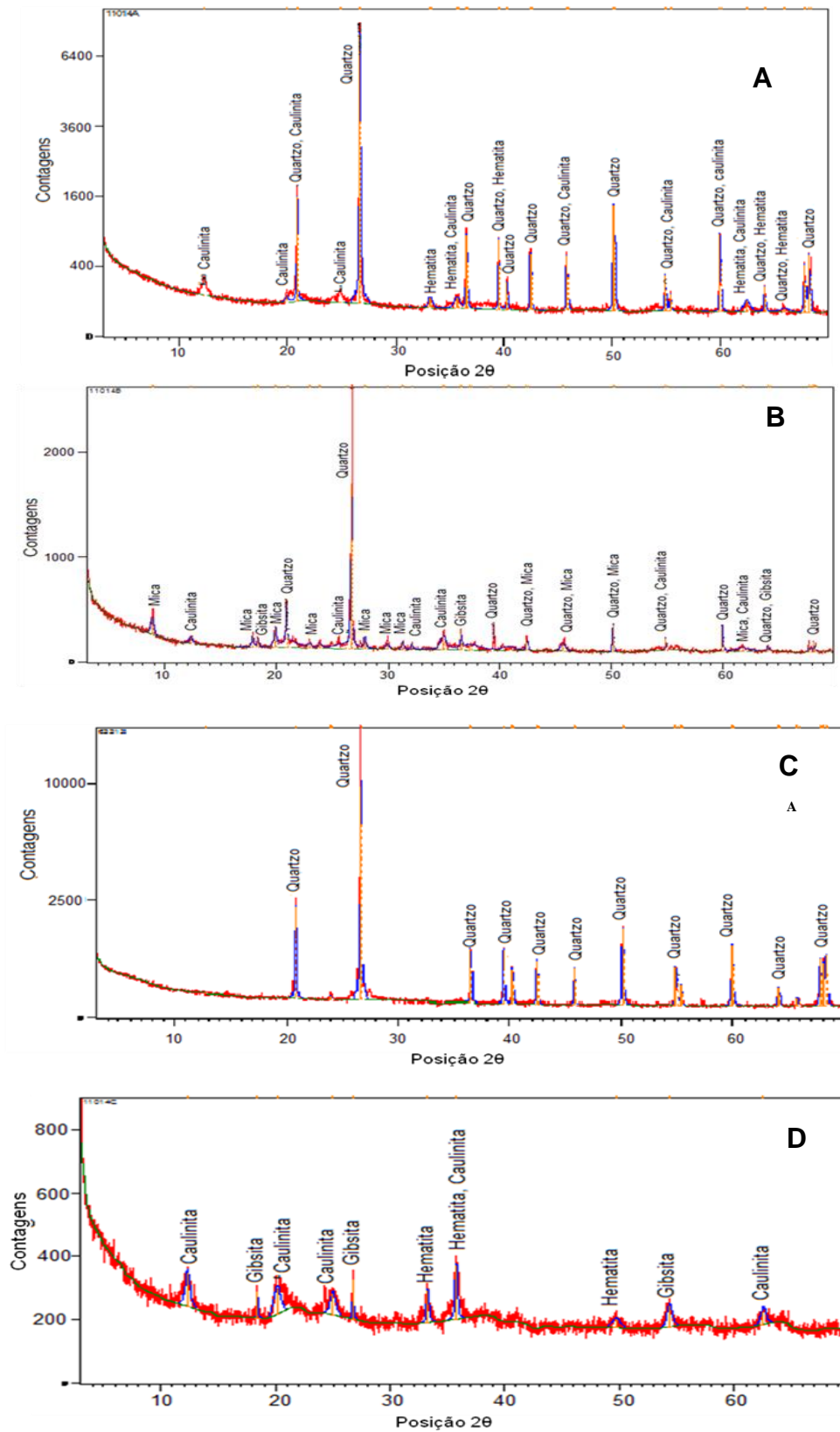


FIGURA 27. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X OBTIDOS PARA OS SOLOS (A) CAIUÁ; (B) KARST; (C) LITORAL E (D) SERRA GERAL



Estudos complementares foram realizados para a avaliação de ferro amorfo, em função de a sua maior solubilidade favorecer a aplicação de processos Fenton. Neste estudo apenas os solos Karst e Serra Geral mostraram ferro amorfo, em concentrações de 275 e 766 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

TABELA 10. CONCENTRAÇÃO DE FERRO AMORFO NOS SOLOS ESTUDADOS

|                           | <b>Caiuá</b> | <b>Karst</b> | <b>Litoral</b> | <b>Serra Geral</b> |
|---------------------------|--------------|--------------|----------------|--------------------|
| Fe (mg kg <sup>-1</sup> ) | 213,4        | 275,0        | 49,5           | 3920               |

### 5.3.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa (DRIFT)

Para complementar a caracterização química dos solos em estudo foi realizada análises na região do infravermelho, utilizando-se o modo de refletância difusa (FIGURA 28). A maior quantidade de sinais foi observada na amostra de solo Litoral, que será utilizado como referência para atribuição das absorções para os outros solos.

Absorções em torno de 3700-3500 cm<sup>-1</sup> (1) são referentes a grupos O-H livres de ligações de hidrogênio, que podem ser provenientes de O-H de minerais como caulinita e gibsita (FERREIRA, 2006). A banda larga e intensa centrada em 3390 cm<sup>-1</sup> (2) é característica de ligação de hidrogênio, principalmente em água (GUIMARÃES *et al.*, 2009; FERREIRA, 2006). Em 2930 e 2854 cm<sup>-1</sup> (3) ocorrem absorções características de deformações no plano de C-H de estruturas alifáticas.

As absorções em 2000 e 1160 cm<sup>-1</sup> (4) são provenientes de deformações de C-O de polissacarídeos. Em 1490 cm<sup>-1</sup> (5) se observa um sinal que pode ser associado à deformação de C-H de aromático ou ao estiramento de N=O (SALES, 2012). Em 1354 cm<sup>-1</sup> (6) aparece somente no solo Litoral, uma banda que pode ser atribuída á deformação C-H em CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> alifáticos, estiramento C-OH em OH fenólico e estiramento COO<sup>-</sup> (FONTANA, 2009; SALES, 2012).

Em 1030 cm<sup>-1</sup> (7) pode-se observar um sinal característico de deformação axial da ligação Si-O (FERREIRA, 2006; FERRARESI, 2012), enquanto que várias

absorções características do mineral quartzo (Q) foram observadas em 2240; 2123; 1793; 1870; 700; 569 e 526  $\text{cm}^{-1}$ .

O perfil espectroscópico dos solos Karst, Serra Geral e Caiuá é bastante similar ao anterior, observando-se, entretanto, ausência dos sinais referentes a C-H alifático (3) e à presença de elevadas concentrações de quartzo (Q).

Na caracterização dos solos da Serra Geral, destaque deve ser dado ao sinal centrado em 1640  $\text{cm}^{-1}$ , normalmente associado a ligações C=C de aromáticos, C=O de  $\text{COO}^-$ , deformação angular de água e à presença de grupos funcionais característicos de matéria orgânica (DIAS *et al.*, 2009), e ao sinal observado em 920  $\text{cm}^{-1}$ , característico da ligação Fe-O de hematita (FERREIRA, 2006).

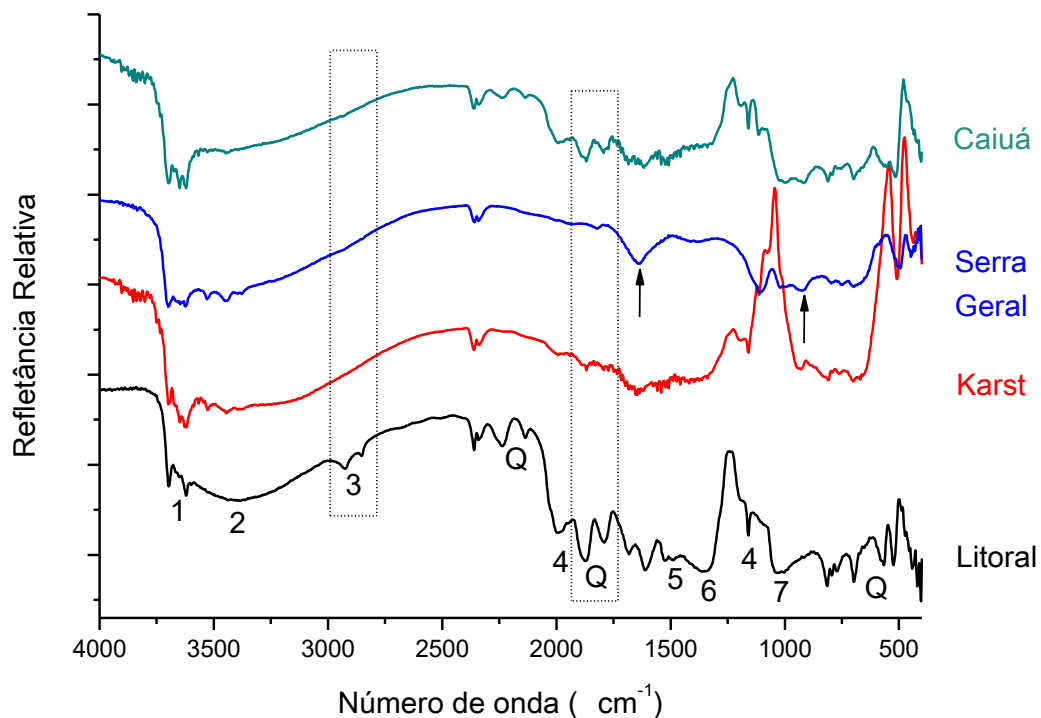


FIGURA 28. ESPECTROS INFRAVERMELHO (DRIFT) DAS AMOSTRAS DOS SOLOS EM ESTUDO

#### 5.4. ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS POR PROCESSOS FENTON

De maneira geral, são poucos os trabalhos que utilizam amostras de solos indeformadas, para avaliar o desempenho dos processos Fenton na remediação de

solos contaminados. Grande parte dos trabalhos é realizada em batelada, utilizando o solo na forma de suspensão ou lama. Nestas condições, a eficiência do processo é maximizada, basicamente em função da homogênea distribuição dos reagentes e do íntimo contato entre o solo e o reagente de Fenton (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Neste trabalho, os estudos de remediação foram realizados na própria coluna de amostragem, o que permitiu preservar grande parte das propriedades físicas do solo (amostras indeformadas) e, conseqüentemente, simular um processo de remediação *in-situ*. Nestas condições a percolação de peróxido de hidrogênio é dificultada pelo adensamento natural e compactação do solo, ao mesmo tempo em que o processo se torna menos homogêneo, em razão da heterogeneidade do solo e da ocorrência de fraturas e fissuras que possam criar caminhos preferenciais para os reagentes.

Para cada processo foi possível calcular a eficiência da degradação, utilizando-se a expressão apresentada a seguir:

$$\% \text{ Degradação} = \frac{TA - \sum (R + L + V)}{TA - V} \times 100$$

Onde: TA corresponde a massa adicionada de gasolina, R à massa de gasolina retida no solo após tratamento Fenton, L a massa de gasolina lixiviada durante a aplicação do processo e V a massa de gasolina perdida por volatilização ( $\approx 33\%$ ).

Para avaliar a eficiência de degradação dos BTEXs foi utilizada a mesma expressão anterior, levando-se em consideração o teor de cada composto na gasolina (benzeno: 0,5 %, tolueno: 2,8 %, etilbenzeno: 0,6 %, m,p-xilenos: 2,5 % e o-xileno: 1,2 %) e desconsiderando-se perdas por volatilização.

Devido à quantidade restrita de amostras, as análises em triplicatas foram realizadas apenas para os tratamentos que apresentaram maior eficiência.

### 5.4.1 Solo Serra Geral

#### 5.4.1.1 Degradação de HTPs

De acordo com os resultados apresentados na FIGURA 29, os processos Fenton viabilizados pela adição de peróxido de hidrogênio em concentração de 1 % permitiram a degradação de 56 % do teor de gasolina, o que demonstra o efeito catalítico das formas minerais de ferro. A este respeito é importante salientar que este tipo de solo apresenta uma elevada concentração de ferro mineral ( $216 \text{ g kg}^{-1}$ ), o que pode afetar negativamente a eficiência do tratamento, pois quando o ferro está em excesso, ele atua como agente sequestrante dos radicais hidroxila.

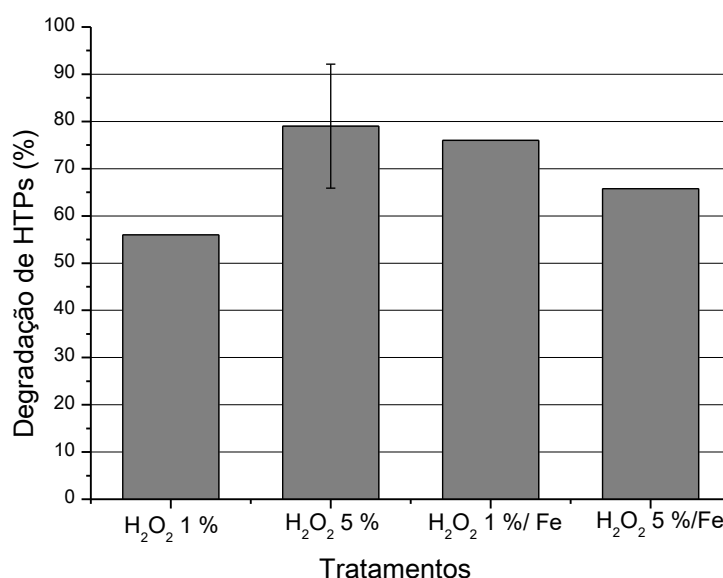


FIGURA 29. EFICIÊNCIA DO PROCESSO FENTON NA DEGRADAÇÃO DE HTPs NO SOLO SERRA GERAL

Embora a estimativa de desvio observada em ensaios em triplicata seja elevada, observa-se uma melhora na eficiência de degradação em sistemas Fenton assistidos por peróxido de hidrogênio em concentração de 5 %. Usualmente, a maior disponibilidade de peróxido favorece a reação de Fenton, até o limite em que efeitos sequestrantes de radical hidroxila se tornam significativos. Adicionalmente, o

peróxido pode favorecer a dessorção dos hidrocarbonetos retidos no solo, o que viabiliza as reações em solução e favorece a eficiência global do processo (WATTS *et al.*, 1994).

Resultados similares foram relatados por Xu e colaboradores (2006), que observaram maior degradação de diesel em solos, utilizando-se elevadas concentrações de peróxido de hidrogênio (20 %).

A adição de ferro solúvel ( $\text{Fe}^{2+}$ ) melhorou o desempenho do processo com o uso de peróxido de hidrogênio em concentração de 1 %, em razão do favorecimento cinético dos processos catalisados por íon ferroso. Este efeito diminui a decomposição do peróxido por reação com interferentes do meio (ex. matéria orgânica), favorecendo a geração de radical hidroxila e a degradação dos contaminantes.

Com o uso de peróxido de hidrogênio 5 %, a adição de ferro solúvel diminuiu a eficiência de degradação, provavelmente em razão de uma rápida conversão de  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$  e da precipitação deste último, com formação de espécies de menor poder catalítico (ex. oxo-hidroxos de ferro III) (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Desta forma, a maior eficiência de degradação foi observada com o uso de elevada concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 %), sem a adição de formas solúveis de ferro, o que atesta o poder catalítico das formas minerais de ferro existentes no solo. Nestas condições o tratamento permitiu reduzir para aproximadamente 20 o número de hidrocarbonetos detectados preliminarmente (cerca de 150). Dentre os compostos remanescentes pode-se destacar alguns alcenos, aromáticos como benzeno e tolueno, e principalmente hidrocarbonetos alifáticos, que são mais dificilmente degradados (FIGURA 30).

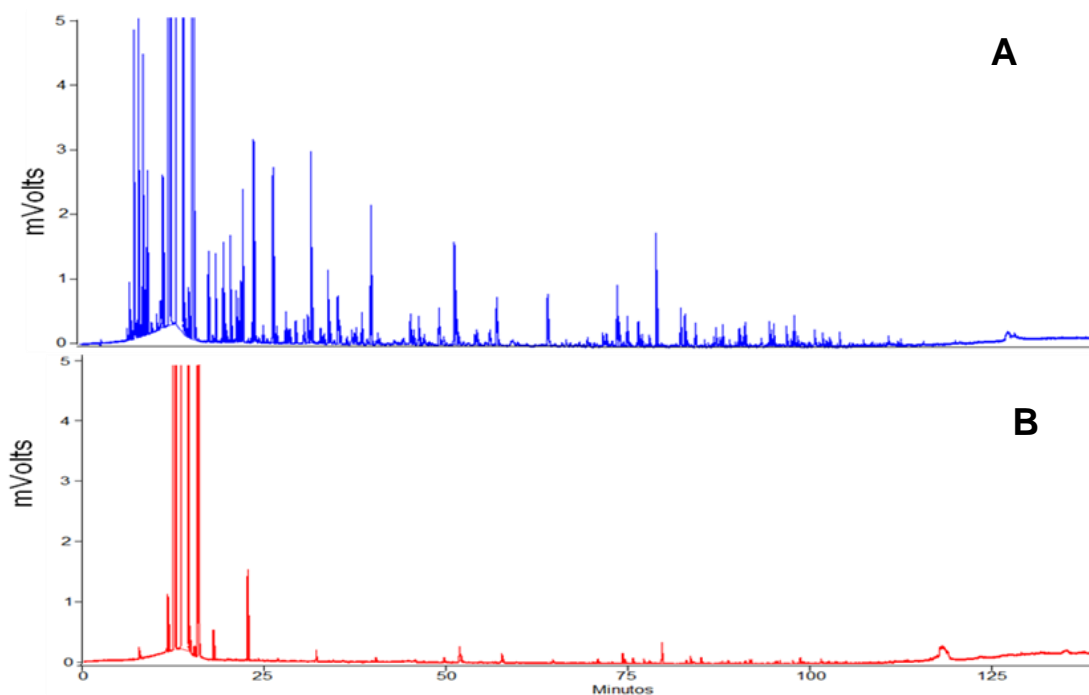


FIGURA 30. CROMATOGRAMAS DOS EXTRATOS DE SOLO EM HEXANO (A) ANTES E (B) APÓS O TRATAMENTO FENTON ( $H_2O_2$  5 %)

De acordo com a literatura, quando o ferro mineral é empregado como catalisador nas reações Fenton, maiores concentrações de peróxido são necessárias (WATTS *et al.*, 2005), o que é coerente com os resultados aqui apresentados.

Pereira e colaboradores (2009) estudaram a remediação de um solo argiloso contaminado com diesel, contendo  $258 \text{ g kg}^{-1}$  de ferro mineral. Estes autores concluíram que a adição de ferro não aumenta significativamente a eficiência de degradação. Por outro lado, Xu e colaboradores (2006) avaliaram a degradação de diesel em solos com diferentes teores de ferro, concluindo que o aumento na concentração de  $H_2O_2$  foi mais efetivo na eficiência do processo de degradação do contaminante do que a adição de ferro.

#### 5.4.1.2 Degradação de BTEXs

Em função da sua maior relevância toxicológica e ambiental, os BTEXs são os principais alvos em sistemas de remediação de solos contaminados. Nas condições em que este trabalho foi realizado, a degradação dos BTEXs se mostrou bastante eficiente em todas as condições (FIGURA 31A) e reprodutível (FIGURA 32B).

O processo viabilizado pelo uso de peróxido de hidrogênio 5 % permitiu a degradação praticamente completa dos BTEXs, com exceção de benzeno, degradado com eficiência próxima a 90 %.

De maneira geral, alcenos e compostos aromáticos são mais facilmente oxidados em processos Fenton, em razão da elevada eletrofilicidade do radical hidroxila. Assim, reações de adição em alcenos e de substituição eletrofílica em espécies aromáticas se processam rapidamente, provocando a também rápida degradação dos poluentes. O radical hidroxila também reage com compostos saturados, principalmente por abstração de hidrogênio, porém com velocidades bem mais reduzidas (WATTS e TEEL, 2005).

Watts e colaboradores (2000), ao estudarem a remediação de um solo contaminado por gasolina, também observaram que os BTEXs foram preferencialmente oxidados, atingindo taxas de degradação de 99 %. De acordo com estes autores, os BTEXs devem ser os alvos principais dos processos de remediação, em razão da sua elevada mobilidade favorecer a contaminação de águas subterrâneas. Deste ponto de vista, o risco associado a compostos alifáticos é significativamente menor, em função de a sua hidrofobicidade característica favorecer a sua sorção no solo, limitando a propagação e a contaminação de aquíferos.

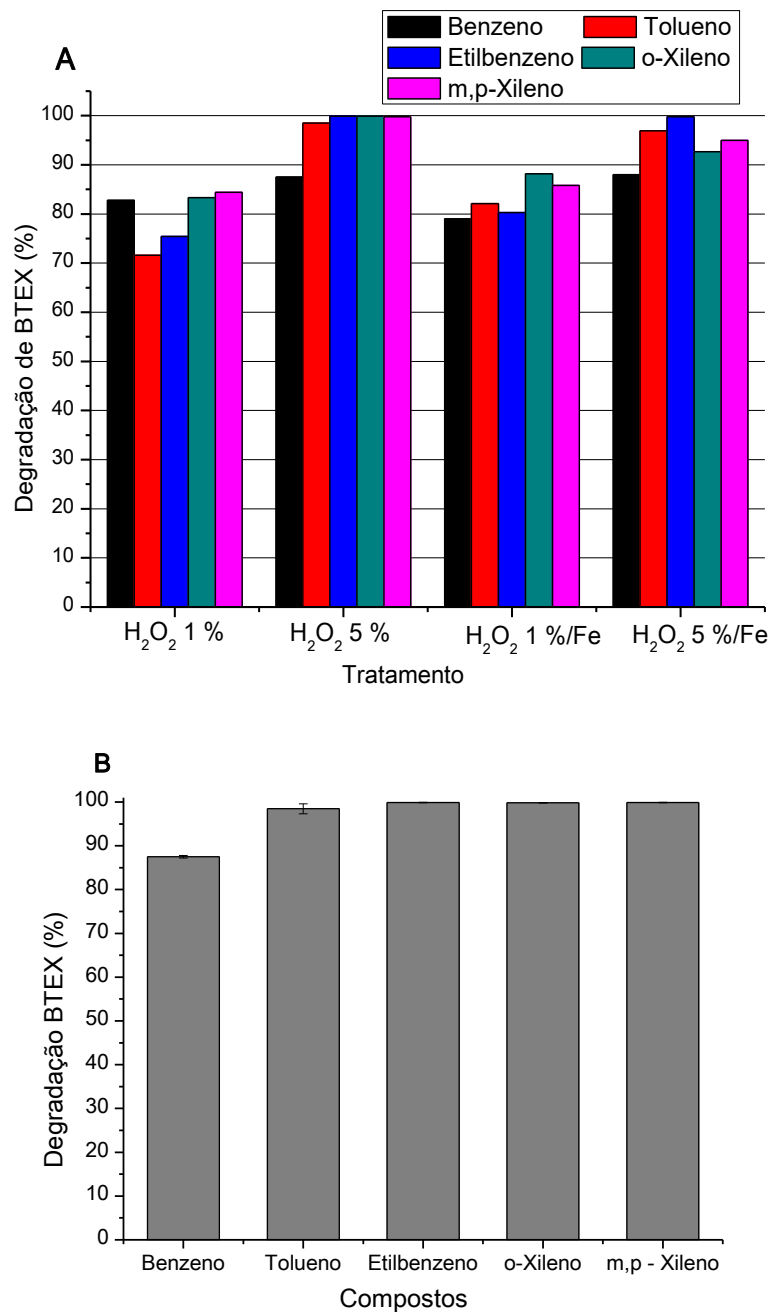


FIGURA 31. . (A) DEGRADAÇÃO DE BTEXS OBTIDA PARA OS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO SERRA GERAL, (B) MÉDIA E A ESTIMATIVA DE DESVIO PADRÃO OBTIDA PARA A TRIPLICATA DO ENSAIO COM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 %

#### 5.4.1.3 Lixiviação de BTEXS e HTPs

A aplicação do processo Fenton implica a percolação de reagentes através da coluna de solo, o que, obviamente, pode provocar a lixiviação dos poluentes. De acordo com Louro (2010), este efeito “rebote” pode provocar um significativo



aumento na concentração de poluentes orgânicos nas águas subterrâneas, o que é particularmente crítico no caso de BTEXs.

Com o propósito de avaliar a lixiviação de poluentes (HTPs e BTEXs) os líquidos percolados foram submetidos á extração com hexano e analisados pelas técnicas de rotina. Para o experimento controle, a coluna de solo fortificada com gasolina foi tratada somente com água, utilizando-se volumes e modos de aplicação análogos aos usados nos estudos de remediação.

Os resultados apresentados na FIGURA 32 demonstram que todos os tratamentos utilizados promoveram a lixiviação de BTEXs, em concentrações maiores do que as observadas no estudo controle. Como discutido anteriormente, o reagente de Fenton pode causar a dessorção dos compostos preliminarmente sorvidos no solo e na matéria orgânica, liberando-os para o meio aquoso. Embora esta dessorção possa aumentar a disponibilidade dos poluentes e favorecer a sua degradação, deve ser tratada com cautela, em razão de também facilitar a transferência dos contaminantes para os sistemas aquáticos.

Mesmo registrando-se importantes desvios nesta avaliação (FIGURA 32B), os resultados mostram um favorecimento da lixiviação de BTEXs em sistemas que envolveram a adição de soluções aquosas de  $Fe^{2+}$ . Trata-se de uma observação relevante, uma vez que o uso de formas solúveis de ferro, além de não melhorar a degradação de BTEXs (FIGURA 31A), favorece a sua lixiviação.

De acordo com Watts e colaboradores (1994), o processo de degradação no solo é comandado por processos de dessorção-oxidação. Desta forma, se a oxidação do contaminante ocorre mais rapidamente que a sua dessorção, maior é a taxa de degradação. Yeh e colaboradores (2002) também afirmam que, se após a dessorção existir quantidade insuficiente de oxidante, o contaminante vai permanecer na fase aquosa sem ser degradado, favorecendo a lixiviação. Em função destes argumentos é possível supor que a presença de formas solúveis de íon ferroso provoca a rápida decomposição do peróxido, produzindo elevadas quantidades de radical hidroxila, as quais, entretanto, podem ser consumidas por reação com componentes do solo (ex. matéria orgânica). Assim, o peróxido é consumido de forma menos produtiva, o que acaba por favorecer a lixiviação.

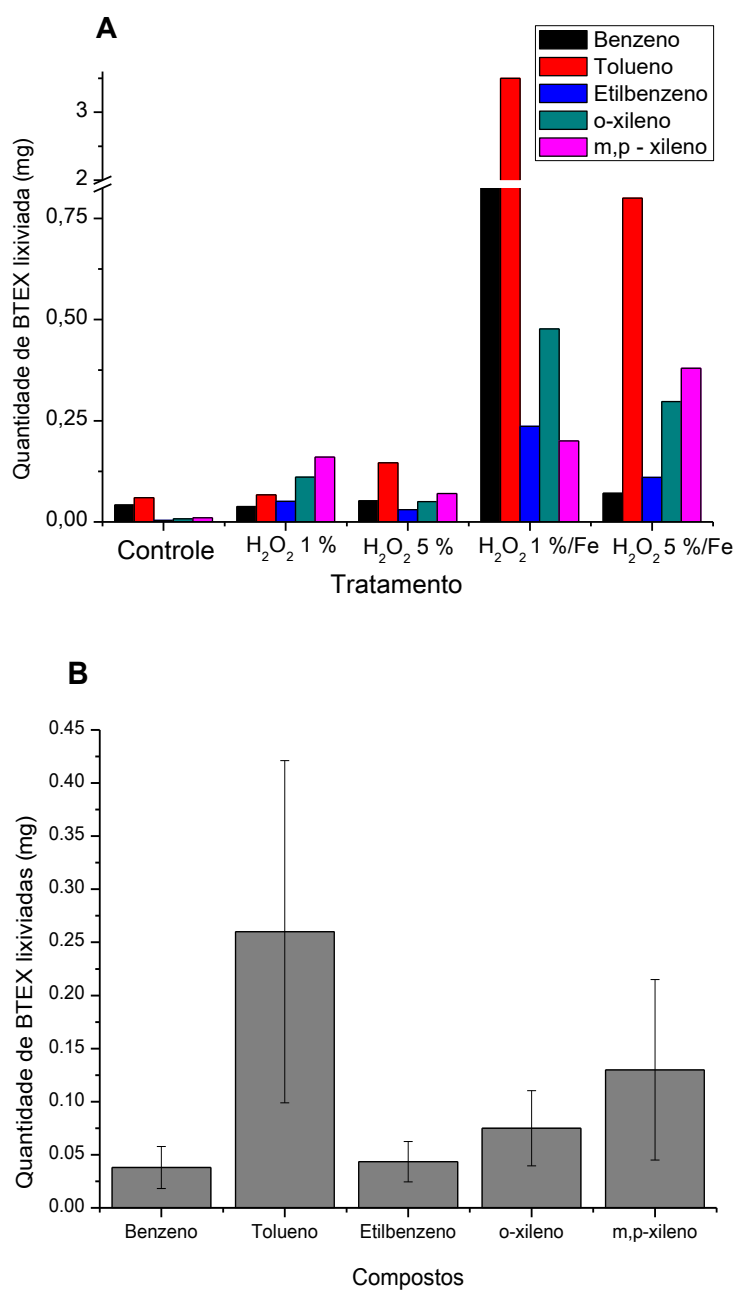


FIGURA 32. A) LIXIVIAÇÃO DE BTEXS PARA O CONTROLE E OS TRATAMENTOS APLICADOS NO SERRA GERAL, (B) MÉDIA E DESVIO PADRÃO OBTIDO PARA A TRIPLICATA DO ENSAIO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 %

Resultados similares foram observados nos estudos de lixiviação de HTPs (FIGURA 33). Neste caso, a caracterização cromatográfica permitiu a identificação de aproximadamente 40 compostos nos lixiviados do processo de maior eficiência (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 %), incluindo, além de etanol e BTEXs, alcenos, como 2-metilbuteno e 2-metilpenteno, alcanos, como pentano e isobutano e espécies aromáticas, como 1,2,4 trimetil benzeno e 2,3 dihidro indeno.

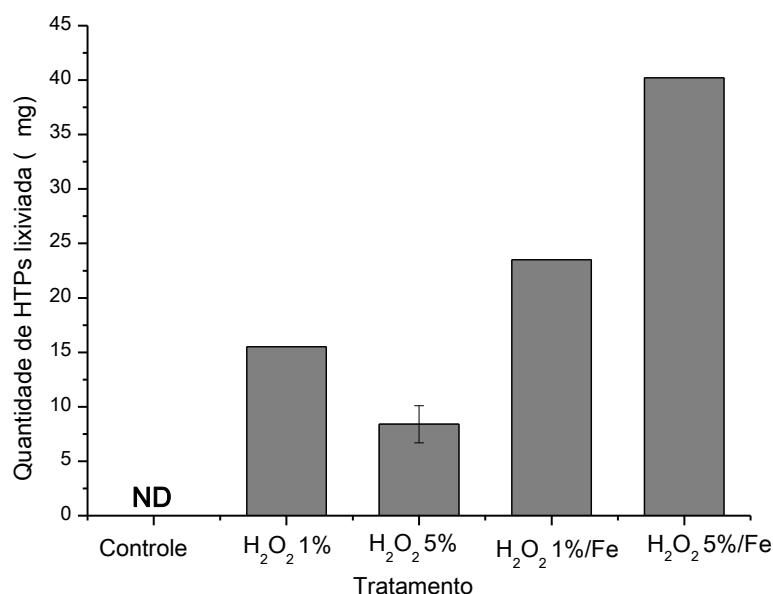


FIGURA 33. LIXIVIAÇÃO DE HTPs PARA O CONTROLE E OS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO SERRA GERAL

Embora os HTPs não sejam legislados, o seu monitoramento é importante, em razão de representar a totalidade de espécies com potencial poluente. Centenas de hidrocarbonetos encontrados no petróleo exibem diferentes toxicidades e mobilidade e, conseqüentemente, diferentes riscos para a saúde humana. Entretanto, a baixa correlação existente entre HTPs e o risco para a saúde pública e para o meio ambiente (WATTS *et al.*, 2000), acabam fazendo com que não sejam alvos de processos de remediação.

De qualquer forma, estima-se que a adoção de análises de HTPs com base nos riscos possa ter impacto significativo na aplicação de tecnologias para tratamento de áreas contaminadas, pois eles serão também alvo nos sistemas de remediação (WATTS *et al.*, 2000).

#### *5.4.1.4 Consumo de peróxido de hidrogênio e lixiviação de ferro*

A eficiência da degradação de contaminantes no solo por processos Fenton depende principalmente da concentração de peróxido de hidrogênio, pois é através da sua decomposição que é gerado radical hidroxila.

Quando aplicado em solos, a concentração de oxidante deve ser maior do que a usualmente empregada na remediação de efluentes aquosos, devido aos diversos interferentes que podem consumir o reagente.

Neste caso, o peróxido de hidrogênio foi completamente consumido nos quatro tipos de tratamento empregados, mesmo naqueles que apresentaram uma menor eficiência de degradação. Isto claramente implica que peróxido pode ser consumido em reações paralelas não produtivas, em relação à geração de radical hidroxila, envolvendo alguns constituintes do solo.

A lixiviação de ferro somente foi detectada nos tratamentos que envolveram a adição de ferro solúvel. Nos ensaios com peróxido de hidrogênio a 1 %, lixiviou 0,2 mg (adicionado 37,5 mg) e para os ensaios com 5 % lixiviou 16,1 (adicionado 176,1 mg). De acordo com Silva (2007), o ferro acumula no solo em razão de precipitação de complexos amorfos, após a oxidação de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ . Estes precipitados podem, inclusive, se depositar nos poros do solo, comprometendo a sua permeabilidade.

A ausência de lixiviação nos sistemas operados sem suplementação de ferro solúvel confirma a escassa solubilização de ferro a partir de formas minerais cristalinas, como hematita, que é preponderante neste tipo de solo.

#### *5.4.1.5 Considerações finais sobre o tratamento dos solos Serra Geral*

De maneira geral, foi possível observar que as formas minerais de ferro presentes no solo Serra Geral permitem a ocorrência de processos Fenton, o que permite uma eficiente degradação dos BTEXs. É importante salientar, entretanto,

que os hidrocarbonetos podem ser lixiviados durante o processo, o que é particularmente preocupante no caso dos BTEXs.

#### 5.4.2 Solos Litoral

##### 5.4.2.1 Degradação de HTPs

O solo Litoral é o que apresenta a maior macroporosidade, o que pode favorecer a percolação dos reagentes e garantir uma maior eficiência no tratamento. Por outro lado, este solo apresenta o menor teor de ferro mineral ( $1,5 \text{ g kg}^{-1}$ ) e o maior teor de matéria orgânica, o que pode favorecer o consumo menos produtivo do peróxido, afetando negativamente a eficiência do processo de remediação.

O solo Litoral foi o que apresentou a menor taxa de degradação dos contaminantes, em todas as condições avaliadas (FIGURA 34).

Com o uso de peróxido de hidrogênio 1 % a degradação foi da ordem de 20 %, provavelmente em função da baixa concentração de ferro mineral disponível para catálise. Quando se tem uma deficiência de ferro, o consumo de peróxido de hidrogênio é lento, o que resulta numa baixa geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, numa menor degradação do contaminante (CHAMARRO *et al.*, 2001; VILLA, 2007). Este solo também apresenta uma elevada concentração de matéria orgânica, que pode contribuir com o consumo de peróxido de hidrogênio e comprometer ainda mais a eficiência do processo.

O aumento da concentração de peróxido de hidrogênio para 5 % levou a uma redução na eficiência de degradação. Quando em excesso, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode reagir com os radicais formados, prejudicando a eficácia do processo (NARAYANAN; MAGESH; RAJENDRAN, 2003; WALLING, 1975).

Em função da baixa concentração de ferro mineral, as melhores eficiências de degradação foram observadas com a adição de ferro solúvel ( $\text{Fe}^{2+}$ ), principalmente com o uso da menor concentração de peróxido de hidrogênio (1 %). Resultado semelhante foi relatado por Villa e colaboradores (2010), ao avaliar a

degradação de diesel em um solo arenoso. A adição de ferro solúvel permitiu a degradação de 48 % do contaminante, enquanto que nos ensaios catalisados pela forma mineral houve degradação de apenas 28 %.

Para o tratamento com peróxido de hidrogênio 5 % e adição de ferro, houve uma diminuição da degradação, como ocorreu para o serra geral, devido á precipitação do  $\text{Fe}^{3+}$  em complexos amorfos, de menor poder catalítico, como discutido anteriormente.

O tratamento de maior eficiência ( $\text{H}_2\text{O}_2$  1 %/ $\text{Fe}^{2+}$ ) permitiu reduzir de 150 para 33 o número de hidrocarbonetos detectados por cromatografia em fase gasosa (FIGURA 35), dentre os quais foi possível identificar isopentano, 2-metil pentano, 2-metil hexano, entre outros compostos.

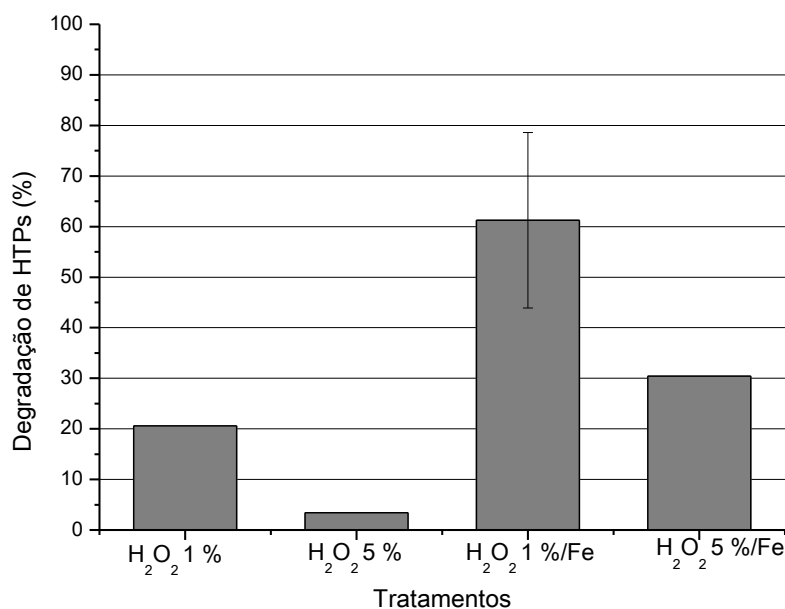


FIGURA 34. EFICIÊNCIA DO PROCESSO FENTON NA DEGRADAÇÃO DE HTPs NO SOLO LITORAL

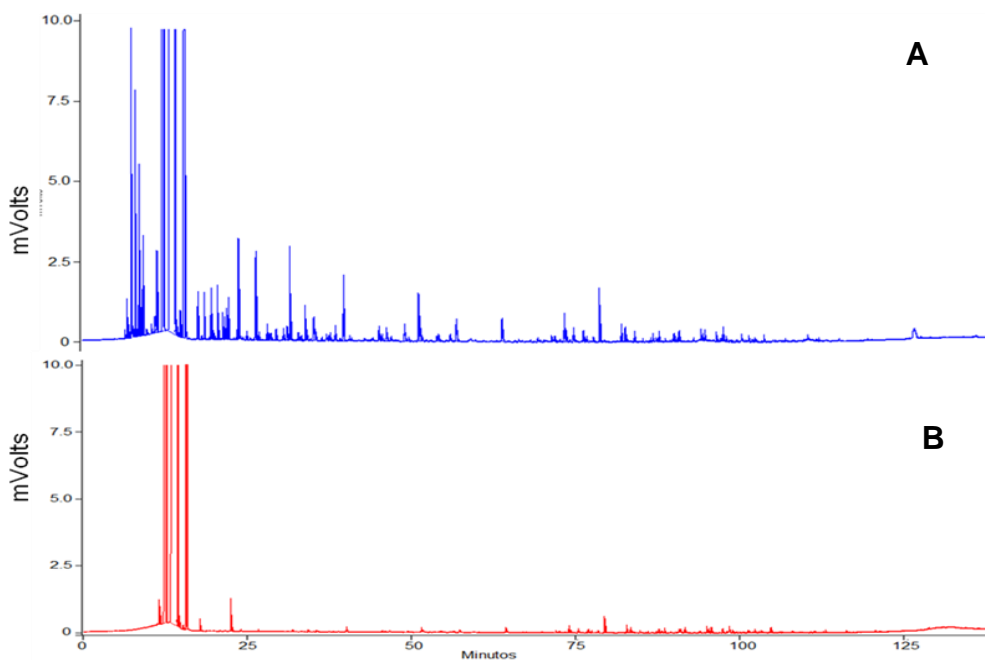


FIGURA 35. CROMATOGRAMAS DOS EXTRATOS DE SOLO EM HEXANO (A) ANTES E (B) APÓS O TRATAMENTO FENTON ( $\text{H}_2\text{O}_2$  1 %/  $\text{FE}^{2+}$ )

Em geral, observou-se que a baixa concentração de ferro mineral torna necessária a fortificação com formas solúveis de ferro, assim como observado por Xu e colaboradores (2006) em estudos envolvendo solos arenosos contaminados por diesel.

A presença da matéria orgânica, aproximadamente 4 %, pode ter prejudicado a eficiência do processo neste solo, pois a mesma pode reagir com o peróxido e com os radicais formados, impedindo a oxidação do contaminante. Diversos estudos relatam um significativo aumento no consumo de peróxido de hidrogênio e uma diminuição da eficiência do processo, com o aumento do teor de matéria orgânica no solo (ROMERO *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2006; ROMERO *et al.*, 2011; SUN e YAN, 2008).

#### 5.4.2.2 Degradação de BTEXs

De acordo com os resultados apresentados na FIGURA 36, todos os tratamentos permitiram elevada eficiência na degradação dos BTEXs,

particularmente os sistemas suplementados com ferro solúvel em que a degradação alcançou valores da ordem de 90 %.

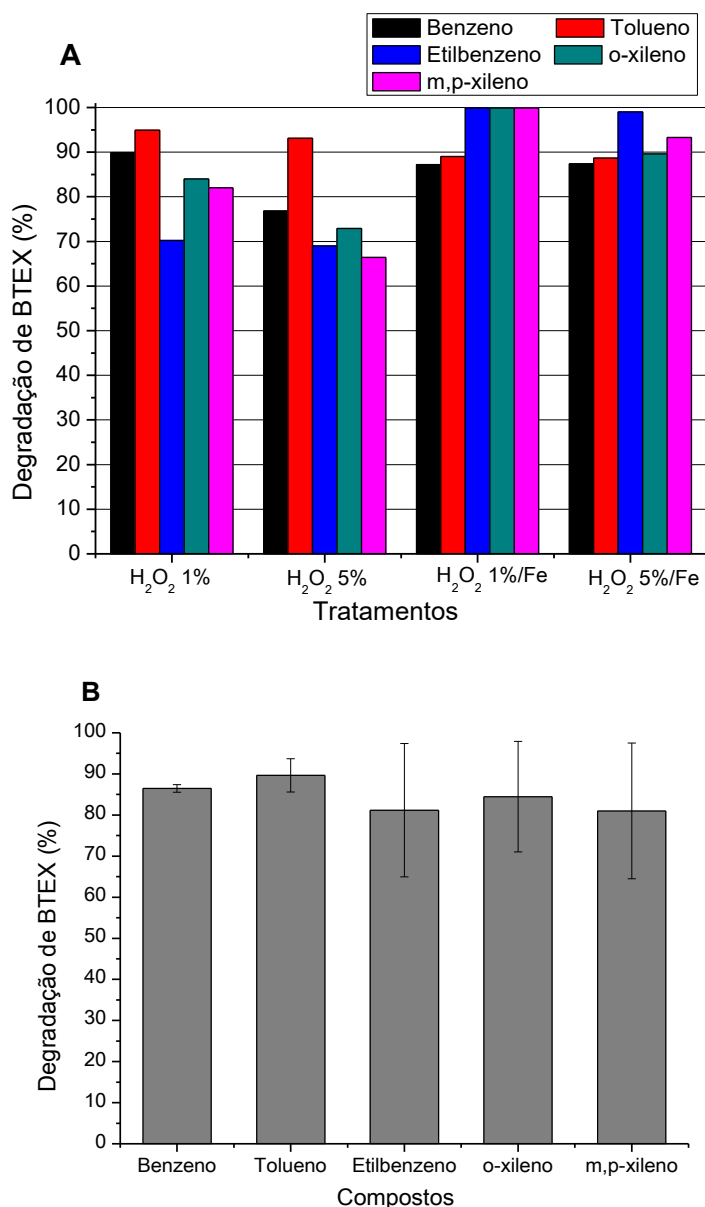
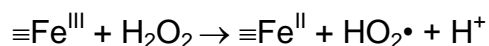


FIGURA 36. (A) DEGRADAÇÃO DE BTEXS PARA OS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO LITORAL, (B) MÉDIA E ESTIMATIVA DE DESVIO PADRÃO OBTIDO PARA A TRIPLICATA DO ENSAIO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1%/ FE<sup>2+</sup>

Levando-se em consideração os baixos valores de degradação observados no monitoramento de HTPs (FIGURA 34) e a elevada eficiência na degradação dos mais facilmente degradados BTEXs (FIGURA 36), mesmo na presença de baixas concentrações de ferro mineral, é possível pressupor a participação de outras



espécies oxidantes, como radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2\bullet$ ). Trata-se de uma espécie de menor poder oxidante, que pode ser gerada por meio de reações heterogêneas com elevadas concentrações de peróxido de hidrogênio e óxidos de ferro (WATTS E TEEL, 2005), como mostra a reação a seguir:



#### 5.4.2.3 Lixiviação de BTEXs e HTPs

Os resultados apresentados nas FIGURAS 37 e 38 mostram que, de maneira geral, todos os tratamentos envolvendo o uso de peróxido de hidrogênio 1 % provocam a lixiviação de maiores quantidades de BTEXs e HTPs, respectivamente.

Em primeira análise, a lixiviação de menores concentrações de BTEXs e de quantidades não detectáveis de HTPs com o uso de maiores concentrações de peróxido parece incoerente. Para elucidar esta questão, entretanto, são necessários controles adicionais, relacionados, por exemplo, com a natureza química dos subprodutos formados no processo, tema que será motivo de futuras investigações.

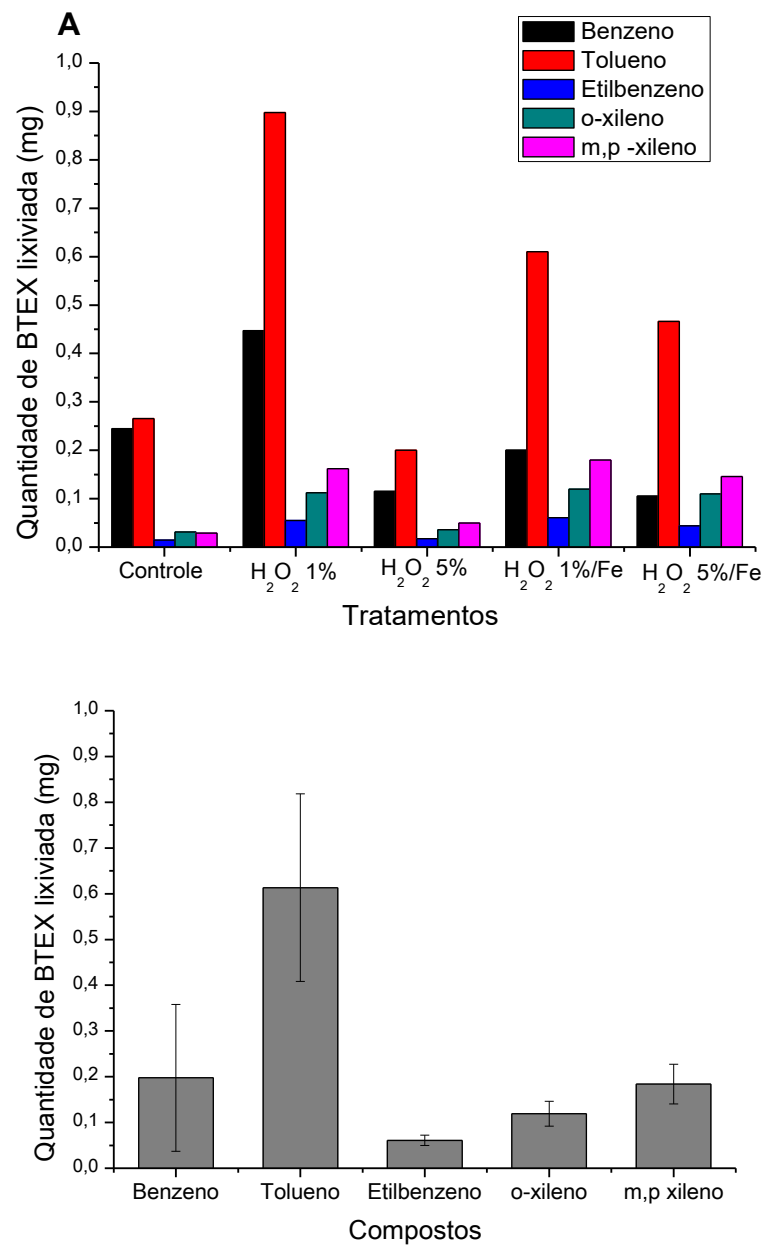


FIGURA 37. A) LIXIVIAÇÃO DE BTEXS OBTIDA PARA O CONTROLE E TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO LITORAL, (B) MÉDIA E ESTIMATIVA DE DESVIO PADRÃO OBTIDA PARA A LIXIVIAÇÃO NA TRIPPLICATA DO ENSAIO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1 %/Fe<sup>2+</sup>

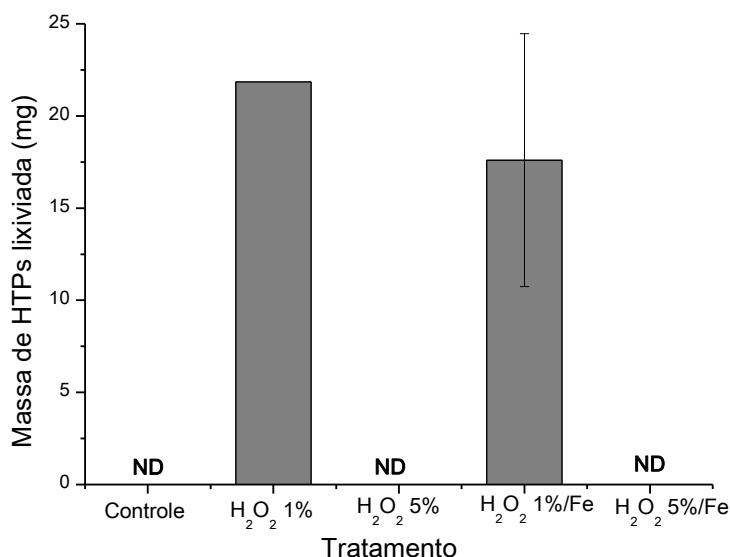


FIGURA 38. LIXIVIAÇÃO DE HTPs PARA O CONTROLE E TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO LITORAL

Apesar de não ter sido possível quantificar os HTPs lixiviados por espectrofotometria UV-Vis, a análise cromatográfica permitiu identificar que aproximadamente 27 compostos foram detectados para o controle, já para o tratamento com peróxido de hidrogênio 1%/ Fe<sup>2+</sup> foram detectados em média 20 compostos, entre eles isobutano, isopentano, 2 metil-pentano, 1,2,3 trimetil benzeno, etanol, entre outros compostos.

#### 5.4.2.4 Consumo de peróxido de hidrogênio e lixiviação de ferro

Apesar das eficiências de degradação relativamente baixas, o consumo de peróxido de hidrogênio variou entre 80 e 100% (FIGURA 39), o que sugere o que já foi descrito como consumo não produtivo, principalmente envolvendo reações com a matéria orgânica que é abundante neste tipo de solo.

Diversos estudos relatam rápido consumo de peróxido e baixa eficiência de degradação em solos contendo elevado teor de matéria orgânica no solo (ROMERO *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2006; ROMERO *et al.*, 2011; SUN e YAN, 2008). De forma

geral, quanto maior a quantidade de matéria orgânica no solo, maior o consumo do oxidante e menor a eficiência de degradação.

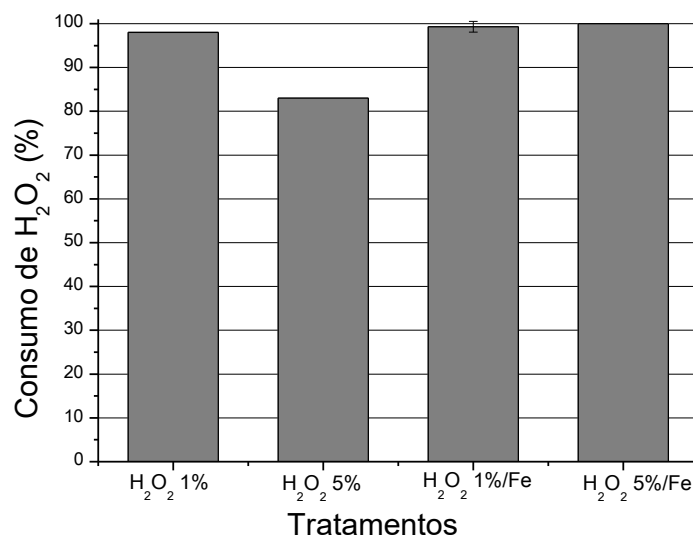


FIGURA 39. CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NOS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO LITORAL

A lixiviação de ferro foi detectada apenas para os tratamentos que tiveram a adição de ferro solúvel. Vale lembrar que este solo apresenta a menor concentração de ferro entre os solos estudados, e que a difração de Raios-X não permitiu a identificação de nenhuma forma cristalina de ferro, em razão da forte interferência do quartzo.

Nos ensaios com peróxido de hidrogênio a 1 % lixiviou aproximadamente 3,35 mg de Fe. Já para os ensaios com 5 % lixiviou 352,0 mg, aproximadamente o dobro da quantidade adicionada, o que ocorreu a lixiviação do ferro mineral presente no solo. De acordo com Villa e colaboradores (2008), elevadas concentrações de peróxido de hidrogênio possibilitam a degradação da matéria orgânica, favorecendo a solubilização de metais associados à mesma. Ele afirma também que o uso de altas concentrações de peróxido de hidrogênio, torna o meio fortemente oxidante o que favorece a mudança do estado de oxidação dos metais possibilitando a sua solubilização.

#### 5.4.2.5 Considerações finais sobre o tratamento dos solos litoral

Devido à baixa concentração de ferro mineral, o tratamento deste solo por processos Fenton requer a suplementação com formas solúveis de ferro. Mesmo nestas condições a degradação não se vê favorecida, em função do efeito interferente do alto teor de matéria orgânica que caracteriza este solo.

#### 5.4.3 Solos Caiuá

##### 5.4.3.1 Degradação da HTPs

O solo Caiuá é franco arenoso, possui concentração de ferro mineral ( $30 \text{ g kg}^{-1}$ ) e baixo pH (4,60), o que pode favorecer reações Fenton, sem a necessidade de fortificação com formas solúveis de ferro. Para este solo foram observadas elevadas taxas de degradação, em todas as condições avaliadas (FIGURA 40).

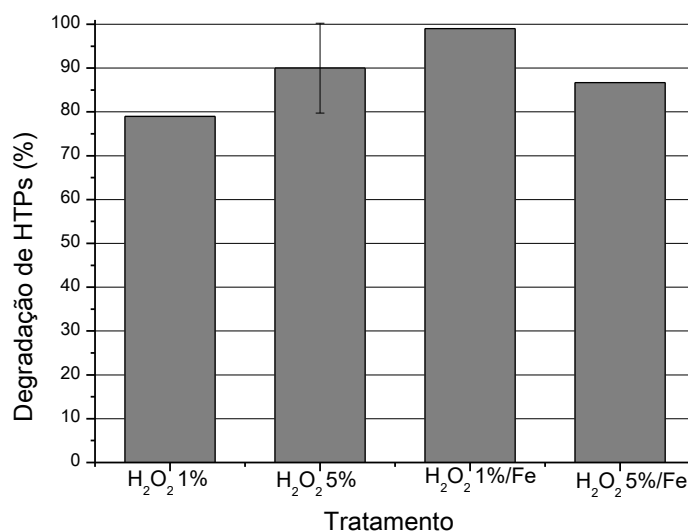


FIGURA 40. EFICIÊNCIA DO PROCESSO FENTON NA DEGRADAÇÃO DE HTPs NO SOLO CAIUÁ

A caracterização cromatográfica do solo após tratamento mostrou uma melhor desempenho do sistema operado somente com peróxido de hidrogênio 5%. Nestas condições foram observados aproximadamente 30 compostos remanescentes (FIGURA 41), correspondendo praticamente aos mesmos identificados no tratamento dos outros tipos de solo.

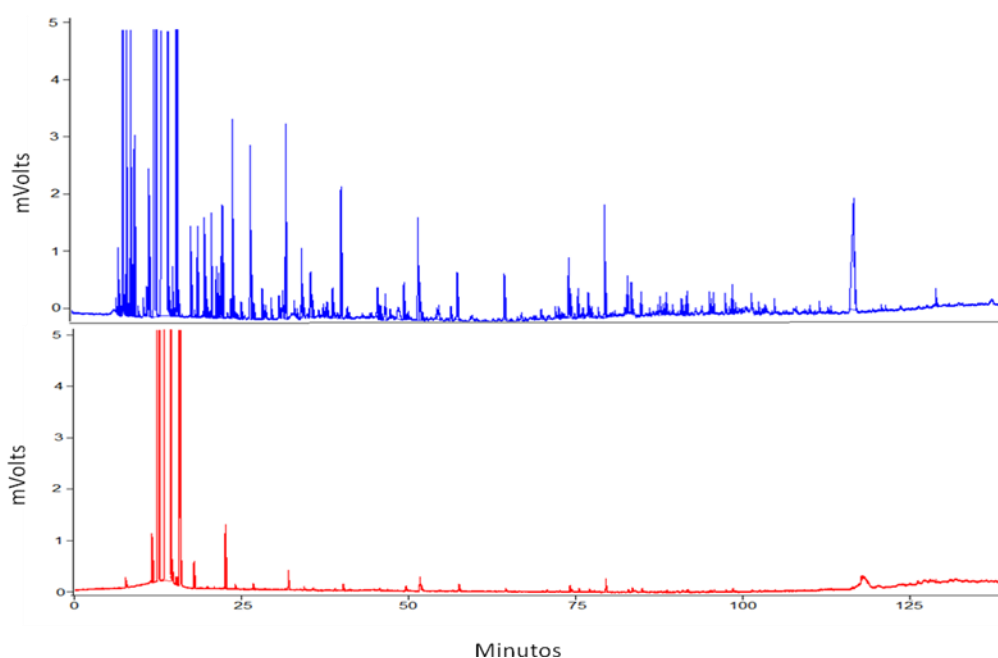


FIGURA 41. CROMATOGRAMAS DOS EXTRATOS DE SOLO EM HEXANO (A) ANTES E (B) APÓS O TRATAMENTO FENTON ( $H_2O_2$  5 %)

Resultados semelhantes foram relatados por Watts e colaboradores (2000) em estudos de remediação de um solo contendo concentração similar de ferro ( $33,5 \text{ g kg}^{-1}$ ), contaminado com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Neste trabalho, taxas de degradação da ordem de 90 % foram observadas, com pouca influência da adição de formas solúveis de ferro.

### 5.4.3.2 Degradação de BTEXs

Todos os tratamentos mostraram resultados satisfatórios na degradação dos BTEXs, alcançando níveis de degradação superiores a 85 % (FIGURA 42), com poucas modificações associadas a diferenças na concentração de peróxido ou à presença de formas solúveis de ferro.

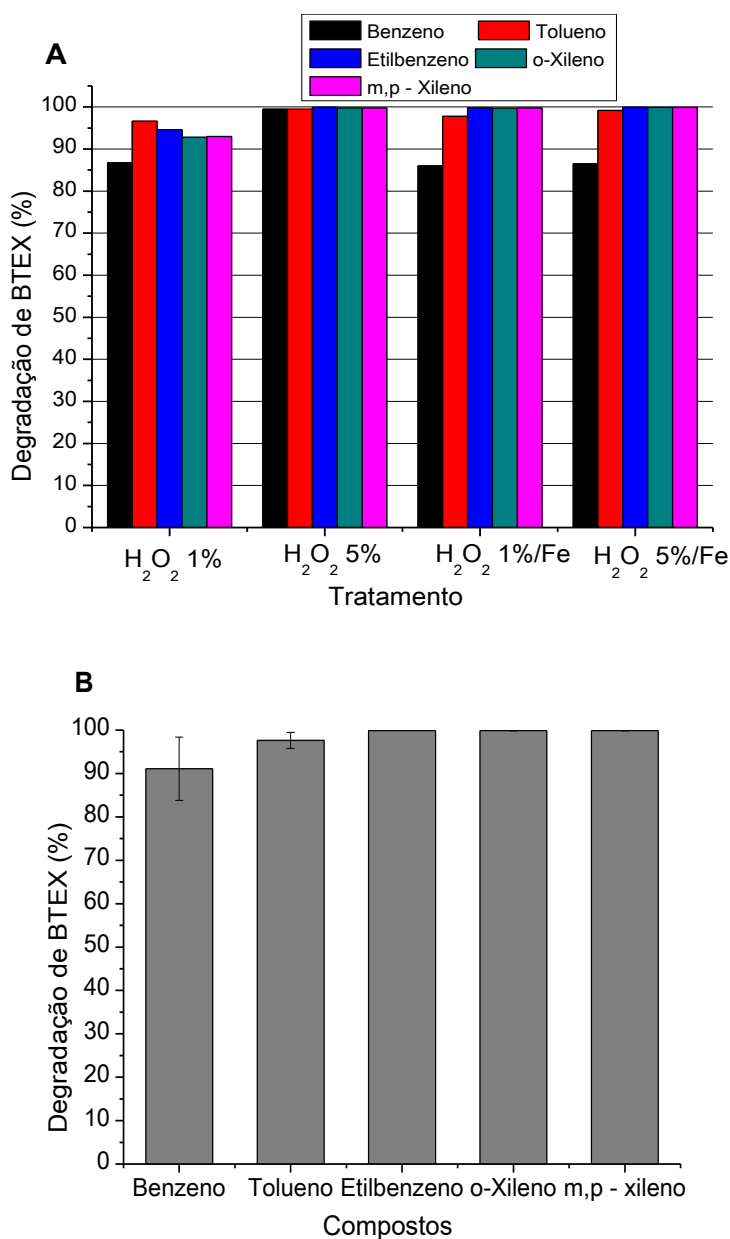


FIGURA 42. (A) DEGRADAÇÃO DE BTEX PARA OS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO CAIUÁ, (B) MÉDIA E ETIMATIVA DE DESVIO PADRÃO OBTIDO PARA A TRIPLICATA DO ENSAIO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 %

### 5.4.3.3 Lixiviação de BTEXs e HTPs

De acordo com os resultados apresentados na FIGURA 42, a lixiviação de BTEXs no ensaio controle é bastante significativa para este tipo de solo, provavelmente em decorrência do elevado teor de areia (70 %) que favorece a percolação dos contaminantes, e da baixa concentração de matéria orgânica, fatores estes que favorecem a dispersão dos contaminantes. Durante os tratamentos estudados foi observada uma menor lixiviação de BTEXs, particularmente com o uso de peróxido de hidrogênio 5 %, que corresponde à melhor condição de tratamento.

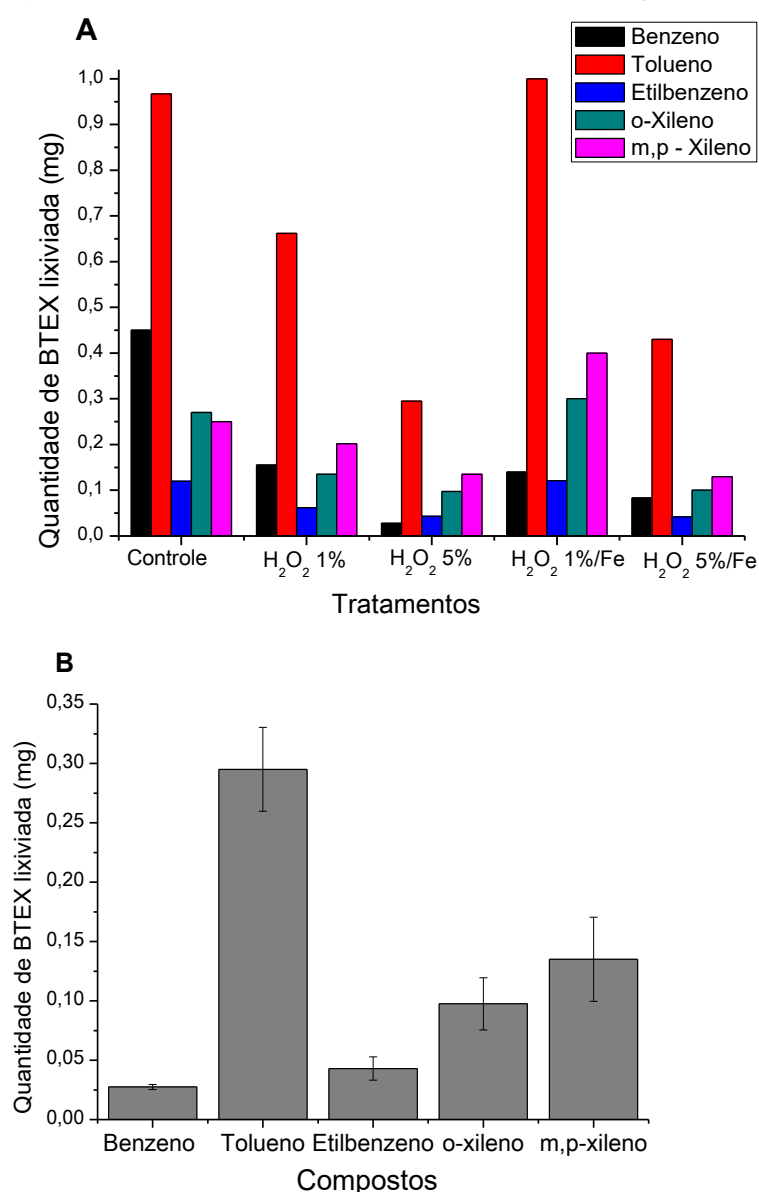


FIGURA 43. (A) LIXIVIAÇÃO DE BTEX OBTIDA PARA O CONTROLE E TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO CAIUÁ, (B) MÉDIA E ESTIMATIVA DESVIO PADRÃO OBTIDA PARA A LIXIVIAÇÃO NA TRIPPLICATA DO ENSAIO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 %



Para os HTPs (FIGURA 44) foram observados resultados similares aos BTEXs nos estudos de lixiviação (FIGURA 43).

Por meio de análise cromatográfica foi possível identificar que, tanto no ensaio controle, quanto no tratamento com peróxido 5 %, aproximadamente 50 compostos foram lixiviados, principalmente alcenos e aromáticos, incluindo BTEX, naftaleno e 1-metil etilbenzeno.

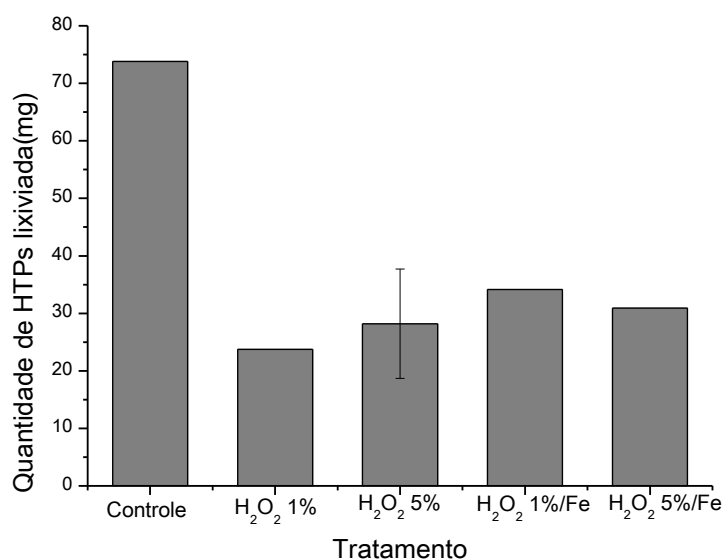


FIGURA 44. LIXIVIAÇÃO DE HTPs PARA O CONTROLE E TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO CAIUÁ

#### 5.4.3.4 Consumo de peróxido de hidrogênio e lixiviação de ferro

Os resultados apresentados na FIGURA 45 indicam um consumo incompleto e similar de peróxido de hidrogênio em todas as condições estudadas, provavelmente em razão do baixo teor de matéria orgânica neste solo. Estes resultados sugerem que no tratamento de solos, grande parte do consumo de peróxido é decorrente de reações com a matriz, e não na geração de radicais.

Para este solo também só foi possível determinar ferro nos ensaios realizados com adição do mesmo. Sendo que a quantidade lixiviada foi de 0,22 e 0,60 mg para os tratamentos com 1 e 5% de peróxido de hidrogênio, quantidades bem inferiores das que foram adicionadas. Desse modo, maior parte de ferro ficou retido no solo, como já foi explicado anteriormente no item 5.4.1.4.

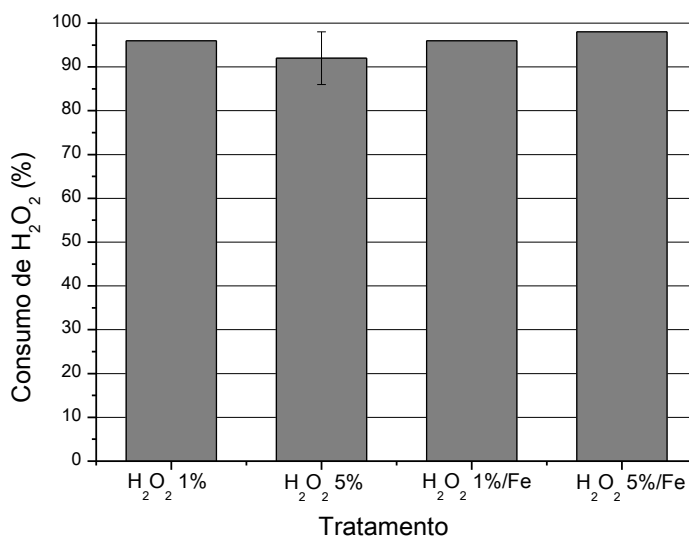


FIGURA 45. CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NOS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO CAIUÁ

#### 5.4.3.5 Considerações finais sobre o tratamento dos solos Caiuá

Em função do teor de ferro mineral, este solo pode ser eficientemente tratado sem a necessidade de formas solúveis de ferro. Por outro lado, o baixo teor de matéria orgânica favorece a degradação produtiva do peróxido, o que se traduz em elevada eficiência de degradação.

Devido às características desse solo, a lixiviação de contaminantes foi favorecida. No entanto, a quantidade lixiviada durante a aplicação dos foi inferior ao ensaio controle.

#### 5.4.4 Solos Karst

##### 5.4.4.1 Degradação de HTPs

Neste tipo de solo, elevadas eficiências de degradação foram observadas em todas as condições em que o processo Fenton foi aplicado (FIGURA 46). Esta elevada eficiência pode ser devida a vários fatores relevantes, dentre os que contam: presença de mica, forma mineral constituída de  $\text{Fe}^{2+}$  que mostra elevada atividade catalítica em processos Fenton e baixa concentração de matéria orgânica, o que diminui a retenção do contaminante e favorece a reação produtiva do peróxido de hidrogênio.

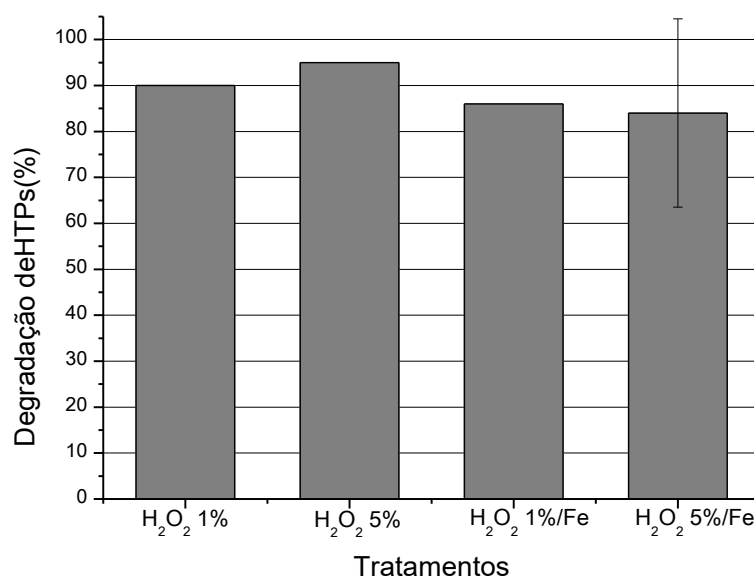


FIGURA 46. EFICIÊNCIA DO PROCESSO FENTON NA DEGRADAÇÃO DE HTPs NO SOLO KARST

O tratamento com aplicação de peróxido de hidrogênio 1%/Fe foi o que apresentou menor degradação, diferentemente do apresentado pelos outros solos. Acredita-se que esse resultado é devido à presença de  $\text{Fe}^{2+}$  tanto no mineral quanto em solução. Nas reações catalisadas por  $\text{Fe}^{2+}$ , o peróxido de hidrogênio é rapidamente consumido, oxidando  $\text{Fe}^{2+}$  à  $\text{Fe}^{3+}$ , que passa a exigir maiores

concentrações de peróxido de hidrogênio para que as reações de formação de radicais hidroxila continuem (WATTS e TEEL, 2005). Desse modo, pode-se dizer que a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada foi insuficiente, prejudicando a formação de radicais e conseqüentemente a degradação.

O tratamento realizado na presença de peróxido 5 % foi o mais eficiente, independentemente da presença de ferro solúvel. Entretanto, a caracterização cromatográfica permitiu identificar BTEXs residuais na ausência de ferro, o que nos levou a considerar o sistema peróxido de hidrogênio 5 %/  $\text{Fe}^{2+}$  como o de melhor desempenho. Nestas condições aproximadamente 20 compostos foram detectados no solo após tratamento (FIGURA 47).

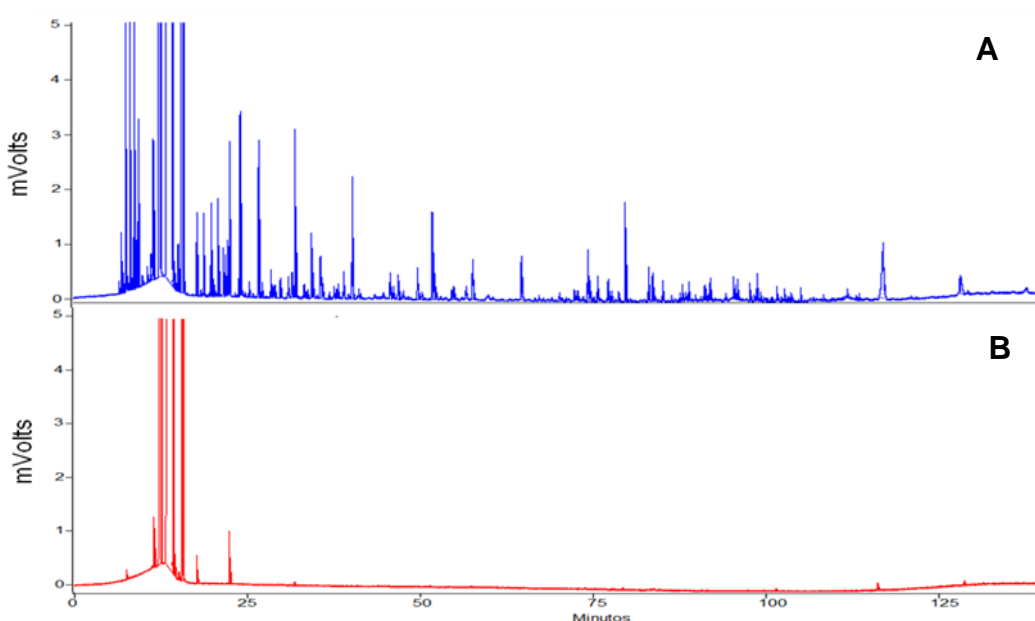


FIGURA 47. CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA O SOLO KARST (A) ANTES E (B) APÓS O TRATAMENTO FENTON ( $\text{H}_2\text{O}_2$  5 % /  $\text{Fe}^{2+}$ )

#### 5.4.4.2 Degradação de BTEXs

De maneira geral, todos os tratamentos permitiram uma eficiente degradação de BTEXs, usualmente com eficiência superior a 85 % (FIGURA 48), sendo que a menor degradação foi para o tratamento com aplicação de peróxido de hidrogênio 1 %/Fe, pelo mesmo motivo citado para os HTPs.

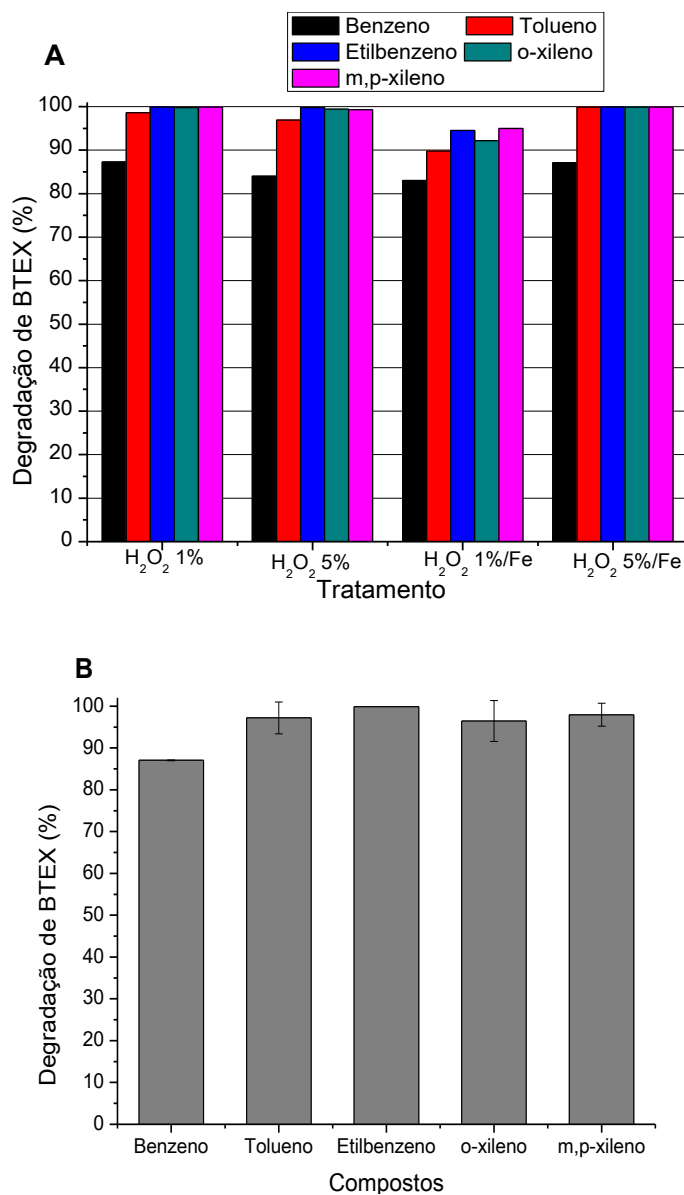


FIGURA 48. A) DEGRADAÇÃO DE BTEX PARA OS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO KARST, (B) MÉDIA E ESTIMATIVA DE DESVIO PADRÃO OBTIDO PARA A TRIPLICATA DO ENSAIO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5%/Fe<sup>2+</sup>

#### 5.4.4.3 Lixiviação de BTEX e HTPs

A maior quantidade lixiviada de BTEXs foi observada no tratamento peróxido de hidrogênio 1%/Fe (FIGURA 49), que também corresponde ao tratamento de menor eficiência de degradação.

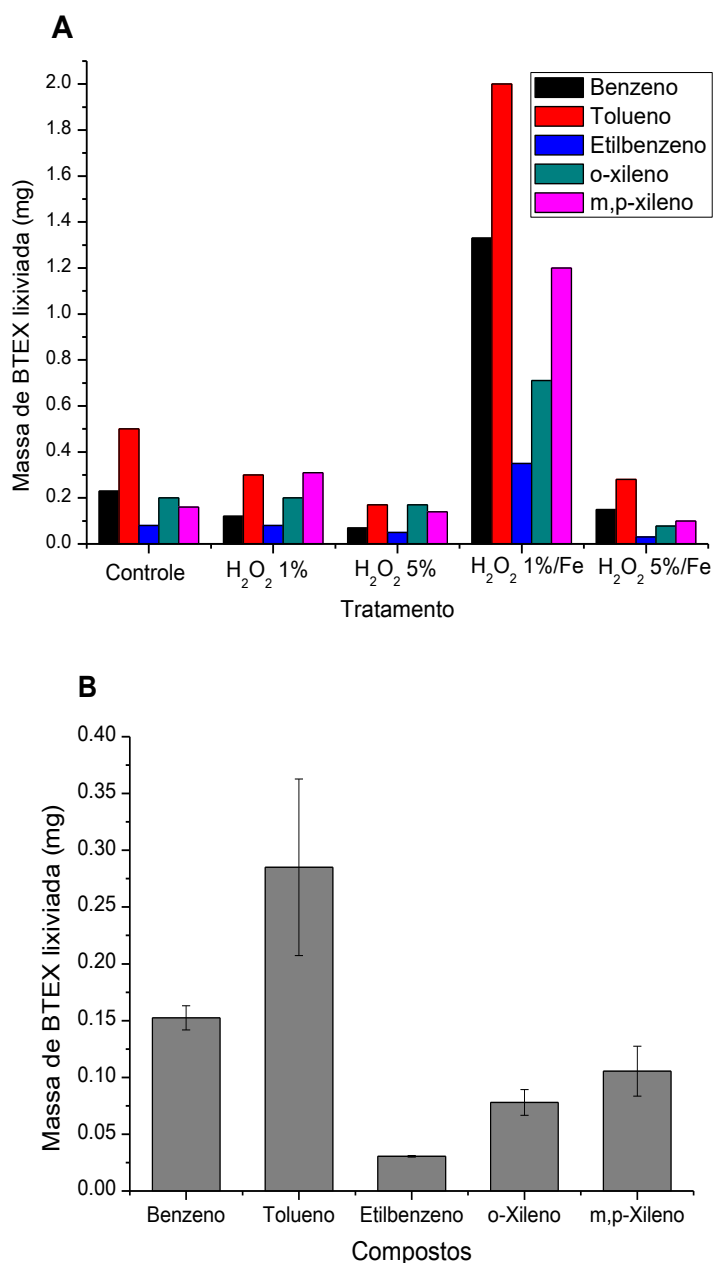


FIGURA 49. (A) LIXIVIAÇÃO DE BTEX OBTIDA PARA O CONTROLE E TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO KARST, (B) MÉDIA E ESTIMATIVA DE DESVIO PADRÃO OBTIDA PARA A LIXIVIAÇÃO NA TRIPLICATA DO ENSAIO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5%/Fe<sup>2+</sup>

Para os HTPs (FIGURA 50), maiores taxas de lixiviação foram observadas nos tratamentos de menor eficiência.

A análise cromatográfica permitiu detectar 45 compostos lixiviados no controle (água), e aproximadamente 30 compostos no lixiviado do tratamento peróxido 5%/Fe, correspondendo praticamente aos mesmos compostos citados para os solos anteriores.

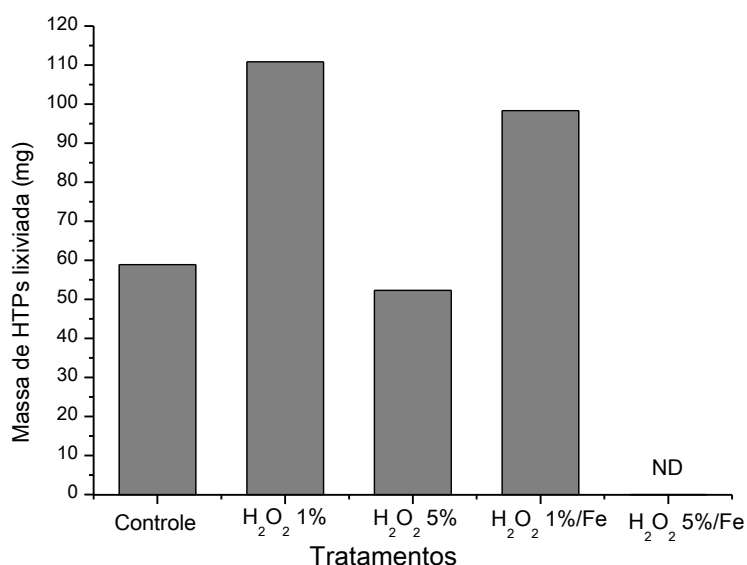


FIGURA 50. LIXIVIAÇÃO DE HTPs PARA O CONTROLE E TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO KARST

#### 5.4.4.4 Consumo de peróxido de hidrogênio e lixiviação de ferro.

Na FIGURA 51 são apresentados os resultados obtidos para o consumo de peróxido de hidrogênio.

O consumo de peróxido de hidrogênio foi total apenas para o tratamento com peróxido de hidrogênio 1%/Fe, o que reforça ainda mais a hipótese de que a quantidade adicionada deste reagente não foi suficiente para que após a oxidação de Fe<sup>2+</sup> (formação de Fe<sup>3+</sup>), as reações de formação de radicais continuassem, prejudicando a eficiência da degradação. O Karst entre os solos estudados foi o que apresentou menor teor de matéria orgânica, diminuindo o consumo de peróxido de hidrogênio.

Para este solo foi possível determinar a lixiviação de ferro para os tratamentos com aplicação de peróxido de hidrogênio 5 %, 1 %/Fe e 5 %/Fe sendo respectivamente os seguintes valores 0,50; 0,10 e 12,0 mg de ferro. Nos ensaios com adição de ferro, houve a adsorção do mesmo pelo solo, como já discutido anteriormente. Já para o ensaio com adição de peróxido de hidrogênio 5 %, houve a lixiviação de ferro do mineral, como ocorreu para o solo Litoral.

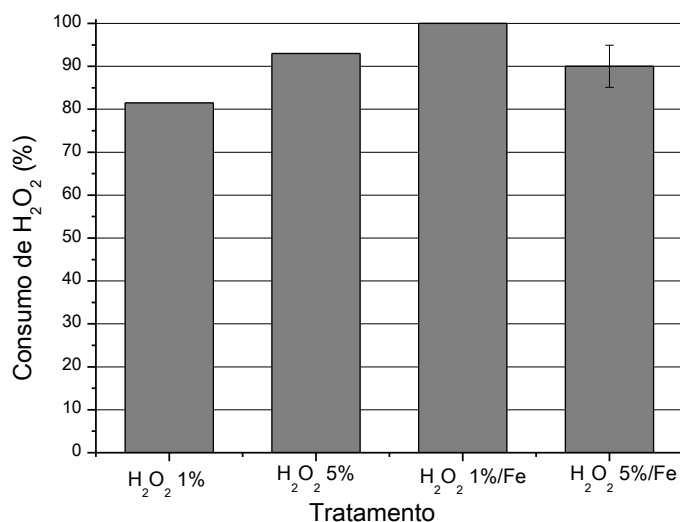


FIGURA 51. CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NOS TRATAMENTOS APLICADOS NO SOLO KARST

#### 5.4.4.5 Considerações finais sobre o tratamento dos solos Karst

Devido à presença de Fe<sup>2+</sup> todos os tratamentos se mostraram eficientes. A degradação dos BTEXs foi completa em sistemas envolvendo o uso de peróxido de hidrogênio 5 % com e sem a suplementação de ferro solúvel.

O baixo teor de matéria orgânica presente favoreceu a degradação do contaminante, bem como, diminuiu o consumo dos reagentes.



## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos para cada solo, foi possível verificar que as características da matriz exercem forte influência sobre o processo de degradação.

Dentre os parâmetros analisados, o teor de ferro mineral e de matéria orgânica, foram os que mais influenciaram na eficiência do processo. Sendo que em solos com maior teor de matéria orgânica a degradação foi desfavorecida, já em solos com elevado teor de ferro, além de dispensar a adição de formas solúveis, o processo apresentou uma maior eficácia.

Apesar da eficiência mostrada pelos processos Fenton no tratamento de solos contaminados com gasolina, o mesmo acaba desorvendo os compostos e que quando não é oxidado, acaba sendo lixiviado. No entanto, é importante salientar que os tratamentos que favoreceram menor lixiviação, foram justamente aqueles que apresentaram maior eficiência na degradação, o que reforça ainda mais a importância da caracterização do solo a ser tratado, pois aplicando Fenton em condições ideais os riscos de lixiviação são minimizados.

O processo Fenton pode ser aplicado com segurança, permitindo a degradação dos compostos alvo e evitando a sua lixiviação, desde que as condições de tratamento sejam otimizadas para cada tipo de solo.

## 7. REFERÊNCIAS

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRIGUEZ, J. Mecanismos e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 623-628, 2007.

ALBERECI, R.M.; ZAMPRONIO, C.G.; POPPI, R.J.; EBERLIN, M.N. Water solubilization of ethanol and BTEXS from gasoline: on-line monitoring by membrane introduction mass spectrometry. **Analyst**, v. 127, p. 230-234, 2002.

ANJOS, R.B. **Avaliação de BTEXS e HPAs no solo e água subterrânea, em postos de revenda de combustíveis: Estudo de caso na Cidade de Natal**. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

ANDRADE, J.A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I.C.S. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, v. 35, n. 3, p. 17 - 43, 2010.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Journal Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustível. Resolução Nº 40 de 25 de outubro de 2013. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2013/outubro/ranp%2040%20-%202013.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/outubro/ranp%2040%20-%202013.xml)>. Acesso em 21 de junho 2014.

ANVISA. **Resolução nº. 899**: Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. 2003.

ARAÚJO, M.L.M. A influência do aquífero Karst em Almirante Tamandaré. 2006. Disponível em: < [http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/PUBLICACOES/geografar\\_a\\_influencia\\_do\\_carste\\_em\\_at.pdf](http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/PUBLICACOES/geografar_a_influencia_do_carste_em_at.pdf)>. Acesso em 15 de julho 2014.

ARNOLD, S.M.; HICKEY, W.J.; HARRIS, R.F. Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition optimization and Product concentration. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n.8, p. 2083-2089, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16.161**: Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis — Tanque metálico subterrâneo — Especificação de fabricação e modulação. Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181**. Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.

CETESB. Emergências químicas atendidas pela CETESB. 2010. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/artigos/relatorios/acidquimicos\\_2010.zip](http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/artigos/relatorios/acidquimicos_2010.zip)>: Acesso em agosto de 2013.

CETESB. Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. 2013. Disponível em: < <http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/texto-explicativo.pdf> >. Acesso em abril de 2015.

CETESB. Poluição. 2015. Disponível em: < <http://solo.cetesb.sp.gov.br/solo/informacoes-basicas/informacoes-basicas-solo/poluicao/> >. Acesso abril de 2015.

CHAMARRO, E., MARCO, A., ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 1047-1051, 2001.

CHOU, S. S.; HUANG, C. P. Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 38, n. 12, p. 2719–2731, 1998.

CIMA. Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool. 2013. Disponível em: < [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder\\_resolucoes/resolucoes\\_cima/2013/rci\\_ma%201%20-%202013.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cima/2013/rci_ma%201%20-%202013.xml)>. Acesso em 10 de agosto de 2013.

CÔCCO, L.C. **Aplicação de redes neuronais artificiais para previsão de propriedades da gasolina a partir de sua composição química**. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2003.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). **Resolução nº 273**, de 29 de novembro de 2000.

CORSEUIL, H.X.; AIRES, J.R.; ALVAREZ, P.J.J. Implications of the presence of ethanol on intrinsic bioremediation of BTEXSS plumes in Brazil. **Hazardous Waste & Hazardous Materials**, v. 13, n. 2, p. 213-221, 1996.

CORSEUIL, H.X.; MARINS, M.D. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave? **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.2, n.2, p.50-54, 1997.

COSTA, A.C.S.; ALMEIDA, V.C.; NOZAKI, J. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 548-552, 2002.

CUNHA, P.O.; VARGAS, E.A.; GUIMARÃES, J.R.D.; LAGO, G.P.; ANTUNES, F.S.; SILVA, M.I.P. Effect of ethanol on the biodegradation of gasoline in an unsaturated tropical soil. **Journal International Biodeterioration e Biodegradation**, v.63, p.208–216, 2009.

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. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p.885-894, 2009.

EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2ª edição. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de solo. 1997. 212 p.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1994. Disponível em: < <http://www.epa.gov/oust/pubs/tums.htm> >. Acesso em 15 de agosto de 2013.

EPA (United States Environmental Protection Agency). 2004. Disponível em: < <http://www.epa.gov/oust/pubs/tums.htm> >. acesso em 28 de agosto de 2013.

ESSIGTON, M.E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. 2004.

FERRARESI, T.M.; SILVA, W.T.L.; NETO, L.M.; SILVEIRA, P.M.; MADARI, B.E. Espectroscopia de infravermelho na determinação da textura do solo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 36, p.1769-1777, 2012

FERREIRA, A. **Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e sedimentos retirados da baía de guaratuba-pr e avaliação do nível de poluição**

**ambiental**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

FLOTRON, V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fentons reagent process. **Chemosphere**, v. 59, p.427–1437, 2005.

FONTANA, A. **Fracionamento da matéria orgânica e caracterização dos ácidos húmicos e sua utilização no sistema brasileiro de classificação de solos**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2009.

FREITAS, J.G.; MOCANU, M.T.; ZOBY, J.L.G.; MOLSON, J.W.; BARKER, J.F. Migration and fate of ethanol-enhanced gasoline in groundwater: A modelling analysis of a field experiment. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.119, p. 25-43, 2011.

FRTR. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference guide. 2015. Disponível em: < [http://www.frtr.gov/matrix2/top\\_page.html](http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html) > acesso em 21/01/2015.

GUEDES, C.L.; CORRER, C.J.; LOBO, I.; ABI-SAAB, O.J.G. Tratamento de solo contaminado com petróleo utilizando tensoativos e peróxido de hidrogênio. **Revista Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 31, n. 2, p. 87-100, 2010.

GUIMARÃES, 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.

HABER, F.; WEISS, J. The decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proc. R. Soc. Ser A Math Phys Sci**, v. 20, p. 332-351, 1934.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Manual técnico de podologia**. 2º edição. 2007.

KAMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J.J. Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R. **Química e mineralogia do solo – Parte I: conceitos básicos**. Viçosa: SBCS, 2009. P. 333-380.

KHAN, F.I.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R. An overview and analysis of site remediation technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 71, p. 95-122, 2004.

KHAN, A. J.; WATTS, R. J. Mineral-catalyzed peroxidation of tetrachloroethylene. **Water, Air, Soil Pollut.**, v. 88, p.247–260, 1996.

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

KWON, B.G.; LEE, D.S.; KANG, N.; YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2110-2118, 1999.

LEPSCH, I.F. **19 lições de pedologia**. São Paulo: Oficina de textos. 2011.

LIMA, V.C.; LIMA, M.R.; MELO, V.F. **Conhecendo os principais solos do Paraná - Abordagem para professores do ensino fundamental e médio**. 1ª edição. Curitiba, 2012.

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

LOURO, A.S. **Remediação de solos e lençóis freáticos em postos de gasolina via processo Fenton: estudo de caso**. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química – Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

NARAYANAN, T.S.N.; MAGESH, G.; RAJENDRAN, N. Degradation of o-chlorophenol from aqueous solution by electro-fenton process. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 12, n. 7, p. 776 – 780, 2003.

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

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

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G. Sistema de Injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**. v. 24, n.2, p.188-190, 2001.

OLIVEIRA, A.O; 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.

OLIVEIRA, R.C.B.; MARINS, R.V. Dinâmica de metais-traços em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente. **Revista Virtual química**, v.3, n.2, p. 88-102, 2011.

PARDO, F.; ROSAS, J.M.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Remediation of a biodiesel blend-contaminated soil by using a modified Fenton process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 12198-12207, 2015.

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

Petrobrás. Gasolina comum. Disponível em: < <http://www.br.com.br/> >. Acesso em 04/ 2015.

PRUCEK, R.; HERMANEK, M.; ZBORIL, R. An effect of iron(III) oxides crystallinity on their catalytic efficiency and applicability in phenol degradation—A competition between homogeneous and heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General** v. 366, p. 325–332, 2009.

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.

POLICARPO, N.A. **Tratamento de solos contaminados com bifenilas policloradas(PCBs)**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. Comparação de métodos rápidos para a determinação da matéria orgânica em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 3, p. 184-187, 1979.

REDDY, K.R. Technical challenges to in-situ remediation of polluted sites. **Geotechnical and Geological Engineering**, v. 28, p. 211-22, 2010.

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

RICHTER, B.E. Extraction of hydrocarbon contamination from soils using accelerated solvent extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 874, p. 217–224, 2000.

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

ROMERO, A.; SANTOS, A.; CORDERO, 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, p. 36-43, 2011.

SALES, K.R.R. **Qualidade do carbono em frações da matéria orgânica e classes de agregados de solos sob sistemas agroflorestais de cacau por espectroscopia na região do infravermelho**. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal). Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 2012.

SANCHES, V.L. **Remediação de solos da formação São Paulo contaminados por vapores de gasolina**. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SCHWAB, A.P.; SU, J.; WETZEL, S.; PEKAREK, S.; BANKS, M. Extraction of petroleum hydrocarbons from soil by mechanical shaking. **Environmental Science and Technology**, v.33, p.1940-1945, 1999.

SHIN, H.; KWON, O. The Simultaneous Analysis of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, *o,m,p*-Xylenes and Total Petroleum Hydrocarbons in Soil by GC-FID after Ultra-Sonication. **Bull. Korean Chem. Soc**, v. 21, n. 11, p. 1101-1105, 2000.

SHIRDAM, R. Daryabeigi Z. A.; Nabi B.G.; Mehrdadi, N. Removal of Total Petroleum Hydrocarbons (TPHs) from Oil-Polluted Soil in Iran. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 105-113, 2009.

SILVA, D.N. **Remediação de solos impactados com poluentes orgânicos usando os reagentes de Fenton**. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Engenharia Química, Universidade de São Paulo, 2007.



SILVA, P.M. **Estudo dos principais fatores que influenciam na solubilização dos HPAs em águas**. 90f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010.

SILVA, V.; FAGUNDES, M.; LIMA, M.; LIMA, V.; TAVARES, A. **Conhecendo os principais solos do litoral do Paraná: Abordagem para educadores do ensino fundamental e médio**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Núcleo estadual do Paraná, Matinhos. 2013.

SILVÉRIO, P.F.; GONÇALVES, C. Influência dos métodos de determinação da fração de carbono orgânico em solos nos estudos de qualidade da água subterrâneas e de avaliação de risco. In: XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2008. Disponível em: < <http://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23733/15804> >. Acesso em 03/2015.

SUN, H.; YAN, Q. Influence of pyrene combination state in soils on its treatment efficiency by Fenton oxidation. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 556–563, 2008.

TEIXEIRA, C.P.A.; JARDIM, W.F. Processos oxidativos avançados - conceitos teóricos. Caderno temático, v. 3, 2004.

TREMOCOLDI, W.A. Mineralogia dos silicates e dos óxido de ferro da fração argila de solos desenvolvidas de rochas básicas no estado de São Paulo. **Revista Biociência**, v.9, p. 15-22, 2003.

TYRE, B.W.; WATTS, R.J.; MILLER, G.C. Treatment of four biorefractory contaminants in soil using catalyzed hydrogen peroxide. **Journal of Environmental Quality**, v. 20, n. 4, p. 832-838, 1991.

US-FDA-**Guidance for Industry Bioanalytical Method Validation**. 2013.

USDA. United States Department of Agriculture. Study guide – **Soil mechanics level I: USDA textural soil classification**. 1987.

VENNY; GAN S.; KIAT NG, H. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 295-317, 2012.

VILLALOBOS, M.; AVILA-FORCADA, A.P.; GUTIERREZ-RUIZ, M.E. An Improved Gravimetric Method to Determine Total Petroleum Hydrocarbons in Contaminated Soils. **Water Air Soil Pollut**, v. 194, p. 151–161, 2008.

VILLA, R.D. **Desenvolvimento, otimização e avaliação da viabilidade dos processos Fenton e Foto-Fenton para a remediação de solos contaminados**. Araraquara, SP, 2007. Tese de doutorado (Doutorado em Química). Universidade Estadual Paulista.

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

VILLA, R.D; TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.P. Diesel Degradation in Soil by Fenton Process. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 21, n. 6, p. 1088-1095, 2010.

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

WALLING, C.; GOOSEN, A. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. **Journal of the American Chemical Society**, v.95, n.9, p. 2987-2991, 1973.

WANG, C.T.; CHOU, W.L.; CHUNG, M.H.; KUO, Y.M. COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. **Desalination**, v. 253, p.129–134, 2010.

WATTS, R.J.; UDELL, M.D.; RAUCH, P. A. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. **Hazardous Waste & Hazardous Materials**, v. 7, n. 4, p. 335–345, 1990.

WATTS, R.J.; KONG, S.; DIPPRE, M.; BARNES, W.T. Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 39, p. 33-47, 1994.

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

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

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

WATTS, R.J.; M.; TEEL, A. Chemistry of Modified Fenton's Reagent Catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Propagations-CHP. for In Situ Soil and Groundwater Remediation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131, p. 612-622, 2005.

YEH, C.K.; KAO, Y.; CHENG, C. Oxidation of chlorophenols in soil at natural pH by catalyzed hydrogen peroxide: the effect of soil organic matter. **Chemosphere**, v. 46, p. 67-73, 2002.

XU, P.; ACHARI, G.; MAHMOUD, M.; JOSHI, R.C. Application of Fenton's Reagent to remediate Diesel contaminated soils. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, v. 10, p. 19-27, 2006.