

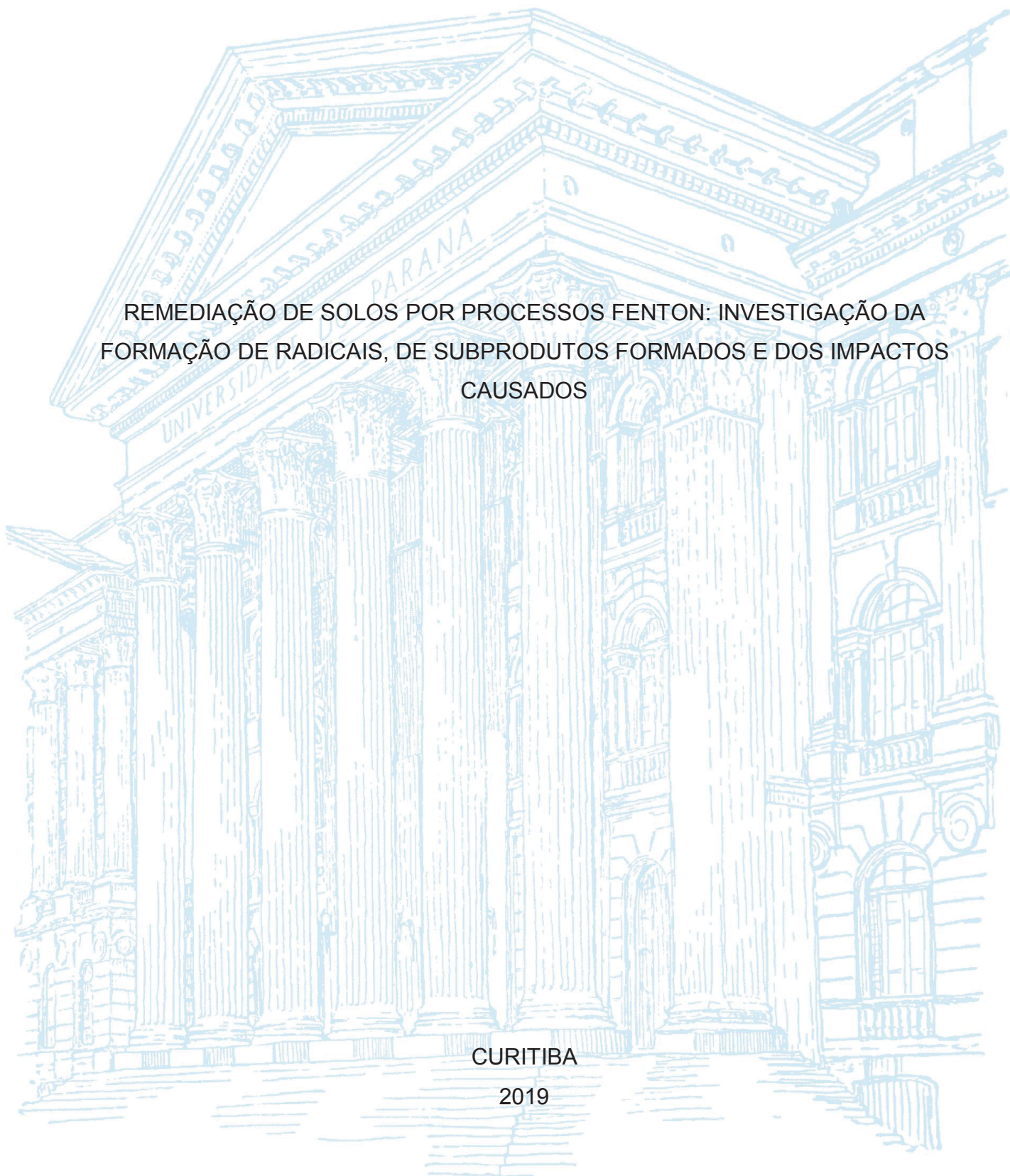
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALECSANDRA DOS SANTOS

REMEDIAÇÃO DE SOLOS POR PROCESSOS FENTON: INVESTIGAÇÃO DA
FORMAÇÃO DE RADICAIS, DE SUBPRODUTOS FORMADOS E DOS IMPACTOS
CAUSADOS

CURITIBA

2019



ALECSANDRA DOS SANTOS

REMEDIAÇÃO DE SOLOS POR PROCESSOS FENTON: INVESTIGAÇÃO DA
FORMAÇÃO DE RADICAIS, DE SUBPRODUTOS FORMADOS E DOS IMPACTOS
CAUSADOS

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do título de Doutora em Química, Curso
de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências
Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora
Coorientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S237a

Santos, Aleksandra dos

Remediação de solos por processos Fenton: investigação da formação de radicais, de subprodutos formados e dos impactos causados [recurso eletrônico] / Aleksandra dos Santos. – Curitiba : UFPR, 2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

Orientador: Patricio Peralta Zamora. Coorientador: Vander de Freitas Melo.

1. Solos - Análise. 2. Solos - Poluição. 3. Subprodutos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zamora, Patricio Peralta. III. Melo, Vander de Freitas. VI. Título.

CDD: 620.191

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ALECSANDRA DOS SANTOS** intitulada: **Remediação de solos por processos Fenton: investigação da formação de radicais, de subprodutos formados e dos impactos causados.**, sob orientação do Prof. Dr. PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Outubro de 2019.

PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA
Presidente da Banca Examinadora

MARCUS VINICIUS DE LIZ
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

CAMILA COSTA DE AMORIM AMARAL
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS)

GILBERTO ABATE
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

ANDREA PINTO DE OLIVEIRA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e pelas oportunidades que me são dadas diariamente.

Ao meu orientador Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora pela orientação, confiança, incentivo e amizade. Por todas as nossas conversas diárias ao longo desses anos.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, por toda a orientação e ensinamentos passados.

A Prof. Dra. Andrea Oliveira, pelas contribuições feitas durante a correção do projeto, relatórios anuais e na qualificação e por ter aceito ser banca na defesa deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Gilberto Abate, por ter me acompanhado em todas as etapas da Pós, desde a correção do meu projeto de mestrado até a minha banca de defesa de doutorado.

Aos professores Dra. Camila Costa de Amorim (UFMG) e Dr. Marcus Vinicius de Liz (UTFPR), que gentilmente aceitaram avaliar este trabalho na banca de defesa.

Ao Prof. Dr. Ronny Ribeiro pelas análises de EPR.

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi por ceder os equipamentos os ICP OES e HS-GC-PID.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME – UFPR) e ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR – UFPR).

À Maria Aparecida técnica do laboratório de mineralogia do solo, por todo ensinamento e ajuda nas análises.

Às meninas que fizeram ou fazem parte do grupo Tecnotrater/ GAQQ, em especial: Amanda, Jéssica, Daniele, Larissa, Renata, Suzi e Priscila.

E por último, quero agradecer à minha família, meus pais Ondina e Jair, minha irmã Eluane e meu marido Adriano, que são minha base, meu porto seguro, sem eles não teria chego até aqui.

À CAPES pela concessão da bolsa.

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

Muito obrigada!

"O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano" (Isaac Newton).

RESUMO

O presente trabalho objetivou estudar a remediação dos solos por processos Fenton, investigando a eficiência dos minerais de ferro na decomposição do peróxido de hidrogênio e formação de espécies radicalares, a formação de subprodutos durante a degradação de compostos monoaromáticos e o impacto causado no solo pelo processo de remediação. No primeiro capítulo é abordada a investigação da capacidade catalítica das diferentes formas de ferro presentes no solo, formação de radicais e eficácia de cada um na degradação do *p*-xileno. Foram escolhidos dois solos que apresentaram diferentes características físico-químicas (Latossolo e Argissolo). Os solos foram submetidos a procedimentos para a extração das diferentes formas de ferro (ferro ligado a matéria orgânica - Fe-MO; o ferro amorfo – ferrihidrita e ferro cristalino – hematita/goethita). O Latossolo apresentou maiores concentrações de Fe-MO, de ferrihidrita e a principal forma de mineral cristalino foi a hematita, enquanto que no Argissolo, o óxido cristalino predominante foi a goethita. O Latossolo apresentou maior desempenho para a decomposição de peróxido de hidrogênio e formação de radicais, porém, na ausência dos óxidos amorfos, o Latossolo, que contém hematita, apresentou desempenho inferior ao Argissolo, que contém a goethita. Para a degradação do *p*-xileno, a ferrihidrita apresentou maior eficácia entre os óxidos, e entre os solos, o Argissolo, em decorrência da presença da goethita. No capítulo dois é abordado a formação dos subprodutos no solo. Para isso benzeno, tolueno e *p*-xileno foram submetidos a degradação em três sistemas de processo Fenton: Fenton padrão (Fe^{2+} , H_2O_2 , pH 3,0), Fenton catalisado por óxido de ferro (ferrihidrita) e Fenton catalisado pelo solo (Latossolo). Todos os sistemas apresentaram eficiência na degradação dos aromáticos, alcançando taxas de degradação superiores a 70 %. Para o benzeno, o principal subproduto identificado foi o fenol em todos os sistemas estudados. Para o tolueno, os cresóis foram identificados como subprodutos nos sistemas de Fenton padrão e solo, enquanto que nos ensaios com a ferrihidrita foi identificado benzaldeído. Para o *p*-xileno, foram identificados como subprodutos o 2,5-dimetilfenol e *p*-tolualdeído no sistema de Fenton padrão, e para a ferrihidrita, não foi possível identificar os subprodutos. Para a degradação no solo foi constatada apenas a formação do 2,5-dimetilfenol. No terceiro capítulo são apresentados os resultados obtidos para investigação dos impactos causados pelo processo de remediação. Para esses ensaios foram utilizados dois solos, um Cambissolo (217,0 g kg^{-1} de ferro) e um Espodossolo (1,5 g kg^{-1} de ferro). Os solos foram fortificados com gasolina e após 24 h foram aplicados os reagentes Fenton. A aplicação dos processos Fenton permitiu a degradação de aproximadamente 60 – 80 % do contaminante, porém significativos impactos foram observados, como a morte de boa parte dos micro-organismos no solo, degradação da matéria orgânica (26 – 66 %) e lixiviação de metais como Al, Mn e Zn.

Palavras-chave: Processo Fenton. Óxidos de ferro. Formação de radicais. Subprodutos. Impactos. Remediação.

ABSTRACT

The present work aimed to study soils remediation by Fenton processes, investigating the effectiveness of iron minerals for hydrogen peroxide decomposition, radical species formed in the process, by-products formed in the degradation of monoaromatic compounds, and the impact in soils caused by the remediation process. The first chapter approaches the catalytic activity of different iron forms present in the soils, formation of radicals and their effectiveness in the degradation of p-xylene. Two soils with different physical-chemical properties (Oxisol and Alfisol) were chosen. The soils were submitted to procedures for extraction of different iron forms (organic iron – Fe-OM; amorphous iron – ferrihydrite, and crystalline iron – hematite/goethite). Oxisol contained a higher amount of Fe-OM, ferrihydrite, and crystalline iron in the form of hematite, while in Alfisol the main crystalline iron form was goethite. Oxisol had a higher performance for hydrogen peroxide decomposition and radical formation, however, in the absence of amorphous oxides, Oxisol, which contains hematite, had lower performance than Argisol, which contains goethite. For the degradation of p-xylene, ferrihydrite showed the highest efficacy among the oxides. For the soils, Alfisol had the best performance due to the presence of goethite. The second chapter deals with by-products formation in the soils. For this purpose, benzene, toluene, and p-xylene were degraded in three Fenton process systems: standard Fenton (Fe^{2+} , H_2O_2 , pH 3,0), Fenton process catalyzed by ferrihydrite, and Fenton process catalyzed by Oxisol. All systems exhibited efficiency in aromatics degradation, achieving degradation rates above 70 %. For toluene degradation, cresols were identified as by-products in the standard Fenton and in the Fenton performed in the soils; while in ferrihydrite-catalyzed reactions, benzaldehyde was identified as main by-product. For p-xylene, 2,5-dimethylphenol and p-tolualdehyde were identified as by-products in the standard Fenton system. For ferrihydrite-catalyzed assays, it was not possible to identify by-products. For the soil, only the formation of 2,5-dimethylphenol was observed. The third chapter approaches the results obtained in the investigation of impacts caused by the applied processes. For these assays, two soils were employed, Cambisol ($217,0 \text{ g kg}^{-1}$ of iron) and Spodosol ($1,5 \text{ g kg}^{-1}$ of iron). The soils were spiked with gasoline and the Fenton reagents were applied after 24 h. The application of Fenton processes allowed the degradation of approximately 60 – 80 % of the contaminant. However, significant impacts were observed, such as death of most of the microorganisms, degradation of organic matter (26 – 66 %), and metal leaching, mainly Al, Mn, and Zn.

Keywords: Fenton process. Iron oxides. Formation of radicals. By-products. Impacts. Remediation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MAPA SIMPLIFICADO DOS SOLOS DO ESTADO DO PARANÁ.....	28
FIGURA 2 - PERFIL DE (A) LATOSSOLO, (B) ARGISSOLO, (C) CAMBISSOLO E (D) ESPODOSSOLO	28
FIGURA 3 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS PRINCIPAIS ALTERNATIVAS EXISTENTES PARA TRATAMENTO IN-SITU E EX-SITU DE SOLOS CONTAMINADOS.....	31
FIGURA 4 - ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO (1990-2019) EM RELAÇÃO À REMEDIAÇÃO DE SOLOS POR PROCESSOS FENTON	35
FIGURA 5 - REAÇÕES DE FENTON (A) HOMOGÊNEA E (B) HETEROGÊNEA CATALISADA POR FORMAS MINERAIS DE FERRO.....	37
FIGURA 6 - (A) ESPECTRO DO ADUTO PADRÃO DO DMPO-OH E (B) ESPECTRO DO ADUTO PADRÃO DO DMPO-OOH.....	39
FIGURA 7 - SEPARAÇÃO DA FRAÇÃO ARGILA DO SOLO.....	42
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE FORMAS DE FERRO NO SOLO E DA SUA INFLUÊNCIA NO MECANISMO FENTON	50
FIGURA 9 - DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA A FRAÇÃO ARGILA DOS SOLOS ESTUDADOS.....	51
FIGURA 10 - DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA OS ÓXIDOS SINTETIZADOS .	52
FIGURA 11 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA (A) FERRIHIDRITA, (B) GOETHITA, E (C) HEMATITA AMPLIADAS EM 30 KX.....	53
FIGURA 12 - REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO H ₂ O ₂ CATALISADA POR Fh, Gt E Hm AJUSTADA A UM PERFIL DE PRIMEIRA ORDEM	54
FIGURA 13 - ESTRUTURAS CRISTALINAS (A) GOETHITA E (B) HEMATITA.....	55
FIGURA 14 - REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO H ₂ O ₂ CATALISADA POR LS, LS1 E LS2 AJUSTADA A UM PERFIL DE PRIMEIRA ORDEM	57
FIGURA 15 - REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO H ₂ O ₂ CATALISADA POR AS, AS1 E AS2 AJUSTADA A UM PERFIL DE PRIMEIRA ORDEM	58
FIGURA 16 – DECOMPOSIÇÃO DE H ₂ O ₂ CATALISADO POR ÍONS DE (A) Fe ²⁺ E (B) Fe ³⁺	60

FIGURA 17 – COMPARAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO DE H ₂ O ₂ CATALISADO POR ÍONS DE Fe ²⁺ , Fe ³⁺ E LS1	61
FIGURA 18 - ESPECTROS DE EPR DO ADUTO DMPO-OH PARA OS (A) ÓXIDOS; (B) LATOSSOLO E (C) ARGISSOLO.....	62
FIGURA 19 - INTENSIDADES DE DMPO-OH OBTIDAS DURANTE EXPERIMENTOS REALIZADOS COM FRAÇÕES DO SOLO E ÓXIDOS DE FERRO NORMALIZADOS PELA MASSA DE CATALISADORES.....	63
FIGURA 20 - DEGRADAÇÃO DO <i>p</i> -XILENO POR PROCESSOS FENTON CATALISADOS POR AMOSTRAS DE SOLOS E ÓXIDOS SINTETIZADOS APÓS 30, 60 E 90 MIN.....	65
FIGURA 21 - COMPARAÇÃO DA CAPACIDADE CATALÍTICA DOS ÓXIDOS SINTETIZADOS E DAS AMOSTRAS DE SOLO PARA A DEGRADAÇÃO DO <i>p</i> -XILENO (A) ÓXIDOS DE FERRO SINTÉTICOS (B) AMOSTRAS DE SOLOS.....	66
FIGURA 22 - MECANISMO GERAL PROPOSTO PARA A DEGRADAÇÃO DO BENZENO POR RADICAL HIDROXILA EM MEIO AQUOSO.....	69
FIGURA 23 - MECANISMO GERAL PROPOSTO PARA A DEGRADAÇÃO DO TOLUENO POR RADICAL HIDROXILA EM MEIO AQUOSO.....	70
FIGURA 24 - MECANISMO GERAL PROPOSTO PARA A DEGRADAÇÃO DO <i>p</i> -XILENO POR RADICAL HIDROXILA EM MEIO AQUOSO.....	71
FIGURA 25 - CROMATOGRAMA OBTIDO PARA UMA SOLUÇÃO PADRÃO DE BENZENO, TOLUENO E <i>p</i> -XILENO NA CONCENTRAÇÃO DE 2,0 mg L ⁻¹ UTILIZANDO A TÉCNICA HS-GC-PID	79
FIGURA 26 - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA: (A) HIDROQUINONA, RESORCINOL, <i>p</i> -BENZOQUINONA, FENOL E 2,5-DIMETILFENOL EMPREGANDO ÁGUA E ACETONITRILA COMO FASE MÓVEL; (B) ÁCIDO BENZOICO, ÁLCOOL BENZÍLICO, BENZALDEÍDO, <i>m,p</i> -CRESOL e <i>o</i> -CRESOL UTILIZANDO TAMPÃO FOSFATO pH 5,0 E METANOL COMO FASE MÓVEL	80
FIGURA 27 - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA OS ÁCIDOS: (A) MUCÔNICO, PIRÚVICO, FÓRMICO E ACÉTICO, E (B) OXÁLICO, MALEICO, SUCCINIO E FUMÁRICO EMPREGANDO ÁCIDO SULFÚRICO 0,05 mg L ⁻¹ COMO FASE MÓVEL	81

FIGURA 28 - REAÇÃO DE DERIVATIZAÇÃO DO FENOL COM ANIDRIDO ACÉTICO EM MEIO AQUOSO.....	82
FIGURA 29 - (A) CROMATOGRAMA OBTIDO PARA OS COMPOSTOS DERIVATIZADOS USANDO A TÉCNICA GC-MS E ESPECTROS DE MASSA OBTIDOS PARA (B) FENOL, (C) <i>o,m,p</i> -CRESOIS E (D) 2,5-DIMETILFENOL.....	83
FIGURA 30 - DEGRADAÇÃO DO BENZENO EMPREGANDO (A) FENTON PADRÃO; (B) FENTON CATALISADO POR FERRIHIDRITA E (C) FENTON CATALISADO PELO LATOSSOLO.....	85
FIGURA 31 - (A) CROMATOGRAMA OBTIDO PARA AS DETERMINAÇÕES DOS SUBPRODUTOS DO BENZENO EMPREGANDO FENTON PADRÃO ATRAVÉS DE LC-DAD; CROMATOGRAMAS OBTIDOS ATRAVÉS DE GC-MS PARA OS SUBPRODUTOS (B) FENOL E (C) HIDROQUININA COM 10 MIN DE REAÇÃO.....	86
FIGURA 32 - (A) CROMATOGRAMA OBTIDO PARA AS DETERMINAÇÕES DOS SUBPRODUTOS DO BENZENO EMPREGANDO FENTON CATALISADO POR FERRIHIDRITA ATRAVÉS DE.....	87
FIGURA 33 - (A) CROMATOGRAMA OBTIDO PARA AS DETERMINAÇÕES DOS SUBPRODUTOS DO BENZENO EMPREGANDO FENTON CATALISADO PELO LATOSSOLO ATRAVÉS DE LC-DAD; (B) CROMATOGRAMA OBTIDO ATRAVÉS DE GC-MS PARA O FENOL (60 MIN DE REAÇÃO).....	87
FIGURA 34 - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA A ANÁLISE DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PARA A DEGRADAÇÃO DO BENZENO EMPREGANDO FENTON PADRÃO.....	88
FIGURA 35 - DEGRADAÇÃO DO TOLUENO EMPREGANDO (A) FENTON PADRÃO; (B) FENTON CATALISADO POR FERRIHIDRITA E (C) FENTON CATALISADO PELO SOLO.....	89
FIGURA 36 - (A) CROMATOGRAMA OBTIDO PARA AS ANÁLISES DOS SUBPRODUTOS DO TOLUENO EMPREGANDO FENTON PADRÃO ATRAVÉS DE LC-DAD; (B) CROMATOGRAMA OBTIDO POR GC-MS PARA OS SUBPRODUTOS CRESÓIS (10 MIN DE REAÇÃO) ..	90
FIGURA 37 - (A) CROMATOGRAMA OBTIDO PARA AS ANÁLISES DOS SUBPRODUTOS DO TOLUENO EMPREGANDO FENTON	

	CATALISADO POR FERRIHIDRITA POR LC-DAD; (B) CROMATOGRAMA OBTIDO POR GC-MS PARA O SUBPRODUTO BENZALDEIDO (15 MIN DE REAÇÃO)	90
FIGURA 38 –	(A) CROMATOGRAMA (LC-DAD) OBTIDO PARA AS ANÁLISES DOS SUBPRODUTOS DO TOLUENO EMPREGANDO FENTON CATALISADO PELO SOLO; CROMATOGRAMAS (GC-MS) OBTIDOS PARA OS SUBPRODUTOS (B) CRESOIS E (C) ÁCIDO BENZOICO COM 90 MIN DE REAÇÃO	91
FIGURA 39 -	CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA A ANÁLISE DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PARA A DEGRADAÇÃO DO TOLUENO EMPREGANDO FENTON PADRÃO	92
FIGURA 40 -	DEGRADAÇÃO DO <i>p</i> -XILENO EMPREGANDO (A) FENTON PADRÃO; (B) FENTON CATALISADO POR FERRIHIDRITA E (C) FENTON CATALISADO PELO SOLO	93
FIGURA 41 -	(A) CROMATOGRAMA (LC-DAD) OBTIDO PARA AS DETERMINAÇÕES DOS SUBPRODUTOS DO <i>p</i> -XILENO EMPREGANDO FENTON PADRÃO; CROMATOGRAMAS (GC-MS) OBTIDOS PARA OS SUBPRODUTOS (B) 2,5 DIMETILFENOL E (C) P-TOLUALDEIDO (10 MIN DE REAÇÃO)	94
FIGURA 42 -	(A) CROMATOGRAMA (LC-DAD) OBTIDO PARA AS ANÁLISES DOS SUBPRODUTOS DO P-XILENO EMPREGANDO FERRIHIDRITA; (B) CROMATOGRAMA (GC-MS) OBTIDO PARA O SUBPRODUTO <i>p</i> -TOLUALDEIDO COM 15 MIN DE REAÇÃO	95
FIGURA 43 -	CROMATOGRAMA (LC-DAD) OBTIDO PARA AS ANÁLISES DE DEGRADAÇÃO DO P-XILENO NO SOLO	95
FIGURA 44 -	CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA A ANÁLISE DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PARA A DEGRADAÇÃO DO P-XILENO EMPREGANDO FENTON PADRÃO	96
FIGURA 45 -	PERFIL DOS SOLOS AMOSTRADOS (A) CAMBISSOLO E (B) ESPODOSSOLO	103
FIGURA 46 -	FOTOGRAFIA QUE ILUSTRA O SISTEMA EXPERIMENTAL	105
FIGURA 47 -	EXTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DO SOLO	106
FIGURA 48 -	TEORES DA MATÉRIA ORGÂNICA NOS SOLOS SUBMETIDO AOS DIFERENTES ENSAIOS	115

FIGURA 49 - QUANTIFICAÇÃO DAS FRAÇÕES HÚMICAS NOS SOLOS APÓS OS DIFERENTES ENSAIOS (A) CAMBISSOLO, (B) ESPODOSSOLO	117
FIGURA 50 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR SINCRONIZADA PARA O CAMBISSOLO (A) ÁCIDOS HÚMICOS E (B) ÁCIDOS FÚLVICOS	118
FIGURA 51 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR SINCRONIZADA PARA O ESPODOSSOLO (A) ÁCIDOS HÚMICOS E (B) ÁCIDOS FÚLVICOS	119
FIGURA 52 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DOS ÁCIDOS HÚMICOS E FÚLVICOS PARA OS DIFERENTES ENSAIOS NO (A) CAMBISSOLO E (B) ESPODOSSOLO	120
FIGURA 53 - PLÂNTULAS APÓS PERÍODO DE INCUBAÇÃO (120 H) PARA O CAMBISSOLO (ESQUERDA) E ESPODOSSOLO (DIREITA), (A) SOLO CONTROLE; (B) SOLO CONTROLE FENTON; (C) SOLO CONTAMINADO E (D) SOLO REMEDIADO	125
FIGURA 54 - PLÂNTULAS APÓS PERÍODO DE INCUBAÇÃO (120H), CAMBISSOLO (ESQUERDA) E ESPODOSSOLO (DIREITA); (A) CONTROLE NEGATIVO; (B) CONTROLE COM ÁGUA (C) CONTROLE FENTON; (D) SOLO CONTAMINADO (E) REMEDIADO	133
FIGURA 55 - CURVAS DOSE-RESPOSTA OBTIDAS PARA OS LIXIVIADOS (A) CAMBISSOLO E (B) ESPODOSSOLO	135
FIGURA 56 - REPRESENTAÇÃO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS NA AVALIAÇÃO DO IMPACTO CAUSADO NO SOLO PELA APLICAÇÃO DE PROCESSOS FENTON	136
FIGURA A1 - (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO ÍON PEROXOVANÁDIO (B) CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	149
FIGURA A2 - (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO COMPLEXO FORMADO ENTRE FE (II) E O-FENANTROLINA E (B) CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE FE (II)	149
FIGURA A3 - ESPECTRO DE MASSAS OBTIDO PARA A DEGRADAÇÃO DO BENZENO NO SISTEMA CATALISADO POR FENTON PADRÃO (A) FENOL (10 MIN DE REAÇÃO), (B) HIDROQUINONA (10 MIN DE	

	REAÇÃO) (C) ESPECTRO DE MASSAS PARA O PADRÃO DE DIACETATO DE HIDROQUINONA (NIST MS SEARCH 2.0).....	150
FIGURA A4	– ESPECTRO DE MASSAS OBTIDO PARA FENOL, NA DEGRADAÇÃO DO BENZENO EM SISTEMA CATALISADO PELA FERRI-HIDRITA (30 MIN DE REAÇÃO).....	150
FIGURA A5	– ESPECTRO DE MASSAS OBTIDO PARA FENOL, NA DEGRADAÇÃO DO BENZENO EM SISTEMA CATALISADO PELA SOLO (60 MIN DE REAÇÃO).....	151
FIGURA A6	– ESPECTRO DE MASSAS OBTIDO PARA OS CRESOIS, NA DEGRADAÇÃO DO TOLUENO EM SISTEMA DE FENTON PADRÃO (60 MIN DE REAÇÃO).....	151
FIGURA A7	– ESPECTRO DE MASSAS OBTIDOS PARA A DEGRADAÇÃO DO TOLUENO EM SISTEMA CATALISADO POR Fh (A) BENZALDEIDO (15 MIN DE REAÇÃO) E (B) ESPECTRO DE MASSAS PARA O PADRÃO DE BENZALDEÍDO (NIST MS SEARCH 2.0).....	151
FIGURA A8	– ESPECTRO DE MASSAS OBTIDOS A DEGRADAÇÃO DO TOLUENO EM SISTEMA CATALISADO PELO SOLO (30 MIN DE REAÇÃO) (A) CRESÓIS, (B) ÁCIDO BENZOICO E, (C) ESPECTRO DE MASSAS PARA O PADRÃO DO ÁCIDO BENZOICO (NIST MS SEARCH 2.0).....	152
FIGURA A9	– ESPECTRO DE MASSAS OBTIDOS A DEGRADAÇÃO DO P-XILENO EM SISTEMA DE FENTON PADRÃO (30 MIN DE REAÇÃO) (A) 2,5-DIMETILFENOL, (B) P-TOLUALDEIDO E, (C) ESPECTRO DE MASSAS PARA O PADRÃO DO P-TOLUALDEIDO (GCMS POSTRUN ANALYSIS).....	153
FIGURA A10	– ESPECTRO DE MASSAS OBTIDO PARA O P-TOLUALDEIDO NA DEGRADAÇÃO DO P-XILENO EM SISTEMA DE CATALISADO POR FH (30 MIN DE REAÇÃO).....	153

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NO TRABALHO	45
TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE SOLOS UTILIZADAS NESTE ESTUDO.....	49
TABELA 3 - CONCENTRAÇÕES DAS DIFERENTES FRAÇÕES DE FERRO EXTRAIDAS DAS AMOSTRAS DE SOLO.....	51
TABELA 4 - VALORES DE K_{nom} OBTIDOS PARA A DECOMPOSIÇÃO DE H_2O_2 PELOS ÓXIDOS SINTETIZADOS	54
TABELA 5 - VALORES DAS CONSTANTES DE VELOCIDADES E DE SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO, REFERENTES AO MODELO DE PRIMEIRA ORDEM PARA LATOSSOLO E SUAS FRAÇÕES	57
TABELA 6 - VALORES DAS CONSTANTES DE VELOCIDADES E DE SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO, REFERENTES AO MODELO DE PRIMEIRA ORDEM PARA O ARGISSOLO E SUAS FRAÇÕES.....	58
TABELA 7 – CARACTERÍSTICAS CROMATOGRÁFICAS DOS COMPOSTOS DERIVATIZADOS	82
TABELA 8 - DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS APLICADOS NAS AMOSTRAS DE SOLOS	104
TABELA 9 - CONDIÇÕES E PARÂMETROS DE ANÁLISES DE ICP OES	111
TABELA 10 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS SOLOS ESTUDADOS	113
TABELA 11 - VALORES DE pH DOS SOLOS APÓS OS TRATAMENTOS.....	114
TABELA 12 - RAZÕES E_4/E_6 OBTIDA PARA A FRAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS E FÚLVICOS.....	122
TABELA 13 - CLASSIFICAÇÃO DOS EFEITOS NO CRESCIMENTO DA RAÍZ....	123
TABELA 14. FITOTOXICIDADE DAS AMOSTRAS DE SOLO SUBMETIDOS AOS ENSAIOS	123
TABELA 15. C-BMS, RBS E qCO_2 OBTIDOS PARA O CAMBISSOLO	127
TABELA 16 - VALORES DE pH DOS LIXIVIADOS APÓS OS TRATAMENTOS ...	128
TABELA 17– CONCENTRAÇÃO DE METAIS LIXIVIADOS ($mg L^{-1}$) DURANTE A APLICAÇÃO DOS ENSAIOS NO CAMBISSOLO.....	129

TABELA 18 - CONCENTRAÇÃO DE METAIS LIXIVIADOS (mg L^{-1}) DURANTE A APLICAÇÃO DOS ENSAIOS NO ESPODOSSOLO.....	130
TABELA 19-TEOR DE CARBONO ORGÂNICO E GASOLINA LIXIVIADA DURANTE A APLICAÇÃO DOS ENSAIOS.....	131
TABELA 20- FITOTOXICIDADE DAS AMOSTRAS DO LIXIVIADO DOS ENSAIOS REALIZADOS NO CAMBISSOLO E ESPODOSSOLO.....	132
TABELA 21 -VALORES DE CL_{50} OBTIDOS PARA OS LIXIVIADOS DOS ENSAIOS REALIZADOS	134

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AF	- Ácido fúlvico
AH	- Ácido húmico
BET	- Brunauer-Emmett-Teller
BTEX	- Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
CETESB	- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CME	- Centro de Microscopia Eletrônica
C-BMS	- Carbono da Biomassa Microbiana do Solo
DCB	- Ditionito – Citrato – Bicarbonato
DMPO	- N-óxido 5,5-Dimetil-1-pirrolina
DRX	- Difração de Raios X
EPR	- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (<i>Electron Paramagnetic Resonance</i>)
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Fh	- Ferrihidrita
Fe-MO	- Ferro ligado a matéria orgânica
FRTR	- <i>Federal Remediation Technologies Roundtable</i>
FRX	- Fluorescência de Raios X
GC-MS	- Cromatografia a gás Acoplada à Espectrometria de Massas (<i>Gas chromatography with mass spectrometry</i>)
Gt	- Goethita
Hm	- Hematita
HS-GC-PID	- Cromatografia a gás com detector de fotoionização e com sistema <i>headspace</i> (<i>Headspace Gas Chromatography with Photoionization Detector</i>)
Hum	- Humina
IAR	- Inibição do alongamento radicular
ICP OES	- Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
ICR	- Índice de crescimento radicular
IG	- Índice de germinação
LAMIR	- Laboratório de Análises de Minerais e Rochas
LC-DAD	- Cromatografia a Líquido com detector de arranjos de diodos (<i>Liquid Chromatography with Diode Array detector</i>)

MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	- Matéria Orgânica
pH	- Potencial hidrogeniônico
POA	- Processos de Oxidação Avançada
PTFE	- Politetrafluoretileno
RBS	- Respiração basal do solo
SBCS	- Sociedade Brasileira de Ciências do Solo
TCE	- Tricloroetileno
UPLC–DAD	- Cromatografia a líquido de ultra performance com detector de arranjos de diodos (<i>Ultra Performance Liquid Chromatography with Diode Array detector</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{HO}_2\bullet$	- Radical hidropoxila
$\bullet\text{OH}$	- Radical Hidroxila
$\text{O}_2\bullet^-$	- Radical superóxido
HO_2^-	- Anión hidropoxila
$q\text{CO}_2$	- Quociente metabólico

SUMÁRIO

PREFÁCIO	24
1 INTRODUÇÃO GERAL	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 SOLO	27
2.2 POLUIÇÃO DO SOLO	29
2.3 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO	30
2.4 PROCESSOS FENTON.....	32
2.5 REMEDIAÇÃO DE SOLOS POR PROCESSOS FENTON	33
CAPÍTULO I: ESTUDOS DA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO MEDIADA POR FORMAS MINERAIS DE FERRO E IDENTIFICAÇÃO DAS FORMAS RADICALARES PRODUZIDAS	36
I.1 INTRODUÇÃO	36
I.2 MECANISMOS DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO SOLO	37
I.2.1 IDENTIFICAÇÃO DE RADICAIS.....	38
I.3 OBJETIVO GERAL	40
I.3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
I.4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
I.4.1 REAGENTES	41
I.4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO	41
I.4.2.1 IDENTIFICAÇÃO DOS MINERAIS DE FERRO.....	42
I.4.2.2 QUANTIFICAÇÃO DAS DIFERENTES FORMAS DE FERRO NO SOLO	42
I.4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO (FERRIHIDRITA, GOETHITA E HEMATITA)	43
I.4.4 AVALIAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR SOLOS E ÓXIDOS DE FERRO.....	44
I.4.5 IDENTIFICAÇÃO DAS FORMAS RADICALARES FORMADAS	46
I.4.6 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS ÓXIDOS DE FERRO E AMOSTRAS DE SOLO NA DEGRADAÇÃO DE UM COMPOSTO MODELO	47
I.4.7 DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E FERRO	48
I.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
I.5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS	49

I.5.2 IDENTIFICAÇÃO DAS DIFERENTES FORMAS DE FERRO NO SOLO E QUANTIFICAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO	49
I.5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS SINTETIZADOS	51
I.5.4 ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR ÓXIDOS DE FERRO SINTÉTICOS.....	53
I.5.5 ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA PELOS SOLOS.....	56
I.5.6 CATÁLISE HOMOGENEA VS CATÁLISE HETEROGENEA	59
I.5.7 ESTUDO DA FORMAÇÃO DE RADICAIS	61
I.5.8 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS ÓXIDOS DE FERRO E AMOSTRAS DE SOLO NA DEGRADAÇÃO DE UM COMPOSTO MODELO	64
I.6 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	67
CAPÍTULO II: INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE BENZENO, TOLUENO E P-XILENO NO SOLO.....	68
II.1 INTRODUÇÃO.....	68
II.2 FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS MONOAROMÁTICOS	69
II.3 OBJETIVO GERAL	72
II.3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	72
II.4 MATERIAIS E MÉTODOS	73
II.4.1 REAGENTES.....	73
II.4.2 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	73
II.4.2.1 Cromatografia a gás com detector de fotoionização e sistema <i>headspace</i> (HS-GC-PID).....	73
II.4.2.2 Cromatografia a líquido com detector de arranjos de diodos (LC-DAD)	74
II.4.2.3 Cromatografia a líquido de ultra performance com detector de arranjos de diodos (UPLC-DAD).....	75
II.4.2.4 Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS)	75
II.4.3 DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS MODELOS VIA PROCESSOS FENTON..	76
II.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
II.5.1 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	79
II.5.1.1 Cromatografia a gás com detector de fotoionização com sistema de <i>headspace</i> (HS-GC-PID)	79

II.5.1.2 Cromatografia a líquido com detector de arranjos de diodos (LC-DAD)	80
II.5.1.3 Cromatografia a líquido de ultra performance com detector de arranjos de diodos (UPLC-DAD).....	81
II.5.1.4 Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS)	82
II.5.2 INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS.....	83
II.5.2.1 Degradação do benzeno	84
II.5.2.2 Degradação do tolueno	88
II.5.2.3 Degradação do <i>p</i> -xileno	92
II.5.3 TOXICIDADE DOS SUBPRODUTOS IDENTIFICADOS	97
II.6 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	98
CAPÍTULO III - AVALIAÇÃO DO IMPACTO CAUSADO NO SOLO PELA APLICAÇÃO DE PROCESSOS FENTON.....	99
III.1 INTRODUÇÃO	99
III.2 OBJETIVO GERAL	101
III.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	101
III.3 MATERIAIS E MÉTODOS	102
III.3.1 REAGENTES	102
III.3.2 AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS.....	102
III.3.3 CONTAMINAÇÃO DO SOLO E ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO	104
III.3.4 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO APÓS A APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON	105
III.3.4.1 Extração da gasolina residual	105
III.3.4.2 Carbono orgânico e matéria orgânica (MO)	106
III.3.4.3 EXTRAÇÃO, FRACIONAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DO SOLO	106
III.3.4.4 ENSAIO DE TOXICIDADE COM SEMENTES DE ALFACE.....	107
III.3.4.5 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO SOLO	108
III.3.5 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO LIXIVIADA.....	110
III.3.5.1 GASOLINA RESIDUAL LIXIVIADA	110
III.3.5.2 Carbono orgânico lixiviado	110
III.3.5.3 Metais lixiviados	110
III.3.5.4 Ensaio de fitotoxicidade com sementes de alface	111
III.3.5.5 Ensaios de toxicidade aguda com <i>Daphnia</i> spp	111
III.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	113

III.4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS	113
III.4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS APÓS A APLICAÇÃO DO TRATAMENTO	114
III.4.2.1 Gasolina residual.....	114
III.4.2.2 Alteração do pH	114
III.4.2.3 Degradação da matéria orgânica	114
III.4.2.4 Extração, fracionamento e caracterização das substâncias húmicas do solo..	116
III.4.2.5 ENSAIOS DE TOXICIDADE COM SEMENTES DE ALFACE	122
III.4.2.6 QUALIDADE DO SOLO	125
III.4.3 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO LIXIVIADA.....	128
III.4.3.2 Lixiviação dos metais	128
III.4.3.3 CARBONO ORGÂNICO TOTAL DISSOLVIDO	131
III.4.3.4 ENSAIO DE FITOTOXICIDADE AGUDA COM <i>LACTUCA SATIVA</i>	132
III.4.3.5 ENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM <i>DAPHNIA SPP</i>	133
III.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	136
3 CONCLUSÃO GERAL.....	137
4 REFERÊNCIAS	138
ANEXO 1– CURVAS ANALÍTICAS.....	149
ANEXO 2 – ESPECTROS DE MASSAS	150

PREFÁCIO

O presente trabalho teve como objetivo aprofundar o conhecimento acerca da remediação de solos por processos Fenton, investigando a eficiência de formas nativas de ferro na decomposição do peróxido de hidrogênio e formação de radicais, a formação de subprodutos durante a degradação de hidrocarbonetos modelo (Benzeno, tolueno e p-xileno) e o impacto provocado no solo pelo referido processo de remediação.

Inicialmente é apresentada uma introdução geral, seguida de uma revisão bibliográfica que trata sobre a poluição do solo e as principais técnicas de remediação, enfatizando-se os processos Fenton. A seguir, e para facilitar a apresentação e a discussão, os resultados são apresentados em três capítulos, cada um dos quais é acompanhado de uma pequena revisão bibliográfica e da parte experimental.

Capítulo I: Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados relacionados com o estudo da decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio mediada por formas minerais de ferro e com a identificação das formas radicalares produzidas.

Capítulo II: Neste capítulo são apresentados os resultados referentes à identificação dos subprodutos formados durante a degradação de compostos aromáticos modelo (benzeno, tolueno e p-xileno) em solos.

Capítulo III: Neste capítulo são apresentados os resultados referentes à avaliação do impacto provocado pelos processos Fenton quando aplicados na remediação de solos contaminados.

1 INTRODUÇÃO GERAL

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 (GUO et al., 2012).

Em razão da complexidade deste desafio, muitas alternativas de tratamento têm sido propostas, com destaque para os Processos de Oxidação Avançada (POAs) fundamentados na reação de Fenton, que tem mostrado excelente capacidade de degradação de poluentes em solução aquosa e promissor potencial no tratamento de solos contaminados. No solo, o processo Fenton pode ser aplicado sem grandes dificuldades operacionais e, conseqüentemente, com baixo custo, o que tem sido um incentivo para a proposta comercial de sistemas de remediação fundamentados neste tipo de reações.

Embora a eficiência de degradação seja dependente de algumas características do solo, como a natureza e concentração de formas minerais de ferro e a concentração de matéria orgânica, estudos preliminares mostram que, em geral, os processos Fenton apresentam uma elevada eficiência de degradação de hidrocarbonetos derivados de petróleo, particularmente da fração aromática constituída por benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) (WATTS et al., 2000; SANTOS et al., 2018). Entretanto, supor que estes substratos possam ser mineralizados no processo é uma hipótese arriscada, principalmente levando-se em consideração o escasso controle que se tem dos processos aplicados *in-situ*.

Por outro lado, em função da sua natureza fortemente oxidativa, os processos Fenton podem provocar sérios impactos na matriz de solo sujeita a tratamento, dentre os quais é possível destacar: lixiviação de espécies inorgânicas (MONAHAN et al., 2005); lixiviação de subprodutos de degradação; acúmulo de subprodutos de degradação (PETRI et al., 2011); destruição da matéria orgânica do solo (VILLA et al., 2008) e destruição da flora (FERGUSON et al., 2004).

Em função destes argumentos, o presente projeto de pesquisa teve como principais objetivos: Avaliar os impactos provocados pelos processos Fenton aplicados na remediação *in-situ* de solos contaminados; estudar a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por minerais de ferro; identificar os radicais

formados e identificar os subprodutos formados na degradação dos compostos modelo (benzeno, tolueno e p-xileno).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SOLO

O solo é um compartimento ambiental de extrema relevância, uma vez que cumpre funções relacionadas com o armazenamento e reciclagem de nutrientes, a produção de alimentos, a manutenção do ciclo da água, a proteção dos lençóis freáticos e a conservação das reservas minerais, dentre outras importantes funções ambientais (ESSINGTON, 2005; LEPSCH, 2010).

O solo é formado pela alteração e decomposição das rochas, usualmente pela ação de agentes físicos e químicos, sendo constituído por frações sólida, aquosa e gasosa. Inúmeros processos interfaciais fazem com que o solo se apresente como uma matriz não consolidada e de grande dinamismo, o que favorece, por exemplo, o transporte de poluentes (LEPSCH, 2010).

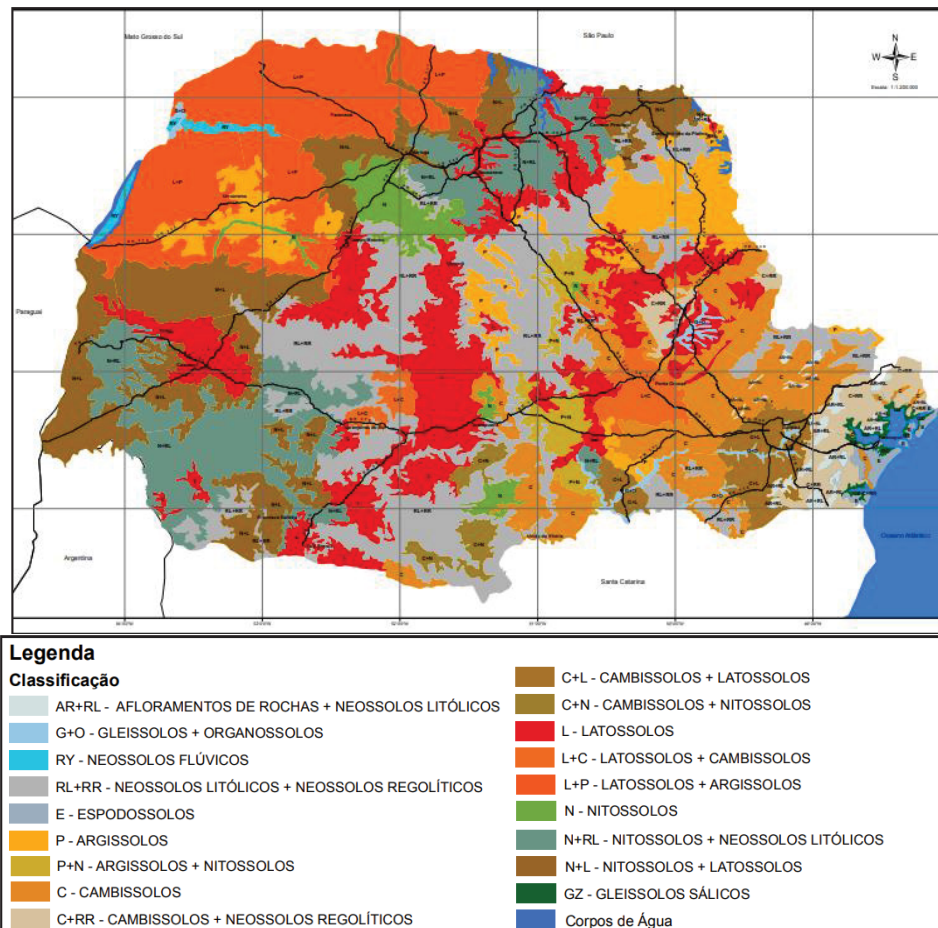
Um solo considerado ideal é formado por 45 % de formas minerais, 25 % de água, 25 % de ar e 5 % de matéria orgânica (LEPSCH, 2010). Entretanto, mesmo apresentado proporções muito próximas a esta, os solos podem apresentar propriedades físicas, físico-químicas e biológicas bastante diferentes, em razão de diferenças envolvendo parâmetros como textura (proporção de frações areia, silte e argila), pH, capacidade de troca iônica e teor de matéria orgânica, dentre outros.

Para ilustrar esta diversidade, é suficiente mencionar que o estado do Paraná apresenta oito classes principais de solo (Figura 1), cada uma das quais pode ser subdividida em função de peculiaridades associadas, por exemplo, à baixa (distróficos) ou alta (eutróficos) saturação de bases e ao elevado teor de óxidos de ferro (distroféricos), dentre outras características. Latossolos, Argissolos e Cambissolos representam uma importante parcela do território estadual (31 %, 15,5 % e 11 %, respectivamente), motivo pelo qual fazem parte do conjunto de solos utilizados neste estudo. Estes solos apresentam perfis bastante diferentes (Figura 2), principalmente em razão de diferentes graus de intemperismo e de textura (LIMA; LIMA; MELO; 2012).

Além de todas as suas relevantes funções, o solo também é o principal destino dos resíduos sólidos, frequentemente atuando como filtro para os resíduos nele depositados. Além disso, ele é capaz de imobilizar e processar resíduos, evitando que materiais tóxicos sejam lançados na cadeia alimentar e nas águas

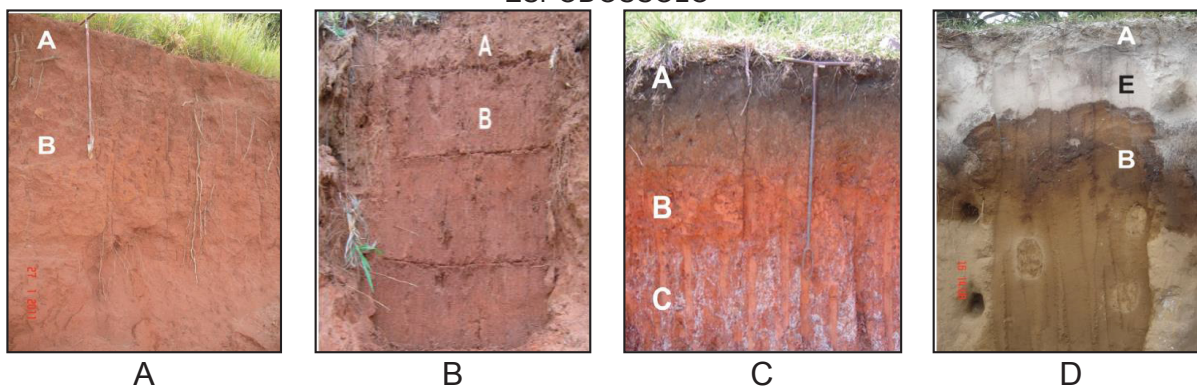
potáveis. Porém, essa capacidade é limitada, o que faz com que a constante introdução de resíduos tenda a diminuir a qualidade do solo (ESSINGTON, 2005), afetando diretamente a qualidade de vida dos seres humanos e animais.

FIGURA 1 - MAPA SIMPLIFICADO DOS SOLOS DO ESTADO DO PARANÁ



FONTE: SBSC – NEPAR (2012).

FIGURA 2 - PERFIL DE (A) LATOSSOLO, (B) ARGISSOLO, (C) CAMBISSOLO E (D) ESPODOSSOLO



FONTE: SBSC – NEPAR (2012).

2.2 POLUIÇÃO DO SOLO

A poluição do solo refere-se à presença de um produto químico ou substância presente em concentrações maiores que o normal que tenham efeitos adversos em qualquer organismo. A poluição do solo, geralmente não pode ser diretamente avaliada ou percebida visualmente, tornando-se um perigo oculto com graves consequências (EUGENIO; MCLAUGHLIN; PENNOCK, 2018).

O solo vem sendo utilizado por diversas gerações como o destino final de substâncias resultantes da atividade humana. Com o aumento da produção industrial, houve um aumento deliberado de resíduos para o ambiente e sua consequente acumulação no solo (ENSINGTON, 2005).

As principais fontes antropogênicas de poluição do solo são representadas pela disposição de resíduos sólidos urbanos, pelo uso, as vezes, indiscriminado, de agroquímicos e por diversas atividades industriais, dentre as que destacam a extração e refino de petróleo, transporte e armazenamento dos seus derivados. Em alguns casos, os produtos químicos são liberados acidentalmente no ambiente, como ocorre nos derrames de óleo ou na lixiviação de aterros, enquanto que em outros, a liberação ocorre intencionalmente, como no caso do uso de fertilizantes e pesticidas, da irrigação com águas residuais não tratadas ou da aplicação de lodo de esgoto (EUGENIO; MCLAUGHLIN; PENNOCK, 2018). Entre as principais substâncias poluentes dos solos destacam-se metais, como o cobre, chumbo, zinco, agrotóxicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno, etilbenzeno, tolueno, xilenos (EUGENIO; MCLAUGHLIN; PENNOCK, 2018).

De acordo com Freitas e colaboradores (2011), é possível admitir que, apesar dos grandes vazamentos de petróleo e derivados sejam usualmente associados às operações de exploração, refino e transporte, os pequenos vazamentos de tanques subterrâneos de armazenamento devam ser as principais causas de poluição do solo no meio urbano.

Levando em consideração que combustíveis como a gasolina correspondem a uma mistura de centenas de hidrocarbonetos, o potencial poluente de um vazamento é bastante evidente. Entretanto, é importante salientar que a relevância do poluente não está associada, apenas, à sua toxicidade intrínseca, mas também a um conjunto de propriedades físico-químicas que comandam a sua dinâmica no

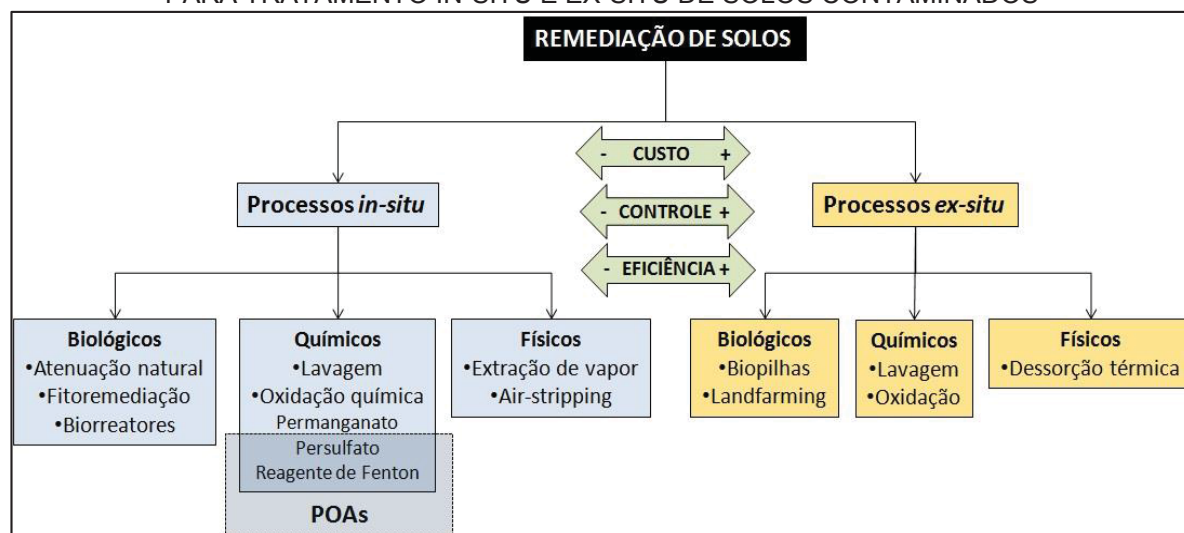
solo. Assim, dentro do contexto da contaminação por hidrocarbonetos de petróleo, destaca-se a presença de espécies aromáticas, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno (BTEX), os quais, além de representar a fração mais tóxica, também correspondem à fração de maior mobilidade no solo (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010; WATTS et al., 2000). Adicionalmente, é importante salientar que a presença de álcool na gasolina brasileira pode aumentar significativamente a solubilidade dos BTEX, o que facilita a contaminação de águas subterrâneas (HEERMANN; POWERS, 1998).

2.3 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

A remediação de solos contaminados por compostos orgânicos é um desafio complexo, devido à usual baixa solubilidade destes compostos em água, à sua retenção por sorção nos componentes do solo e ao limitado acesso dos micro-organismos para ocorrência dos processos de biodegradação (PARIA, 2008).

Em razão dessa complexidade, tecnologias baseadas em processos físicos, químicos e biológicos têm sido desenvolvidas nas últimas décadas, incluindo tecnologias de remediação *in-situ* e *ex-situ* (ver representação na Figura 3). Processos aplicados no próprio local da contaminação (*in-situ*) apresentam menor custo operacional. Entretanto, a eficiência de remediação é limitada, em razão do difícil controle dos processos. Por outro lado, as técnicas de remediação *ex-situ* costumam ser mais onerosas, em razão da necessidade de escavação e transporte até o local do tratamento. Contudo, a eficácia de remediação é maior, devido ao maior controle e homogeneidade do processo (FRTR, 2015).

FIGURA 3 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS PRINCIPAIS ALTERNATIVAS EXISTENTES PARA TRATAMENTO IN-SITU E EX-SITU DE SOLOS CONTAMINADOS



FONTE: A autora (2019).

Dentre os processos *ex-situ* é possível salientar aqueles de natureza biológica, fundamentados no uso de biopilhas, *landfarming* e sistemas de biorreatores operados, por exemplo, com adição de micro-organismos (FRTR, 2015). Trata-se de sistemas que se operados em condições controladas, podem permitir eficiente degradação dos substratos de interesse e relativo controle dos subprodutos formados (FRTR, 2015). Processos físicos *ex-situ* costumam envolver técnicas de dessorção térmica que mostram excelente eficiência na remoção de compostos voláteis, mas que podem perder eficiência no tratamento de solos contendo água e elevado teor de argila (KHAN; HUSAIN, HEZAGI, 2004). Dentre os processos físico-químicos aplicados *ex-situ*, merece destaque, os sistemas de extração envolvendo solventes e surfactantes (FRTR, 2015), que se mostram eficientes na remoção de hidrocarbonetos de petróleo, porém, com custo bastante elevado.

Processos *in-situ* de natureza biológica são bastante difundidos, principalmente em razão do baixo custo operacional. Dentro deste contexto, se destacam processos de bioatenuação natural, com ou sem estimulação, os quais, podem ser lentos e onerosos (FRTR, 2015). Sistemas de fitorremediação também são propostos para remover, transferir, estabilizar e destruir contaminantes no solo, mostrando vantagens relacionadas com baixo custo e aplicabilidade em grandes áreas contaminadas (FRTR, 2015). Por outro lado, a técnica apresenta desvantagens, como a necessidade de tratamento da biomassa vegetal quando ocorre a fitoextração de contaminantes tóxicos (KHAN, HUSAIN, HEZAGI, 2004). Os

tratamentos físicos *in-situ* são essencialmente destinados à remoção de compostos voláteis, envolvendo dispendiosas operações de extração de vapor e *air-stripping* (FRTR, 2015). Estes processos têm mostrado elevada eficiência na remoção de hidrocarbonetos leves, o que praticamente inviabiliza o uso em contaminações envolvendo óleo diesel e óleos lubrificantes.

Processos físico-químicos aplicados *in-situ* que visam a extração dos contaminantes do solo são essencialmente constituídos por sistemas de lavagem, usualmente envolvendo o uso de água, surfactantes ou solventes (FRTR, 2015). Dentre os principais inconvenientes da técnica, destaca a difícil remoção de compostos orgânicos adsorvidos e a necessidade de tratamento dos fluidos resultantes antes da sua disposição no ambiente (KHAN; HUSAIN; HEZAGI, 2004).

Processos de oxidação química também são utilizados para promover a degradação de contaminantes orgânicos perigosos ou, pelo menos, para a sua transformação em produtos de menor toxicidade. Os agentes de oxidação mais comumente empregados são peróxido de hidrogênio, ozônio e permanganato, os quais, em geral, permitem eficiente degradação de compostos orgânicos alifáticos e aromáticos, com elevada velocidade de reação (FRTR, 2015).

Dentre os processos químicos, destacam-se os processos de oxidação avançada (POAs), os quais são fundamentados na geração de espécies radicalares fortemente oxidantes, particularmente radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Estes processos apresentam uma elevada capacidade de degradação oxidativa e reagem com uma extensa variedade de compostos orgânicos, promovendo a sua degradação (ANDREOZZI et al., 1999).

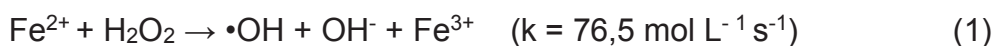
A versatilidade do POAs também é reforçada pelo fato de que os radicais hidroxila podem ser gerados por diferentes processos homogêneos e heterogêneos, irradiados ou não, normalmente envolvendo o uso de oxidantes relativamente econômicos, como ozônio, peróxido de hidrogênio e reagente de Fenton, dentre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

2.4 PROCESSOS FENTON

O processo Fenton data de 1894, ano em que Henry Fenton publicou um trabalho sobre a oxidação de ácido tartárico na presença de peróxido de hidrogênio e Ferro (II) (FENTON, 1894). Embora a reação tenha sido muito utilizada como

recurso de síntese, a verdadeira natureza do processo somente foi elucidada em 1936, quando Harber e Weiss propuseram a formação de radical hidroxila.

A reação Fenton padrão envolve uma complexa sequência de reações em meio aquoso, que resultam na formação de radicais $\bullet\text{OH}$ (E° 2,7 V) (As equações 1 e 2 mostram o começo e o término dessas reações (NEYENS; BAEYENS, 2003; WALLING, 1975).



A reação de Fenton também pode ser catalisada por íons Fe^{3+} (processos *like-Fenton*), os quais, com uma cinética de reação mais lenta, levam à geração de radical hidroperoxila (HO_2^\bullet) e Fe^{2+} (Equação 3). A seguir, os íons Fe^{2+} formados reagem com H_2O_2 presente no sistema, gerando radicais hidroxila de acordo com a equação 1 (WALLING; GOOSEN, 1973).



De acordo com Watts e Teel (2005), processos Fenton catalisados por Fe^{2+} se mostram mais eficientes na presença de baixas concentrações de peróxido de peróxido, enquanto que processos mediados por Fe^{3+} são favorecidos com o uso de concentrações mais elevadas de H_2O_2 .

2.5 REMEDIAÇÃO DE SOLOS POR PROCESSOS FENTON

A remediação de solos por processos Fenton teve início em 1990, quando Watts e colaboradores (1990) avaliaram a degradação de pentaclorofenol empregando peróxido de hidrogênio e sais ferrosos. No ano seguinte Tyre e colaboradores (1991) investigaram os minerais de ferro nativos como catalisadores, e observaram levada eficiência destes na decomposição do peróxido de hidrogênio e na degradação de poluentes. Desde então, os processos Fenton vem sendo amplamente aplicados para a remediação de solos contaminados com diversos compostos, como tricloroetileno (TEEL et al., 2001) benzeno, tolueno e xilenos (WATTS et al., 2000); diesel (VILLA et al., 2010; XU et al., 2006) e

hexaclorociclohexanos (USMAN et al., 2014), usualmente alcançando taxas de degradação superior a 90 %.

A aplicação de processos Fenton para a remediação dos solos, requer maiores quantidades de peróxido de hidrogênio para garantir a mineralização dos poluentes, em razão da presença de espécies que reagem com os radicais formados ou que consomem peróxido em reações improdutivas (ROMERO et al., 2009). De uma forma geral, recomenda-se a aplicação de peróxido de hidrogênio em concentrações entre 2 e 12 % (m/v) (WATTS; TEEL, 2005).

Quando os processos Fenton são empregados na remediação dos solos, sua eficiência pode ser comprometida, devido as propriedades físicas e químicas do mesmo. A matéria orgânica e compostos inorgânicos (carbonatos), por exemplo, atuam como sequestrantes dos radicais formados, levando a uma menor eficiência na degradação dos contaminantes (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 (FLOTTRON 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; KIAT, 2012).

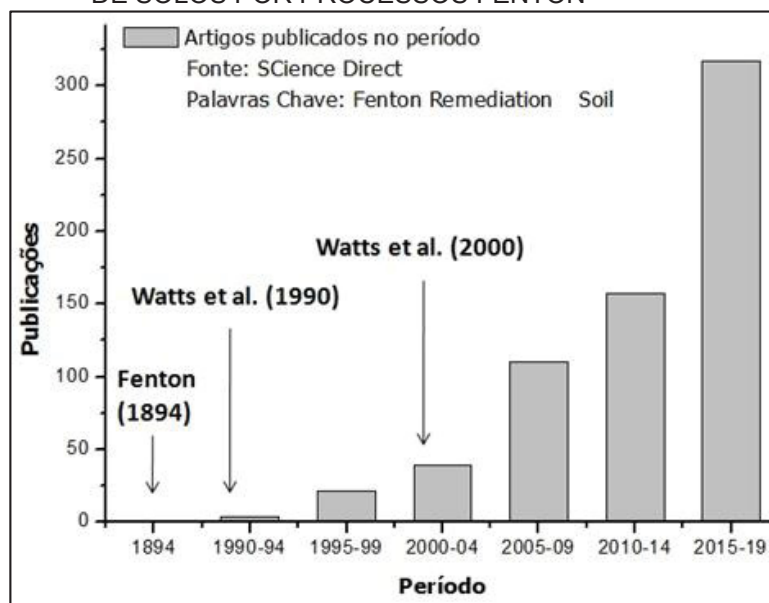
A quantidade de ferro mineral presente no solo também determina a eficiência do processo. Em solos onde há pouco ferro mineral, torna-se necessário a adição do mesmo para uma maior eficiência do processo Fenton.

Quando se usa os minerais de ferro presentes nos solos como catalisadores algumas vantagens são observadas. Com o uso de óxidos de ferro, a 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 em regiões mais profundas (WATTS; TEEL, 2005), o que resulta numa maior eficiência do processo quando comparado com formas solúveis de ferro. Quando se emprega Fe^{2+} , há necessidade de acidificação do solo para manter o Fe^{2+} em solução (WATTS; TEEL, 2005), o que pode acarretar impactos ambientais como a degradação da matéria orgânica e morte dos micro-organismos (FERGUSON et al., 2004; VILLA, TROVÓ, NOGUEIRA, 2008).

A evolução dos trabalhos envolvendo a remediação de solos por processos Fenton pode ser visualizada nos antecedentes compilados na Figura 4. Além do trabalho pioneiro publicado em 1894 (FENTON, 1894) e da primeira aplicação em

solos em 1990 (WATTS et al., 1990), salienta-se o trabalho publicado em 2000, que trata, por primeira vez, sobre a remediação de solos contaminados com gasolina, enfatizando a maior relevância ambiental associada aos compostos aromáticos denominados BTEX (WATTS et al., 2000).

FIGURA 4 - ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO (1990-2019) EM RELAÇÃO À REMEDIAÇÃO DE SOLOS POR PROCESSOS FENTON



FORNTE: SCIENCE DIRECT (2019).

CAPÍTULO I: ESTUDOS DA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO MEDIADA POR FORMAS MINERAIS DE FERRO E IDENTIFICAÇÃO DAS FORMAS RADICALARES PRODUZIDAS

I.1 INTRODUÇÃO

A decomposição do peróxido de hidrogênio no solo depende de várias características do mesmo, incluindo o teor de matéria orgânica e ferro. Em geral, solos ricos em minerais de ferro decompõem o peróxido de hidrogênio, produzindo formas radicalares, enquanto que elevados teores de matéria orgânica favorecem o consumo de peróxido de hidrogênio, em reações menos produtivas. De acordo com observações de Petigara e colaboradores (2002), a decomposição de peróxido é muito mais rápida em solos que apresentam elevado teor de matéria orgânica, o que, adicionalmente, leva à geração de baixas concentrações de radical hidroxila (<10 %).

A cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio também é dependente das condições experimentais, tais como: pH, concentração dos reagentes, da estrutura e a área superficial do catalisador (HERMANEK et al., 2007).

Huang e colaboradores investigaram a decomposição do peróxido de hidrogênio utilizando óxido de ferro (ferrihidrita, hematita e goethita) como catalisador. Eles observaram que a decomposição do peróxido de hidrogênio foi maior com a ferrihidrita e menor para hematita, sendo que a primeira apresentou maior área superficial do que a segunda. Já Hermanek e colaboradores (2007) observaram que a decomposição do peróxido de hidrogênio foi fortemente influenciada pela cristalinidade do óxido ao invés da área superficial.

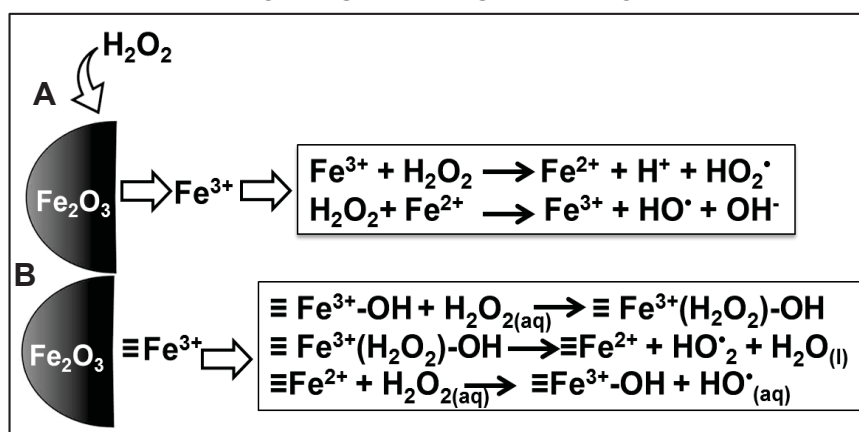
As aplicações de peróxido de hidrogênio no solo resultam em reações muito mais complexas do que aquelas observadas em sistema aquoso, favorecendo a formação de espécies oxigenadas como radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$, E° 0,33 V), hidroperoxila (HO_2^\bullet , E° 1,5 V) e o ânion hidroperóxido (HO_2^- , E° 0,88 V), os quais, contribuem com a mineralização do contaminante (WATTS; TEEL, 2005).

Embora vários estudos tenham sido realizados com o objetivo de elucidar o mecanismo de decomposição do peróxido de hidrogênio e da consequente formação de radicais, ainda existem controvérsias que estimulam a realização de estudos mais aprofundados.

I.2 MECANISMOS DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO SOLO

O uso de minerais de ferro como catalisadores das reações Fenton teve início em 1991 com Tyre, Watts e Miller. Eles estudaram o uso de ferro mineral como catalisador das reações Fenton, e observaram uma elevada eficiência deste na decomposição do peróxido de hidrogênio e na concomitante degradação de poluentes. De acordo com estes autores, os minerais de ferro podem promover a decomposição do peróxido de hidrogênio por meio de processos homogêneos e heterogêneos. Nos processos homogêneos, de acordo com o mecanismo proposto por Harber e Weiss (1934), o mineral de ferro é previamente dissolvido, desencadeando reações Fenton em meio homogêneo (Figura 5A). Nos mecanismos heterogêneos, propostos por Lin e Gurol (1998), o peróxido de hidrogênio é primeiramente adsorvido na superfície dos minerais, o que inicia uma série de reações em cadeia que levam a formação de radical hidroxila (Figura 5B).

FIGURA 5 - 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).

Embora ambos os mecanismos possam ocorrer simultaneamente em sistemas Fenton catalisados por ferro mineral, alguns estudos demonstraram que os contaminantes são degradados majoritariamente por catálise heterogênea (KHAN; WATTS, 1994; CHOU; HUANG, 1999). De acordo com observações de Khan e Watts (1994), por exemplo, mais de 90 % da degradação de percloroetileno por processos Fenton catalisados por goethita (Gt) pode ser atribuída a processos de catálise heterogênea. Observações similares foram realizadas por Chou e Huang

(1999), em estudos de degradação de ácido benzóico. Neste trabalho também foi observado que os subprodutos formados em sistemas catalisados por ferro mineral podem ser diferentes daqueles observados em reações homogêneas catalisadas por Fe^{2+} solúvel, basicamente em função do favorecimento da formação do radical hidroperoxila ao invés do radical hidroxila.

Em linhas gerais, a predominância de reações homogêneas ou heterogêneas depende da forma mineral encontrada no solo. Assim, minerais amorfos, como a ferrihidrita, são mais suscetíveis à lixiviação de ferro, promovendo processos Fenton homogêneos. Os minerais cristalinos, como goethita, magnetita e hematita promovem a catálise heterogênea, devido às dificuldades na lixiviação (PRUCEK; HERMANEK; ZBOŘIL, 2009). O pH do meio também pode determinar qual tipo de processo vai ocorrer. Reações em meio ácido favorecem a lixiviação de ferro dos óxidos, contribuindo para a ocorrência do Fenton homogêneo. Em meio neutro, ocorre muito pouca lixiviação de ferro, ocorrendo quase que exclusivamente catálise heterogênea (CHEN; WATTS, 2000).

As espécies radicalares formadas também podem ser diferentes quando a decomposição de peróxido de hidrogênio é realizada por minerais de ferro ou íons Fe^{2+} . Teel e colaboradores (2001) estudaram a formação de radicais em sistemas Fenton catalisados por íons Fe^{2+} e goethita, em pH 3,0 e 7,0, usando tricloroetileno (TCE) como substrato modelo. Eles observaram que no sistema com Fe^{2+} o TCE foi degradado essencialmente por radicais hidroxila, enquanto que no sistema envolvendo o uso de goethita (Fe^{3+}) e pH 3,0 aproximadamente 85-90 % do substrato foi degradado por radicais hidroxila e o restante por outras espécies radicalares (radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e HO_2^{\bullet}). Em contrapartida, no sistema catalisado por goethita em pH 7,0 a degradação do TCE foi decorrente de outras espécies radicalares e não do radical hidroxila.

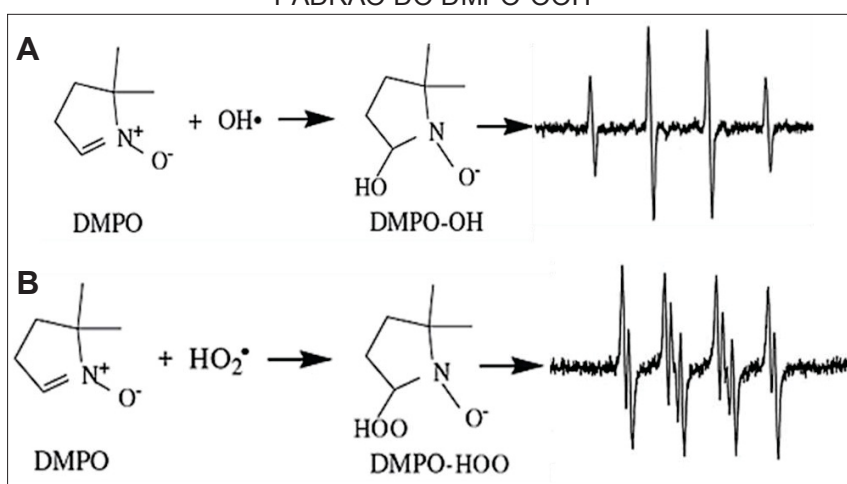
I.2.1 IDENTIFICAÇÃO DE RADICAIS

Os processos de oxidação avançada são técnicas viáveis para tratamento de efluentes e solos contaminados com diversos contaminantes, que não são facilmente degradados por métodos convencionais de remediação. A eficiência dos POAs frente á inúmeros poluentes recalcitrantes deve-se, principalmente, à formação de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Entretanto, outros radicais podem contribuir com

o processo de degradação, como radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), hidroperoxila (HO_2^{\bullet}) e ânion hidroperoxido (HO_2^-) (FERNÁNDEZ-CASTRO et al., 2015). De forma geral, reações catalisadas por Fe^{2+} favorecem a formação de radicais $\bullet OH$, enquanto que aquelas catalisadas por Fe^{3+} favorecem a formação de radicais HO_2^{\bullet} .

Os radicais são moléculas que apresentam um tempo de vida muito curto, o que dificulta a sua detecção e quantificação. Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos indiretos de detecção (FONTMORIN, CASTILLO, TANG, 2016), usualmente baseados no uso de agentes sequestrantes de radicais (*spin traps*). Esta técnica, habitualmente denominada de *spin-trapping*, envolve o uso de compostos nitronas que reagem com radicais formando adutos de nitróxido, os quais, apresentando um tempo de meia-vida significativamente maior que os radicais originais (HAN, NAM, KANG, 2002), podem ser medidos por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR)(FERNÁNDEZ-CASTRO et al., 2015). A técnica de EPR é muito sensível na presença de moléculas com elétrons desemparelhados, como ocorre nos radicais, podendo detectar concentrações inferiores a 10^{-9} mol L^{-1} . Dentre os agentes trapeadores de radicais destaca-se o N-óxido 5,5-Dimetil-1-pirrolin (DMPO), usado amplamente na detecção dos radicais $\bullet OH$ e HO_2^{\bullet} em POAs (FERNÁNDEZ-CASTRO et al., 2015), em função da formação dos adutos característicos apresentados na Figura 6.

FIGURA 6 - (A) ESPECTRO DO ADUTO PADRÃO DO DMPO-OH E (B) ESPECTRO DO ADUTO PADRÃO DO DMPO-OOH



FONTE: Adaptado de Alberti e Macciantelli (2009).

I.3 OBJETIVO GERAL

Investigação da decomposição do peróxido de hidrogênio por formas minerais de ferro e identificação dos radicais formados empregando DMPO como trapeador e EPR.

I.3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização dos solos selecionados no estudo, com destaque para a identificação e quantificação das formas minerais de ferro.
- Síntese e caracterização dos óxidos de ferro (ferrihidrita, goethita e hematita).
- Extração sequencial do ferro nos solos para posterior aplicação dos processos Fenton.
- Estudo da decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio mediada por formas minerais de ferro e identificação das formas radicalares produzidas ($\bullet\text{OH}$ e $\text{HO}_2\bullet$).
- Estudo da decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio no solo e identificação das formas radicalares produzidas ($\bullet\text{OH}$ e $\text{HO}_2\bullet$).

I.4 MATERIAIS E MÉTODOS

I.4.1 REAGENTES

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).

Metavanadato de amônio (Isofar) e o-Fenantrolina (Vetec) foram utilizados para a determinação do peróxido de hidrogênio e do ferro, respectivamente.

Pirofosfato de sódio (Synth), oxalato de amônio, ácido oxálico, carbonato de sódio, citrato de sódio (Synth) e ditionito de sódio (Sigma Aldrich) foram utilizados para a extração sequencial do ferro.

N-óxido 5,5- Dimetil-1-pirrolin (DMPO, Santa Cruz Biotechnology) foi empregado como capturador de radicais. Nitrato de ferro (III) e hidróxido de sódio foram empregados para a síntese dos óxidos de ferro.

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (18,2 MΩcm a 25°C).

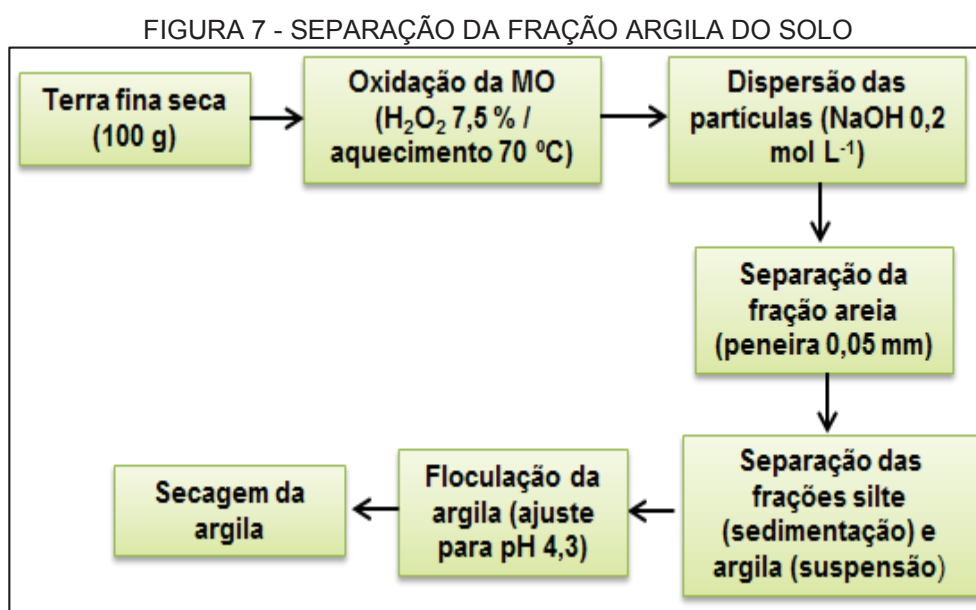
I.4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO

Os solos utilizados na investigação da formação de radicais e de subprodutos foram Latossolo Vermelho, pertencente à região da Formação Serra Geral, que se localiza no terceiro planalto paranaense, próximo à cidade de Londrina, e Argissolo Vermelho Amarelo, correspondente a região do Aquífero Karst, na região metropolitana de Curitiba (Almirante Tamandaré). A amostragem foi realizada em colaboração com a MINEROPAR (Minérios do Paraná). O Latossolo apresenta uma cor vermelha acentuada, em decorrência da elevada concentração relativa de hematita, enquanto que a coloração amarela do Argissolo é uma função da maior proporção de goethita.

As amostras foram submetidas às análises de identificação e quantificação das formas de ferro, resumidamente descritas a seguir.

I.4.2.1 Identificação dos minerais de ferro

A identificação dos minerais de ferro foi realizada na fração argila do solo, que foi separada pelo procedimento resumidamente apresentado na Figura 7 (EMBRAPA, 2011). Em seguida, os aluminossilicatos foram extraídos deixando-se em contato 1,0 g de argila com 100 mL de NaOH 5,0 mol L⁻¹, por 2 h sob aquecimento a 200 °C. Após centrifugação, o sólido foi lavado duas vezes com 90 mL de HCl 0,50 mol L⁻¹, duas vezes com 80 mL de carbonato de amônio 0,50 mol L⁻¹ e uma vez com água destilada. Posteriormente, a amostra foi seca em estufa e analisada por difração de raios-X, utilizando-se equipamento Panalytical (DSEA/UFPR), anti-cátodo de cobre, K α λ = 1,5418 Å, operando com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, no intervalo de 2 θ de 10 a 60°.



FONTE: Adaptado de Embrapa (2011).

I.4.2.2 Quantificação das diferentes formas de ferro no solo

As diferentes formas de ferro no solo foram primeiramente extraídas pelo método descrito pela Embrapa (2011), e em seguida quantificadas. Com este objetivo, 1,50 g de solo foram deixados em contato com 150 mL de pirofosfato de sódio 0,10 mol L⁻¹, por 16 h e sob agitação (extração do ferro ligado a matéria orgânica). Após separação por centrifugação, a amostra foi seca em estufa a 50 °C por 24 h. A seguir, a amostra resultante do processo anterior foi adicionada de 150

mL de oxalato de amônio $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, sendo a suspensão agitada durante 4 h na ausência de luz (extração do ferro amorfo). Logo após, o sólido foi separado por centrifugação e seco em estufa por 24 h. Por último, o sólido do processo foi submetido à extração pelo método DCB (Ditionito de sódio, Citrato de sódio e Bicarbonato de sódio), adicionando-se 40 mL de citrato de sódio $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, 5,0 mL de bicarbonato de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 1,0 g de ditionito de sódio em pó. Após 15 min de aquecimento em banho-maria a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ adicionou-se novamente 1,0 g de ditionito em pó, aquecendo-se por mais 15 min. Após esse período a amostra foi centrifugada e o procedimento foi repetido por mais 3 vezes (total de 4 extrações).

Os sobrenadantes obtidos em cada uma das etapas foram recolhidos, para posterior determinação de ferro pelo método colorimétrico baseado na reação de Fe (II) como o complexante o-fenantrolina.

A quantidade de ferro total nas 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). As amostras dos solos foram analisadas na forma de pastilha prensada, utilizando-se 7,00 g de solo e 1,40 g de aglomerante.

I.4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO (FERRIHIDRITA, GOETHITA E HEMATITA)

A ferrihidrita foi sintetizada pelo método descrito por Schwertmann e Cornell (2000). Resumidamente, 40 g de nitrato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em 500,0 mL de água destilada, adicionando-se, a seguir, solução de KOH $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ até pH 7,0 - 8,0, agitando vigorosamente. Em seguida, a suspensão foi centrifugada, recuperando-se o sólido que foi lavado e seco em temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. A Goethita foi sintetizada por método similar (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000), misturando-se 50 mL de solução de nitrato de ferro $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 90 mL de solução de KOH $3,5 \text{ mol L}^{-1}$, completando-se o volume a 1000 mL. A suspensão foi mantida em aquecimento por 60 h a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Após esse período, o precipitado foi lavado com água até neutralidade das águas de lavagem, sendo finalmente seco a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. A hematita foi obtida por aquecimento da goethita, a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h.

Após a síntese, os óxidos de ferro foram caracterizados por Difração de Raios X, empregando as mesmas condições descritas anteriormente, análise da

área superficial específica, empregando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e equipamento Quantachrome modelo Nova 4000e (Departamento de Solos, UFPR). O método utilizado foi o de adsorção de gás nitrogênio a 77 K, utilizando-se 0,10 g de amostra, previamente degasada sob vácuo a 30 °C por 2 horas. Os óxidos também foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento Tescan Vega3 LMU, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME - UFPR).

I.4.4 AVALIAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR SOLOS E ÓXIDOS DE FERRO

Com o objetivo de avaliar a atividade catalítica das diversas formas de ferro na decomposição de peróxido de hidrogênio, foi realizado um estudo que envolveu os óxidos sintetizados, os solos e cada uma das frações obtidas no fracionamento descrito no item I.4.2.2. Assim tem-se o S – Solo total; S1 – solo sem o Fe-MO (solo submetido a extração com pirofosfato de sódio) e; S2 – Solo sem o Fe-MO e óxido de ferro amorfo (solo submetido a extração com pirofosfato de sódio seguido da extração com oxalato de amônio), ou seja, contendo apenas os óxidos de ferro cristalino. Na Tabela 1 são descritas as amostras e nomenclaturas utilizadas nesse estudo e os tratamentos a que foram submetidas.

Os ensaios foram realizados em suspensão, utilizando-se 250,0 mg de solo e 2,0 mL de H₂O₂, a temperatura de 20 °C, sob agitação de 150 rpm e nenhuma correção de pH (pH ≈ 5). A concentração de peróxido de hidrogênio não foi a mesma para ambos tipos de solo, em razão de diferenças no teor de ferro nativo. Assim, a concentração de H₂O₂ foi 0,024 mol L⁻¹ para o Latossolo e 0,017 mol L⁻¹ para o Argissolo. O tempo dos ensaios variou de 0 min até 48 h, dependendo do tipo de solo. Após as reações, as suspensões foram centrifugadas e os sobrenadantes coletados e filtrados para a determinação do H₂O₂ residual e do Fe lixiviado.

TABELA 1- DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NO TRABALHO

Abreviação	Amostras	Tratamento	Composição
Fh	Ferrihidrita	Nenhum	Óxido de ferro amorfo (sintético)
Hm	Hematita	Nenhum	Óxido de ferro cristalino (sintético)
Gt	Goethita	Nenhum	Óxido de ferro cristalino (sintético)
LS	Latossolo	Nenhum	Todas as formas naturais de ferro
LS1	Latossolo sem Fe-MO	Pirofosfato de sódio	Óxido de ferro amorfo e cristalino, redução de 21,7 % no teor da MO
LS2	Latossolo sem Fe-MO e sem óxido de ferro amorfo	Pirofosfato de sódio/ Oxalato de amônio	Óxido de ferro cristalino, redução de 21,7 % no teor da MO
AS	Argissolo	Nenhum	Todas as formas naturais de ferro
AS1	Argissolo sem Fe-MO	Pirofosfato de sódio	Óxido de ferro amorfo e cristalino, redução de 40 % no teor da MO
AS2	Argissolo sem Fe-MO e sem óxido de ferro amorfo	Pirofosfato de sódio/ Oxalato de amônio	Óxido de ferro cristalino, redução de 40,0 % no teor da MO

O teor de matéria orgânica residual foi avaliado nas frações LS1 e AS1, empregando-se método de oxidação por dicromato em meio ácido (EMBRAPA, 2011).

Os estudos envolvendo óxidos sintéticos (ferrihidrita, goethita e hematita) foram realizados na presença de massas proporcionais à concentração destes óxidos nos solos estudados, o que corresponde a 250,0 mg de solo: 1,5 mg de ferrihidrita; 6,0 mg de goethita e 11,0 mg de hematita. A concentração de H₂O₂ utilizada foi a mesma que as empregadas nos estudos envolvendo os solos. Isto é, 0,024 mol L⁻¹ para hematita e ferrihidrita e 0,017 mol L⁻¹ para goethita. Os tempos dos ensaios variaram de 0 a 24 h, dependendo do tipo de óxido. Trabalhou-se sem alteração do pH, sendo que nas condições acima o pH foi de aproximadamente 5,0. Após as reações, as suspensões foram centrifugadas e os sobrenadantes coletados e filtrados para a determinação do H₂O₂ residual e do Fe lixiviado

Após a obtenção dos resultados de decomposição do peróxido de hidrogênio, os perfis cinéticos foram ajustados empregando a equação cinética de primeira ordem (Equação 4) utilizando-se programa estatístico.

$$C = C_0 * e^{-kt} \quad (4)$$

Onde: C = concentração do substrato (mol L^{-1}), no tempo t, C_0 = concentração inicial do substrato (mol L^{-1}), k = constante de velocidade e t = tempo de reação (min).

As constantes de velocidade obtidas para os óxidos foram normalizadas pela área superficial específica de acordo com a Equação 5 (VALENTINE; WANG, 1998).

$$K_{\text{norm.}} = k_{\text{mass}}; \frac{k_{\text{mass}}}{SA_m} = \frac{k_{\text{obs}}}{\text{Conc. do óxido}}; SA_m = \frac{\text{ASE}}{\text{massa do óxido}} \quad (5)$$

Onde: K_{mass} : coeficiente cinético normalizado de massa; SA_m – área superficial por unidade de massa do óxido; K_{obs} – Coeficiente cinético obtido experimentalmente; ASE – área superficial específica.

Ensaio adicionais de decomposição do peróxido de hidrogênio com Fe^{2+} e Fe^{3+} foram realizados, empregando as mesmas concentrações de ferro lixiviada nos ensaios com solo (0,2; 0,4; 1,5 e 6,0 mg L^{-1}). As condições experimentais foram as mesmas utilizadas para os ensaios com as amostras de solo.

1.4.5 IDENTIFICAÇÃO DAS FORMAS RADICALARES FORMADAS

Os experimentos realizados para a identificação de radicais foram conduzidos de acordo com o procedimento descrito no item anterior, desta vez na presença de 0,300 mL de N-óxido 5,5-Dimetil-1-pirrolin (DMPO) $0,08 \text{ mol L}^{-1}$, utilizado como capturador de radical. A suspensão foi agitada por 9 min e centrifugada por 1 min á 4400 rpm e então analisada por EPR.

As medidas foram realizadas no equipamento Bruker EMX micro, nas condições seguintes: potência e frequência de micro-ondas foram de 5 mW e 9.759457 GHz, respectivamente; amplitude de modulação de 1.00 G; varredura de campo magnético de 154.7 G; tempo de varredura de 41.94 s e constante de tempo de 2.56 ms.

I.4.6 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS ÓXIDOS DE FERRO E AMOSTRAS DE SOLO NA DEGRADAÇÃO DE UM COMPOSTO MODELO

Para avaliar a atividade catalítica dos óxidos de ferro sintetizados e frações do solo, foi realizada a degradação do p-xileno. Para esses ensaios, foram utilizadas maiores quantidades de massas das amostras, e conseqüentemente, maior volume de H₂O₂. Dessa forma, foram empregados 6,0 mg de Fh, 12,0 mg de Gt e 22,0 mg de Hm, e para os solos, 500,0 mg. As amostras foram fortificadas adicionando-se 50 µL de uma solução de p-xileno em pentano (5.000 mg L⁻¹). As amostras foram deixadas em repouso por um período de aproximadamente 24 h em geladeira. Após esse período, foram adicionados 4,0 mL de H₂O₂ 0,024 mol L⁻¹ para as amostras de Fh, Hm, LS, LS1 e LS2, e 4,0 mL de peróxido de hidrogênio 0,017 mol L⁻¹ para as amostras de Gt, AS, AS1 e AS2. O tempo de reação foi de 30, 60 e 90 min e as reações foram interrompidas adicionando 200 µL de bissulfito de sódio 10 % (m/v) e completou-se o volume para 5,0 mL. A suspensão foi transferida para *vials* de *headspace* de 20,0 mL e selados com tampas de alumínio e septos de PTFE. Todos os ensaios foram realizados sem ajuste de pH a 20 °C sob agitação de 150 rpm. Foram realizados ensaios controles para avaliar a volatilização do p-xileno ao final da reação (90 min). Para estimar o desvio padrão foram realizadas triplicatas apenas para os ensaios de 30 min de reação.

O monitoramento da degradação do p-xileno foi realizado por cromatografia a gás com detector de fotoionização e equipado com sistema *headspace* (HS–GC–PID, do inglês: *Headspace Gas Chromatography with Photoionization Detector*). O equipamento foi o Trace GC Ultra, equipado com detector de Fotoionização (PID) e sistema automático de injeção Triplus HS. A metodologia utilizada foi desenvolvida baseando-se no trabalho de Caruso (2016). As condições do *headspace* foram de 15 min a 70 °C. As condições cromatográficas utilizadas foram: Coluna ZB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,50 µm - Phenomenex) com temperatura inicial de 50 °C por 1 minuto, rampa de aquecimento 15 °C min⁻¹ até 150 °C por 2 minutos, rampa de 30 °C min⁻¹ até 280 °C, temperatura de injeção de 200 °C e do detector, 250 °C, N₂ foi utilizado como gás de purga (5,0 mL min⁻¹) e como gás de *make-up* (40 mL min⁻¹) do detector. O volume de injeção foi de 1,0 mL na condição de splitless. O gás de arraste foi N₂, com vazão de 1,5 mL min⁻¹.

Os resultados de degradação obtidos para os óxidos foram normalizados pela massa, enquanto que os resultados obtidos para as amostras de solos foram normalizados pelo teor de ferro que cada fração do solo apresenta (LS = 26,8 mg; LS1 = 26,7 mg; LS2 = 23,8 mg; AS = 11,7 mg; AS1 = 11,6 mg; AS2 = 11,1 mg).

I.4.7 DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E FERRO

A determinação do peróxido de hidrogênio foi realizada de acordo com o método colorimétrico descrito por Nogueira e colaboradores (2005). Neste método, o peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, formando o cátion peroxovanádio que absorve intensamente em 446 nm. A curva analítica foi elaborada com padrão de peróxido de hidrogênio (P.A. 30 % m/v), na faixa linear de 2,5 a 350,0 mg L⁻¹ (Figura A1 – Anexo 1). O método mostrou boa linearidade na faixa de concentração empregada ($R^2=0,999$) e limites de detecção e de quantificação da ordem de 0,4 e 1,3 mg L⁻¹, respectivamente.

A determinação de ferro lixiviado (ferro total) durante os ensaios foi realizada por espectroscopia UV-Vis, empregando a metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe²⁺ e 1,10-fenantrolina, formando um complexo alaranjado com absorção máxima em 510 nm (APHA, 2003). A curva analítica foi elaborada com concentrações entre 0,10 e 5,0 mg L⁻¹ (Figura A2 – Anexo 1). O método mostrou excelente linearidade na faixa de concentração empregada ($R^2 = 0,9999$) e limites de detecção e de quantificação da ordem de 0,01 e 0,03 mg L⁻¹, respectivamente.

I.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

I.5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

Os solos utilizados neste estudo foram um Latossolo Vermelho e um Argissolo Amarelo, que ocupam aproximadamente 31 % e 16 % do território do estado de Paraná, respectivamente. Os Latossolos são solos velhos e bastante intemperizados e se caracterizam por um teor de silte inferior a 20 % e um teor de argila variando de 15 a 80 %. A fração argila desse tipo de solo é rica em óxidos de ferro, particularmente hematita, o que lhes confere a cor vermelha característica (LIMA; LIMA, MELO, 2012; EMBRAPA, 2019). Por sua vez, os Argissolos apresentam textura variando de pouco argilosa até muito argilosa (LIMA; LIMA, MELO, 2012; Embrapa, 2019). O Argissolo Amarelo geralmente apresenta baixos teores de ferro, com amplo predomínio de goethita, o que dá ao solo a coloração amarela característica (EMBRAPA, 2019).

As principais características físico-químicas destes solos são apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE SOLOS UTILIZADAS NESTE ESTUDO

Parâmetros	Latossolo Vermelho	Argissolo Amarelo
Argila (%)	76,0	36,0
Areia (%)	6,0	33,0
Silte (%)	18,0	31,0
pH (água)	4,9	6,9
Matéria orgânica (%)	2,9	2,0

FONTE: Adaptado de Santos et al. (2018).

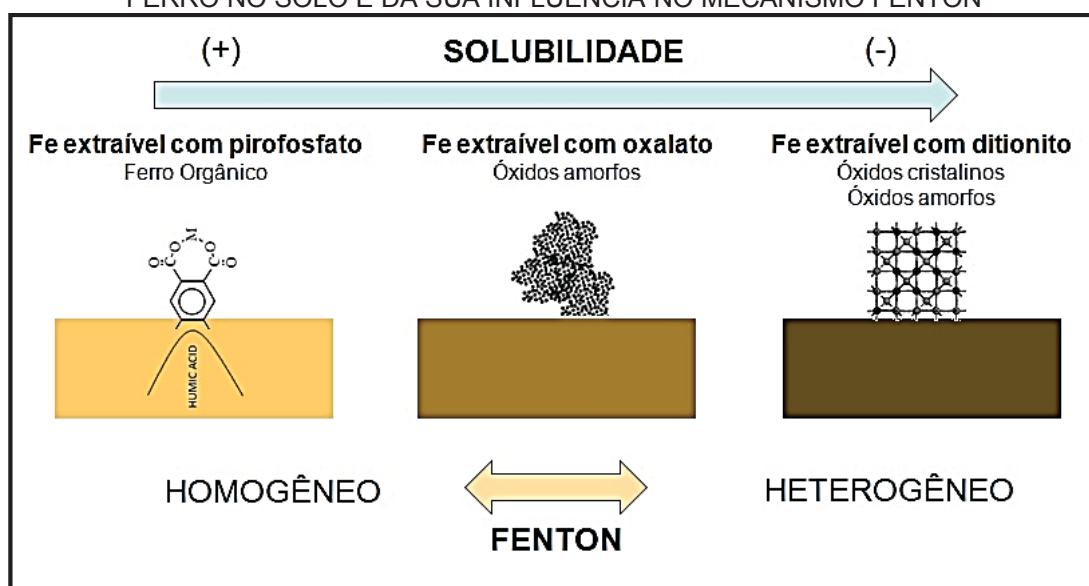
I.5.2 IDENTIFICAÇÃO DAS DIFERENTES FORMAS DE FERRO NO SOLO E QUANTIFICAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO

No solo, o ferro está presente em diferentes formas estruturais, as quais, apresentando solubilidades também diferentes, podem ser extraídas por reagentes de força diferenciada (Figura 8). Assim, a extração sequencial envolve o uso de reagentes com força de extração crescente, tais como: Pirofosfato de sódio, que solubiliza a matéria orgânica disponibilizando o ferro associado (Fe-MO); oxalato de amônio em meio ácido (pH 3,0), que provoca a dissolução de minerais amorfos,

como a ferrihidrita, e complexa o ferro liberado (Fe-amorfo) e ditionito-citrato-bicarbonato, que extrai o ferro de óxidos minerais cristalinos (Fe-cristalino) por redução (ditionito de sódio) seguida de complexação (citrato de sódio) em meio tamponado (bicarbonato de sódio).

O conhecimento das concentrações destas frações é de extrema importância para o entendimento dos mecanismos das reações Fenton, uma vez que as frações Fe-MO e Fe-amorfo, de maior solubilidade, podem favorecer mecanismos homogêneos, enquanto que a fração Fe-cristalino, de menor solubilidade, pode favorecer a ocorrência de mecanismos heterogêneos (PRUCEK, HERMANEK, ZBOŘIL, 2009).

FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE FORMAS DE FERRO NO SOLO E DA SUA INFLUÊNCIA NO MECANISMO FENTON



FONTE: A autora (2019).

Nos resultados apresentados na Tabela 3, observa-se que o Latossolo apresentou o maior teor de ferro total, o que é característico deste tipo de solo e permite que o processo Fenton possa ser aplicado sem a necessidade de complementação com formas solúveis do metal. A concentração de ferro amorfo também é elevada ($5,82 \text{ g kg}^{-1}$), o que pode favorecer a ocorrência de reações Fenton homogêneas.

O Argissolo apresentou considerável concentração de ferro total (94 g kg^{-1}), o que também viabiliza a ocorrência de reações Fenton sem a necessidade de adição de formas solúveis de ferro.

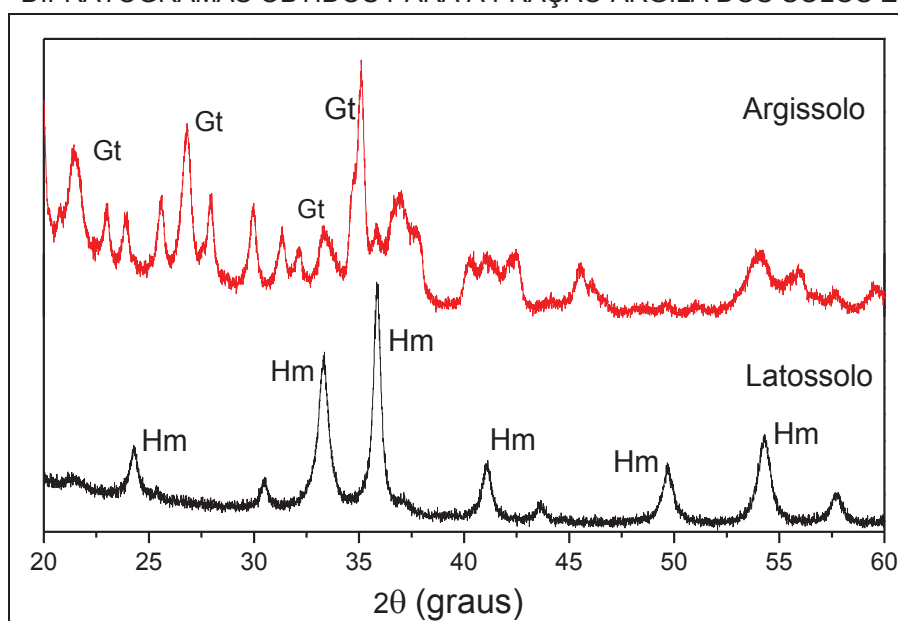
TABELA 3 - CONCENTRAÇÕES DAS DIFERENTES FRAÇÕES DE FERRO EXTRAIDAS DAS AMOSTRAS DE SOLO

Solo	Concentrações de ferro extraídas			Fe total (g kg ⁻¹)
	Fe – MO (mg kg ⁻¹)	Fe amorfo (g kg ⁻¹)	Fe cristalino (g kg ⁻¹)	
Argissolo	57,6	1,05 (Ferrihidrita)	22,28 (Goethita)	94,3
Latossolo	217,0	5,82 (Ferrihidrita)	47,60 (Hematita)	216,0

FONTE: A autora (2019)

A caracterização por DRX (Figura 9) evidenciou a majoritária presença de hematita (Fe₂O₃) no Latossolo e de goethita (FeOOH) no Argissolo. Os picos adicionais presentes no difratograma do Argissolo são devidos a presença de minerais carbonatados, como dolomita e calcita.

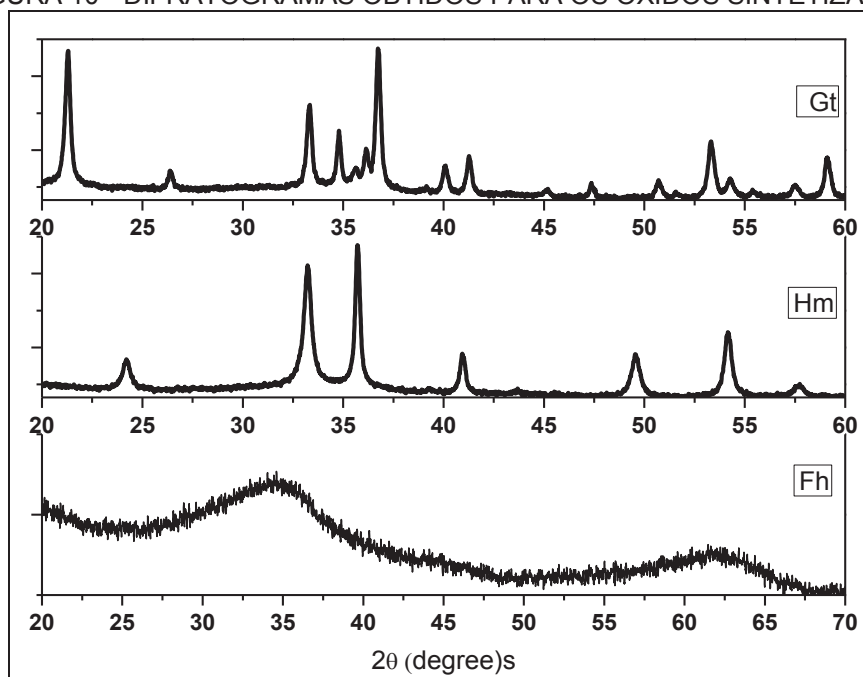
FIGURA 9 - DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA A FRAÇÃO ARGILA DOS SOLOS ESTUDADOS



I.5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS SINTETIZADOS

Os óxidos de ferro sintetizados foram submetidos à análise por difração de Raios-X, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 10. A presença de bandas e não de picos no difratograma da ferrihidrita confirma a característica amorfa desse mineral. Os difratogramas dos óxidos hematita e goethita revelaram diversas linhas de reflexões, as quais são características dos minerais citados (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000).

FIGURA 10 - DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA OS ÓXIDOS SINTETIZADOS



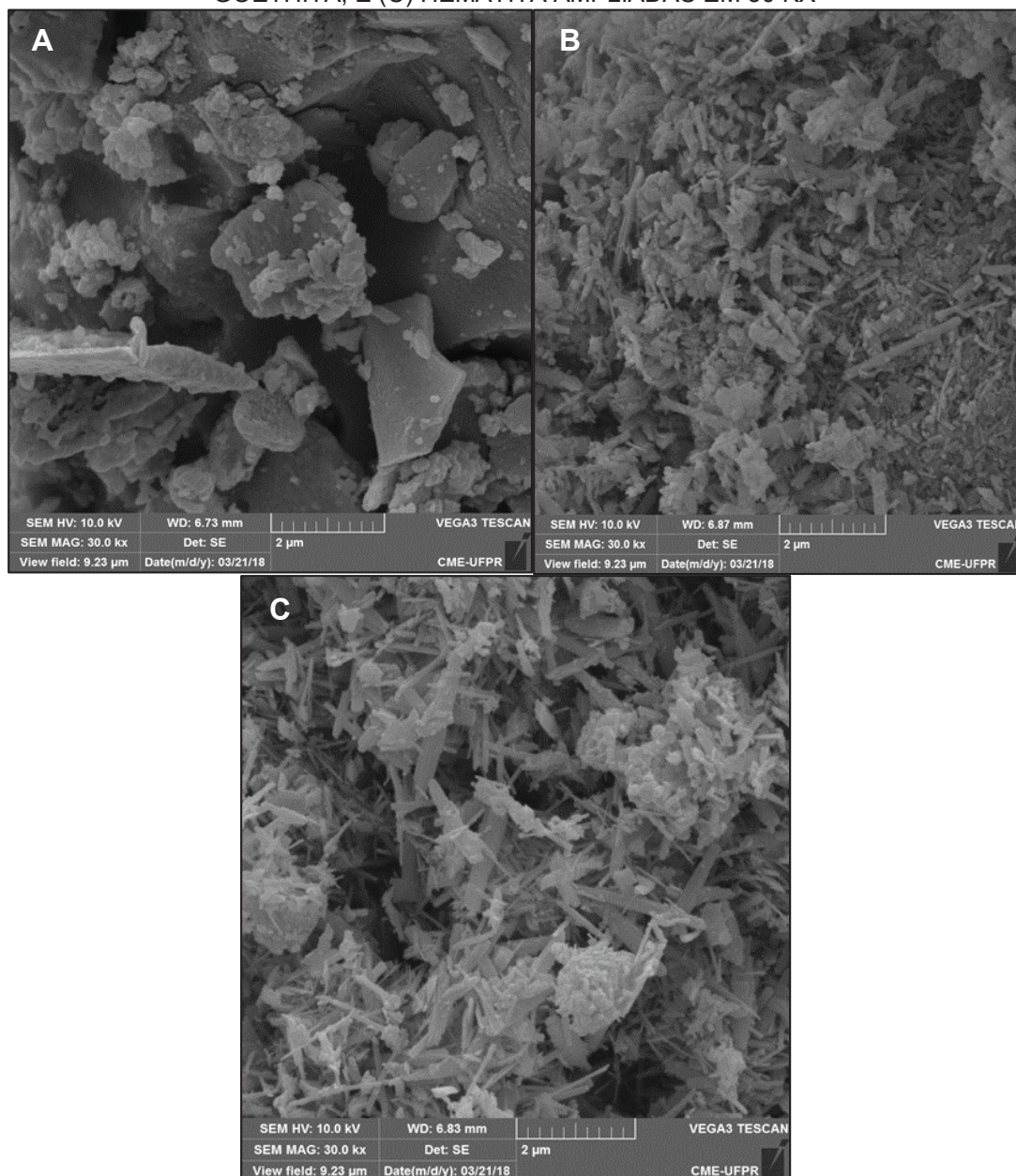
A análise de BET permitiu avaliar a área superficial específica dos óxidos, encontrando-se valores de 298, 140 e 113 m² g⁻¹ para ferrihidrita, goethita e hematita, respectivamente. De acordo com Schwertmann e Cornell (2000) as áreas superficiais dos óxidos sintetizados podem variar de: 100 – 700 m² g⁻¹ para a Fh, de 8 – 200 m² g⁻¹ para a Gt e de 5 – 200 m² g⁻¹ para a Hm. A área superficial dos óxidos pode variar de acordo com o método de síntese utilizado, além disso, pH, agitação, temperatura da calcinação e de secagem também podem influenciar no formato e no tamanho das partículas, e conseqüentemente na área superficial (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000).

Geralmente, a ferrihidrita apresenta áreas superficiais mais elevadas, em razão da sua estrutura amorfa, enquanto que a estrutura cristalina mais organizada da hematita propicia áreas superficiais significativamente menores (HUANG, LU, CHEN, 2001; MATTA et al., 2007; CORNELL, SCHWERTAMNN, 2003). A área superficial específica é um dos parâmetros determinantes na atividade catalítica dos óxidos de ferro (CORNELL, SCHWERTAMNN, 2003), ao mesmo tempo que influencia a reatividade do óxido, principalmente em termos de solubilidade e estabilidade termodinâmica. As áreas superficiais dos óxidos são compatíveis com dados relatados na literatura.

A caracterização por microscopia de varredura (Figura 11) permitiu visualizar a morfologia dos óxidos sintetizados. A ferrihidrita (Figura 11A) apresentou formato

de placas, enquanto a goethita (Figura 11B) e a hematita (Figura 11C) apresentaram formato acicular. A Hm apresentou formato similar a Gt, por que foi obtida através da calcinação da Gt.

FIGURA 11 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA (A) FERRIHIDRITA, (B) GOETHITA, E (C) HEMATITA AMPLIADAS EM 30 KX



I.5.4 ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR ÓXIDOS DE FERRO SINTÉTICOS

Os ensaios de decomposição do peróxido de hidrogênio realizados com os óxidos seguiram a mesma metodologia aplicada aos solos. Para ferrihidrita e

hematita (que ocorrem majoritariamente no Latossolo), a concentração do peróxido de hidrogênio foi a mesma usada nos estudos com o Latossolo; enquanto que para a goethita (que ocorre majoritariamente no Argissolo), a mesma concentração usada nos ensaios com o Argissolo.

Todos os ensaios de decomposições do peróxido de hidrogênio se ajustaram melhor ao modelo de primeira ordem (Figura 12), o que permitiu o cálculo das constantes normalizadas apresentadas na Tabela 4.

FIGURA 12 - REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO H_2O_2 CATALISADA POR Fh, Gt E Hm AJUSTADA A UM PERFIL DE PRIMEIRA ORDEM

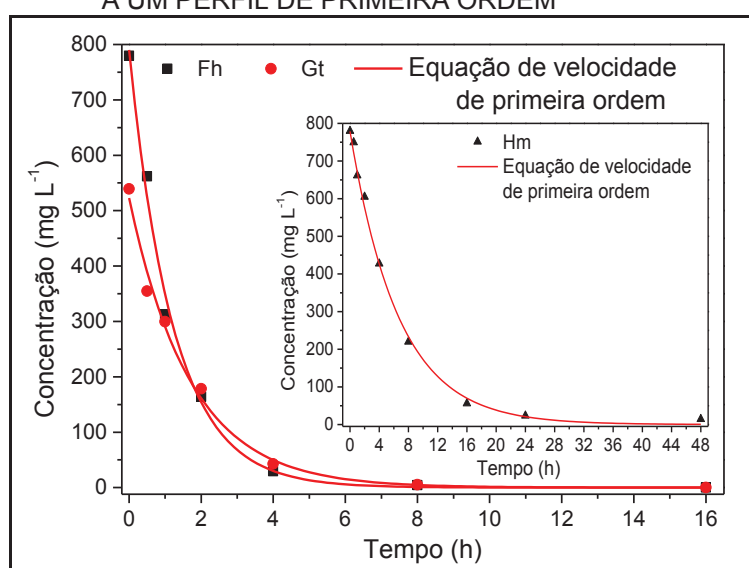


TABELA 4 - VALORES DE K_{norm} OBTIDOS PARA A DECOMPOSIÇÃO DE H_2O_2 PELOS ÓXIDOS SINTETIZADOS

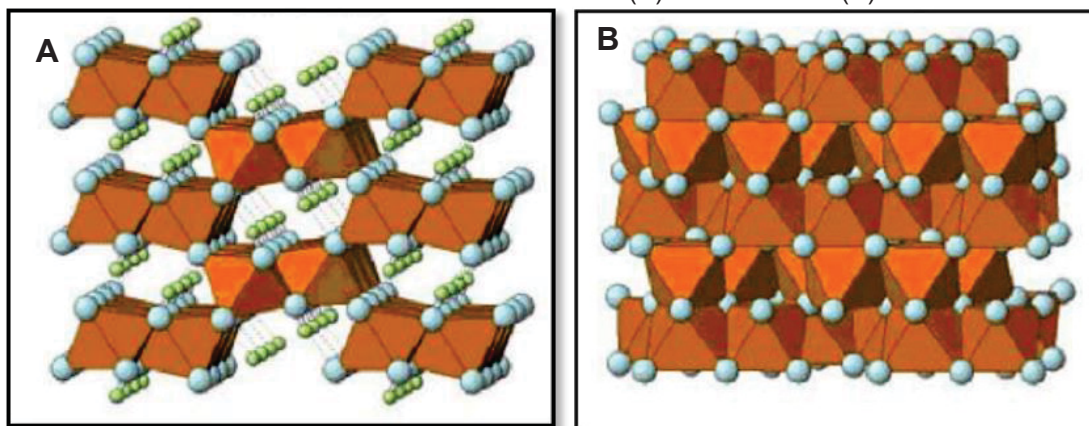
Óxidos	k_{norm}	R^2
Fh	$3,55 \times 10^{-6}$	0,988
Gt	$1,60 \times 10^{-6}$	0,987
Hm	$2,44 \times 10^{-7}$	0,997

Entre os óxidos estudados, a ferrihidrita foi a que apresentou maior constante de velocidade para a decomposição do peróxido de hidrogênio, sendo cerca de 2 vezes maior que para goethita e 14 vezes maior que para hematita. Essa elevada atividade catalítica deve-se ao caráter amorfo da ferrihidrita, o que lhe confere uma área superficial elevada ($298 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e conseqüentemente, um maior número de sítios ativos. Resultados similares foram observados por Huang e

colaboradores (2001), sendo que a constante observada para a ferrihidrita foi duas vezes maior que a goethita e a hematita. Eles também observaram que quanto maior a área superficial do óxido, maior a constante de velocidade.

Mesmos após a normalização, a goethita apresentou um valor de k_{norm} 6,5 vezes maior que a hematita, o que sugere que a área superficial específica não foi o fator determinante na atividade catalítica. Na goethita, os íons de ferro estão dispostos em linhas duplas separadas por filas duplas de locais vazios e, na superfície do óxido, esses locais vazios aparecem como sulcos (Figura 13) (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000; BIGHAM et al., 2002). Dessa forma, o ferro torna-se mais disponível para reagir com o peróxido de hidrogênio. A hematita, por sua vez, apresenta uma estrutura mais compacta, não apresentando canais ou sulcos em sua estrutura.

FIGURA 13 - ESTRUTURAS CRISTALINAS (A) GOETHITA E (B) HEMATITA



FONTE: Adaptado de Bigham et al. (2002).

Embora a estrutura amorfa da ferrihidrita possa facilitar a solubilização de ferro, nestes estudos não foi possível determinar a concentração de ferro lixiviado, em razão de ter sido, em todos os casos, inferior ao limite de quantificação do método utilizado ($0,03 \text{ mg L}^{-1}$). Portanto, estima-se que a decomposição do peróxido de hidrogênio pelos óxidos de ferro tenha ocorrido predominantemente por catálise heterogênea.

I.5.5 ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA PELOS SOLOS

Para correlacionar a decomposição do peróxido de hidrogênio com as diversas formas de ferro contidas no solo foram realizados ensaios envolvendo cada uma das frações obtidas no processo de extração sequencial. Assim, amostras LS e AS correspondem aos solos *in natura*, contendo ferro associado à matéria orgânica (Fe-MO), óxidos amorfos (Fe amorfo) e óxidos cristalinos (Fe cristalino); amostras LS1 e AS1 correspondem à fração resultante da extração com pirofosfato de sódio, sendo isento, portanto, da fração Fe-MO, e as amostras LS2 e AS2 que correspondem à fração resultante da extração com pirofosfato de sódio e oxalato de amônio, contendo, portanto, somente a fração Fe cristalino.

O teor de matéria orgânica foi determinado nas frações LS1 e AS1, observando-se reduções de 22 e 40 % em relação ao teor observado no Latossolo (LS) e no Argissolo (AS), em razão da extração com pirofosfato remover os compostos orgânicos lábeis com baixo grau de humificação (AIKEN et al., 1985). Nenhuma modificação adicional foi observada nas amostras após o tratamento com oxalato de amônio (amostras LS2 e AS2), indicando que esse procedimento de extração não remove as substâncias orgânicas.

Todos os ensaios de decomposições do peróxido de hidrogênio se ajustaram melhor ao modelo de primeira ordem (Figura 14 e 15), o que permitiu o cálculo das constantes apresentadas nas Tabelas 5 e 6.

De acordo com estes resultados, a maior constante de velocidade para a decomposição do peróxido de hidrogênio ($10,96 \text{ h}^{-1}$) foi observada para o Latossolo (LS), o que permitiu o consumo praticamente completo em 45 min de reação (FIGURA 14). Neste ensaio, baixas concentrações de ferro lixiviado foram detectadas ($0,22 \text{ mg L}^{-1}$) e somente nos primeiros 5 min de reação. De acordo com observações de Lin e Gurol (1998), concentrações desta ordem não devem afetar a cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio, o que sugere, em primeira análise, que a decomposição de peróxido é viabilizada por catálise heterogênea. Entretanto, este solo também apresenta teor de matéria orgânica de 2,9 %, o que usualmente contribui com um elevado consumo de peróxido, sem geração de espécies radiculares, tal como observado por Romero et al. (2009) e Petigara et al. (2002).

FIGURA 14 - REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO H₂O₂ CATALISADA POR LS, LS1 E LS2 AJUSTADA A UM PERFIL DE PRIMEIRA ORDEM

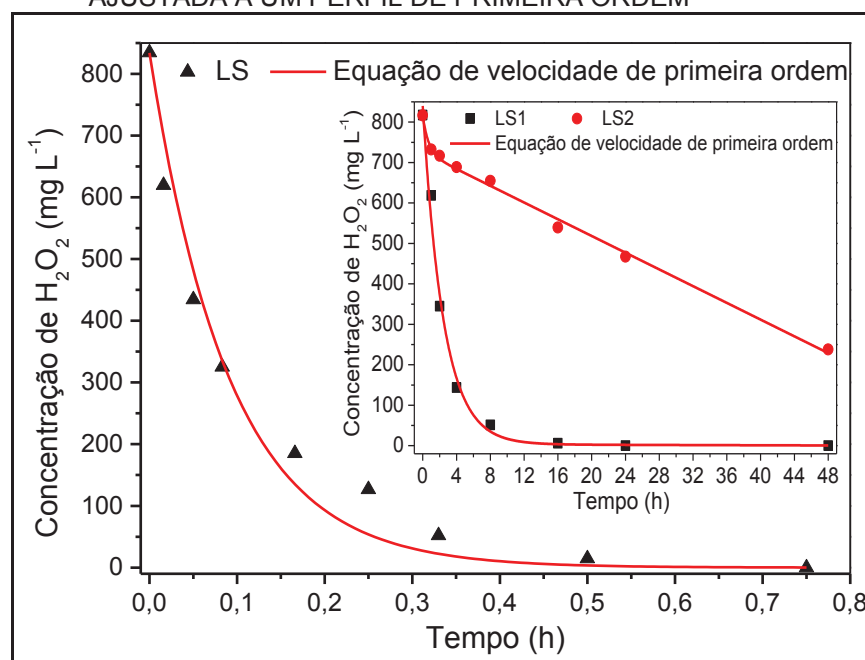


TABELA 5 - VALORES DAS CONSTANTES DE VELOCIDADES E DE SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO, REFERENTES AO MODELO DE PRIMEIRA ORDEM PARA LATOSSOLO E SUAS FRAÇÕES

Amostras	Constante de velocidade (h ⁻¹)	Coef. Det. (R ²)
LS (solo total)	10,96	0,974
LS1 (Fe amorfo e cristalino)	0,406	0,989
LS2 (Fe cristalino)	0,023	0,979

O efeito da matéria orgânica é evidenciado nos experimentos realizados com LS1 (redução de 21,7 % da MO e ausência de Fe-OM). Apesar da pequena redução no conteúdo de matéria orgânica, uma diminuição significativa no valor de k (0,406 h⁻¹) e um aumento no tempo necessário para decompor o H₂O₂ (16 horas) (Figura 14) foram observadas. A quantidade de ferro lixiviado neste ensaio variou ao longo da reação, com concentração média da ordem de 6,0 mg L⁻¹ nas primeiras quatro horas de tratamento e redução para 1,5 mg L⁻¹ após 16 horas, sugerindo que a catálise homogênea ocorre no início da reação.

Para o solo contendo apenas ferro cristalino (amostra LS2) se observou uma lenta decomposição do peróxido de hidrogênio, com uma constante de velocidade de 0,023 h⁻¹ (Tabela 5), devido à baixa atividade catalítica da hematita, como constatado nos ensaios envolvendo óxidos. Não foi observado ferro lixiviado para

esse ensaio, o que sugere que a decomposição do peróxido de hidrogênio foi por catálise heterogênea.

Nos estudos envolvendo Argissolo (Figura 15 e Tabela 6), o maior valor de k foi observado também para o solo *in natura* (AS: $0,410 \text{ h}^{-1}$). Desta vez, entretanto, com uma constante de velocidade muito inferior à apresentada pelo Latossolo, o que pode ser explicado pela menor concentração de ferro total ($94,3 \text{ g kg}^{-1}$) e de matéria orgânica (2,0%).

FIGURA 15 - REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO H_2O_2 CATALISADA POR AS, AS1 E AS2 AJUSTADA A UM PERFIL DE PRIMEIRA ORDEM

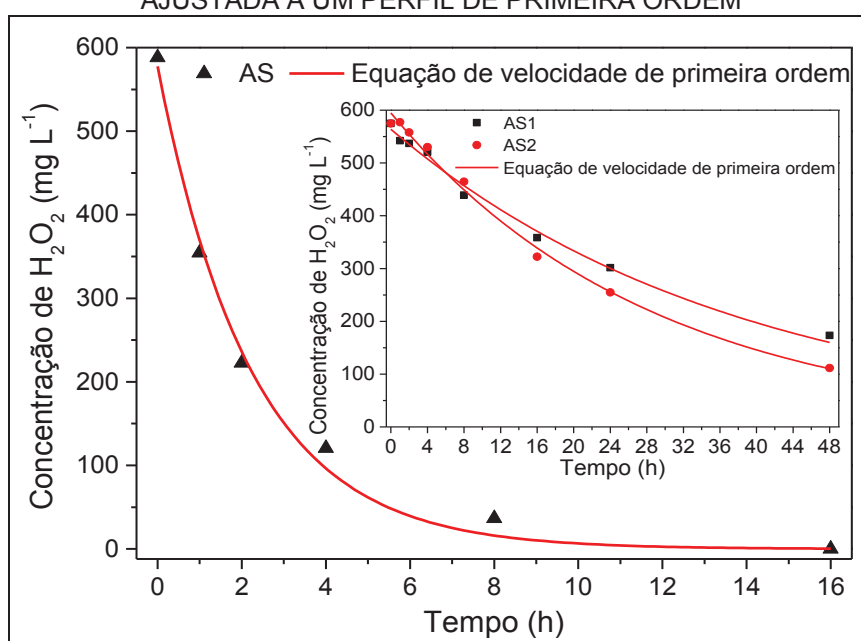


TABELA 6 - VALORES DAS CONSTANTES DE VELOCIDADES E DE SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO, REFERENTES AO MODELO DE PRIMEIRA ORDEM PARA O ARGISSOLO E SUAS FRAÇÕES

Amostras	Constante de Velocidade (h^{-1})	Coef. Det. (R^2)
AS (solo total)	0,410	0,982
AS1 (Fe amorfo e cristalino)	0,026	0,992
AS2 (Fe cristalino)	0,035	0,994

Nos estudos envolvendo o solo contendo as frações de ferro amorfo e cristalino (AS1) foi obtida uma constante de velocidade de $0,026 \text{ h}^{-1}$, em razão da pequena quantidade de ferro amorfo (aproximadamente $1,0 \text{ g kg}^{-1}$) e da remoção de aproximadamente 40 % do teor de MO.

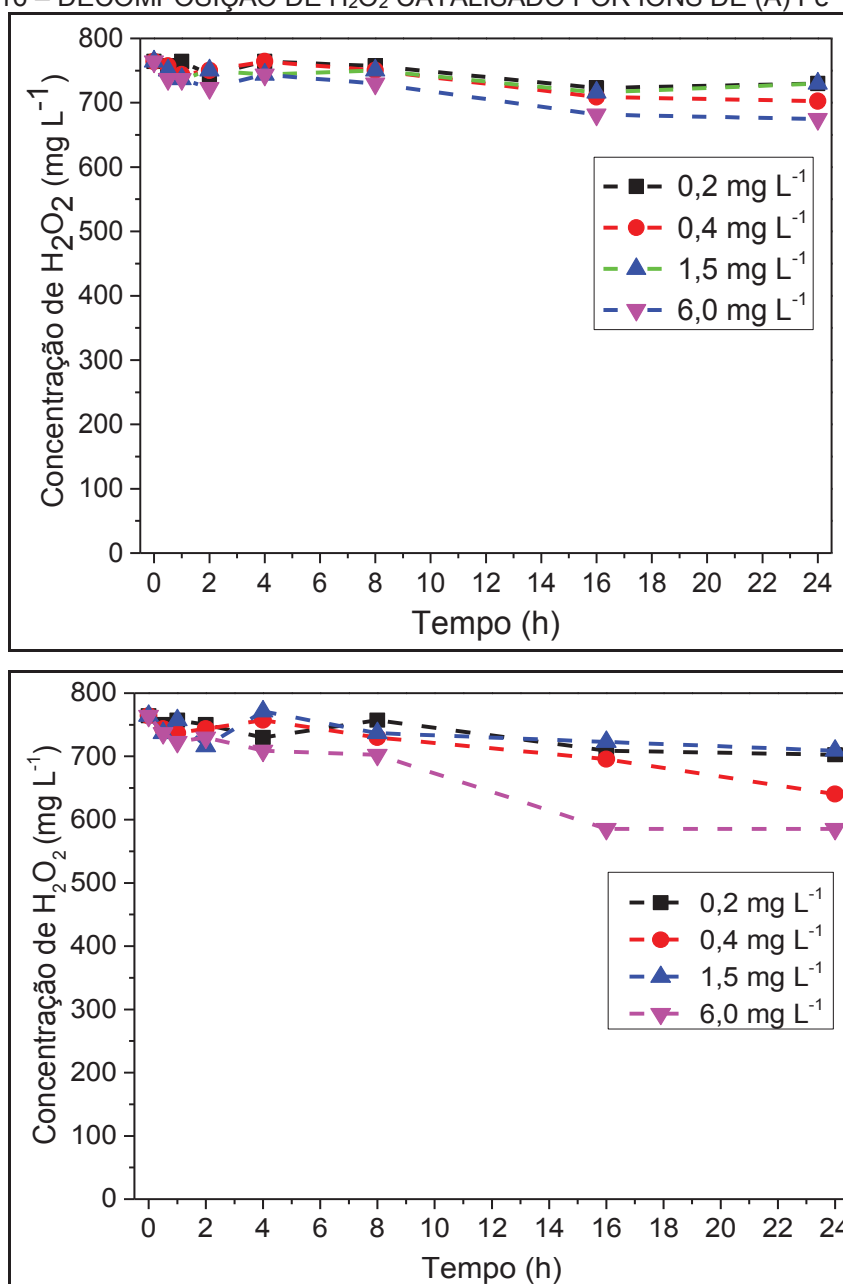
Na fração contendo apenas ferro cristalino (AS2) a constante foi $0,035 \text{ h}^{-1}$, portanto maior que a observada para a mesma fração do Latossolo ($0,023 \text{ h}^{-1}$), mesmo que o teor relativo de óxidos cristalinos no Argissolo ($22,28 \text{ g kg}^{-1}$) seja menor que a do Latossolo ($47,585 \text{ g kg}^{-1}$). Trata-se de uma diferença que ilustra a maior atividade catalítica da goethita, assim como observado nas experiências com os óxidos sintetizados.

Nos ensaios com Argissolo (AS1) não foi possível determinar a quantidade de ferro lixiviada, pois ficou abaixo da faixa linear de trabalho, enquanto que para as frações AS1 e AS2 foram encontradas concentrações médias da ordem de $0,4 \text{ mg L}^{-1}$, o que pode favorecer a ocorrência de catálise homogênea.

Finalmente, é relevante ressaltar que a diferença observada nas constantes de velocidade calculadas para os óxidos sintetizados e para as frações de solo que contém apenas a fração cristalina pode ser devida à maior complexidade destas últimas, as quais contêm, além das formas cristalinas de ferro, outros óxidos (quartzo, gibsitita, caulinita) e partículas de argila, que podem influenciar a decomposição do peróxido de hidrogênio.

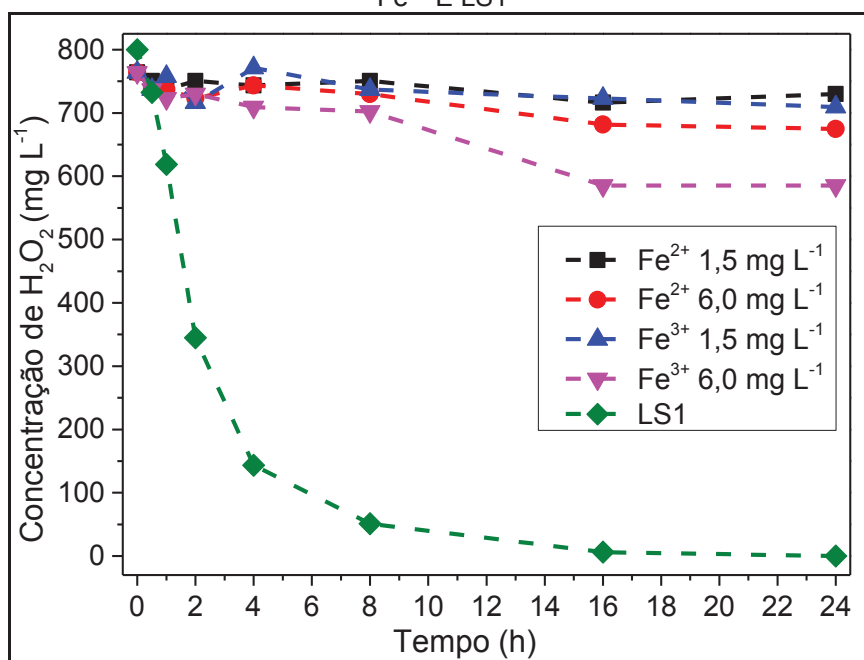
1.5.6 CATÁLISE HOMOGÊNEA vs CATÁLISE HETEROGÊNEA

Com a finalidade de confirmar o mecanismo das reações (homogêneo vs heterogêneo) dos processos Fenton catalisados por minerais de ferro, estudos adicionais com Fe^{2+} e Fe^{3+} foram realizados. Dessa forma, foi avaliada a decomposição do peróxido de hidrogênio com as concentrações de Fe lixiviadas nos ensaios com os solos (0,2; 0,4; 1,5 e $6,0 \text{ mg L}^{-1}$). Nas condições experimentais empregadas ($\text{pH} \approx 5,0$) foi observada que a decomposição do peróxido de hidrogênio por processos homogêneos foi mínima (Figura 16) quando comparada com as amostras empregadas nesse estudo.

FIGURA 16 – DECOMPOSIÇÃO DE H₂O₂ CATALISADO POR ÍONS DE (A) Fe²⁺ E (B) Fe³⁺

Para a maior concentração de ferro utilizada, por exemplo (6,0 mg L⁻¹), a degradação de H₂O₂, após 24 h de reação, foi de apenas 23,4 e 11,7 % para Fe³⁺ e Fe²⁺, respectivamente, enquanto, que para os ensaios com a amostra LS1 (ensaio que apresentou as maiores concentrações de ferro lixiviadas (6,0 mg L⁻¹ primeiras horas de reação e 1,5 mg L⁻¹ nas últimas horas de reação), o peróxido de hidrogênio foi decomposto totalmente após 16 h de reação (Figura 17), comprovando o caráter heterogêneo da reação catalisada por minerais de ferro.

FIGURA 17 – COMPARAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO DE H₂O₂ CATALISADO POR ÍONS DE Fe²⁺, Fe³⁺ E LS1



Para as demais concentrações de Fe²⁺ e Fe³⁺ (0,2 e 0,4 mg L⁻¹), a decomposição do peróxido de hidrogênio foi menor, variando de 4,5 a 16,2 % após 24 h de reação.

Com os resultados obtidos, é possível afirmar que nas condições utilizadas para os ensaios com as amostras de solo e óxidos, a decomposição do H₂O₂ ocorreu predominantemente por catálise heterogênea, mesmo ocorrendo a lixiviação de Fe. A baixa decomposição do peróxido de hidrogênio via catálise homogênea deve-se ao pH das reações, uma vez que em pH maiores que 4, ocorre a precipitação dos íons de ferro na forma de oxihidróxidos que apresentam baixa reatividade frente ao H₂O₂ (WANG et al., 2010).

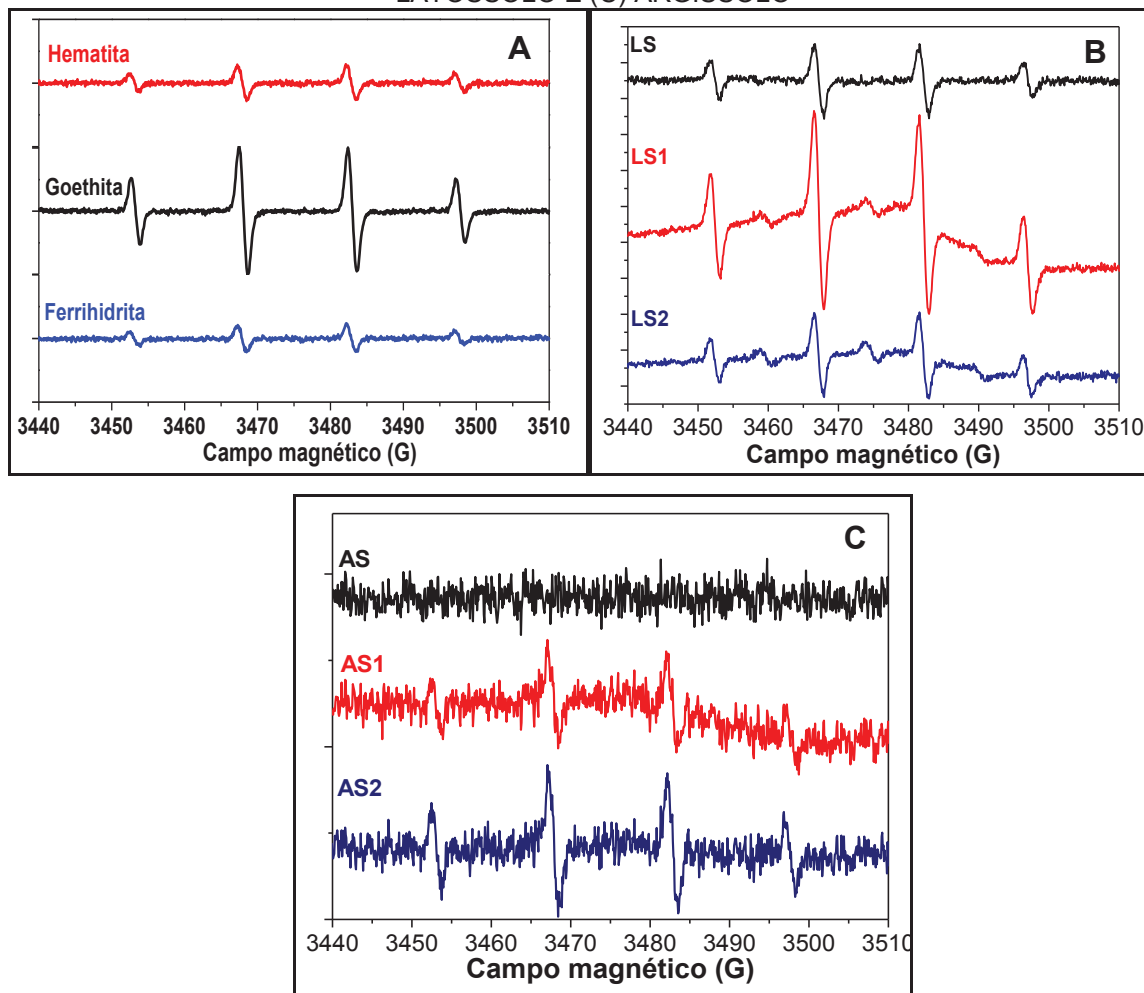
I.5.7 ESTUDO DA FORMAÇÃO DE RADICAIS

O monitoramento de espécies radicalares foi realizado por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), associada à técnica de *spin trapping* usando DMPO.

Em todos os estudos somente foi observada a presença do aduto DMPO-OH (Figura 18), o que atesta a geração de radical hidroxila. No entanto, a formação do

radical hidroperoxil não pode ser descartada, em razão do aduto DMPO-OOH ser facilmente convertido em DMPO-OH (BAČIĆ et al. 2008).

FIGURA 18 - ESPECTROS DE EPR DO ADUTO DMPO-OH PARA OS (A) ÓXIDOS; (B) LATOSSOLO E (C) ARGISSOLO

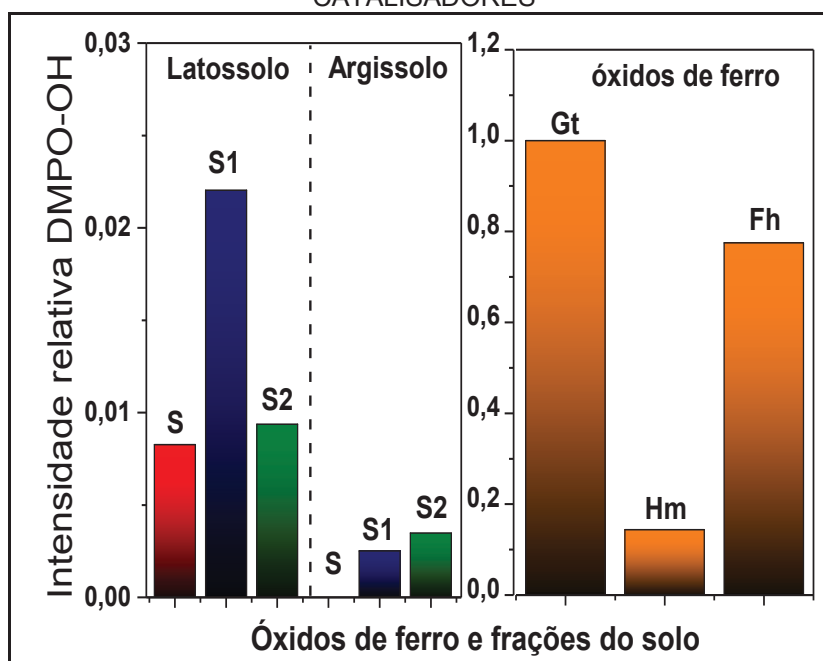


Para uma melhor ilustração destes resultados, apresenta-se na Figura 19 um estudo comparativo obtido por normalização dos sinais em relação à massa de cada catalisador e ao maior sinal registrado (goethita). Como esperado, os óxidos puros promoveram a geração de maiores concentrações de radical hidroxila, em decorrência da inexistência de outros componentes que podem contribuir com o consumo de peróxido ou com o sequestro de radicais (ex. MO).

Dentre os óxidos, a goethita e a ferrihidrita foram os que promoveram uma maior geração de radicais hidroxila, o que é coerente com os resultados obtidos para a decomposição do peróxido de hidrogênio. De acordo Petigara e colaboradores

(2000) a hematita é muito menos eficiente na geração de radicais do que a goethita, em razão de aspectos estruturais já comentados.

FIGURA 19 - INTENSIDADES DE DMPO-OH OBTIDAS DURANTE EXPERIMENTOS REALIZADOS COM FRAÇÕES DO SOLO E ÓXIDOS DE FERRO NORMALIZADOS PELA MASSA DE CATALISADORES



Entre os solos, o Latossolo favoreceu a maior geração de radicais, o que é coerente com a sua maior concentração de ferro mineral, assim como, com os resultados obtidos nos ensaios de decomposição do H_2O_2 . Entre as frações do Latossolo, a amostra LS1 (que contém ferro amorfo e cristalino) foi a que permitiu uma maior geração de radicais. Desta forma, a menor concentração relativa de radical hidroxila gerada pelo amostra LS sugere que a elevada taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio observada ($10,96 h^{-1}$) seja em função da sua reação com a matéria orgânica lábil, o que é improdutivo em relação à geração de radicais. A este respeito, Petigara e colaboradores (2002) observam que na presença de matéria orgânica, menos de 10 % do peróxido de hidrogênio é decomposto via formação de radicais hidroxila.

A geração de radical hidroxila foi menor nos ensaios envolvendo Argissolo e sua frações, particularmente nos ensaios realizados na presença de solo *in natura*, nos quais a geração de radical não foi observada (Figura 18C). Neste caso, a baixa produtividade de $HO\cdot$ pode ser em função da baixa concentração relativa de ferro e

do teor de matéria orgânica (2,0 %), o que sugere que a formação de radicais seja dependente de um adequado equilíbrio entre estes constituintes.

Além disso, é interessante notar que a maior produção de radical hidroxila se deu na fração AS1, constituída essencialmente de goethita, que corresponde à forma cristalina de ferro que apresentou a maior formação de radicais entre os óxidos avaliados.

Os resultados obtidos nas análises de EPR são coerentes com os resultados obtidos nos estudos da decomposição do H_2O_2 discutidos anteriormente. Assim, medir a capacidade do solo e das suas frações em decompor H_2O_2 e na formação de radicais oxidativos durante os processos Fenton é uma boa indicação da atividade catalítica associada.

Os resultados de EPR também indicaram que as amostras de solo geram uma menor concentração relativa de espécies radicalares ativas, pois os componentes da matéria orgânica lábil consome o peróxido de hidrogênio e captura espécies radicalares formadas. Entre esses compostos estão carboidratos simples, polissacarídeos e lignina, além de outros ácidos orgânicos com baixa massa molar (ESSINGTON, 2005). De acordo com a literatura, a matéria orgânica reage primeiro através de seus grupos funcionais mais instáveis, compostos principalmente por grupos oxigenados e fenólicos (AIKEN et al., 1985).

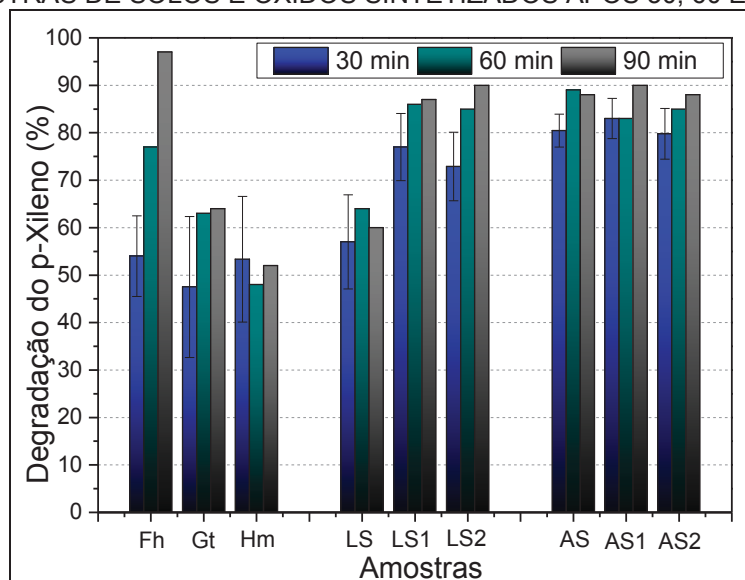
1.5.8 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS ÓXIDOS DE FERRO E AMOSTRAS DE SOLO NA DEGRADAÇÃO DE UM COMPOSTO MODELO

Para avaliar a atividade catalítica dos óxidos sintetizados e das amostras de solo, foi escolhido o p-xileno como composto modelo. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 20.

Com exceção para os óxidos, a maior parte da degradação do p-xileno ocorreu nos primeiros 30 min de reação, evidenciando a elevada eficiência catalítica dos óxidos de ferro naturais.

Entre os óxidos, a Fh promoveu o maior percentual de degradação do p-xileno, atingindo valores próximos a 100% após 90 min. Para a Hm e Gt, considerando o desvio padrão, não houve diferença na taxa de degradação para o p-xileno (aproximadamente 60 % após 90 min de reação).

FIGURA 20 - DEGRADAÇÃO DO P-XILENO POR PROCESSOS FENTON CATALISADOS POR AMOSTRAS DE SOLOS E ÓXIDOS SINTETIZADOS APÓS 30, 60 E 90 MIN



Para os ensaios realizados com o Latossolo, foi observado a menor degradação para a amostra LS, onde houve degradação de aproximadamente 60 % após 90 min de reação. Vale ressaltar que após 30 min de reação, todo peróxido de hidrogênio havia sido consumido. Esse resultado corrobora com aqueles obtidos para a decomposição do peróxido de hidrogênio e formação de radicais, uma vez que essa amostra apresentou maior velocidade de decomposição do peróxido e baixa formação de radicais. Isso mostra o efeito determinante que a matéria orgânica apresenta na eficiência da degradação, uma vez que ela reage com peróxido de hidrogênio e com radicais reativos, afetando a degradação. Resultados semelhantes foram observados por outros autores (ROMERO et al., 2011; SUN; YAN, 2008). Apesar da diferença observada para a formação de radicais e decomposição do peróxido de hidrogênio, a degradação para as amostras LS1 e LS2 foi similar, aproximadamente 90 % após 90 min.

Para as amostras do Argissolo a degradação foi, em média, 90 % para todas as frações. O Argissolo apresentou menor concentração de matéria orgânica (2,0 %) favorecendo a degradação. Além disso, esse solo apresentou menores concentrações de Fe-MO ($\approx 58 \text{ mg kg}^{-1}$) e de ferrihidrita ($\approx 1,0 \text{ g kg}^{-1}$), tornando desprezível a contribuição deles para a degradação do contaminante.

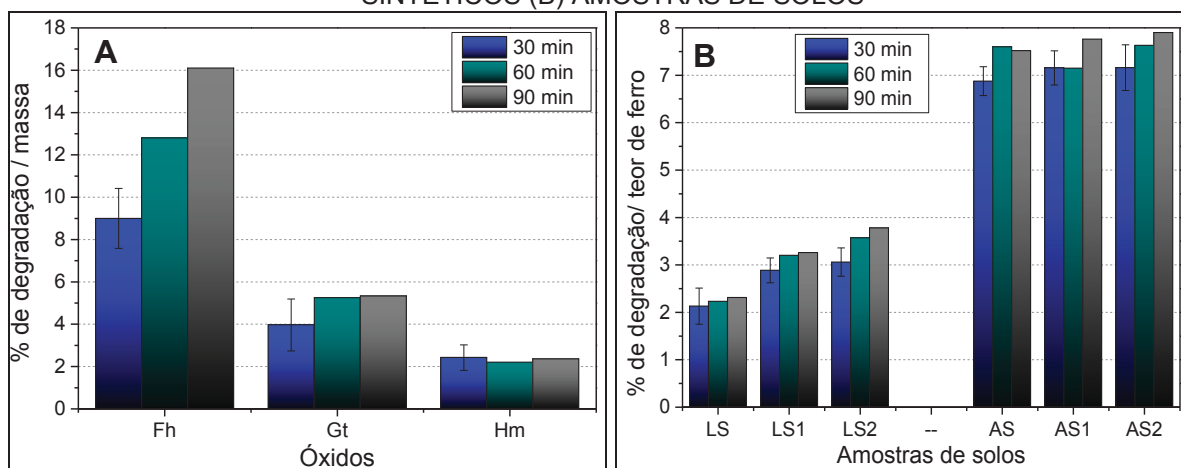
Para estimar a capacidade catalítica das amostras frente a degradação do p-xileno, os resultados obtidos foram normalizados, os óxidos pela massa utilizada (Figura 21A) e as amostras de solos, pelo teor de ferro (Figura 21B).

Embora Gt tenha apresentado maior capacidade de geração de OH^\bullet , a Fh mostrou-se mais eficaz na decomposição de H_2O_2 , o que refletiu numa maior degradação. Já a Hm apresentou menor eficiência catalítica como já foi observado nos resultados anteriores.

O Argissolo apresentou atividade catalítica maior que o Latossolo para a degradação do p-xileno, mesmo apresentando menor concentração de ferro (cerca de 2,3 vezes menos). Esse resultado é decorrente da presença Gt (mineral presente nesse solo), que apresentou elevada atividade catalítica, o que vai de acordo com os resultados obtidos anteriormente.

Para os ensaios de volatilização, foi constatado que após 90 min de reação, houve perda de 16 a 30 % do p-xileno, sendo que os maiores valores foram observados para os óxidos, provavelmente em decorrência da menor massa utilizada. Apesar dessa perda por volatilização, não houve comprometimento das análises, uma vez, que a maior parte da degradação do p-xileno ocorreu nos primeiros 30 min de reação, com exceção apenas para os óxidos.

FIGURA 21 - COMPARAÇÃO DA CAPACIDADE CATALÍTICA DOS ÓXIDOS SINTETIZADOS E DAS AMOSTRAS DE SOLO PARA A DEGRADAÇÃO DO P-XILENO (A) ÓXIDOS DE FERRO SINTÉTICOS (B) AMOSTRAS DE SOLOS



I.6 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Estudos da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada pelos óxidos de ferro mostraram que a goethita e a ferrihidrita apresentaram maior atividade catalítica, bem como uma maior capacidade de geração de radicais hidroxila, em relação à hematita. A ferrihidrita apresenta uma elevada área superficial, enquanto que a goethita apresenta uma estrutura em que os átomos de ferro se apresentam mais disponíveis para reagir com o peróxido, resultando em maiores constantes de velocidade e maior geração de radicais hidroxila.

O estudo da decomposição de peróxido pelo solo e suas frações foi realizado com dois tipos de solo, os quais apresentam diferentes teores e formas de ferro nativo. O Latossolo (LS), apresentou a maior velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio, em decorrência de reações com a matéria orgânica mais lábil. Assim, a maior formação de radical hidroxila foi observada na fração LS1, provavelmente em função da presença de ferro amorfo e da ausência das formas orgânicas removidas pelo pirofosfato de sódio.

Nos estudos com Argissolo (AS), de menor teor de ferro (94 g kg^{-1}), não foi observada a geração de radical hidroxila. Na fração que contém goethita (AS2), entretanto, foi observada a maior geração deste radical, o que atesta a elevada atividade deste óxido frente ao peróxido de hidrogênio.

Na degradação do p-xileno, a ferrihidrita apresentou os melhores resultados, enquanto que para os solos, o Argissolo apresentou melhor desempenho, em decorrência da presença da Gt e menores valores de matéria orgânica.

Este conjunto de resultados indica que a concentração e natureza do ferro nativo influencia fortemente a formação de radicais durante os processos Fenton, ao passo que o teor de matéria orgânica exacerba a decomposição do peróxido de hidrogênio sem a concomitante formação das espécies ativas que caracterizam o processo.

CAPÍTULO II: INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE BENZENO, TOLUENO E P-XILENO NO SOLO

II.1 INTRODUÇÃO

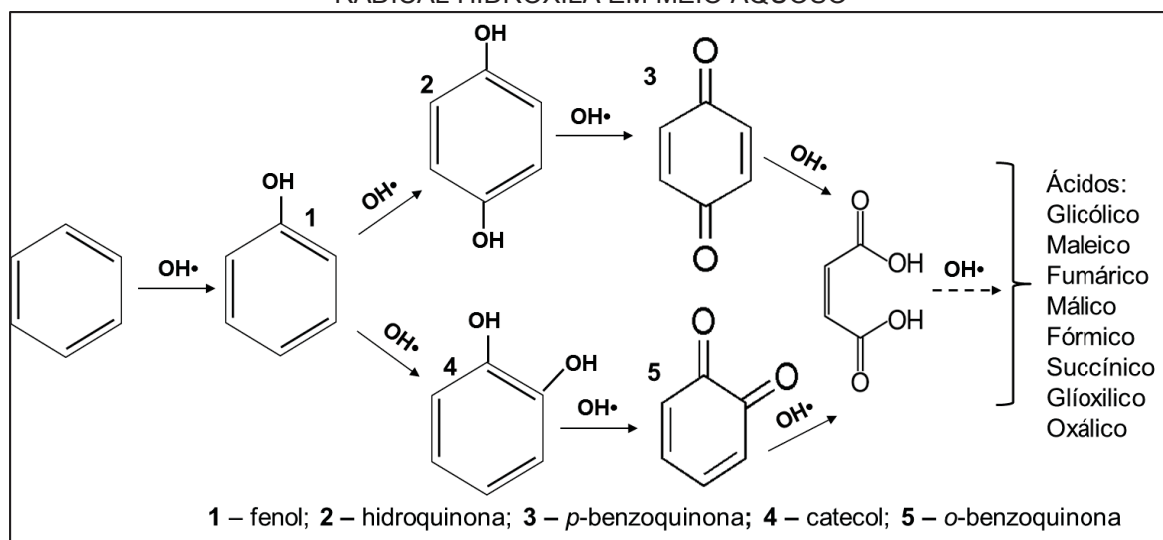
Os processos de oxidação avançada são conhecidos pela formação de radicais, principalmente radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que se caracteriza pela deficiência de um elétron no orbital de valência, o que o torna uma espécie fortemente eletrofílica (WATTS; TEEL, 2005). As reações mais comuns do $\bullet\text{OH}$ com compostos orgânicos são substituição eletrofílica em compostos aromáticos e adição eletrofílica em alcenos e abstração de hidrogênio em compostos saturados (BOSSMANN et al., 1998; WATTS; TEEL, 2006). O $\bullet\text{OH}$ apresenta elevada reatividade, o que faz com que sua concentração em sistemas aquosos seja muito baixa, em razão do seu consumo quase instantâneo (BOSSMANN et al., 1998). Entretanto, apesar dessa elevada reatividade, nem todos os compostos orgânicos podem ser degradados na mesma rapidez e eficiência. Quase todos os compostos aromáticos, mesmo os que apresentam halogênios em sua estrutura, reagem rapidamente com o $\bullet\text{OH}$. Compostos clorados insaturados como o tricloroetileno, também reagem rapidamente. Por outro lado, os compostos saturados exibem reatividade baixa, enquanto que os alcanos fluorados e clorados, como clorofórmio, não apresentam reatividade frente ao $\bullet\text{OH}$ (WATTS; TEEL., 2006).

Em um sistema ideal, as espécies radicalares podem degradar os contaminantes até a sua completa mineralização, seguindo cinéticas bastante favoráveis. Entretanto, a degradação de poluentes em matrizes complexas, como o solo, pode ser bastante diferente, em razão do menor controle sobre os parâmetros operacionais, da presença de componentes com capacidade para reagir (seqüestrar) com radical hidroxila (ex. matéria orgânica), o que diminui a sua disponibilidade e a taxa de oxidação dos contaminantes (WATTS; TEEL, 2005), e da possibilidade de se formar outras espécies radicalares que afetam o mecanismo de degradação. Seja por um destes motivos, ou pelo conjunto, é difícil imaginar que um poluente orgânico possa ser completamente mineralizado durante o tratamento do solo, o que necessariamente implica na formação e acúmulo de subprodutos (PETRI et al., 2011).

II.2 FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS MONOAROMÁTICOS

A degradação de benzeno por processos Fenton aplicados em solução aquosa é bem documentada, envolvendo reações de adição de radical hidroxila à dupla ligação do anel aromático, com formação de espécies polihidroxiladas, seguida de reações de abertura de anel e, finalmente, formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta (FIGURA 22). Entretanto, essa sequência de reações deste tipo é observada em meio aquoso e em estudos de degradação empregando ferro solúvel (Fe^{2+}) como catalisador em pH controlado (2-3) e na ausência de interferentes (matéria orgânica por exemplo).

FIGURA 22 - MECANISMO GERAL PROPOSTO PARA A DEGRADAÇÃO DO BENZENO POR RADICAL HIDROXILA EM MEIO AQUOSO

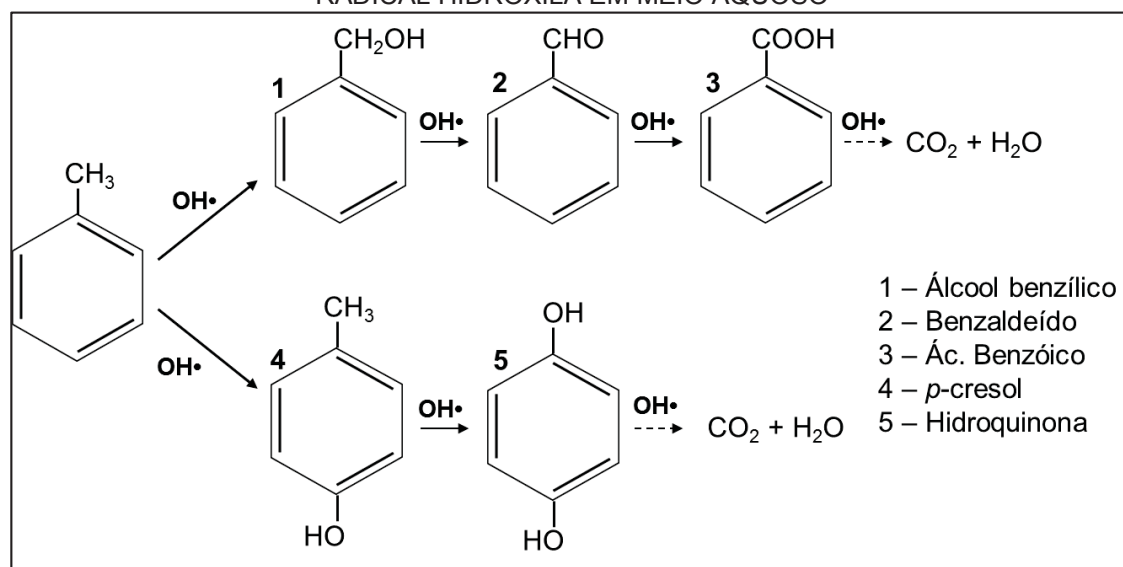


FONTE: Adaptado de Devlin e Harris (1984).

A degradação de tolueno por processos Fenton é pouco documentada. Entretanto, levando-se em consideração resultados observados em processos de degradação fotocatalítica, é possível assumir a existência de um mecanismo iniciado por abstração do hidrogênio no grupamento metila pelo $\cdot\text{OH}$, com formação de álcool benzílico, seguido de benzaldeído e ácido benzóico (FIGURA 19). Posteriormente, podem ocorrer hidroxilação nos anéis aromáticos, formando intermediários como hidroxibenzaldeído e hidroquinona, que serão mineralizados lentamente (SLEIMAN et al., 2009).

Uma outra via reacional envolve a adição de radical hidroxila no anel aromático, com formação de o, m e p-cresol (FIGURA 23) (ARDIZZONE et al., 2008; CHOI; BAE; LEE, 2014; SLEIMAN et al., 2009).

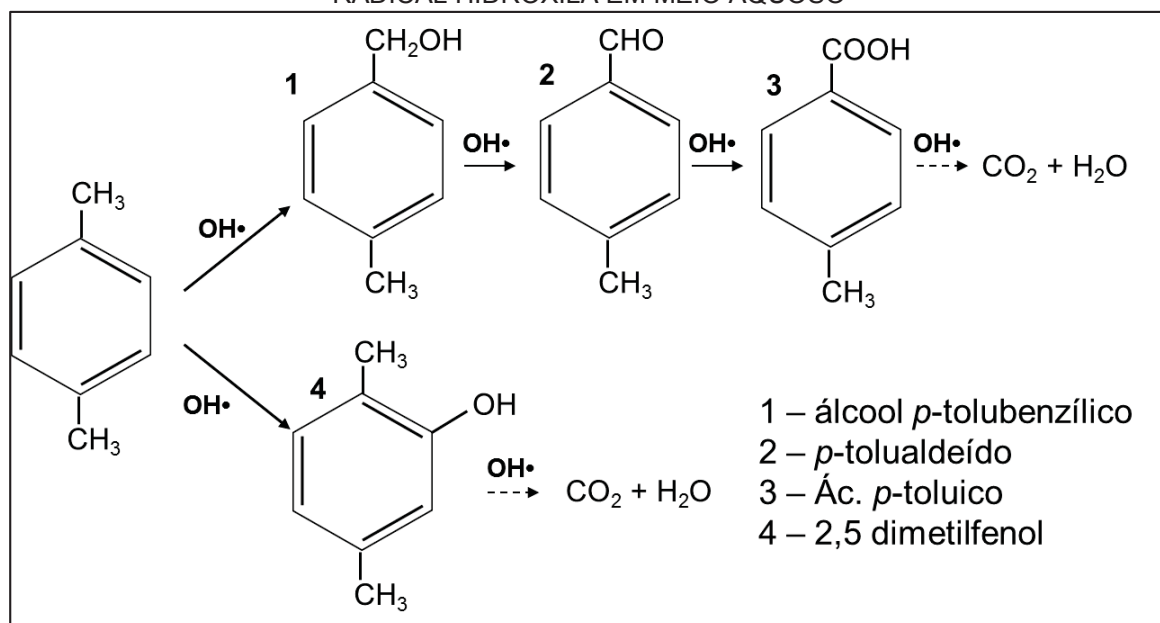
FIGURA 23 - MECANISMO GERAL PROPOSTO PARA A DEGRADAÇÃO DO TOLUENO POR RADICAL HIDROXILA EM MEIO AQUOSO



FONTE: Adaptado de SLEIMAN et al. (2009).

Praticamente não existem trabalhos que discutam a degradação de *p*-xileno por processos Fenton, ao mesmo tempo em que estudos de degradação fotocatalítica são bastante escassos. Assim, tomando como base alguns estudos de degradação microbológica mediada por radicais hidroxila, é possível sugerir a formação de subprodutos como 2,5 – dimetilfenol, álcool *p*-tolubenzílico, *p*-tolualdeído e ácido *p*-tuloico (FIGURA 24) (BECKER; KLEIN, 1987; WANG et al., 2015)

FIGURA 24 - MECANISMO GERAL PROPOSTO PARA A DEGRADAÇÃO DO P-XILENO POR RADICAL HIDROXILA EM MEIO AQUOSO



FONTE: Adaptado de Wang et al., (2015); Becker; Klein (1987).

Em razão da complexidade dos solos, entende-se que as reações Fenton possam acontecer de forma muito diferente, principalmente em função da ocorrência de reações em fase heterogênea, do escasso controle que se tem das variáveis operacionais de relevância e da influência que pode ser exercida por fatores químicos e físicos próprios do solo. Por este motivo, poucos trabalhos avaliam a formação de subprodutos durante a degradação de aromáticos no solo por processos Fenton, que corresponde ao principal objetivo deste capítulo.

II.3 OBJETIVO GERAL

Identificar os principais subprodutos formados durante a degradação de benzeno, tolueno e p-xileno em solos *via* processos Fenton.

II.3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolvimento de métodos cromatográficos que permitam identificar benzeno, tolueno e p-xileno e os principais subprodutos esperados.
- Avaliar a formação de subprodutos formados durante a degradação dos compostos modelo empregando processos Fenton homogêneo.
- Avaliar a formação de subprodutos formados durante a degradação dos compostos modelo empregando processos Fenton heterogêneo (óxidos de ferro).
- Avaliar a formação de subprodutos formados durante a degradação dos compostos modelo em solos empregando processos Fenton.

II.4 MATERIAIS E MÉTODOS

II.4.1 REAGENTES

As soluções de peróxido de hidrogênio usadas nos experimentos de degradação foram preparadas por diluição a partir de uma solução de 35 % (m/v) de peróxido de hidrogênio (Vetec). As soluções de Fe²⁺ foram preparadas a partir da dissolução de sulfato de ferro (II) (Vetec) em solução de ácido sulfúrico 0,10 mol L⁻¹.

Benzeno (99,9 %), tolueno (99,7 %) e p-xileno todos da Sigma Aldrich, foram utilizados como compostos modelos.

Para a identificação cromatográfica dos subprodutos foram utilizados: fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2,5-dimetilfenol todos da Sigma Aldrich, e álcool benzílico (Vetec), benzaldeído (Alphatec) e ácido benzóico (Vetec).

Anidrido acético (Vetec), carbonato de sódio (Synth) e hexano (Vetec) foram empregados para a extração e derivatização de alguns subprodutos que foram investigados por cromatografia a gás (HS-GC-PID e GC-MS).

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (18,2 MΩ.cm a 25 °C).

II.4.2 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

II.4.2.1 Cromatografia a gás com detector de fotoionização e sistema *headspace* (HS-GC-PID)

O monitoramento da degradação dos compostos modelos foi realizado por cromatografia a gás com detector de fotoionização e equipado com sistema *headspace* (HS-GC-PID, do inglês: *Headspace Gas Chromatography with Photoionization Detector*). O equipamento foi o Trace GC Ultra, equipado com detector de Fotoionização (PID) e sistema automático de injeção Triplus HS. A metodologia utilizada foi desenvolvida baseando-se no trabalho de Caruso (2016). As condições do *headspace* foram de 5 minutos para amostras aquosas e 15 min para as amostras de ferrihidrita ou solo a 70 °C. As condições cromatográficas utilizadas foram: Coluna ZB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,50 μm - Phenomenex) com temperatura inicial de 50 °C por 1 minuto, rampa de aquecimento 15 °C min⁻¹ até 150

°C por 2 minutos, rampa de 30 °C min⁻¹ até 280 °C. Temperatura de injeção de 200 °C e do detector 250 °C, N₂ foi utilizado como gás de purga (5,0 mL min⁻¹) e como gás de *make-up* (40 mL min⁻¹) do detector. O volume de injeção foi de 1,0 mL na condição de *splitless*. O gás de arraste foi N₂, com vazão de 1,5 mL min⁻¹.

Como o objetivo era apenas monitorar a degradação dos compostos, não houve a necessidade de elaboração de curvas analíticas. Dessa forma, os resultados são apresentados relacionando-se a área medida no tempo t (A) com a área registrada no tempo zero (A₀).

II.4.2.2 Cromatografia a líquido com detector de arranjos de diodos (LC-DAD)

A determinação dos subprodutos formados se deu através de cromatografia a líquido com detector de arranjos de diodos (LC-DAD).

O equipamento empregado foi o cromatógrafo Varian LC-920, com detector de arranjo de diodos, coluna de sílica C18 (Microsorb- MV100-5, 250 x 4,6 mm; 5 µm) e pré-coluna C18 da mesma marca.

Para a análise dos subprodutos por LC-DAD foram empregados dois métodos cromatográficos.

Para a determinação do fenol, hidroquinona, *p*-benzoquinona, resorcinol e 2,5-dimetilfenol, o método foi desenvolvido baseando-se no trabalho de Stets et al. (2017). A análise cromatográfica foi de 19 min, no modo gradiente empregando a água ultrapura (solvente A) e acetonitrila (solvente B) como fase móvel. As condições cromatográficas utilizadas foram: 0 - 12 min: 15 % solvente B; 12 - 16 min: 100 % solvente B; 16 - 19 min: 15 % solvente B. A vazão foi de 0,60 mL min⁻¹, a temperatura da coluna foi mantida em 30 °C e o volume de injeção foi de 50 µL. Os comprimentos de onda monitorados foram 212 nm para os compostos hidroquinona, resorcinol e fenol, e 247 nm para a benzoquinona.

Para a determinação do álcool benzílico, benzaldeído, ácido benzóico e *o*, *m* e *p*-cresol), o método foi desenvolvido baseando-se no trabalho de Choi et al. (2014). A análise cromatográfica foi de 20 min empregando como fase móvel 50:50 metanol (solvente C) e tampão fosfato 0,01 mol L⁻¹ pH 5,0 (solvente D), no modo isocrático com vazão de 0,60 mL min⁻¹, a 30 °C e volume de injeção de 50 µL. Os compostos foram monitorados nos comprimentos de onda de 220 e 250 nm.

Como o objetivo do trabalho foi apenas identificar os subprodutos formados, não houve necessidade de realização de curvas analíticas.

II.4.2.3 Cromatografia a líquido de ultra performance com detector de arranjos de diodos (UPLC-DAD)

As amostras também foram submetidas a análise para a determinação dos ácidos orgânicos. Foram determinados os seguintes ácidos: fórmico, succínico, maleico, fumárico, acético, mucônico, oxálico e pirúlico. Para isso, empregou-se cromatografia a líquido de ultra performance (UPLC, do inglês: *Ultra Performance Liquid Chromatography*) com detector de arranjos de diodo. O equipamento utilizado foi o UPLC Waters Acquity H Class do Departamento de Engenharia de Alimentos da UFPR.

O método utilizado foi desenvolvido pela própria fabricante da coluna (Bio-Rad, 2012). Foi empregado como fase móvel ácido sulfúrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, no modo isocrático com vazão de $0,60 \text{ mL min}^{-1}$, tempo de análise de 25 min. A coluna utilizada foi Aminex HPX-87H (300 mm x 7,8 mm; $9 \mu\text{m}$), a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e volume de injeção de $20 \mu\text{L}$, e o comprimento de onda monitorado foi 200 nm. Como o objetivo do trabalho foi apenas identificar os ácidos orgânicos formados, não houve necessidade de realização de curvas analíticas.

II.4.2.4 Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS)

Os subprodutos também foram determinados por cromatografia a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS, do inglês: *Gas chromatography with mass spectrometry*). O equipamento utilizado foi o modelo GCMS2010 Plus (Shimadzu®, Japão) hifenado a um espectrômetro de massas do tipo triplo quadrupolo TQ8040 e auto amostrador AC 5000. O método cromatográfico utilizado foi de acordo com Silva e Madureira (2015). As condições cromatográficas empregadas foram: coluna DB – 5MS (30 m x $0,25 \text{ mm}$ x $0,25 \mu\text{m}$, Agilent), temperatura inicial de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min, rampa de aquecimento de $8 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $135 \text{ }^\circ\text{C}$ e por fim $8 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $280 \text{ }^\circ\text{C}$. O gás Hélio foi utilizado como gás de arraste (vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$). Temperatura de injeção de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, volume de injeção de $1 \mu\text{L}$ no modo *split* (1:10). Linha de transferência e trap foram

mantidas a 200 e 250 °C, respectivamente. Modo de registro dos íons: *Full scan* (50 a 450 *m/z*).

II.4.3 DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS MODELOS VIA PROCESSOS FENTON

A formação dos subprodutos foi investigada aplicando os processos Fenton em três condições diferentes: a) Processo Fenton padrão, b) Processo Fenton catalisado por óxido de ferro e c) Processo Fenton catalisado pelo solo.

a) Degradação dos compostos modelo *via* processo Fenton Padrão

A investigação da formação de subprodutos durante a degradação de benzeno, tolueno e p-xileno foi realizada em meio aquoso, utilizando-se soluções em concentração de 50 mg L⁻¹. O processo Fenton foi aplicado em pH 3,0, adicionando-se Fe²⁺ e H₂O₂ em concentrações de 5,0 e 100 mg L⁻¹, respectivamente. Os ensaios foram realizados sob agitação de 150 rpm e temperatura controlada em 25 °C. Alíquotas foram coletadas nos tempos de reação de 3, 5, 10, 15, 30, 45 e 60 min, interrompendo-se a reação por adição de 100 µL de bissulfito de sódio 10 % (m/v).

Para as determinações de benzeno, tolueno e p-xileno foram tomadas alíquotas de 1,0 mL, diluídas para 5,0 mL e colocadas em *vials* de headspace de 20,0 mL, sendo selados com tampas de alumínio e septos de PTFE. Para as análises dos subprodutos foram coletados 2,0 mL de amostra e analisados sem diluição.

b) Degradação dos compostos modelo *via* Fenton catalisado por óxido de ferro

Processos Fenton mediados por óxido de ferro foram realizados com 6,0 mg de ferrihidrita, previamente fortificada com os compostos modelo. A fortificação foi realizada pela adição de 50 µL de soluções individuais de benzeno, tolueno e p-xileno em pentano (5000 mg L⁻¹). As amostras foram deixadas em repouso por um período de 24 h (em geladeira), para que ocorresse interação entre o óxido e os compostos. Em seguida, foram adicionados 5,0 mL de água destilada e 50 µL de peróxido de hidrogênio 4,0 mol L⁻¹, resultando numa concentração final de 0,04 mol L⁻¹ de H₂O₂. Os ensaios foram realizados sob agitação de 150 rpm e temperatura controlada de 25 °C. Todos os ensaios foram realizados sem ajuste de pH, sendo que nas condições mencionadas, o pH foi de aproximadamente 5,0. Foram

monitorados os tempos 15, 30, 45 e 60 min. As reações foram interrompidas nos devidos tempos, adicionando-se 200 μL de bissulfito de sódio 10 % (m/v).

c. Degradação dos compostos modelo via Fenton catalisado pelo solo

Os ensaios de degradação empregando solo envolveram o uso de Latossolo (1,0 g), previamente fortificado. A fortificação foi realizada pela adição de 50 μL de soluções individuais de benzeno, tolueno e p-xileno em pentano (5000 mg L^{-1}). As amostras foram deixadas em repouso por aproximadamente 24 h (em geladeira), e em seguida foi aplicado o processo de remediação. Para isso, foram adicionados 5,0 mL de água destilada e 50 μL de peróxido de hidrogênio 4,0 mol L^{-1} , resultando numa concentração final de H_2O_2 de 0,04 mol L^{-1} . Em função do rápido consumo de H_2O_2 no solo, os ensaios envolveram o uso de três adições de peróxido de hidrogênio, uma a cada 30 min. Todos os ensaios foram realizados sem ajuste de pH, sendo que nas condições mencionadas o pH foi de aproximadamente 5,0. Foram monitorados os tempos 15, 30, 60 e 90 min. As reações foram interrompidas nos devidos tempos adicionando 100 μL de bissulfito de sódio 10 % (m/v). Após o término das reações, a suspensão de solo foi submetida a centrifugação (4 min a 4400 rpm), coletando-se o sobrenadante para as determinações dos subprodutos. Para estes ensaios, foram realizados experimentos controle com a finalidade de verificar a existência de componentes do solo que poderiam comprometer as análises cromatográficas.

Todos os ensaios foram conduzidos em temperatura de 20 °C e sob agitação de 150 rpm.

Para os ensaios com o ferrihidrita e o solo, foram realizados experimentos independentes, ou seja, para cada tempo monitorado foi realizado um ensaio.

Para as análises no HS-GC-PID, as amostras tanto aquosas, como a suspensão (solo e óxido) foram analisadas sem tratamento prévio (sem filtração), sendo que para as análises do solo e do óxido, tomou-se cuidado para transferir totalmente a suspensão para os *vials* de *headspace*, que em seguida foram selados com tampas de alumínio e septos de PTFE.

Para as análises por cromatografia a líquido, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose com diâmetro de poro 0,22 μm , e foram submetidas, primeiramente, a determinação no LC-DAD, e em seguida, no UPLC-DAD.

Para as análises no GC-MS, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose com diâmetro de poro 0,45 μm , e em seguida, foram derivatizadas. A reação de derivatização foi baseada no trabalho de Bagheri e colaboradores (2004). Em 1,0 mL de amostra foram adicionados 50,0 mg de carbonato de sódio e 60,0 μL de anidrido acético e foram agitados em vortex por 2 min. Em seguida, foram adicionados 500,0 μL de hexano e agitados por mais 1 min, e em seguida, 150 μL da fase orgânica foi transferida para um *insert* e então submetida as análises. Solução padrão contendo fenol, *o,m,p*-cresol e 2,5-dimetilfenol (1,0 mg L⁻¹) foi submetida a derivatização e posterior análise para a obtenção dos tempos de retenção.

II.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

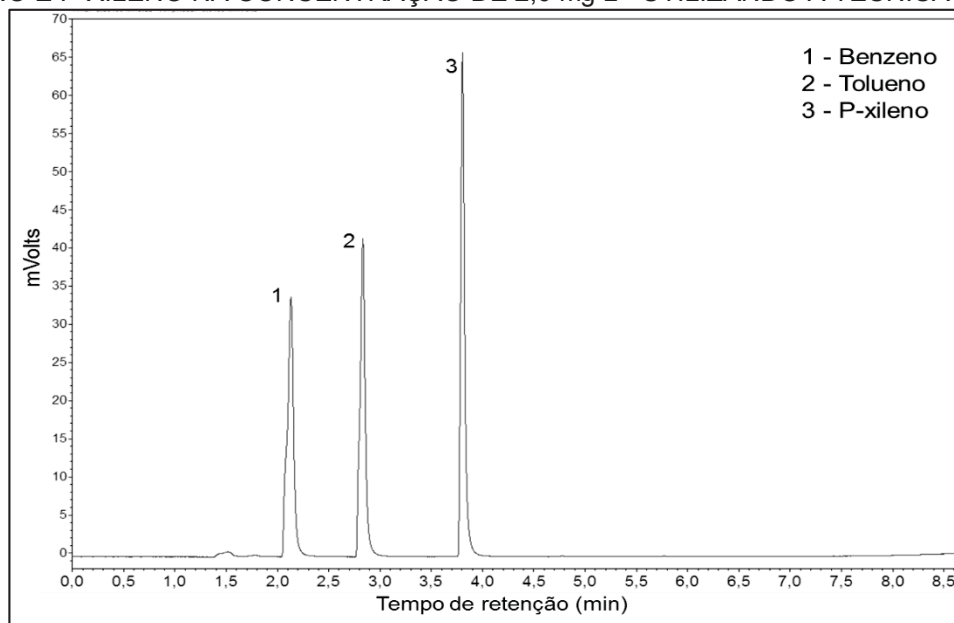
II.5.1 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Nesta etapa do trabalho foram estabelecidos diversos métodos cromatográficos, objetivando, essencialmente, a detecção de subprodutos de degradação, desta forma, não foram elaboradas curvas analíticas.

II.5.1.1 Cromatografia a gás com detector de fotoionização com sistema de *headspace* (HS-GC-PID)

A degradação de benzeno, tolueno e p-xileno foi monitorada através de HS-GC-PID. O método de análise estabelecido possibilitou boa resolução cromatográfica em poucos minutos, e permitiu a obtenção do perfil cromatográfico apresentado na Figura 25.

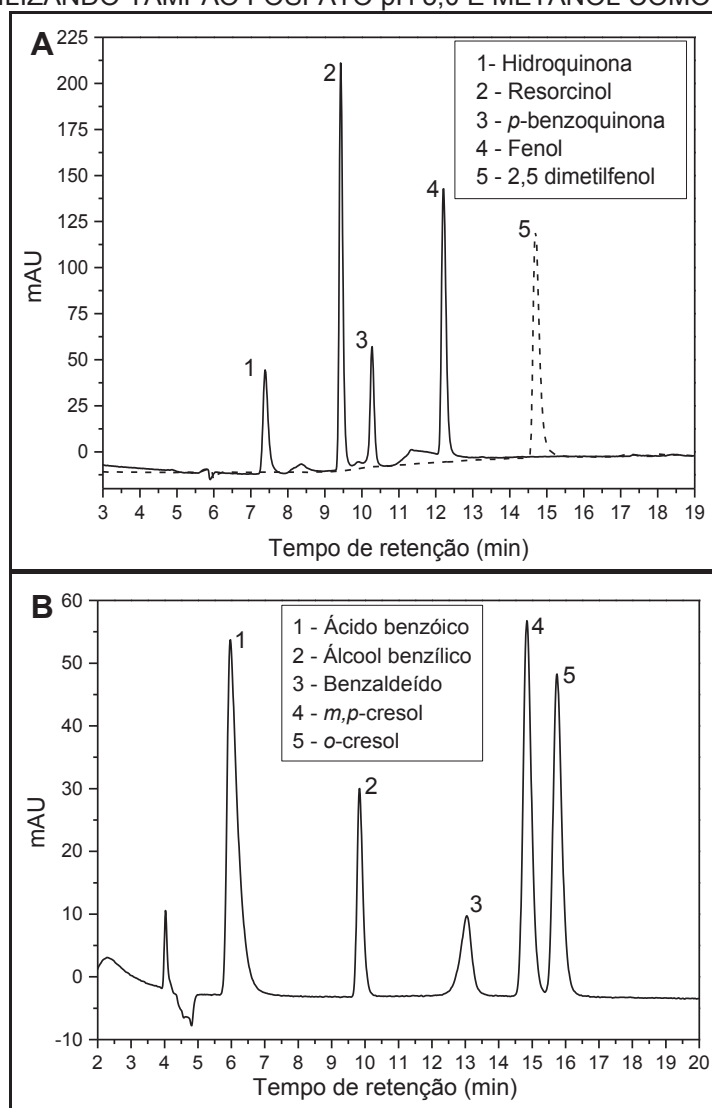
FIGURA 25 - CROMATOGRAMA OBTIDO PARA UMA SOLUÇÃO PADRÃO DE BENZENO, TOLUENO E P-XILENO NA CONCENTRAÇÃO DE 2,0 mg L⁻¹ UTILIZANDO A TÉCNICA HS-GC-PID



II.5.1.2 Cromatografia a líquido com detector de arranjos de diodos (LC-DAD)

Para a determinação dos subprodutos foram utilizados dois métodos: um método para a determinação da hidroquinona, resorcinol, *p*-benzoquinona, fenol e 2,5-dimetilfenol empregando acetonitrila e água como fase móvel no modo gradiente (Figura 26A). Para os compostos álcool benzílico, benzaldeído, ácido benzóico e *m,p,o*-cresóis foram determinados utilizando metanol e tampão fosfato (pH 5,0) como fase móvel no modo isocrático (Figura 26B). Ambos os métodos apresentaram adequada resolução e um curto tempo de análise.

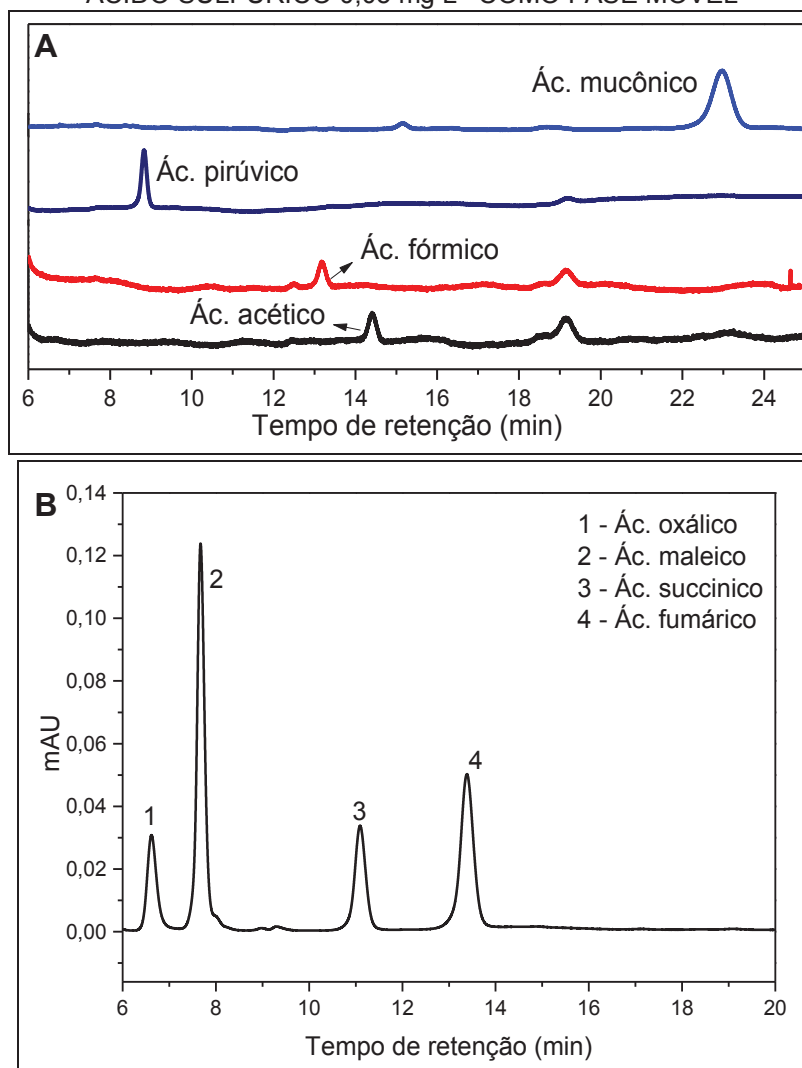
FIGURA 26 - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA: (A) HIDROQUINONA, RESORCINOL, *p*-BENZOQUINONA, FENOL E 2,5-DIMETILFENOL EMPREGANDO ÁGUA E ACETONITRILA COMO FASE MÓVEL; (B) ÁCIDO BENZOICO, ÁLCOOL BENZÍLICO, BENZALDEÍDO, *m,p*-CRESOL e *o*-CRESOL UTILIZANDO TAMPÃO FOSFATO pH 5,0 E METANOL COMO FASE MÓVEL



II.5.1.3 Cromatografia a líquido de ultra performance com detector de arranjos de diodos (UPLC-DAD)

Para o monitoramento da formação dos ácidos orgânicos, foram realizadas determinações no UPLC. Foram monitorados os seguintes ácidos: acético, fórmico, fumárico, maleico, mucônico, oxálico, pirúvico e succinico. Os ácidos mucônico, pirúvico, fórmico e acético (Figura 27A) apresentaram sinal com baixa intensidade (a intensidade do sinal variou de 0,001 a 0,008 mAU), enquanto que os ácidos oxálico, maleico, succinico e fumárico (Figura 27B) apresentaram maior absorbância.

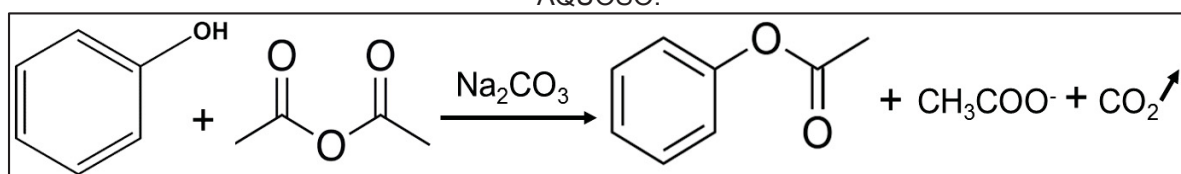
FIGURA 27 - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA OS ÁCIDOS: (A) MUCÔNICO, PIRÚVICO, FÓRMICO E ACÉTICO, E (B) OXÁLICO, MALEICO, SUCCINIO E FUMÁRICO EMPREGANDO ÁCIDO SULFÚRICO 0,05 mg L⁻¹ COMO FASE MÓVEL



II.5.1.4 Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS)

As amostras também foram submetidas a análise por GC-MS. Entretanto, para que fosse possível a determinação dos compostos fenólicos por cromatografia a gás houve a necessidade de derivatização. A derivatização diminui a polaridade do analito, aumenta o coeficiente de partição e melhora a resolução (evita o alargamento de pico e formação de cauda) (PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015). A derivatização empregando anidrido acético converte fenóis em acetatos fenólicos correspondentes (Figura 28), permitindo a determinação por GC. Além disso, o processo de derivatização com anidrido acético é rápido, fácil e os produtos da reação são estáveis (CAI et al., 2019).

FIGURA 28 - REAÇÃO DE DERIVATIZAÇÃO DO FENOL COM ANIDRIDO ACÉTICO EM MEIO AQUOSO.



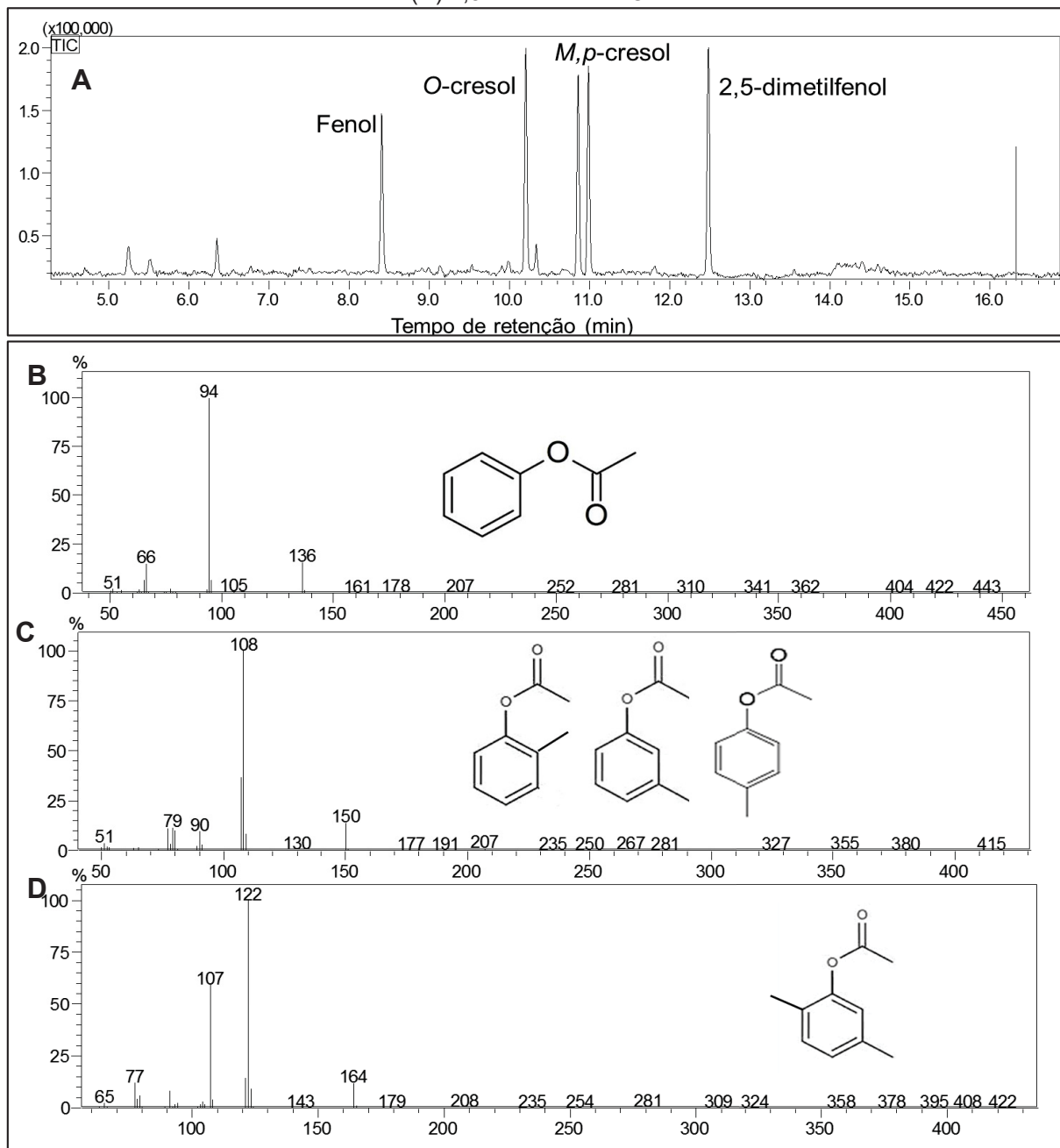
FONTE: Adaptado de Silva (2016).

Na Tabela 7 são apresentados os dados dos compostos derivatizados e as características cromatográficas. Na Figura 29A é apresentado o cromatograma dos compostos fenólicos derivatizados e o espectro de massas de cada composto derivatizado é apresentado nas Figuras 29B, 29C e 29D.

TABELA 7 – CARACTERÍSTICAS CROMATOGRÁFICAS DOS COMPOSTOS DERIVATIZADOS

Composto	Massa molar (g mol ⁻¹)	Tempo de retenção (min)	Principais fragmentos (m/z)
Fenol acetato	136,1	8,40	94 + 136
<i>o</i> -cresol acetato	150,2	10,22	108 + 150
<i>m</i> -cresol acetato	150,2	10,86	108 + 150
<i>p</i> -cresol acetato	150,2	11,00	108 + 150
2,5-dimetilfenol acetato	164,20	12,48	107 + 122 + 164

FIGURA 29 – (A) CROMATOGRAMA OBTIDO PARA OS COMPOSTOS DERIVATIZADOS USANDO A TÉCNICA GC-MS E ESPECTROS DE MASSA OBTIDOS PARA (B) FENOL, (C) *o,m,p*-CRESOIS E (D) 2,5-DIMETILFENOL



II.5.2 INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS

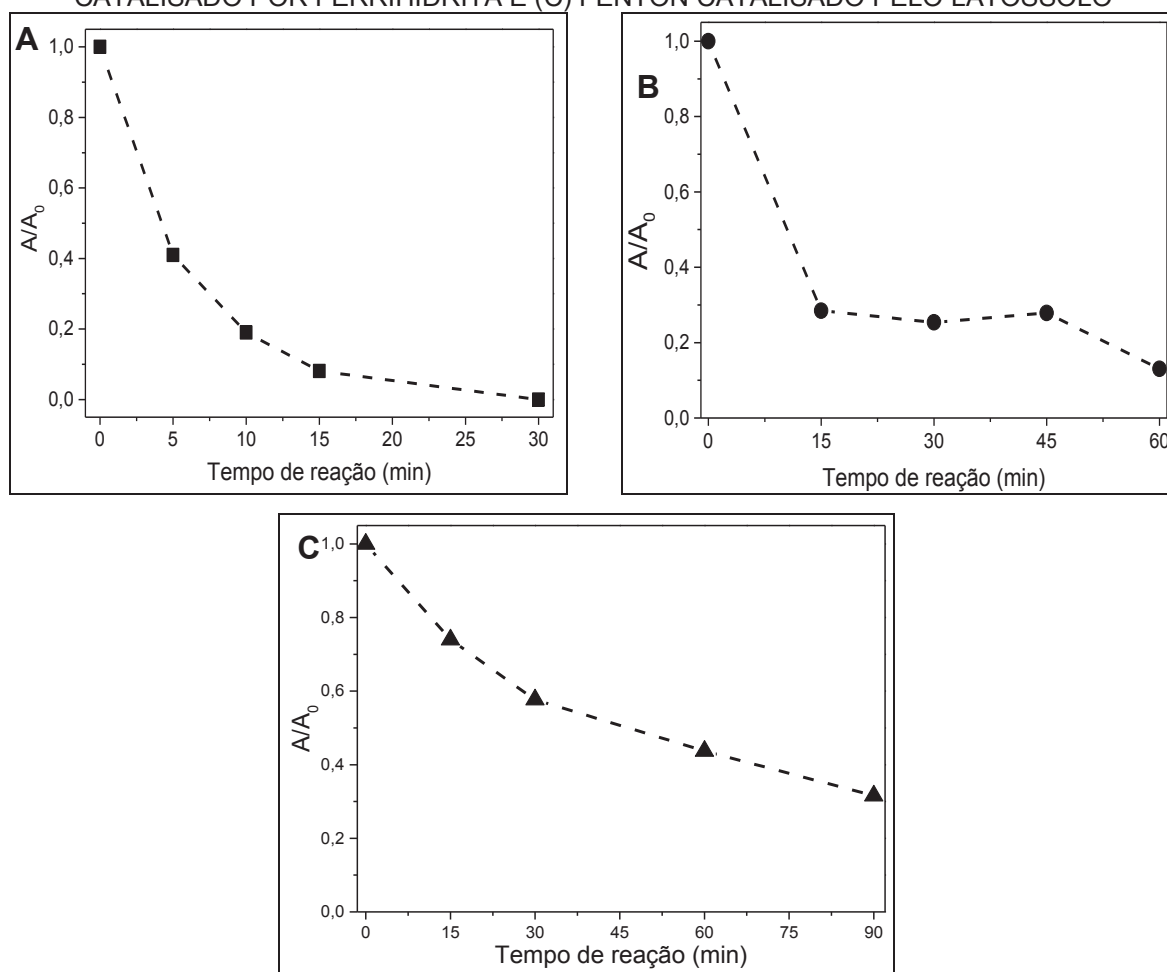
Para a investigação da formação de subprodutos no solo foram selecionados três compostos monoaromáticos: benzeno, tolueno e *p*-xileno, os quais são encontrados em solos com histórico de contaminação por vazamento de combustíveis. Estes compostos correspondem à fração mais móvel no solo e na água, em relação a outros hidrocarbonetos alifáticos, sendo preferencialmente

monitorados em casos de contaminação e durante processos de remediação (WATTS et al., 2000).

II.5.2.1 Degradação do benzeno

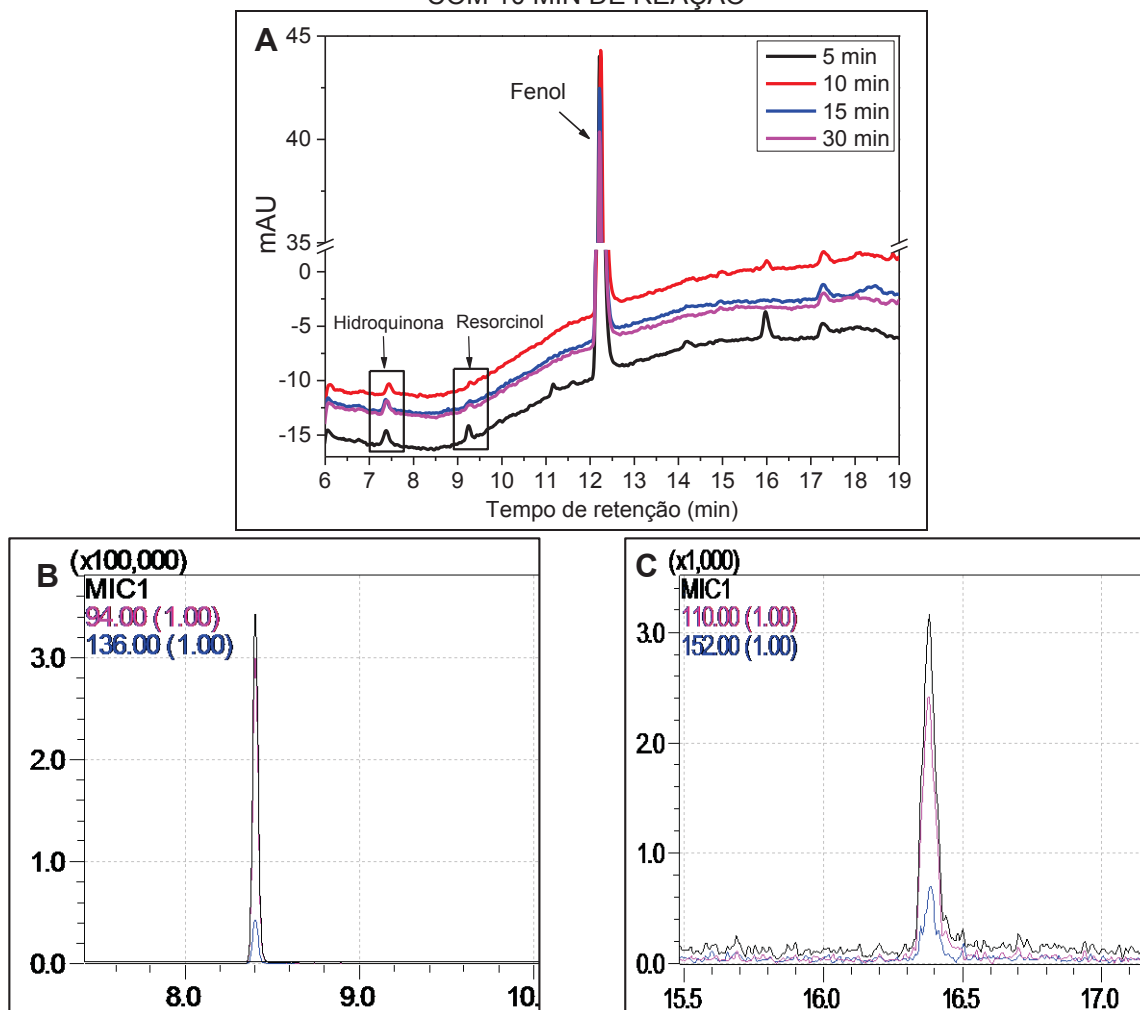
De acordo com os resultados apresentados na Figura 30A, a degradação de benzeno pelo processo Fenton padrão em solução aquosa permitiu a remoção praticamente completa em 30 min de tratamento. Nos processos mediados por ferrihidrita o processo de degradação foi mais lento, cerca de 90 % de degradação em 60 min (Figura 30B), enquanto que para o sistema catalisado pelo Latossolo, houve degradação de aproximadamente 70 % do benzeno em 90 min de reação (Figura 30C). Em sistemas catalisados por Fe^{2+} há uma rápida formação de radicais $\cdot\text{OH}$ e conseqüentemente, a degradação ocorre de forma acelerada. Em sistemas catalisados por Fe^{3+} , a cinética é mais lenta, e primeiramente ocorre a formação de radicais $\text{HO}_2\cdot$ e em seguida de $\cdot\text{OH}$ (Equação 1 e 2 – Cap. I) (WATTS; TEEL, 2005), o que diminui a taxa de degradação do contaminante. No solo, além de ser observadas cinéticas de degradação menos favoráveis, notou-se também o consumo improdutivo de peróxido de hidrogênio, sequestro de radicais e menor disponibilidade dos substratos, em função da presença de componentes que exercem interferência, como a matéria orgânica (BOGAN; TRBOVIC, 2003).

FIGURA 30 - DEGRADAÇÃO DO BENZENO EMPREGANDO (A) FENTON PADRÃO; (B) FENTON CATALISADO POR FERRIHIDRITA E (C) FENTON CATALISADO PELO LATOSSOLO



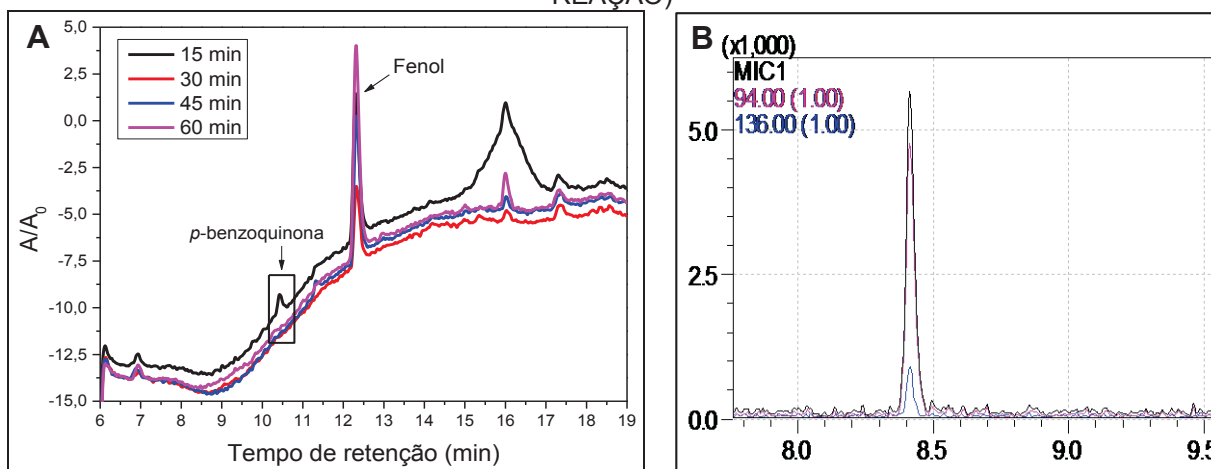
Para os ensaios realizados com Fenton padrão, foi possível identificar através da cromatografia a líquido os subprodutos fenol, hidroquinona e resorcinol (Figura 31A), e por GC-MS foi identificada a formação apenas do fenol (FIGURA 31B) e da hidroquinona (FIGURA 31C) ($m/z = 110$ e 152 – espectros de massas em Anexo 2 – Figura A3A e A3B).

FIGURA 31 - (A) CROMATOGRAMA OBTIDO PARA AS DETERMINAÇÕES DOS SUBPRODUTOS DO BENZENO EMPREGANDO FENTON PADRÃO ATRAVÉS DE LC-DAD; CROMATOGRAMAS OBTIDOS ATRAVÉS DE GC-MS PARA OS SUBPRODUTOS (B) FENOL E (C) HIDROQUININA COM 10 MIN DE REAÇÃO



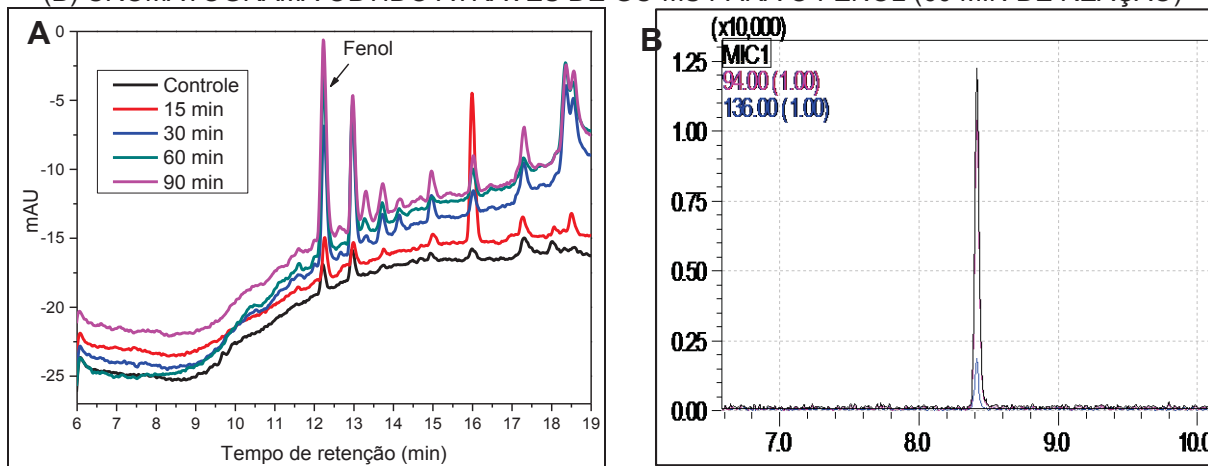
Para os ensaios catalisados pela ferrihidrita, foi possível identificar, através de LC-DAD, a formação de fenol e *p*-benzoquinona (Figura 32A). Como a *p*-benzoquinona é um produto formado a partir da oxidação da hidroquinona, é certo afirmar que também houve a formação de hidroquinona nesses ensaios. Nas análises de GC-MS foi identificado apenas o fenol (Figura 32B) (Espectro de massa em Anexo 2 – Figura A4).

FIGURA 32 – (A) CROMATOGRAMA OBTIDO PARA AS DETERMINAÇÕES DOS SUBPRODUTOS DO BENZENO EMPREGANDO FENTON CATALISADO POR FERRIHDRIITA ATRAVÉS DE LC-DAD; (B) CROMATOGRAMA OBTIDO ATRAVÉS DE GC-MS PARA O FENOL (30 MIN DE REAÇÃO)



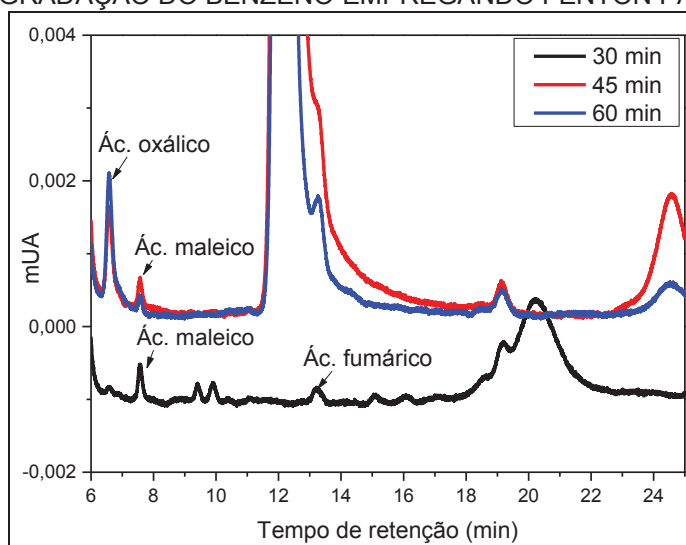
Para os ensaios com o Latossolo, foram realizados ensaios controle (H_2O_2 /solo) com a finalidade de verificar a presença de possíveis interferentes que poderiam comprometer as análises cromatográficas e consequentemente a identificação dos subprodutos formados. Para esses ensaios, foi observado a presença de pico no tempo de retenção correspondente ao do fenol, porém em baixa intensidade, não comprometendo a análise cromatográfica (Figura 33A). Para a degradação do benzeno no solo, só foi identificado o fenol como subproduto, tanto nas análises por LC-DAD (Figura 33A) quanto nas análises por GC-MS (Figura 33B) (Espectro de massa em Anexo 2 – Figura A5).

FIGURA 33 - (A) CROMATOGRAMA OBTIDO PARA AS DETERMINAÇÕES DOS SUBPRODUTOS DO BENZENO EMPREGANDO FENTON CATALISADO PELO LATOSSOLO ATRAVÉS DE LC-DAD; (B) CROMATOGRAMA OBTIDO ATRAVÉS DE GC-MS PARA O FENOL (60 MIN DE REAÇÃO)



A degradação do benzeno por processos avançados envolve apenas uma via de degradação que é adição do radical hidroxila no anel aromático, formando o fenol como principal subproduto, que após sucessivas adições eletrofílica no anel aromático, forma compostos polihidroxilados como a hidroquinona, catecol e resorcinol que quando oxidados formam quinonas como a *p*-benzoquinona (PIMENTEL, 2008). Os ácidos orgânicos só foram detectados nos ensaios com Fenton padrão, e apenas os ácidos maleico, fumárico e oxálico foram identificados (Figura 34). De acordo com Pimentel (2008), a oxidação da hidroquinona leva a formação majoritária dos ácidos glioxílico e fumárico, e em menor concentração os ácidos malônico, pirúvico, oxálico e maleico. Ele também constatou que os ácidos glioxílico e fumárico são produzidos diretamente a partir da oxidação da hidroquinona.

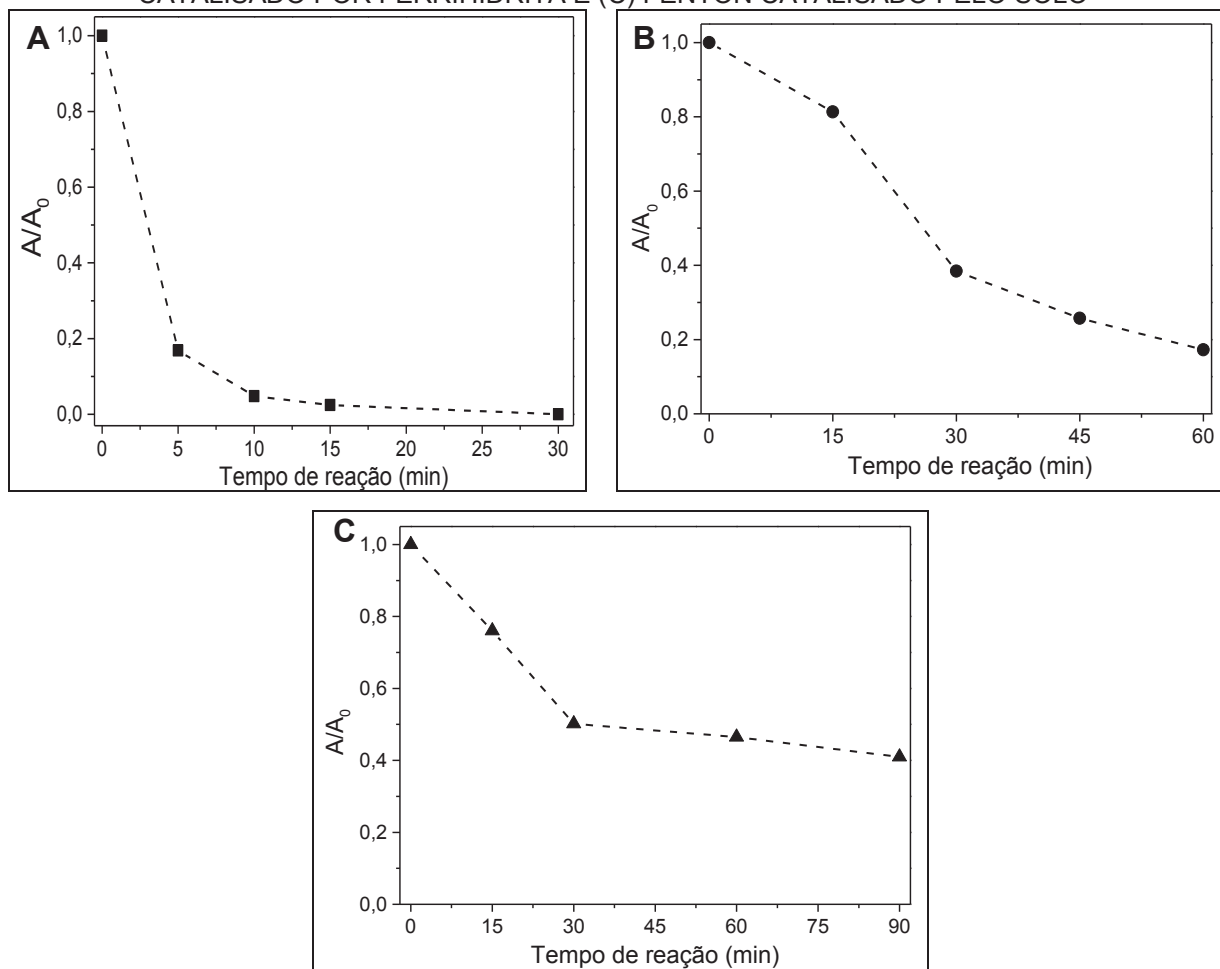
FIGURA 34 - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA A ANÁLISE DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PARA A DEGRADAÇÃO DO BENZENO EMPREGANDO FENTON PADRÃO



II.5.2.2 Degradação do tolueno

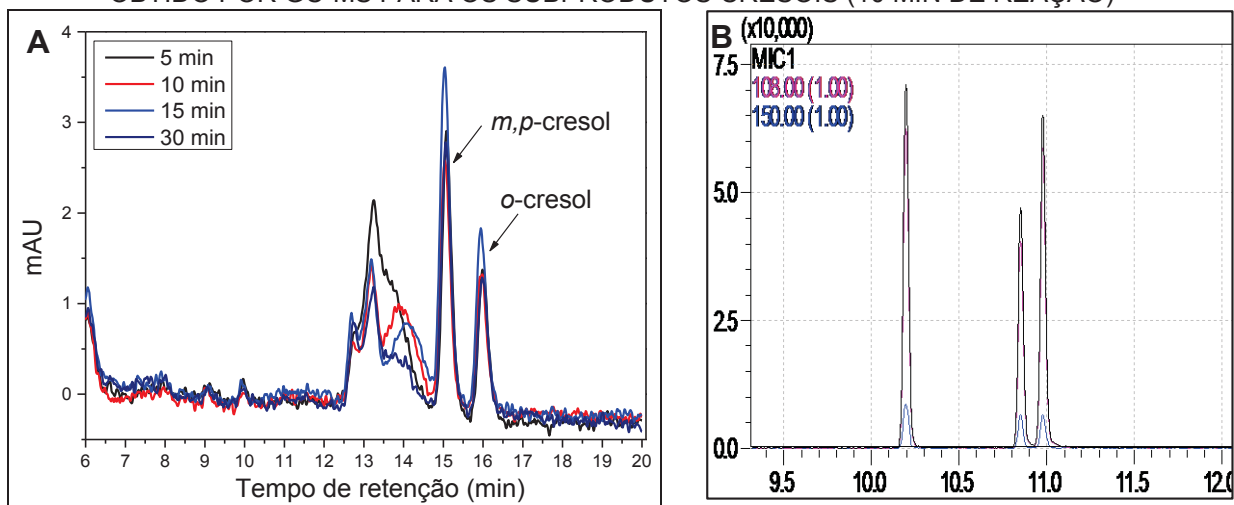
A degradação de tolueno (Figura 35) se mostrou bastante similar à degradação de benzeno, nos três sistemas Fenton estudados. Isto é, a degradação foi rápida e praticamente completa em solução aquosa, mais lenta na presença de ferrihidrita e apenas parcial na presença do solo.

FIGURA 35 - DEGRADAÇÃO DO TOLUENO EMPREGANDO (A) FENTON PADRÃO; (B) FENTON CATALISADO POR FERRIHIDRITA E (C) FENTON CATALISADO PELO SOLO



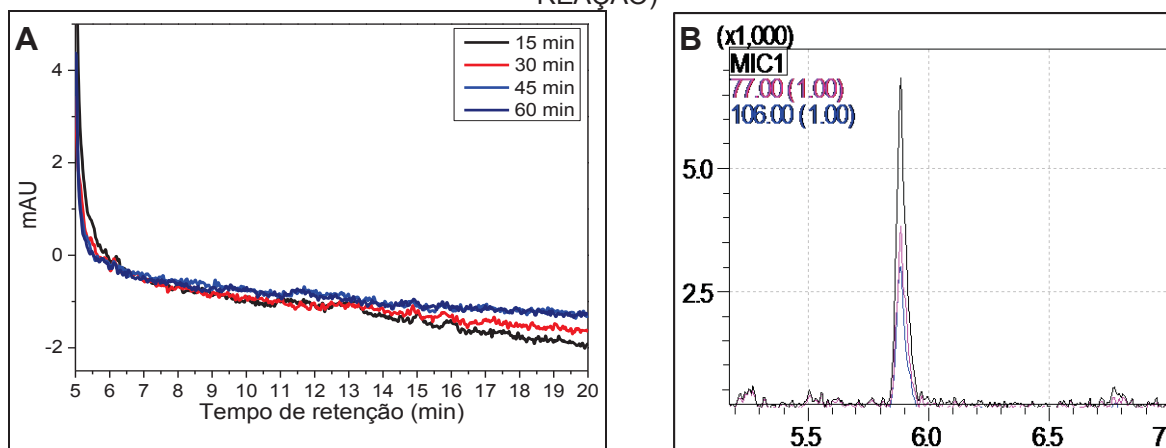
Para os ensaios de degradação empregando Fenton padrão, nas análises por LC-DAD, foi identificado apenas formação dos cresóis (Figura 36A), ao contrário do que é encontrado na literatura, que diz que os principais subprodutos formados são álcool benzílico, benzaldeído e ácido benzóico (MO et al. 2009; ARDIZZONE et al. 2008). Nas análises por GC-MS também foi constatada apenas a formação dos cresóis (Figura 36B) (Espectro de massas em Anexo 2 – Figura A6). De acordo com Ardizzone e colaboradores (2008), a principal via de degradação do tolueno é o ataque do radical hidroxila ao grupamento metila e, menos frequentemente, pode ocorrer ataques ao anel aromático formando cresóis em níveis traços. Porém, vale ressaltar que esses resultados foram obtidos em sistemas de degradação via fotocatalise.

FIGURA 36 - (A) CROMATOGRAMA OBTIDO PARA AS ANÁLISES DOS SUBPRODUTOS DO TOLUENO EMPREGANDO FENTON PADRÃO ATRAVÉS DE LC-DAD; (B) CROMATOGRAMA OBTIDO POR GC-MS PARA OS SUBPRODUTOS CRESÓIS (10 MIN DE REAÇÃO)



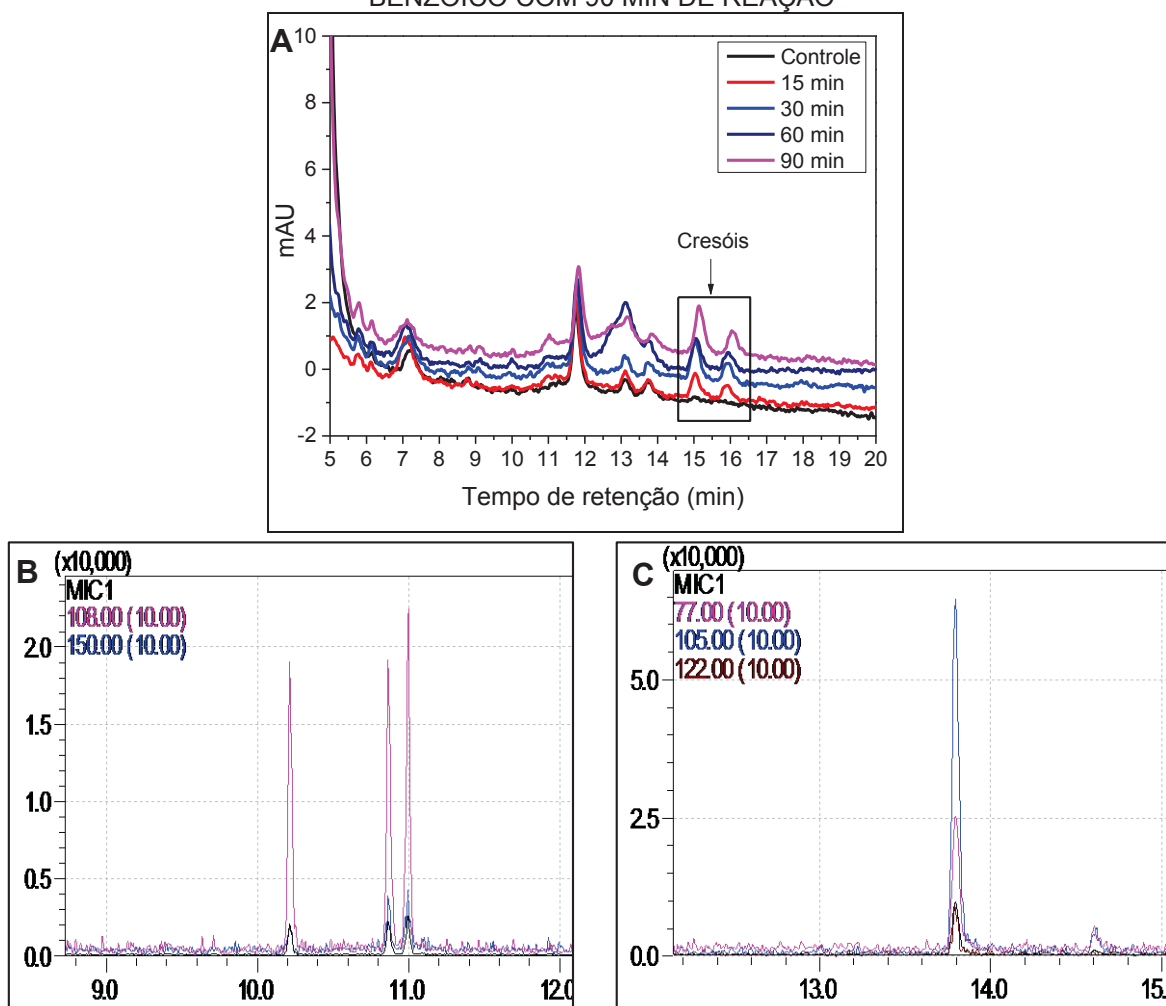
Para o sistema catalisado por ferrihidrita, não foi detectado nenhum dos subprodutos monitorados por LC-DAD (Figura 37A). Porém, através das análises por GC-MS foi possível identificar a formação do benzaldeído como mostra a Figura 37B (m/z 77 e 106; Espectro de massas em Anexo 2 – Figura A7). Sleiman e colaboradores (2009) observaram, durante a degradação do tolueno, que os intermediários hidroxilados como os cresóis e hidroquinona tendem a ficarem retidos na superfície do catalisador. A ferrihidrita apresenta uma elevada superfície específica ($298 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) o que pode ter favorecido a adsorção dos intermediários formados como os cresóis impedindo a determinação.

FIGURA 37 - (A) CROMATOGRAMA OBTIDO PARA AS ANÁLISES DOS SUBPRODUTOS DO TOLUENO EMPREGANDO FENTON CATALISADO POR FERRIHIDRITA POR LC-DAD; (B) CROMATOGRAMA OBTIDO POR GC-MS PARA O SUBPRODUTO BENZALDEIDO (15 MIN DE REAÇÃO)



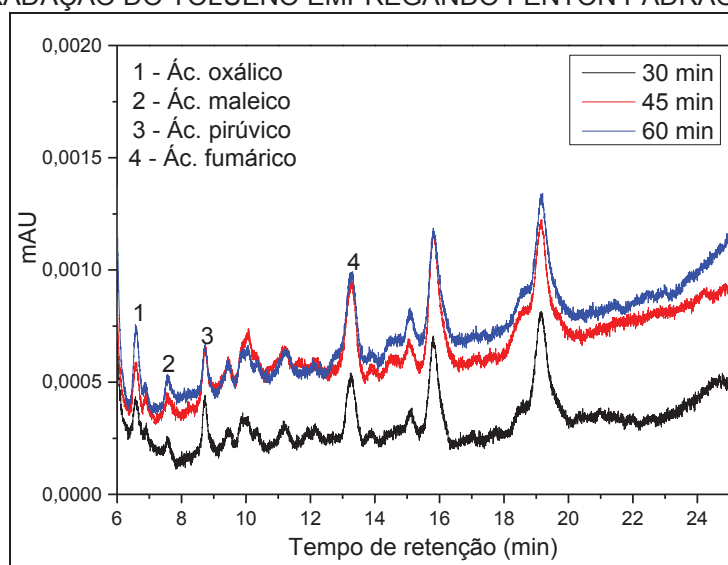
Para a degradação de tolueno no solo foi constatada a formação dos cresóis por LC-DAD (Figura 38A), e através das análises por GC-MS foi possível identificar a formação do ácido benzoico (Figura 38C) ($m/z = 77, 105$ e 122 ; espectros de massas em Anexo 2 – Figura A8) e confirmar a formação dos cresóis (Figura 38B). Como foi constatada a formação do ácido benzoico como intermediário, pode-se afirmar que também houve a formação de álcool benzílico e benzaldeído, pois como mostrado na Figura 23 (item II.2), a sequência de intermediários é tolueno \rightarrow álcool benzílico \rightarrow benzaldeído \rightarrow ácido benzoico.

FIGURA 38 – (A) CROMATOGRAMA (LC-DAD) OBTIDO PARA AS ANÁLISES DOS SUBPRODUTOS DO TOLUENO EMPREGANDO FENTON CATALISADO PELO SOLO; CROMATOGRAMAS (GC-MS) OBTIDOS PARA OS SUBPRODUTOS (B) CRESOIS E (C) ÁCIDO BENZOICO COM 90 MIN DE REAÇÃO



Os ácidos orgânicos só foram detectados no sistema de degradação com Fenton padrão, sendo identificados os ácidos oxálico, maleico, pirúvico e fumárico (Figura 39). Pimentel (2008) identificou os ácidos orgânicos formados durante a oxidação dos cresóis. De acordo com ele, os ácidos maleico, pirúvico e fumárico são formados logo após a ruptura do anel aromático, enquanto que o ácido oxálico é um dos produtos final da reação de degradação.

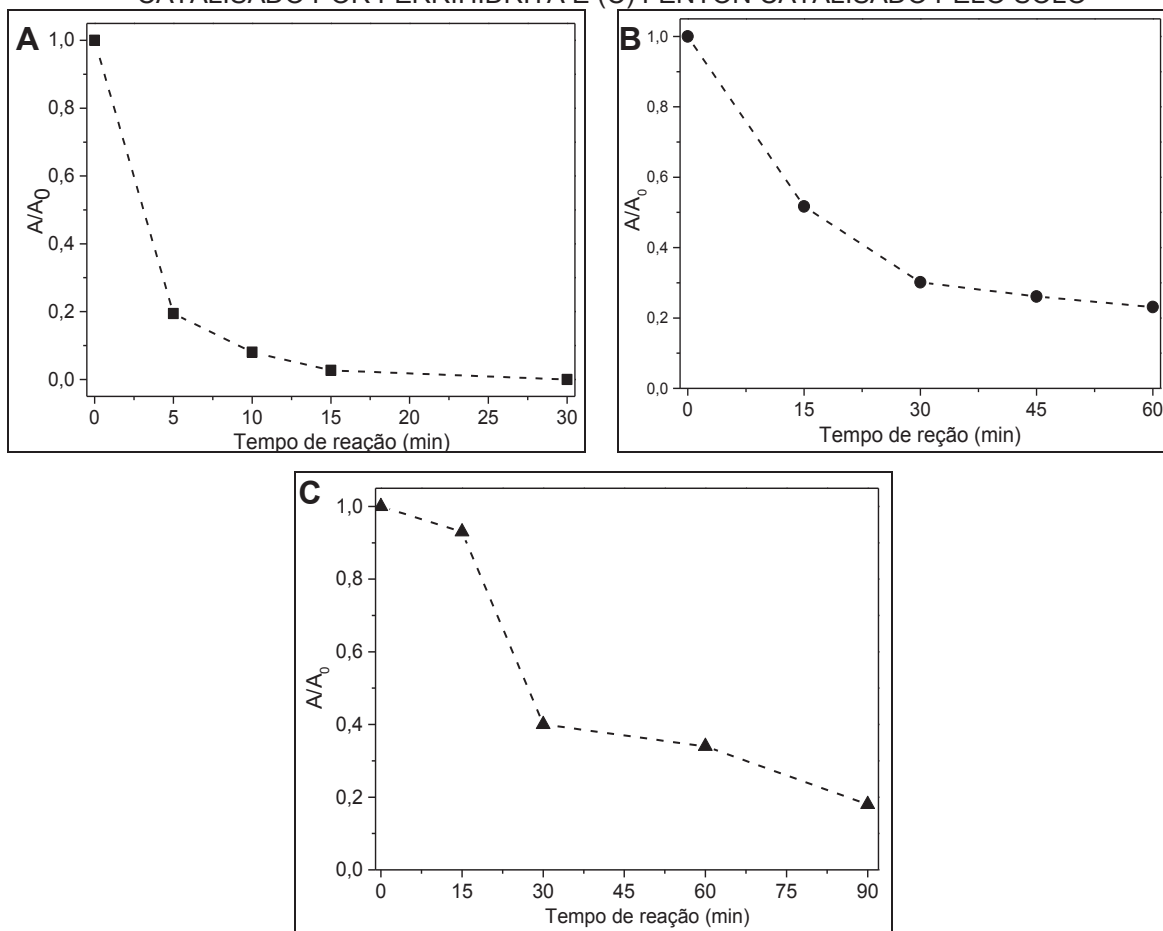
FIGURA 39 - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA A ANÁLISE DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PARA A DEGRADAÇÃO DO TOLUENO EMPREGANDO FENTON PADRÃO



II.5.2.3 Degradação do *p*-xileno

Nos estudos de degradação de *p*-xileno foram observados resultados análogos aos já comentados, com destaque para uma rápida degradação viabilizada pelo processo Fenton padrão (em solução) e degradação parcial nos sistemas heterogêneos mediados pela ferrihidrita e pelo Latossolo (Figura 40).

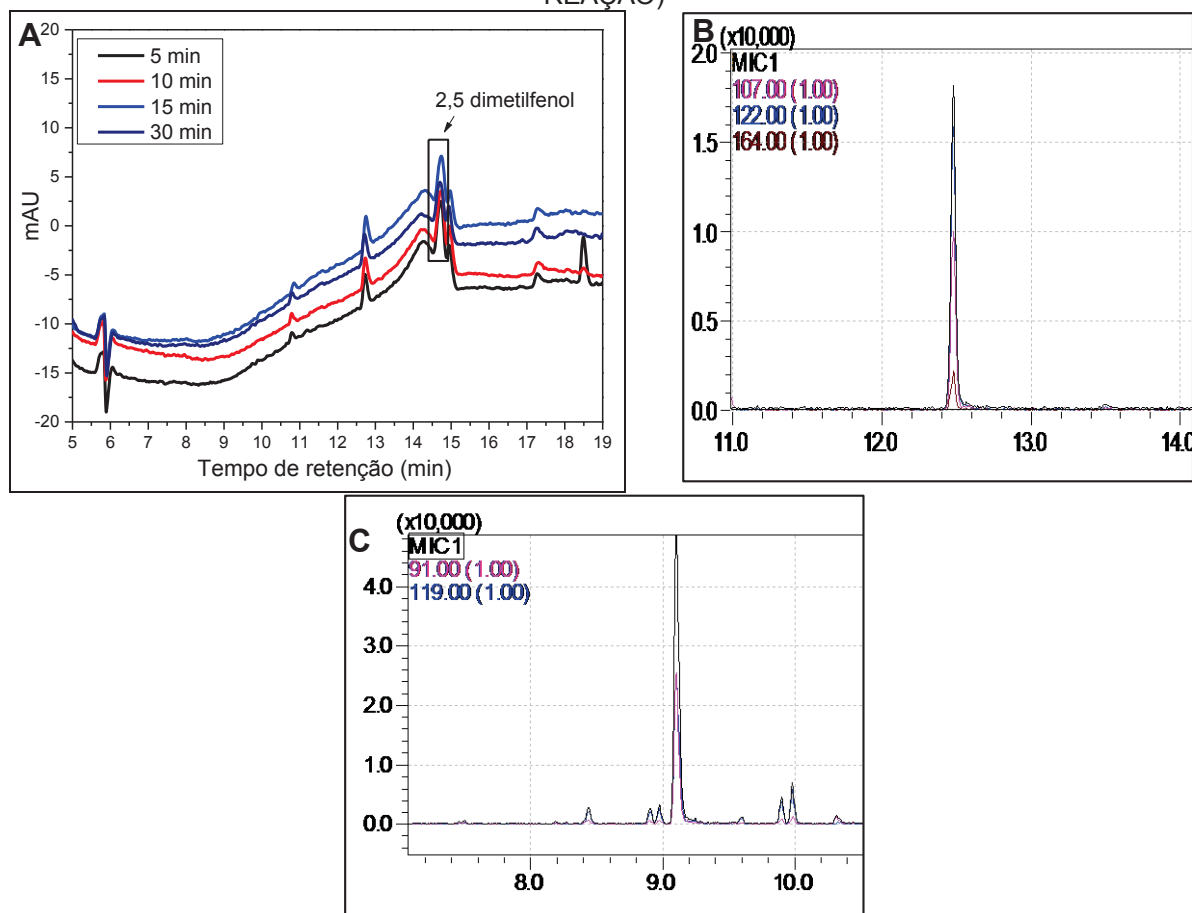
FIGURA 40 - DEGRADAÇÃO DO *p*-XILENO EMPREGANDO (A) FENTON PADRÃO; (B) FENTON CATALISADO POR FERRIHIDRITA E (C) FENTON CATALISADO PELO SOLO



Para a degradação do *p*-xileno conduzido no sistema com Fenton padrão, foi possível identificar, por LC-DAD a formação do 2,5-dimetilfenol, o qual é formado através da adição do radical hidroxila no anel aromático (Figura 41A). Através das análises por GC-MS foi confirmada a formação do 2,5-dimetilfenol (Figura 41B) e também foi identificada a formação do *p*-tolualdeído (Figura 41C) ($m/z = 107, 122$ e 164 – espectros de massas em Anexo 2 -Figura A9).

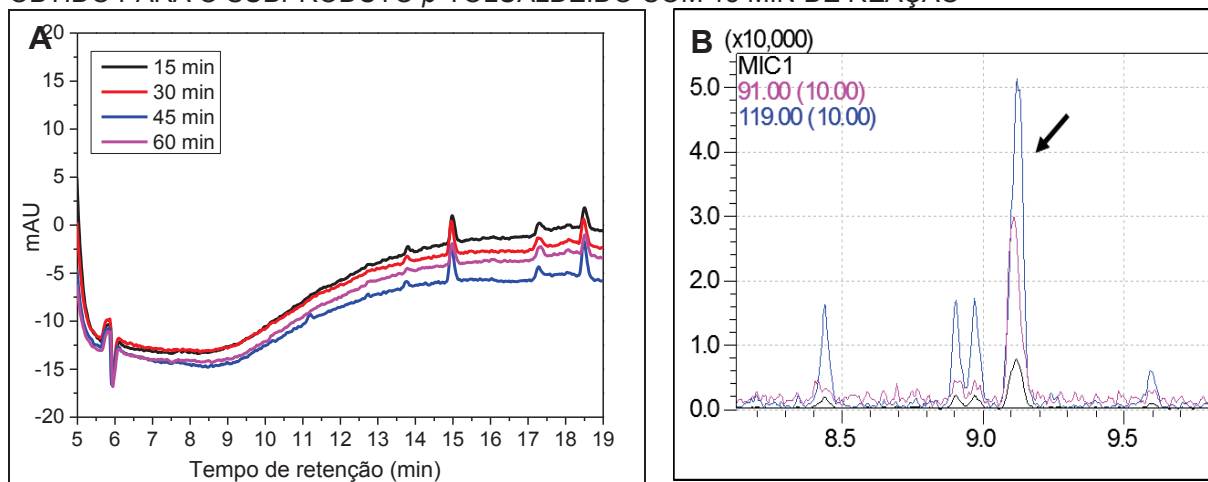
De acordo com Xue e colaboradores (2018), o grupo metila é facilmente atacado pelos radicais hidroxila, formando primeiramente o álcool *p*-tolubenzílico e em seguida, o *p*-tolualdeído.

FIGURA 41 - (A) CROMATOGRAMA (LC-DAD) OBTIDO PARA AS DETERMINAÇÕES DOS SUBPRODUTOS DO *p*-XILENO EMPREGANDO FENTON PADRÃO; CROMATOGRAMAS (GC-MS) OBTIDOS PARA OS SUBPRODUTOS (B) 2,5 DIMETILFENOL E (C) P-TOLUALDEIDO (10 MIN DE REAÇÃO)



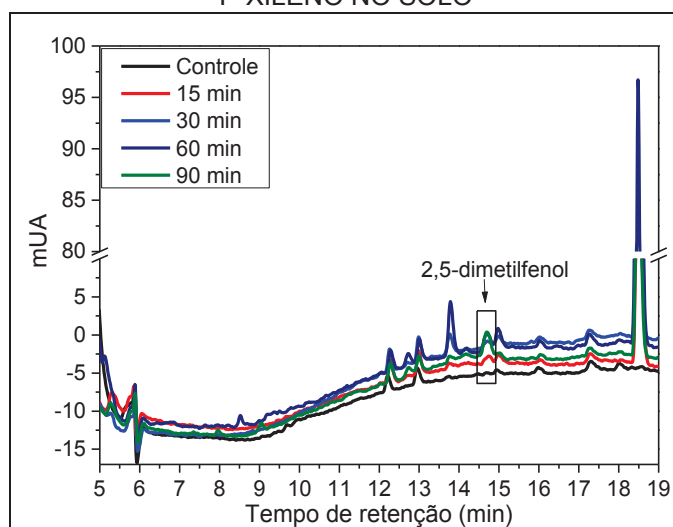
Para a degradação do *p*-xileno conduzida no sistema catalisado pela ferrihidrita, através das análises por LC-DAD não foi constatada a formação do 2,5-dimetilfenol (Figura 42A), porém, nas análises por GC-MS foi identificada a formação do *p*-tolualdeido (Figura 42B) (Espectro de massas em Anexo 2 – Figura A10). Devido à elevada área superficial da ferrihidrita, pode ter ocorrido a adsorção do 2,5-dimetilfenol na superfície do óxido, como já foi observado para os cresóis.

FIGURA 42 - (A) CROMATOGRAMA (LC-DAD) OBTIDO PARA AS ANÁLISES DOS SUBPRODUTOS DO P-XILENO EMPREGANDO FERRIHIDRITA; (B) CROMATOGRAMA (GC-MS) OBTIDO PARA O SUBPRODUTO *p*-TOLUALDEIDO COM 15 MIN DE REAÇÃO



Para os ensaios de degradação do *p*-xileno no solo, foi identificada a formação do 2,5-dimetilfenol (Figura 43) por LC-DAD. Pelas análises por GC-MS não foi possível confirmar a formação do 2,5-dimetilfenol. A quantidade do subproduto detectada foi baixa, porém, pode ter ocorrido a adsorção nas partículas do solo (matéria orgânica, argila), resultando em baixa concentração no sobrenadante, prejudicando a detecção.

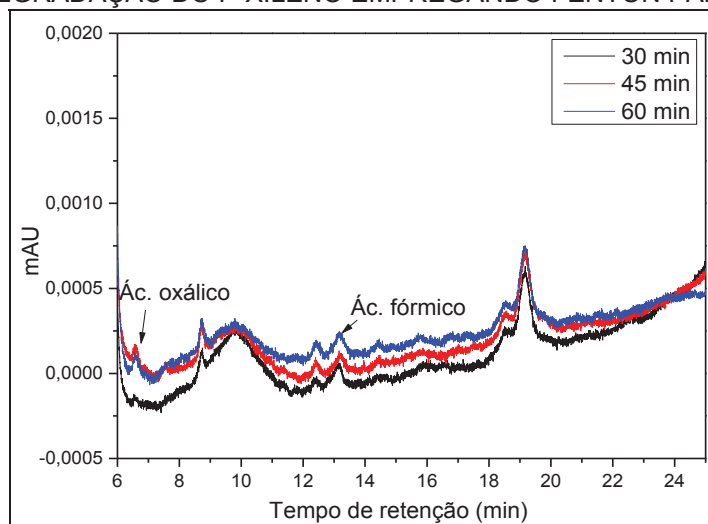
FIGURA 43 - CROMATOGRAMA (LC-DAD) OBTIDO PARA AS ANÁLISES DE DEGRADAÇÃO DO P-XILENO NO SOLO



Para as determinações de ácidos carboxílicos foram identificados apenas os ácidos oxálico e fórmico na degradação do *p*-xileno no sistema com Fenton padrão

(Figura 44). Esses ácidos são formados nos estágios finais de degradação, sendo que a sua oxidação leva a formação de CO₂ e água.

FIGURA 44 - CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA A ANÁLISE DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PARA A DEGRADAÇÃO DO P-XILENO EMPREGANDO FENTON PADRÃO



O mecanismo de degradação do *p*-xileno por radicais hidroxila é pouco discutido na literatura, e a maioria dos trabalhos relatam subprodutos formados em degradações via fotocatalise. Dessa forma, um estudo mais aprofundado deve ser realizado para elucidar o mecanismo de degradação desse composto, que corresponde a um dos poluentes que merece ser avaliado em processos de remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo.

É relevante destacar que os ácidos orgânicos, que surgem em etapas finais do processo de degradação, só foram detectados nos processos de degradação realizados em solução (Fenton padrão), que se caracterizam pelo uso de formas solúveis de Fe²⁺, pelo controle de pH (pH 3,0), pela ocorrência de reações em fase homogênea e pela ausência de interferentes. Tal como esperado, reações Fenton mediadas por óxidos férricos (ferrihidrita) se processaram de forma mais lenta, em razão do caráter heterogêneo, e podem ser influenciadas pelo poder adsorvente do catalisador (área superficial de 298 m² g⁻¹), característica que favorece a retenção de subprodutos e, provavelmente, dificulta a sua degradação. No solo, a presença da matéria orgânica dificulta a degradação do contaminante, em razão do rápido consumo de peróxido de hidrogênio em reações improdutivas, em relação à formação de radicais. Além disso, a matéria orgânica e outros constituintes do solo

apresentam elevada capacidade de sequestro de formas radicalares, o que impede a sua reação com os poluentes alvo, dificultando a sua mineralização.

II.5.3 TOXICIDADE DOS SUBPRODUTOS IDENTIFICADOS

Entre os subprodutos identificados para a degradação do benzeno, o fenol foi o principal subproduto formado. O fenol é considerado tóxico para o ser humano por via oral (dose letal 70 mg kg⁻¹ para adultos). A exposição aguda a altas concentrações desse composto pode causar arritmias cardíacas, perda da coordenação, convulsões e coma (CETESB (2012).

Para os subprodutos identificados para a degradação do tolueno, os cresóis, que são formados através da adição do radical HO• no anel aromático, apresentam maior toxicidade do que aqueles formados pela adição do radical HO• no grupamento metila (álcool benzílico, benzaldeído e ácido benzoico). Os cresóis podem ser absorvidos por via oral, respiratória e dérmica. A exposição aos cresóis pode provocar irritação dos olhos, da pele ou de outras mucosas, confusão, depressão, dermatite, danos aos rins, fígado, pulmões e pâncreas, salivação, convulsões, coma e até a morte (CETESB, 2013). O benzaldeído por sua vez é usado em cosméticos como desnaturante, agente aromatizante e fragrância. O benzaldeído é um aditivo alimentar geralmente considerado seguro nos Estados Unidos e é aceito como substância aromatizante na União Europeia. Já o ácido benzoico é amplamente utilizado como conservante de alimentos e pode ser encontrado em plantas e animais (PubChem, 2019).

Para os subprodutos do *p*-xileno, ambos os subprodutos identificados não apresentam toxicidade comprovada. Tanto o 2, 5-Dimetilfenol como o *p*-tolualdeído são usados como aromatizantes de alimentos, fragrâncias, entre outros (PubChem, 2019).

II.6 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Os resultados obtidos demonstram a elevada eficiência de degradação dos processos Fenton aplicados em fase homogênea, o que permite a rápida degradação das espécies aromáticas utilizadas como modelo e, inclusive, o seu avanço até a formação de ácidos carboxílicos.

Nos sistemas catalisados pela ferrihidrita e pelo solo a degradação se processa mais lentamente, levando à formação de subprodutos que, em geral, caracterizam etapas preliminares de degradação. Na degradação de benzeno, por exemplo, observa-se o surgimento de fenol, subproduto que permanece até os maiores tempos de reação praticados. Trata-se de uma constatação que confirma a principal hipótese deste trabalho, que considera arriscado imaginar que substratos orgânicos desta natureza possam ser mineralizados na presença de uma matriz tão complexa quanto o solo.

CAPÍTULO III - AVALIAÇÃO DO IMPACTO CAUSADO NO SOLO PELA APLICAÇÃO DE PROCESSOS FENTON

III.1 INTRODUÇÃO

Como comentado anteriormente, a aplicação dos processos Fenton em solos requer elevadas concentrações de peróxido de hidrogênio, o que irremediavelmente acaba provocando impactos negativos na qualidade de solo. Dentre os impactos mais evidentes é possível destacar a destruição da matéria orgânica, a solubilização de metais e a morte dos micro-organismos presentes no solo.

Diversos autores relatam o efeito dos processos Fenton na degradação da matéria orgânica. De acordo com observações de Bissey, Smith e Watts (2006), a destruição da matéria orgânica pelo processo Fenton é dependente do pH, sendo praticamente irrelevante em pH neutro. Resultado similar foi observado por Wang e colaboradores (2015), que avaliaram a degradação da matéria orgânica em função da concentração de peróxido de hidrogênio. Neste caso, foi observado que a degradação é proporcional a concentração de peróxido, sem, no entanto, ultrapassar taxas de degradação da ordem de 20 %. Por outro lado, Villa, Trovó e Nogueira (2008) observaram a destruição de aproximadamente 80 % da matéria orgânica, em solos submetidos ao processo Fenton em pH 3,0.

As elevadas concentrações de peróxido de hidrogênio aplicadas na remediação do solo favorecem a formação de outras espécies radiculares, como radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e hidroperoxila (HO_2^{\bullet}), o que pode favorecer a dissolução de metais. De acordo com Monahan, Teel e Watts (2005), o radical superóxido pode provocar a redução dos metais, promovendo a dissolução do mineral e a sua lixiviação para os corpos hídricos, o que pode impossibilitar o uso da água para abastecimento público. Além disso, a degradação da matéria orgânica no solo também pode promover a solubilização dos metais a ela associada.

A aplicação de processos Fenton também pode causar a morte dos micro-organismos presente no solo. Em um estudo realizado por Ferguson e colaboradores (2004), foi observada uma redução da flora microbiana até níveis não detectáveis, por conta da aplicação de processos Fenton durante três dias. De acordo com os autores, a destruição de flora microbiana pode ter sido causada pelas

fortes condições oxidantes, pela elevação da temperatura (por ser um processo exotérmico) ou pela requerida diminuição do pH para maior eficiência no processo de degradação.

Adicionalmente, Sirguy e colaboradores (2008) avaliaram a toxicidade de solos submetidos à remediação por Processos Fenton, utilizando bioensaio fundamentado na germinação de sementes de azevém. Os resultados mostraram que a germinação não foi comprometida no solo submetido ao tratamento Fenton. Resultados similares foram relatados por Pardo e colaboradores (2015) em estudos de toxicidade fundamentados no uso de *Vibrio fischeri* no resíduo aquoso formado após o tratamento de um solo contaminado com etilbenzeno.

Laurent e colaboradores (2012) observaram que após o tratamento Fenton, a fertilidade do solo foi afetada, principalmente em função da diminuição do pH, que acaba prejudicando o crescimento das plantas. Outro efeito observado foi a diminuição da capacidade de troca catiônica do solo, a qual está ligada diretamente com a disposição de íons que são essenciais para a fertilidade do solo.

A aplicação dos processos Fenton também pode favorecer a lixiviação dos contaminantes e dos subprodutos formados. De acordo com Watts e colaboradores (1994), o processo de degradação no solo é comandado por processos de dessorção-oxidação. Desta forma, se a dessorção do contaminante ocorre mais rapidamente que a sua oxidação, a lixiviação destes compostos para os corpos hídricos é favorecida.

Em função destes argumentos, este estudo teve como objetivo elucidar alguns pontos relacionados ao impacto que a aplicação dos processos Fenton podem causar nos solos.

III.2 OBJETIVO GERAL

Avaliação dos impactos provocados pelos processos Fenton quando aplicados na remediação de solos contaminados.

III.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificação das espécies elementares lixiviadas, por ICP OES.
- Avaliação da toxicidade dos solos empregando sementes de alface como organismos teste.
- Avaliação da toxicidade dos lixiviados empregando sementes de alface e *Daphnia magna* como organismos teste.
- Avaliação da degradação da matéria orgânica durante o tratamento de solos artificialmente contaminados com gasolina por processos Fenton.
- Avaliação da qualidade do solo (biomassa microbiana e respiração basal do solo) após o tratamento de solos artificialmente contaminados com gasolina por processos Fenton.

III.3 MATERIAIS E MÉTODOS

III.3.1 REAGENTES

A gasolina comum (27 % de etanol) foi adquirida no comércio local, sendo utilizada sem nenhum tratamento prévio. As soluções de peróxido de hidrogênio usadas nos experimentos de remediação foram preparadas por diluição, a partir de uma solução de 35 % (m/v) de peróxido de hidrogênio (Vetec). As soluções de Fe^{2+} foram preparadas a partir da dissolução de sulfato de ferro (II) (Vetec) em solução de ácido sulfúrico 0,10 mol L⁻¹.

Outros reagentes (ex. dicromato de potássio, sulfato ferroso amoniacal e ácido sulfúrico) foram de grau analítico de pureza, sendo utilizados sem nenhum tratamento prévio.

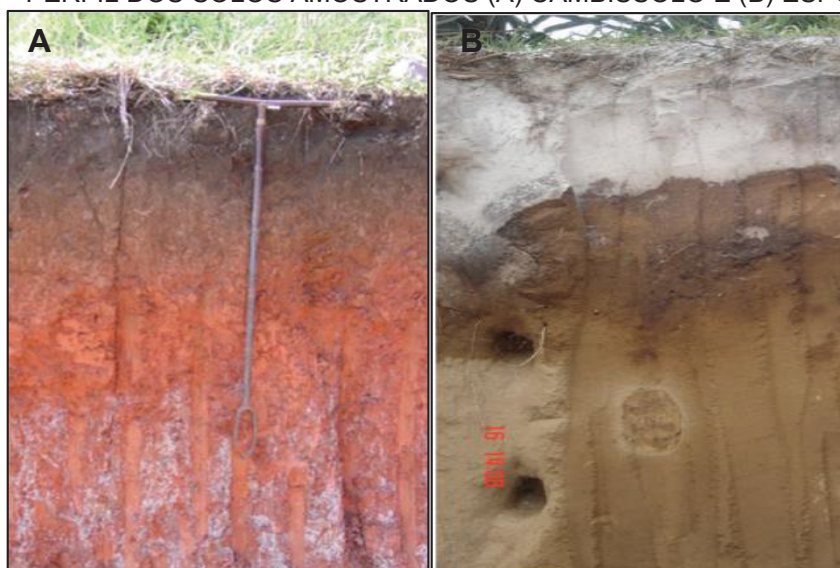
Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (18,2 M Ω cm a 25 °C).

III.3.2 AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

Em razão da necessidade de dispor de solos recentemente amostrados, de maneira a preservar a sua atividade microbiológica, o estudo do impacto do processo Fenton foi realizado com dois solos coletados em regiões próximas a Curitiba. O primeiro corresponde a um Cambissolo coletado no município de Rio Branco do Sul, região metropolitana de Curitiba, enquanto que o segundo corresponde a um Espodossolo coletado na cidade de Paranaguá, na região litorânea do estado Paraná.

O Cambissolo (Figura 45A) é um solo argiloso que apresenta elevada concentração de Fe, o que permite a aplicação de processos Fenton sem a necessidade de suplementação de Fe. Por outro lado, o Espodossolo (Figura 45B) é um solo arenoso pobre em Fe nativo, o que faz com que o processo Fenton deva ser promovido pela adição de formas solúveis de Fe.

FIGURA 45 - PERFIL DOS SOLOS AMOSTRADOS (A) CAMBISSOLO E (B) ESPODOSSOLO



FONTE: Adaptado de Lima et al. (2012)

Objetivando-se preservar as principais propriedades físicas dos solos (compactação, permeabilidade, densidade), amostras indeformadas foram coletadas em colunas de fibra de vidro de 6,5 cm de diâmetro interno e 20 cm de comprimento. As amostragens foram realizadas no horizonte A (0 – 20 cm) e armazenadas sob refrigeração (2 – 8 °C).

A granulometria foi determinada através do método da pipeta (EMBRAPA, 2011), que se baseia na velocidade de sedimentação das partículas do solo. Amostras de solos foram dispersas utilizando solução de hidróxido de sódio, que em seguida foi filtrada para a obtenção da fração areia. O restante de suspensão (silte e argila) foi coletado em uma proveta e agitado por 20 s. Esperou-se o tempo necessário para a sedimentação do silte (5 cm - aproximadamente 4 h) e foi coletado uma alíquota da suspensão que contém apenas a argila, a suspensão foi seca e o teor de argila foi pesado. O teor de silte foi obtido pela diferença.

O pH do solo (em água) foi determinado de acordo com o método descrito pela Embrapa (2011). Resumidamente, amostras de solos são suspensas em água e deixadas em repouso por 1 h. Após esse período, a suspensão foi homogeneizada e foi realizada a leitura do pH por meio de eletrodo combinado.

O teor de ferro total foi determinado por Fluorescência de Raios-X (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas, LAMIR-UFPR), utilizando o equipamento Panalytical, modelo Axios Max.

III.3.3 CONTAMINAÇÃO DO SOLO E ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO

A contaminação artificial foi realizada com gasolina comum, utilizando a concentração de 10 mg g^{-1} . A gasolina foi adicionada por gotejamento, com uso de uma bureta. Após a fortificação, as colunas de solo foram deixadas em repouso em temperatura ambiente (aproximadamente $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) por 24 h para que ocorresse maior interação entre o solo e o contaminante.

Os processos Fenton foram viabilizados pela adição de peróxido de hidrogênio, em concentração estabelecida durante a realização do mestrado (SANTOS, 2015). Nos estudos envolvendo Cambissolo o processo Fenton somente envolveu a adição de peróxido de hidrogênio 5 % (m/v), enquanto que o tratamento do Espodossolo foi viabilizado pelo uso de peróxido de hidrogênio 1 % (m/v) e Fe^{2+} em concentração de $250,0 \text{ mg L}^{-1}$. 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. Nos ensaios envolvendo suplementação de ferro, 50 mL de solução aquosa de Fe^{2+} foram adicionados 30 min antes da primeira aplicação do peróxido de hidrogênio.

Após a adição de peróxido de hidrogênio foram coletados os líquidos percolados, enquanto que 24 h após a última adição de peróxido a coluna foi desmontada e o solo reservado para caracterização.

Além do ensaio envolvendo a contaminação do solo com gasolina, seguida de remediação por processo Fenton, foram realizados 3 ensaios controle, de acordo com o especificado na Tabela 8. Uma fotografia do sistema experimental é apresentada na Figura 46.

TABELA 8 - DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS APLICADOS NAS AMOSTRAS DE SOLOS

Solos	ENSAIOS			
	Controle água	Controle Fenton	Controle Contaminado	Remediado
Cambissolo	Solo não contaminado	Solo não contaminado Adição de H_2O_2 (5 %)	Solo contaminado	Solo contaminado Adição de H_2O_2 (5%)
Espodossolo	Lavado com água	Solo não contaminado Adição de H_2O_2 (1%) e Fe^{2+} (250 mg L^{-1})	Lavado com água	Solo contaminado Adição de H_2O_2 (1%) e Fe^{2+} (250 mg L^{-1})

FIGURA 46 - FOTOGRAFIA QUE ILUSTRA O SISTEMA EXPERIMENTAL



FONTE: A autora (2019).

III.3.4 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO APÓS A APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON

Após a aplicação dos processos Fenton, os solos foram recuperados e analisados em relação ao teor de gasolina residual, de matéria orgânica e das frações húmicas, avaliando-se, adicionalmente, a toxicidade frente a sementes de *Lactuca sativa* e a qualidade microbiana, determinando-se os parâmetros de biomassa microbiana, respiração basal e quociente metabólico.

III.3.4.1 Extração da gasolina residual

A gasolina residual foi extraída com hexano e determinada por espectrofotometria UV-Vis, utilizando-se equipamento Varian Cary 50 Bio e cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, com leitura em 266 nm. Amostras de $5 \pm 0,500$ g de solo receberam a adição de 25 mL de hexano e foram submetidas a extração assistida por ultrassom (Equipamento Unique, modelo USC 1400, frequência ultrassônica de 40 kHz) por 30 min a temperatura ambiente. A curva analítica foi elaborada com amostras de gasolina em hexano, cobrindo-se a faixa compreendida entre 100 e 1200 mg L⁻¹. A curva mostrou-se linear ($R^2=0,998$) e indicou limites de quantificação e detecção de 15,08 e 4,52 mg L⁻¹, respectivamente.

III.3.4.2 Carbono orgânico e matéria orgânica (MO)

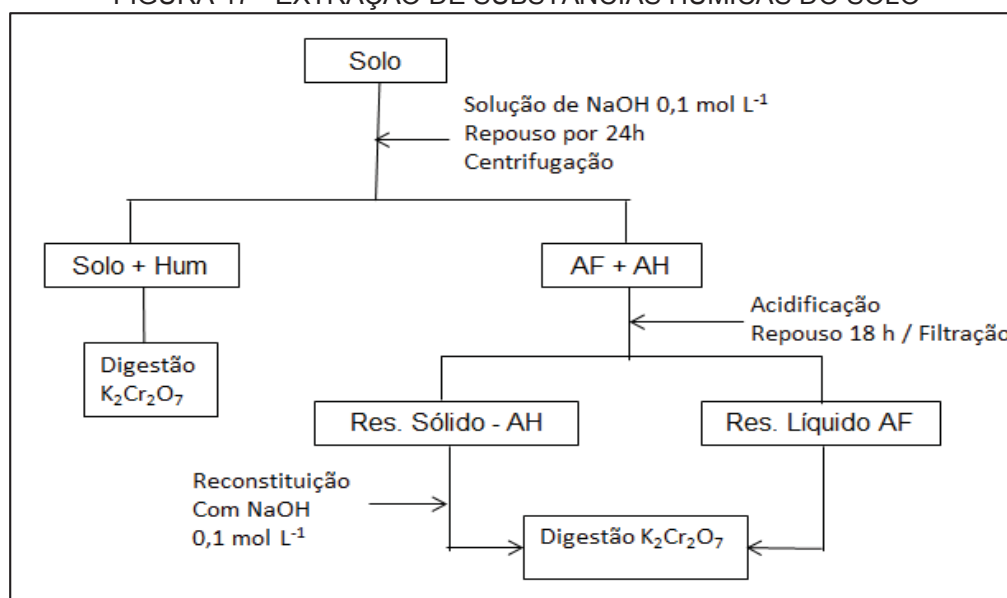
O teor de carbono orgânico total foi determinado de acordo com o método descrito pela Embrapa (2011), que se baseia na oxidação do carbono orgânico pelo dicromato em meio ácido (dicromatometria). Resumidamente, foram pesados 1,0 g de solo e adicionado 5,0 mL de solução de dicromato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e 10,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. A suspensão foi deixada em repouso por 30 min e titulada com solução padrão de Fe^{2+} $0,25 \text{ mol L}^{-1}$.

A matéria orgânica foi determinada pela relação: $\% \text{ MO} = \text{COT} \times 1,724$, 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, 2011).

III.3.4.3 Extração, fracionamento e caracterização das substâncias húmicas do solo

A extração das substâncias húmicas do solo foi realizada de acordo com método descrito por Benites e colaboradores (2003), sendo fundamentado nas etapas apresentadas de forma simplificada na Figura 47.

FIGURA 47 - EXTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DO SOLO



Hum: Humina; AF: Ácido Fúlvico; AH: Ácido Húmico; Res.: Resíduo

FONTE: A autora (2019).

As frações de ácidos fúlvicos e húmicos foram caracterizadas por fluorescência molecular, utilizando-se modo sincronizado. As medidas foram

realizadas em equipamento Varian (Cary Eclipse), registrando-se a emissão entre 250 e 600 nm, utilizando um intervalo de 18 nm entre os comprimentos de onda de excitação e emissão. Todos os espectros foram obtidos com largura de fenda dos monocromadores de 5 nm, velocidade de varredura de 240 nm min⁻¹ e resolução espectral de 0,2 nm (PEURAVUORI; KOIVIKKO; PIHLAJA, 2002)

Também foram registrados espectros de absorção Uv-Vis em equipamento Varian Cary 50 Bio, utilizando-se cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico. A partir destes dados foi calculada a razão entre as absorbâncias 465 e 665 nm (E₄/E₆).

III.3.4.4 Ensaio de toxicidade com sementes de alface

A toxicidade foi avaliada por bioensaio com sementes de *Lactuca sativa* (alface), utilizando-se procedimento baseado nos trabalhos de Banks e Schultz (2005) e Sobrero e Ronco (2008). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ecotoxicidade (Departamento de Química e Biologia) da UTFPR – Campus Ecoville. Amostras de solo (20,0 g) foram colocadas em placas de petri e saturadas com água destilada. A seguir, quinze sementes de alface foram homogeneamente dispostas e o sistema foi incubado por 120 h a temperatura de 20±2 °C e ausência de luz. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Como controle negativo foi empregado solo não contaminado, enquanto que para controle positivo foi utilizado solução de glifosato comercial 6 % (Dipil).

Após 120 h de incubação as sementes germinadas foram contadas e o comprimento das radículas medido, calculando os parâmetros de Índice de Germinação (IG, Equação 6, (GARCIA et al., 2009), Índice de Crescimento Relativo (ICR, Equação 7, YOUNG et al., 2012) e porcentagem de inibição do alongamento radicular (IAR, Equação 8, MASAKORALA, et al., 2013).

$$\text{IG (\%)} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de sementes germinadas}}{\text{N}^\circ \text{ total de sementes}} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{ICR} = \frac{B}{A} \quad (7)$$

$$\text{IAR (\%)} = \frac{A - B}{A} \times 100 \quad (8)$$

Onde: A – média do comprimento das raízes do controle e B – média do comprimento das raízes da amostra.

Os dados foram submetidos a análise de variância de fator único (ANOVA) e ao teste da diferença mínima significativa (DMS) para avaliar a significância estatística.

III.3.4.5 Avaliação da qualidade do solo

Para avaliar a qualidade do solo, foram realizadas as determinações de carbono da biomassa microbiana (C-BMS) e a respiração basal do solo (RBS). Esses ensaios foram realizados no laboratório de Microbiologia do solo, no Departamento de Solos da UFPR – Campus Agrárias.

Para os ensaios de biomassa microbiana e respiração basal do solo, as amostras de solos foram secas a 55 °C por três dias e armazenadas em dessecador até o momento das análises. Para a realização das análises, a umidade dos solos foi corrigida para 60 % da capacidade de retenção do solo.

A capacidade de retenção do solo foi determinada gravimetricamente, utilizando-se método descrito por Dionísio e colaboradores (2016). Massas de 20,0 g de solo foram pesadas e acondicionadas em um funil de vidro contendo papel filtro. Em seguida, foram pesados 50,0 g de água destilada, que foram adicionadas ao solo, cobrindo-se o sistema com filme plástico. Após repouso de 16 h, a água percolada foi recolhida e pesada, determinando-se, por diferença, a capacidade de retenção do solo.

A análise da biomassa microbiana foi realizada pelo método fumigação-extração, descrito por Vance e colaboradores (1987). Para cada amostra foram pesadas seis alíquotas de 20,0 g, sendo que três delas foram submetidas à fumigação com clorofórmio (isento de álcool) e deixadas por 24 h em uma câmara sob vácuo (para cada 6 amostras de solos foi colocado um frasco contendo 50,0 mL de clorofórmio). Após esse período, as amostras fumigadas e não fumigadas foram submetidas à extração com 50,0 mL de solução de sulfato de potássio (K_2SO_4) 0,5 mol L⁻¹ por 30 min. Após a extração, os extratos foram filtrados em papel filtro e o

carbono orgânico foi determinado através da oxidação por dicromato de potássio. A biomassa microbiana foi então determinada pela diferença do carbono orgânico obtida na amostra fumigada e não fumigada (F_c), sendo dividida pelo fator de correção ($k_c=0,38$) que representa a quantidade de carbono da biomassa microbiana extraída com K_2SO_4 após a fumigação (Equação 9).

$$C - BMS \text{ (mg C kg}^{-1} \text{ solo)} = \frac{F_c}{k_c} \quad (9)$$

A análise da respiração basal do solo foi realizada de acordo com o método descrito por Silva e colaboradores (2007). Três alíquotas de 40,0 g de cada solo foram dispostas em potes plásticos, juntamente com frascos contendo 10,0 mL de água, para manter a umidade do solo, e 10,0 mL de solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, para a captação do CO₂ liberado. Os frascos foram fechados e vedados para evitar a saída ou entrada de CO₂ e incubados por sete dias a 25±1 °C. Após o período de incubação foram retirados os frascos contendo NaOH, adicionando-se 2,0 mL de solução de cloreto de bário 10 % para a precipitação do carbonato formado. Finalmente, o excedente do NaOH foi titulado com solução de ácido clorídrico 0,50 mol L⁻¹ e calculada a RBS (Equação 10). O resultado obtido é expresso em mg C-CO₂ kg⁻¹ solo h⁻¹.

$$RBS \text{ (mg C-CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ solo h}^{-1}) = \frac{((V_b - V_a) * C * 6 * 1000) / P_s}{T} \quad (10)$$

Onde: V_b – Vol. de HCl gasto na titulação do branco; V_a - Vol. de HCl gasto na titulação da amostra; C – concentração do HCl (mol L⁻¹); P_s – peso da amostra em gramas; T – Tempo de incubação da amostra em horas.

Com os resultados obtidos do C-BMS e da RBS, calculou-se o quociente metabólico do solo (qCO_2), que corresponde à razão entre a respiração basal do solo por unidade de carbono microbiano do solo (Equação 11).

$$qCO_2 \text{ (mgC-CO}_2 \cdot g^{-1} \text{ C - BMS} \cdot h^{-1}) = \frac{RBS}{BMS * 10^{-3}} \quad (11)$$

III.3.5 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO LIXIVIADA

Os líquidos percolados foram coletados após cada adição dos reagentes, avaliando-se o teor lixiviado de gasolina, carbono orgânico total e metais; e caracterizando-se a matéria orgânica lixiviada e a toxicidade frente a sementes de *Lactuca sativa* (alface) e *Daphnia* spp.

III.3.5.1 Gasolina residual lixiviada

A gasolina residual foi avaliada por espectrofotometria UV-Vis, após extração em hexano. O processo de extração a partir das frações lixiviadas foi realizada por agitação manual em funil de separação (5 min), utilizando-se 10,0 mL de amostra e 5,0 mL de hexano (SILVA, 2010).

III.3.5.2 Carbono orgânico lixiviado

O teor de carbono orgânico lixiviado foi determinado por oxidação com dicromato de potássio. Foram pipetados 2,0 mL de amostra, 1,0 mL de dicromato 0,166 mol L⁻¹ e 5,0 mL de H₂SO₄ concentrados e deixado em repouso por 30 min. Em seguida, o dicromato residual foi titulado com solução de Fe²⁺ 0,25 mol L⁻¹.

III.3.5.3 Metais lixiviados

Os metais lixiviados (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) foram analisados por espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), utilizando-se equipamento Thermo Scientific modelo iCAP 6000 series e as condições descritas na Tabela 9. As curvas analíticas para todos os metais foram elaboradas entre 0,001 e 2,00 mg L⁻¹. Todas as curvas apresentaram boa linearidade, com valores de R² superior a 0,99 e limites de quantificação da ordem de 1,0 µg L⁻¹.

TABELA 9 - CONDIÇÕES E PARÂMETROS DE ANÁLISES DE ICP OES

Parâmetros	Valores
Radiofrequência (MHz)	40,0
Potência da radiofrequência (W)	1150,0
Plasma (L min ⁻¹)	12,0
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,0
Vazão de ar nebulizador (L min ⁻¹)	0,7
Tocha	Quartzo com vista axial
Nebulizador	Concêntrico
Metais determinado e suas respectivas linhas de emissão (nm)	Al(I) 396,15; Ba(II) 455,40; Cd(I) 228,80; Co(II) 228,60; Cr(II) 267,70; Cu(II) 324,70; Fe(II) 238,20; Mn(II) 259,30; Ni (II) 231,60; Pb(II) 220,30; Zn(I) 213,80

(I) Linha atômica (II) Linha iônica

III.3.5.4 Ensaio de fitotoxicidade com sementes de alface

A toxicidade aguda dos lixiviados também foi avaliada utilizando sementes de alface, de acordo com método de Sobrero e Ronco (2008). Em placas de petri contendo uma base de papel filtro foram adicionados 4,0 mL de amostra e 15 sementes de alface. Controles negativo e positivo foram realizados nas mesmas condições, empregando água destilada e solução de glifosato comercial 6 %, respectivamente. O ensaio também teve duração de 120 h, em incubadora do tipo BDO, com ausência de luz e temperatura de 20±2 °C. Todos os ensaios foram feitos em triplicata e as análises dos dados procederam como descritas anteriormente para a toxicidade com as amostras de solo.

III.3.5.5 Ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia* spp

Os ensaios foram realizados de acordo com a NBR 12713:2016 (ABNT, 2016), no Laboratório de Ecotoxicidade no departamento de Química da UTFPR – Campus Ecoville. Para a realização do ensaio (triplicata), 10 neonatos (6 - 24 h de vida) foram expostos a 25,0 mL de amostra em diversas diluições, por um período de 48 h em incubadora a 20±2 °C e no escuro. Para os ensaios controle com água e peróxido foram realizados experimentos com diluições de 100, 50, 25 e 12.5 % de

amostra, enquanto que para ensaios envolvendo controle contaminado e remediado foram realizadas diluições de até 3,125 %. Como diluente e controle negativo foi utilizado meio básico, o qual é composto por quatro soluções nutrientes para *D. magna*. Após 48 h foram quantificados os organismos que apresentaram imobilidade, e calculada a concentração que causa a mortalidade/imobilidade de 50 % dos organismos expostos (CL₅₀), usando a equação de Hill (Equação 12) (GADAGKAR; CALL, 2015).

$$y = a + \frac{(b-a)}{[1+(\frac{c}{x})^d]} \quad (12)$$

Onde: *a* é o valor mínimo da curva, ou seja, a imobilidade quando a concentração é 0 (0 % de imobilidade); *b* é o valor máximo da curva (100 % de imobilidade); *c* é a CL₅₀, *x* é o log da concentração e *d* é o slope da curva.

III.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

Cambissolos são solos jovens que não apresentam variação de textura do horizonte A para o B e podem apresentar uma textura média a argilosa (EMBRAPA, 2019), enquanto que Espodossolos são solos muito arenosos, com acúmulo de matéria orgânica e de óxidos de ferro no horizonte B, sendo encontrados somente na região litorânea (LIMA; LIMA; MELO, 2012).

Como pode ser observado nos resultados da caracterização preliminar apresentados na Tabela 10, estes solos apresentam características físico-químicas bem distintas, principalmente em relação à textura e ao teor de ferro nativo. Enquanto o Cambissolo é um solo predominantemente argiloso e rico em ferro, o que viabiliza processos *like*-Fenton e dispensa a suplementação de ferro, o Espodossolo é um solo arenoso com baixas concentrações de ferro, o que obriga à adição de formas solúveis de ferro para promover o processo Fenton.

De forma geral, os processos Fenton viabilizados por adição de Fe^{2+} são mais agressivos, devido à condição mais ácida (a solução de Fe^{2+} deve ser preparado em meio ácido) e também pela reação de decomposição do peróxido de hidrogênio ocorrer de forma bem mais rápida quando catalisada por Fe^{2+} .

TABELA 10 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS SOLOS ESTUDADOS

Parâmetros	Cambissolo	Espodossolo
Argila (%)	49,7	3,3
Silte (%)	23,3	7,7
Areia (%)	27,0	89,0
pH (água)	7,4	5,2
Matéria orgânica (%)	4,8	1,5
Ferro ($g\ kg^{-1}$)	216,7	1,4

III.4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS APÓS A APLICAÇÃO DO TRATAMENTO

III.4.2.1 Gasolina residual

Ambos os solos foram artificialmente contaminados com gasolina e submetidos a tratamento Fenton, sem (Cambissolo) e com (Espodossolo) adição de ferro solúvel (Fe^{2+}). Após o processo de remediação, o Cambissolo apresentou um teor de gasolina residual de $1,4 \pm 0,5 \text{ mg g}^{-1}$, ao passo que no Espodossolo a concentração alcançou valores de $3,6 \pm 0,5 \text{ mg g}^{-1}$. Levando em consideração que a concentração inicial de gasolina foi de 10 mg g^{-1} , observa-se que o processo Fenton catalisado por formas nativas de ferro foi mais eficiente, provavelmente em decorrência da maior concentração relativa de ferro e da maior permanência do reagente em contato com o solo, em função da menor permeação associada ao teor de argila.

III.4.2.2 Alteração do pH

Nos estudos envolvendo Cambissolo não se observou nenhuma mudança drástica no valor de pH (Tabela 11), enquanto que nos estudos com Espodossolo foi observada significativa acidificação, em decorrência da adição de solução de Fe^{2+} , preparada em meio ácido (pH 3,0). Esta acidificação pode ser relevante quando se avalia o impacto provocado pelo processo, em função do seu efeito na lixiviação de espécies químicas e na sobrevivência dos consórcios de micro-organismos.

TABELA 11 - VALORES DE pH DOS SOLOS APÓS OS TRATAMENTOS

	Controle água	Controle Fenton	Controle Contaminado	Controle Remediado
Cambissolo	7,4±0,2	7,2±0,1	7,7±0,2	7,4±0,1
Espodossolo	5,2±0,2	3,00±0,06	5,8±0,4	2,9±0,2

III.4.2.3 Degradação da matéria orgânica

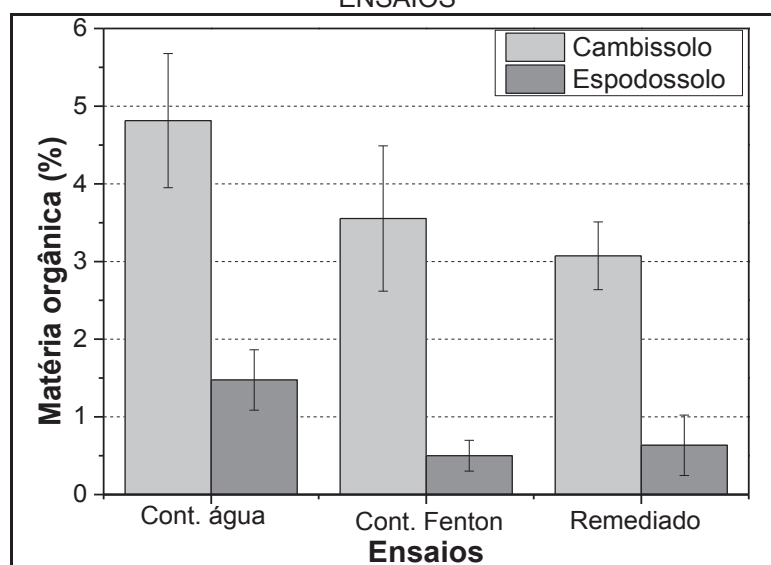
Dentre os constituintes do solo, a matéria orgânica (MO) corresponde a uma das frações de maior importância, em função de influenciar as propriedades físicas e químicas do solo (pH, capacidade de troca catiônica, retenção de água), além de ser

importante para a manutenção da estabilidade dos agregados do solo e de reter compostos orgânicos, alterando sua toxicidade (ESSINGTON, 2005).

No contexto ambiental, a matéria orgânica apresenta em sua composição grupos funcionais como carboxilas, carbonilas, aminas e sulfônicos, que permite a sorção dos contaminantes, minimizando assim a lixiviação (ESSINGTON, 2005). Desta forma, a degradação da matéria orgânica implica na desestruturação do solo, o que pode diminuir a capacidade de retenção de contaminantes, favorecendo a migração dos mesmo para os lençóis freáticos.

Na Figura 48 são apresentados os resultados obtidos para a matéria orgânica após os tratamentos. Embora o desvio padrão relativo (RSD) obtido nestes ensaios tenha sido relativamente alto (6 – 26 %), os resultados foram considerados satisfatórios, principalmente levando-se em consideração a heterogeneidade das amostras.

FIGURA 48 - TEORES DA MATÉRIA ORGÂNICA NOS SOLOS SUBMETIDO AOS DIFERENTES ENSAIOS



O Cambissolo apresentou um teor de MO da ordem de 5,0 %, enquanto que no Espodossolo este valor chegou a aproximadamente 1,5 %. De modo geral, solos argilosos tendem a possuir maiores teores de matéria orgânica que solos arenosos, em razão da maior área superficial específica e quantidade de cargas possibilitar maior interação com a MO (DICK et al, 2009).

A lavagem do solo com água (controle água) não provocou praticamente nenhuma alteração no teor de MO, para ambos solos. Entretanto, o uso de peróxido

de hidrogênio no Cambissolo e de reagente de Fenton no Espodossolo, resultou na redução de 26 e 66 % no teor de MO, respectivamente. Resultados similares a este último foram observados nos ensaios de remediação.

A diferença observada na degradação da MO entre ambos solos pode estar associada aos diferentes tipos de processos Fenton aplicado (com e sem adição de ferro). No Espodossolo, devido à baixa concentração de ferro mineral presente, o processo Fenton foi viabilizado pela adição de Fe^{2+} (o qual é preparado em solução de ácido sulfúrico), o que ocasionou a acidificação do solo e favoreceu a degradação da matéria orgânica.

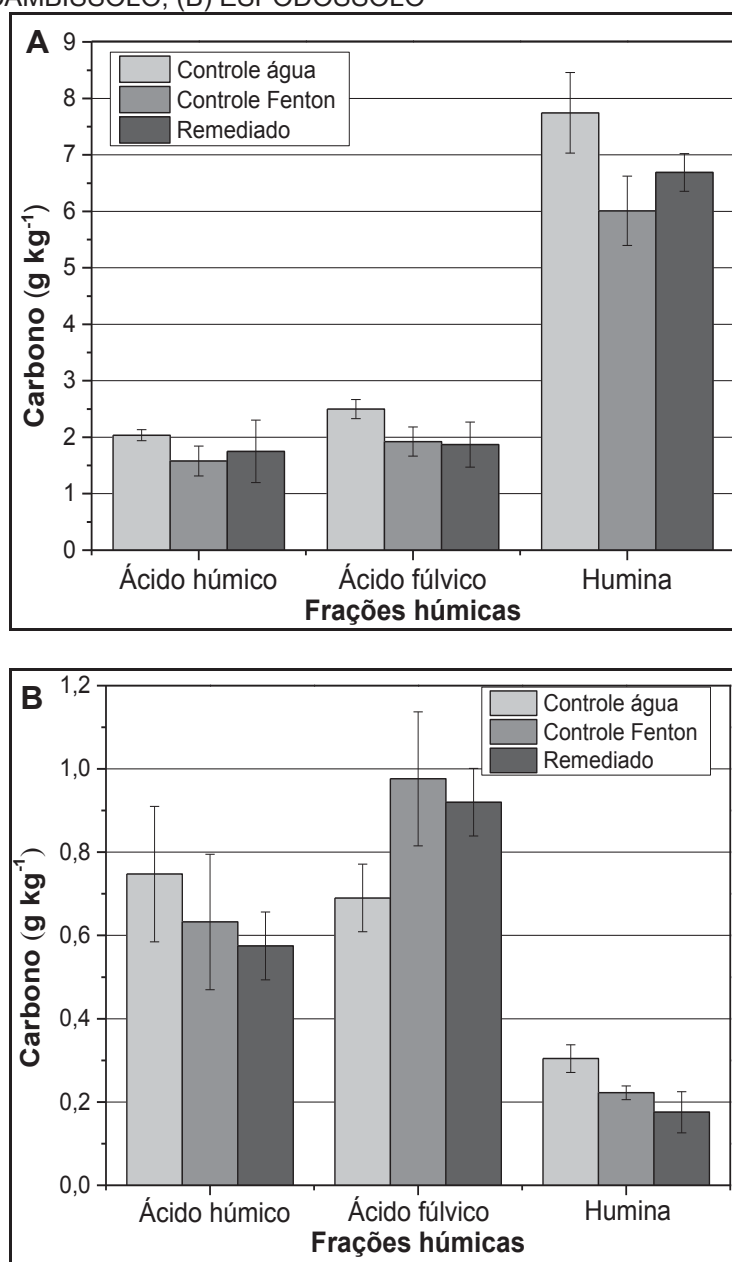
III.4.2.4 Extração, fracionamento e caracterização das substâncias húmicas do solo

Como comentado anteriormente, a matéria orgânica do solo pode ser dividida em dois grupos: substâncias húmicas e não húmicas. As substâncias húmicas são divididas em ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (Hum), de acordo com a sua solubilidade em meio aquoso (ESSINGTON, 2005).

Os ácidos húmicos são insolúveis em pH inferior a 1,0, apresentam massa molar entre 10.000 e 100.000 Da e são responsáveis pela maior parte da capacidade de troca de cátions no solo. Os ácidos fúlvicos são solúveis em toda a faixa de pH, apresentam baixa massa molar (640 – 5000 Da) e representam a fração mais lábil e solúvel das substâncias húmicas. A humina é insolúvel em meio ácido e em meio alcalino, apresenta elevada massa molar (>100.000 Da), sendo a fração mais estável das frações húmicas (BENITES, MADARI; MACHADO, 2003).

Em razão da natureza e reatividade diferenciada destas frações, as amostras de solo foram submetidas a fracionamento, quantificação e caracterização das frações húmicas, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 49.

FIGURA 49 - QUANTIFICAÇÃO DAS FRAÇÕES HÚMICAS NOS SOLOS APÓS OS DIFERENTES ENSAIOS (A) CAMBISSOLO, (B) ESPODOSSOLO



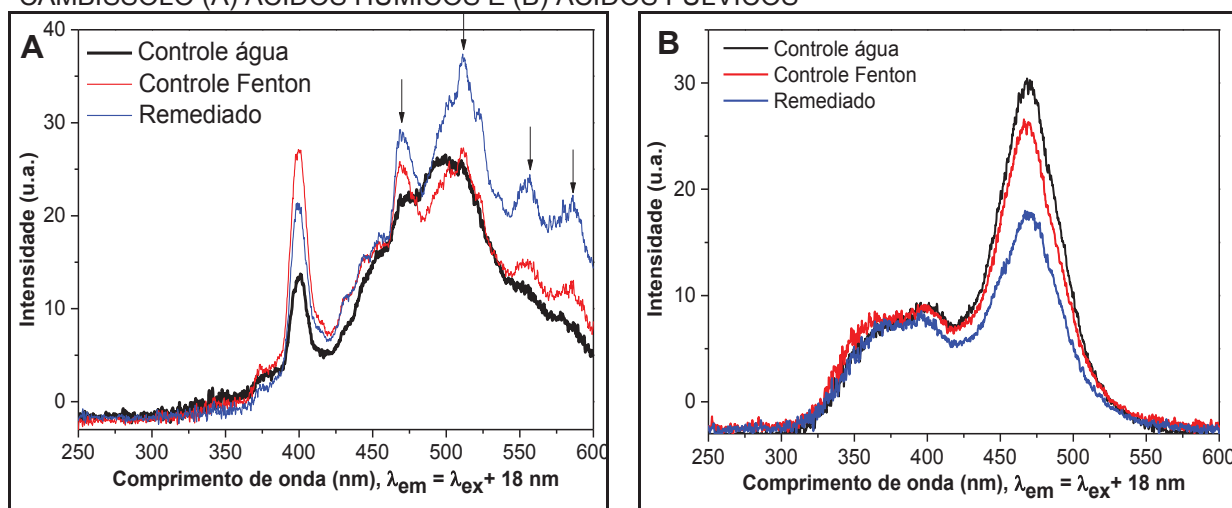
De acordo com estes resultados, e guardadas as devidas precauções em relação aos desvios observados, praticamente todas as frações húmicas sofreram certo grau de degradação, em relação ao controle resultante da percolação do solo com água. Para o Cambissolo (Figura 49A), a redução mais significativa foi observada na fração humina, a qual, por apresentar um maior número de grupamentos aromáticos (SUN; YAN, 2007) pode ter sido mais susceptível à degradação mediada por formas radiculares. O radical hidroxila apresenta carácter

eletrofílico (WATTS; TEEL, 2005), o que faz com que os anéis aromáticos sejam preferencialmente atacados e mais facilmente degradados.

Para o Espodossolo (Figura 49B) foi observada diminuição no teor da humina e ácidos húmicos, e aumento no teor de ácidos fúlvicos, o que pode indicar degradação incompleta dos ácidos húmicos e da humina, assim como observado por Sun e Yan (2007).

As frações húmicas de ambos os solos também foram caracterizadas por espectrometria de fluorescência molecular. Os resultados obtidos para o Cambissolo são apresentados na Figura 50.

FIGURA 50 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR SINCRONIZADA PARA O CAMBISSOLO (A) ÁCIDOS HÚMICOS E (B) ÁCIDOS FÚLVICOS



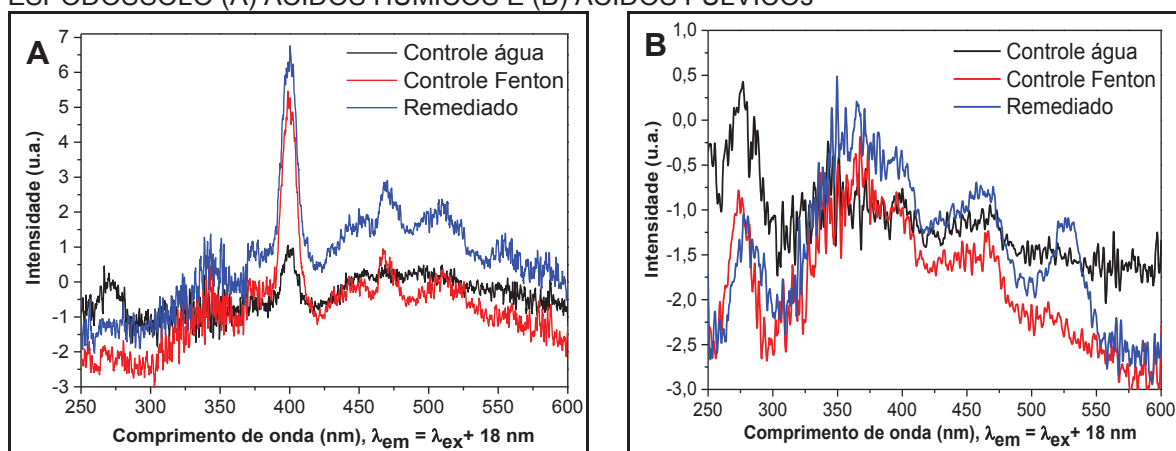
O ácido húmico do controle com água (Figura 50A) apresentou sinais em toda a região espectral monitorada, o que é característico de estruturas complexas e com maior grau de aromaticidade (PEURAVUORI, KOIVIKKO, PIHLAJA, 2002). O sinal centrado em 400 nm pode ser associado a estruturas contendo cinco anéis condensados, enquanto que o largo sinal centrado em 500 nm se relaciona com estruturas com cerca de sete anéis aromáticos conjugados. Nos ensaios controle Fenton e remediado este perfil se modifica substancialmente, evidenciando sinais de maior intensidade em 470 nm a 512 nm e o surgimento de sinais de menor intensidade em 554 e 585 nm. Trata-se de modificações que indicam uma alteração dos materiais húmicos, sugerindo o surgimento de compostos com maior grau de aromaticidade provenientes da degradação da fração humina.

Na caracterização das frações dos ácidos fúlvicos (Figura 50B) se observa um sinal largo entre 350 e 400 nm, que pode ser associado a fluoróforos mais simples, usualmente polifenóis, e um intenso sinal centrado em aproximadamente 475 nm, que pode ser atribuído a anéis aromáticos policondensados (PEURAVUORI, KOIVIKKO, PIHLAJA, 2002). Trata-se de sinais característicos do espectro de fluorescência sincronizada para a fração dos ácidos fúlvicos (KALBITZ, GEYER, GEYER, 1999). O tratamento do Cambissolo modificou apenas a intensidade deste segundo sinal, talvez em decorrência da degradação da fração do ácido húmico.

Para o Espodosolo (Figura 51), o ácido húmico do controle com água também apresentou sinais em toda região espectral analisada, sendo que em 400 nm (substâncias com cinco anéis aromáticos) o sinal foi significativamente mais intenso do que nas outras regiões espectrais. A adição de peróxido e o tratamento Fenton provocaram um significativo aumento em 400 nm, devido à quebra da humina, formando compostos de menor massa molar e grau de condensação. (Figura 51A).

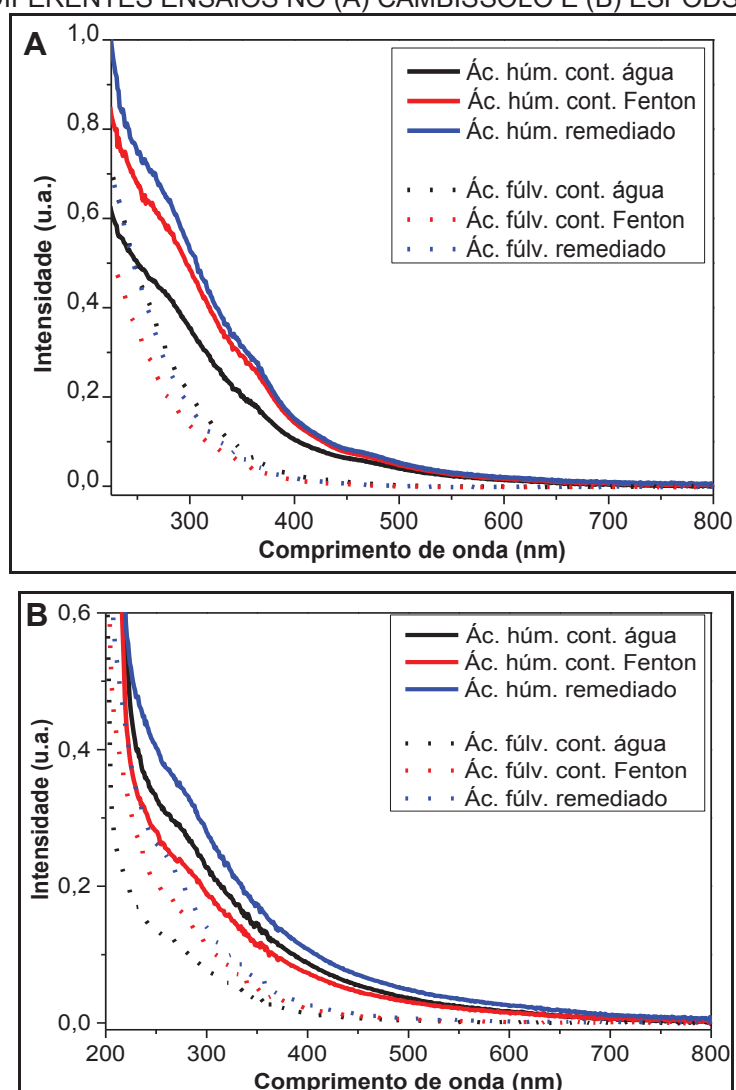
Para a fração dos ácidos fúlvicos não foi possível observar sinais espectrais relevantes (Figura 51B), provavelmente devido ao baixo teor de ácidos fúlvicos ($0,8 - 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$) no Espodosolo. Assim, nenhuma modificação relevante foi observada na caracterização dos ácidos fúlvicos obtidos a partir de solo controle com peróxido ou remediado por processos Fenton.

FIGURA 51 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR SINCRONIZADA PARA O ESPODOSSOLO (A) ÁCIDOS HÚMICOS E (B) ÁCIDOS FÚLVICOS



Estudos adicionais de caracterização dos ácidos húmicos e fúlvicos foram realizados por espectrofotometria UV-Vis (Figura 52), observando-se um conjunto de bandas sobrepostas que caracterizam as transições π - π^* em benzenos e polifenóis (MATILAINEN et al., 2011).

FIGURA 52 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DOS ÁCIDOS HÚMICOS E FÚLVICOS PARA OS DIFERENTES ENSAIOS NO (A) CAMBISSOLO E (B) ESPODSSOLO



A absorvância na região ultravioleta das substâncias húmicas é causada por grupamentos fenólicos, ácido benzoico, polienos, derivados de anilina e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com dois ou mais anéis (GIOVANELA et al., 2010). Por sua vez, a absorvância na região do visível pode ser devida à conjugação prolongada em alifáticos ou estruturas poliaromáticas, estruturas de quinoide e sistemas de ceto-enol (KUMADA; 1987).

Ambas frações apresentaram maiores absorbâncias na região do ultravioleta e pronunciado decréscimo com o aumento do comprimento de onda, o que é bastante comum para substâncias húmicas (CHEN et al., 2002). Além disso, os ácidos húmicos apresentaram maior absorbância que os ácidos fúlvicos, em razão de um maior teor de compostos aromáticos ou polifenólicos (CHEN et al., 2002). Os ácidos fúlvicos, por outro lado, contêm menos carbonos e mais hidrogênios em sua estrutura, indicando um caráter mais alifático e menor grau de aromaticidade que os ácidos húmicos (ESSINGTON, 2005).

A partir dos espectros UV-Vis foram calculadas a razão entre as absorbâncias 465/665 nm (E_4/E_6), a qual é frequentemente utilizada para caracterização das substâncias húmicas. A razão E_4/E_6 pode ser usada para estimar o grau de humificação e também pode ser correlacionada com o tamanho molecular e a quantidade de carbono e oxigênio presentes na estrutura das substâncias húmicas (CHEN et al., 1977; ENEV et al. 2014). De acordo com Chen e colaboradores (1977) a razão E_4/E_6 está inversamente relacionada com o tamanho das moléculas, com a massa molar e, conseqüentemente, com o grau de humificação. Stevenson (1982) afirma que maiores razões de E_4/E_6 são características de substâncias húmicas com menor tempo de humificação, ou seja, compostos com baixa massa molar e baixa condensação aromática. Altos valores de E_4/E_6 também podem indicar a presença de grupos funcionais contendo oxigênio (hidroxila, carbonila, carboxila e esters) (ENEV et a., 2014).

Os resultados apresentados na Tabela 12 indicam que os menores valores das razões de E_4/E_6 estão associados aos ácidos húmicos, em ambos os solos, indicando maior massa molar, maior condensação aromática e maior grau de humificação. Os ácidos fúlvicos, por sua vez, são a fração mais jovem entre as substâncias húmicas e, conseqüentemente, são menos complexas, com menor massa molar e com menor grau de humificação, o que justifica os maiores valores observados para a razão E_4/E_6 . Adicionalmente, esta fração apresenta uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados, como carboxilas, carbonilas e grupamentos fenólicos (ENSSINGTON, 2005).

TABELA 12 - RAZÕES E₄/E₆ OBTIDA PARA A FRAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS E FÚLVICOS

Solos	Frações húmicas	Razão E ₄ /E ₆		
		CA	CF	R
Cambissolo	Ácidos húmicos	7,60	7,20	7,10
	Ácidos fúlvicos	16,75	16,10	14,40
Espodossolo	Ácidos húmicos	4,9	4,24	4,23
	Ácidos fúlvicos	4,5	6,75	7,02

CA = Controle água; CF = controle Fenton; R = remediado.

Para os ácidos húmicos de ambos os solos e ácidos fúlvicos do Cambissolo, nota-se que a razão E₄/E₆ diminuiu do ensaio controle para o remediado. Isso indica que no solo controle, as moléculas apresentaram maior massa molar, e consequentemente menor grau de humificação, devido a maior razão E₄/E₆ obtida, e no solo controle Fenton e remediado, houve aumento na massa molar, pois a razão das absorbâncias foi menor. Os menores valores de razões obtido para os ensaios controle Fenton e remediado podem ser associados a quebra das moléculas da humina, tornando-as menores, porém com maior massa molar do que os compostos encontrados na amostra controle.

Para os ácidos fúlvicos do Espodossolo, houve um aumento na razão E₄/E₆ do ensaio controle para os ensaios peróxido e remediado, indicando uma diminuição do grau de humificação devido à quebra das moléculas das substâncias húmicas causadas pela aplicação dos Processos Fenton.

III.4.2.5 Ensaio de toxicidade com sementes de alface

O ensaio de toxicidade aguda com sementes de alface permite avaliar os efeitos fitotóxicos que as amostras exercem no processo de germinação e no desenvolvimento das raízes. No período de germinação e nos primeiros dias de desenvolvimento da plântula ocorrem inúmeros processos fisiológicos, sendo uma etapa de muita sensibilidade por parte do organismo-teste a fatores externos. Assim, a presença de substâncias tóxicas pode interferir nesse processo, alterando a germinação e o crescimento da planta (SOBRERO; RONCO, 2008).

A inibição do alongamento radicular é um indicador muito sensível para avaliar os efeitos tóxicos dos compostos nas plantas. Em concentrações muito baixas, os compostos tóxicos não inibem a germinação, mas podem atrasar ou

dificultar o desenvolvimento da radícula, dependendo do local da ação do composto (SOBRERO; RONCO, 2008).

Para ser considerada inibição da germinação, o índice de germinação (IG) deve ser menor que 90 %, enquanto que para a classificação do crescimento da radícula são utilizados os critérios ilustrados na Tabela 13.

TABELA 13 - CLASSIFICAÇÃO DOS EFEITOS NO CRESCIMENTO DA RAÍZ

Classificação	ICR
Inibição do crescimento da raiz (I)	< 0,8
Sem efeito (SE)	$\geq 0,8$ ou $\leq 1,2$
Estimulação no crescimento da raiz (E)	> 1,2

FONTE: Adaptado de Young et al. (2012).

Após o período de incubação (120 h), foram contadas as sementes germinadas e realizada a medição das radículas, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 14. Vale lembrar que para o ensaio de toxicidade aguda com solo, o controle negativo foi realizado com o solo não contaminado.

TABELA 14. FITOTOXICIDADE DAS AMOSTRAS DE SOLO SUBMETIDOS AOS ENSAIOS

CAMBISSOLO					
Amostras	Comp. Raiz (cm) Desvio Padrão	IG (%)	ICR	IAR (%)	Efeito crescimento radicular
Cont. água	2,4±0,7	100,0	-	-	-
Cont. Fenton	2,4±0,6	100,0	1,0	2,8	SE
Cont. contaminado	0,7±0,3	36,4	0,3	70,6	I
Remediado	2,0±0,6	97,8	0,8	16,7	SE
ESPODOSSOLO					
Amostras	Comp. Raiz (cm) Desvio Padrão	IG (%)	ICR	IAR (%)	Efeito crescimento radicular
Cont. água	1,2±0,4	100,0	-	-	-
Cont. Fenton			Não germinado		
Cont. contaminado	0,5±0,3	48,9	0,4	57,0	I
Remediado			Não germinado		

IG: Índice de Germinação, ICR: Índice de Crescimento Relativo, IAR: Porcentagem de inibição do alongamento radicular, SE: sem efeito, I: inibição.

Observa-se, em primeiro lugar, que o Cambissolo propiciou um maior crescimento radicular, provavelmente em razão do pH (7,4) ser mais favorável do que o pH do Espodossolo (5,2) para o processo de germinação de sementes (pH ótimo = 6,0 - 7,5). Em geral, observa-se que pH ácido favorece a inibição dos catalisadores envolvidos no processo da germinação (LAGHMOUCHI et al., 2017; CARDOSO, 2004) .

Para o Cambissolo, com exceção do ensaio controle Fenton, todos os ensaios apresentaram variâncias significativas no alongamento da raiz quando comparado com o ensaio controle ($p < 0,005$). O solo contaminado com gasolina (10 mg g^{-1}) apresentou os maiores efeitos tóxicos, o que corresponde a um índice de germinação de aproximadamente 36 % e a uma inibição de 71 % no alongamento da raiz.

A primeira fase da germinação é a embebição, processo em que ocorre absorção de água, hidrólise dos carboidratos e a reativação do metabolismo. Também ocorre o aumento do volume interno e o rompimento do tegumento, permitindo que o embrião cresça exteriormente (CARDOSO, 2004). A presença de hidrocarbonetos de petróleo e seus metabólitos pode inibir a fase de hidrólise, em função do ingresso destes compostos na semente afetar a mobilização dos produtos hidrolisados e a reativação do metabolismo, resultando na alteração ou inibição da germinação (MASAKORALA et al., 2013). Banks e Schultz (2005), ao avaliar a fitotoxicidade de um solo contaminado por diesel, observaram que o índice de germinação foi inferior a 12 % quando o nível de contaminação foi 24 mg g^{-1} . Masakorala e colaboradores (2013) também observaram um índice de germinação inferior a 41 % de sementes de alface em solo contaminado com óleo cru (10 mg g^{-1}). Além da inibição da germinação, houve também inibição do crescimento radicular ($\text{ICR} < 0,8$) com porcentagem de inibição de 82,2 %.

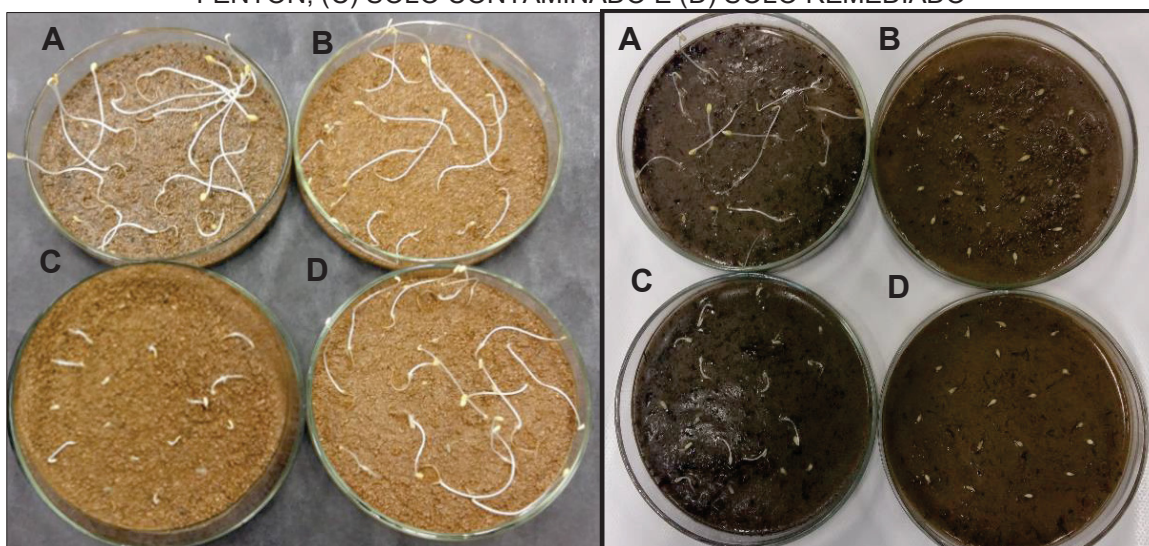
Após remediação por processo Fenton, o índice de germinação no Cambissolo foi da ordem de 98 %, enquanto que o alongamento da raiz sofreu uma diminuição de 17 %, provavelmente em decorrência do teor residual de gasolina após o tratamento. Estes parâmetros caracterizam a ausência de efeitos, o que confirma a elevada eficiência de remediação do processo.

Já para o Espodossolo, os ensaios de remediação e controle Fenton foram os que apresentaram maior toxicidade, inibindo totalmente a germinação. Esse resultado, provavelmente foi devido ao baixo pH do solo (3,0 e 2,94 para o controle

Fenton e remediado, respectivamente), decorrente da adição de Fe^{2+} para promover as reações Fenton. Pois, como comentado anteriormente, o pH ideal para que ocorra a germinação é entre 6,0 - 7,5. Além disso, pH menores que 5,0 aumentam a disponibilidade de alguns metais, como Al^{3+} e Mn^{2+} (McBRIDE, 1994), o que também pode afetar a germinação.

Para uma melhor avaliação comparativa, na Figura 53 são apresentadas as imagens dos solos após 120 h de incubação das sementes.

FIGURA 53 - PLÂNTULAS APÓS PERÍODO DE INCUBAÇÃO (120 H) PARA O CAMBISSOLO (ESQUERDA) E ESPODOSSOLO (DIREITA), (A) SOLO CONTROLE; (B) SOLO CONTROLE FENTON; (C) SOLO CONTAMINADO E (D) SOLO REMEDIADO



FONTE: A autora (2019)

III.4.2.6 Qualidade do solo

A qualidade do solo é definida pela sua capacidade de funcionamento dentro de um ecossistema, sustentando a produtividade vegetal e animal, mantendo ou melhorando a qualidade da água e do ar e promovendo a saúde humana (KARLEN et al., 1997).

Para avaliar a qualidade do solo podem ser usados parâmetros físicos, químicos e biológicos. Porém, os indicadores biológicos têm sido mais empregados, uma vez que os micro-organismos são mais sensíveis às mudanças que ocorrem no meio (BASTIDA et al., 2008; PANKHURST et al., 1995). Entre os bioindicadores utilizados merecem destaque o carbono da biomassa microbiana, a respiração basal e o quociente metabólico.

A respiração basal do solo (RBS) é usada para quantificar a atividade microbiana no solo através da liberação de CO₂, sendo que as bactérias e os fungos são os principais micro-organismos que liberam CO₂ através da degradação da matéria orgânica (SILVA et al., 2007). O quociente metabólico (qCO_2) é um parâmetro que relaciona a respiração basal do solo e a quantidade da biomassa microbiana, sendo uma forma de avaliar o estresse causado aos micro-organismos no solo (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

A biomassa microbiana do solo (BMS, expressa em carbono) compreende a matéria orgânica correspondente aos organismos vivos do solo, abrangendo bactérias, fungos, actinobactérias, algas e microfauna (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). O carbono da BMS é uma forma de monitorar a qualidade do solo, pois é diretamente afetado quando o sistema do solo sofre estresse. Em alguns casos, as mudanças que ocorrem nas populações dos micro-organismos ou na atividade biótica do solo podem prever alterações nas propriedades físicas e químicas do solo, fornecendo um sinal precoce de melhoria ou alerta de degradação no solo (PANKHURST et al., 1995).

Para quantificar a BMS foi utilizado o método fumigação-extração, usando clorofórmio e solução de sulfato de potássio. O clorofórmio provoca a morte dos micro-organismos liberando o carbono para o meio, o qual é extraído com solução de sulfato de potássio (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006; JOERGENSEN, 1996). Os resultados obtidos foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) e ao teste da Diferença Mínima Significante (DMS).

Nos estudos envolvendo Espodossolo foi registrado um valor relativamente baixo de C-BMS para o solo controle ($83,3 \pm 11,1$ mg C kg⁻¹ solo), o que impediu a observação de diferenças significativas entre os diversos ensaios realizados (resultados não apresentados). O Espodossolo é um solo ácido (pH: 5,2), o que pode diminuir a população de determinados micro-organismos (bactérias e cianobactérias), em razão da desnaturação de proteínas e inibição enzimática. Além disso, solos com baixo teor de matéria orgânica têm uma comunidade de micro-organismos menor e menos diversificada (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Os resultados obtidos para o Cambissolo são apresentados na Tabela 15.

TABELA 15. C-BMS, RBS E qCO_2 OBTIDOS PARA O CAMBISSOLO

Ensaio	C-BMS (mg C kg ⁻¹ solo)	RBS (mg C-CO ₂ kg ⁻¹ solo h ⁻¹)	qCO_2 (mg C-CO ₂ .g ⁻¹ BMS-C.h ⁻¹)
Controle água	304,8 ± 15,1	1,60 ± 0,06	0,46 ± 0,01
Controle Fenton	60,9 ± 15,1	1,4 ± 0,2	2,1 ± 0,7
Contaminado	69,7 ± 15,1	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,5
Remediado	76,3 ± 18,9	1,40 ± 0,02	1,6 ± 0,4

Nos ensaios envolvendo Cambissolo (Tabela 15) foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre o ensaio controle e todos os demais tratamentos. O teor de carbono presente na biomassa do solo controle foi de aproximadamente 305 mg C kg⁻¹ solo, teor que foi drasticamente diminuído nos ensaios envolvendo peróxido de hidrogênio (60,9 mg C kg⁻¹), contaminação por gasolina (69,7 mg C kg⁻¹) e, inclusive, remediação por processo Fenton (76,3 mg C kg⁻¹). Como comentado anteriormente, a biomassa microbiana corresponde à matéria orgânica viva do solo, assim, de acordo com os resultados apresentados, pode-se afirmar que a aplicação do peróxido de hidrogênio, da gasolina e da remediação causou a morte de boa parte dos consórcios microbianos do solo.

Para a RBS, a diferença entre os ensaios foi pequena, mesmo com valores tão discrepantes de C-BMS entre eles. O C-BMS do solo controle foi de 304,8 mg C kg⁻¹ solo, com valor de RBS de 1,6 mg C-CO₂ kg⁻¹ solo h⁻¹, enquanto que para o solo do ensaio controle Fenton, por exemplo, o C-BMS foi de 60,9 mg C kg⁻¹ solo com RBS de 1,4 mg C-CO₂ kg⁻¹ solo h⁻¹. Observando esses resultados, pode-se afirmar que para o ensaio controle Fenton a taxa respiratória foi maior, porém, isso nem sempre é desejável, pois pode indicar que os consórcios microbianos estão sob estresse e tem sua atividade metabólica afetada (aumento na produção de CO₂). Scelza e colaboradores (2008) observaram elevada atividade respiratória em solos contaminados por pentaclorofenol, cerca de quatro vezes maior que o solo controle, indicando estresse nos microrganismos. Além disso, Insam e Domsch (1988) observaram que, quando a BMS é eficiente, boa parte do C é incorporado no solo ao invés de ser perdido na forma do CO₂, aumentando assim a qualidade do solo.

O qCO_2 é muito utilizado como índice da qualidade do solo, pois ele indica se há estresse no meio. Quando a BMS está em condição de estresse, ela apresentará valores de qCO_2 elevado, devido ao maior gasto de energia necessária para a preservação da biomassa microbiana (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). O solo controle foi o que apresentou o menor valor de qCO_2 (0,4 mg C-CO₂.g⁻¹ BMS-C.h⁻¹)

e o maior valor foi obtido para o solo controle Fenton ($2,1 \text{ mg C-CO}_2 \text{ g}^{-1} \text{ BMS-C h}^{-1}$). Esses resultados são coerentes, uma vez que no solo controle não houve situação de estresse para os micro-organismos, pois, nesse ensaio, apenas água foi adicionada no solo. Já com a aplicação do peróxido de hidrogênio, o solo foi submetido a uma condição extremamente oxidante, causando estresse e morte de parte dos micro-organismos. Shukurov e colaboradores (2014) observaram que em solos contaminados por metais, o $q\text{CO}_2$ foi diminuindo gradativamente com a redução dos níveis de contaminação dos metais no solo, indicando uma melhora na qualidade do solo.

III.4.3 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO LIXIVIADA

Após o término dos ensaios, todas as frações lixiviadas foram coletadas e submetidas a caracterização, incluindo-se a medida do pH, quantificação de carbono orgânico, da gasolina e de metais lixiviados, além da avaliação da toxicidade aguda com sementes de alface e *Daphnia spp.*

III.4.3.1 Medida do pH dos lixiviados

Os resultados desta avaliação foram semelhantes aos observados nas amostras de solo. Isto é, significativa acidificação dos lixiviados associados ao tratamento do Espodossolo (Tabela 16), em decorrência da adição de ferro solúvel.

TABELA 16 - VALORES DE pH DOS LIXIVIADOS APÓS OS TRATAMENTOS

	Cont. água	Cont. Fenton	Contaminado	Remediado
Cambissolo	$7,55 \pm 0,07$	$6,5 \pm 0,6$	$6,91 \pm 0,01$	$6,50 \pm 0,09$
Espodossolo	$6,2 \pm 0,1$	$2,63 \pm 0,00$	$6,06 \pm 0,05$	$2,50 \pm 0,03$

III.4.3.2 Lixiviação dos metais

Nos solos, os metais podem estar na solução do solo, adsorvidos na fração mineral ou complexados pela matéria orgânica. Assim, a solubilização de metais no solo envolve uma série de reações de redução/oxidação, sorção e dessorção, sendo

altamente dependente de características como pH, teores de matéria orgânica, argila e de argilominerais (McBRIDE, 1989).

Quando os solos são remediados por processos Fenton, uma elevada concentração de peróxido de hidrogênio é empregada, favorecendo a formação de outros radicais, além do radical $\bullet\text{OH}$, como o radical superóxido. O radical superóxido pode causar a redução dos metais, promovendo a dissolução de minerais e a mobilização dos metais para as águas subterrâneas (MONAHAM et al., 2005), o que pode impossibilitar o uso da mesma para consumo humano. A diminuição do pH e as condições extremamente oxidantes também podem modificar a interação dos metais com as partículas do solo e facilitar a sua lixiviação (VILLA et al., 2008).

A concentração de metais lixiviados é apresentada nas Tabelas 17 (Cambissolo) e 18 (Espodosolo). Em geral, observa-se que a lixiviação de metais é mais pronunciada no Espodosolo, provavelmente em razão do baixo teor de argila e de matéria orgânica, que são as principais responsáveis pela adsorção de metais (McBRIDE, 1989). Além disso, a degradação da matéria orgânica e a diminuição do pH durante a aplicação do processo Fenton no Espodosolo também favorece a lixiviação de metais.

TABELA 17– CONCENTRAÇÃO DE METAIS LIXIVIADOS (mg L^{-1}) DURANTE A APLICAÇÃO DOS ENSAIOS NO CAMBISSOLO

Analitos	Controle água	Controle Fenton	Controle Contaminado	Solo remediado
Al	0,5±0,4	0,57±0,02	0,13±0,09	0,5±0,3
Ba	0,015±0,000	0,014±0,000	0,04±0,02	0,020±0,004
Cd	< 0,001	< 0,001	<0,001	< 0,001
Co	<0,001	0,007±0,000	<0,001	0,02±0,01
Cr	<0,001	0,002±0,000	<0,001	0,003±0,001
Cu	0,03±0,00	0,02±0,00	0,03±0,02	0,02±0,01
Fe	0,30±0,17	0,46±0,05	0,20±0,02	0,26±0,15
Mn	0,01±0,00	0,070±0,003	0,004±0,000	0,06±0,03
Ni	0,005±0,00	0,002±0,00	<0,001	0,002±0,000
Pb	0,006±0,001	0,003±0,00	0,005±0,001	0,002±0,001
Zn	0,10±0,02	0,2±0,1	0,11±0,06	0,03±0,005

TABELA 18 - CONCENTRAÇÃO DE METAIS LIXIVIADOS (mg L^{-1}) DURANTE A APLICAÇÃO DOS ENSAIOS NO ESPODOSSOLO

Analitos	Controle água	Controle Fenton	Controle contaminado	Solo remediado
Al	0,7±0,3	18,8±1,1	0,50±0,03	40,9±1,5
Ba	0,007±0,00	0,21±0,06	0,006±0,00	0,17±0,05
Cd	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Co	0,001±0,00	0,010±0,005	0,001	0,010±0,006
Cr	0,005±0,00	0,011±0,001	0,004±0,00	0,012±0,00
Cu	0,008±0,00	0,027±0,00	0,006±0,00	0,03±0,02
Fe	0,3±0,1	31,5±17,4	0,18±0,00	40,4±14,7
Mn	0,015±0,003	2,2±1,5	0,014±0,002	1,08±0,15
Ni	0,005±0,00	0,032±0,01	0,003±0,001	0,030±0,005
Pb	0,005±0,00	0,019±0,012	0,003±0,002	0,064±0,050
Zn	0,11±0,07	1,03±0,38	0,15±0,13	1,08±0,080

De forma geral, os metais cádmio, cobalto, cromo, níquel e chumbo foram os elementos que apresentaram menores concentrações no lixiviado, sendo que o Cd ficou abaixo do limite de quantificação para os dois solos.

Para o Cambissolo não foram observadas lixiviações significativas para os metais determinados. Esse resultado é decorrente do teor de argila presente no solo, que acaba adsorvendo mais fortemente os metais, impedindo sua lixiviação (McBRIDE, 1989).

Nos estudos envolvendo Espodossolo (Tabela 18) foi observada importante lixiviação de alumínio e ferro, nas frações correspondentes ao controle Fenton e ao ensaio de remediação, sendo que parte do teor de ferro é devida a adição de formas solúveis que promovem a reação de Fenton. Em geral, estima-se que alumínio apresente maior toxicidade do que ferro, tanto para as plantas como para os seres vivos. Particularmente importante é o seu efeito nos seres humanos, que se relaciona com interferências no sistema nervoso central (SJÖGREN et al. (2007). Nestas duas frações também foram detectadas maiores concentrações de bário, manganês, níquel, chumbo e zinco; o que representa um alerta em relação ao uso deste tipo de tecnologia de remediação *in situ*, principalmente em caso de solos arenosos, os quais, além de necessitar de adição de ferro, favorecem a lixiviação de metais. A maior implicação ambiental da lixiviação de metais se relaciona com a

contaminação das águas subterrâneas, o que pode impedir o seu uso para consumo humano.

III.4.3.3 Carbono orgânico total dissolvido

As frações percoladas também foram submetidas a quantificação de gasolina e de carbono orgânico lixiviado, observando-se os resultados apresentados na Tabela 19. Os resultados obtidos mostram que baixas quantidades de matéria orgânica que foram lixiviadas pela água (controle), enquanto que o uso de peróxido degradou parte desta fração, favorecendo a lixiviação. O teor de carbono orgânico lixiviado pela ação do peróxido foi significativamente menor no Cambissolo, em razão da sua textura argilosa (aproximadamente 50 % de argila) favorecer a formação de complexos com as substâncias húmicas, tornando-as estáveis quimicamente (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Nos ensaios envolvendo ambos os solos, foram observados um significativo aumento na quantidade de carbono orgânico lixiviado nos ensaios envolvendo contaminação e remediação, certamente em razão da lixiviação de gasolina.

Apesar do Espodossolo ser um solo totalmente arenoso, a lixiviação da gasolina no ensaio controle contaminado foi menor que no Cambissolo, que é um solo argiloso. Devido a agregação da matéria orgânica com os argilominerais no Cambissolo, elas são mais estáveis quimicamente e se tornam menos reativas (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006), o que pode diminuir a interação com a gasolina.

TABELA 19–TEOR DE CARBONO ORGÂNICO E GASOLINA LIXIVIADA DURANTE A APLICAÇÃO DOS ENSAIOS

	Cambissolo			
	Controle água	Controle Fenton	Contaminado	Remediado
Carbono orgânico (mg L ⁻¹)	40 ± 25	145,3±5,1	1057,5±24,7	952,6±424,3
Gasolina lixiviada (mg L ⁻¹)	-	-	294,8±72,8	198,4±44,4
	Espodossolo			
	Controle água	Controle Fenton	Contaminado	Remediado
Carbono orgânico (mg L ⁻¹)	162 ± 20	483,7 ±74,4	934,2±88,3	1285±292
Gasolina lixiviada (mg L ⁻¹)	-	-	175±6	201 ±53

III.4.3.4 Ensaio de fitotoxicidade aguda com *Lactuca sativa*

Os resultados obtidos para o ensaio de toxicidade dos lixiviados são apresentados na Tabela 20 e na Figura 54.

TABELA 20- FITOTOXICIDADE DAS AMOSTRAS DO LIXIVIADO DOS ENSAIOS REALIZADOS NO CAMBISSOLO E ESPODOSSOLO

CAMBISSOLO					
Amostras de lixiviado	Comp. Raiz (cm)	IG (%)	ICR	IAR (%)	Efeito cresc. radicular
Controle	2,5±0,7	100,0	-	-	-
Cont. água	2,8±0,7	100,0	1,1	0,0	SE
Cont. Fenton	2,4±0,8	100,0	0,9	6,6	SE
Cont. contaminado	1,40±0,96	73,3	0,5	44,7	I
Cont. Remediado	1,0±0,5	48,9	0,4	60,8	I

ESPODOSSOLO					
Amostras de lixiviado	Comp. Raiz (cm)	IG (%)	ICR	IAR (%)	Efeito cresc. radicular
Controle	2,6±0,6	100,0	-	-	-
Cont. água	2,5±1,1	95,6	0,96	3,1	SE
Cont. Fenton	Não germ.	Não germ.	Não germ.	Não germ.	I
Cont. contaminado	1,1±0,9	57,8	0,4	57,7	I
Cont. Remediado	Não germ.	Não germ.	Não germ.	Não germ.	I

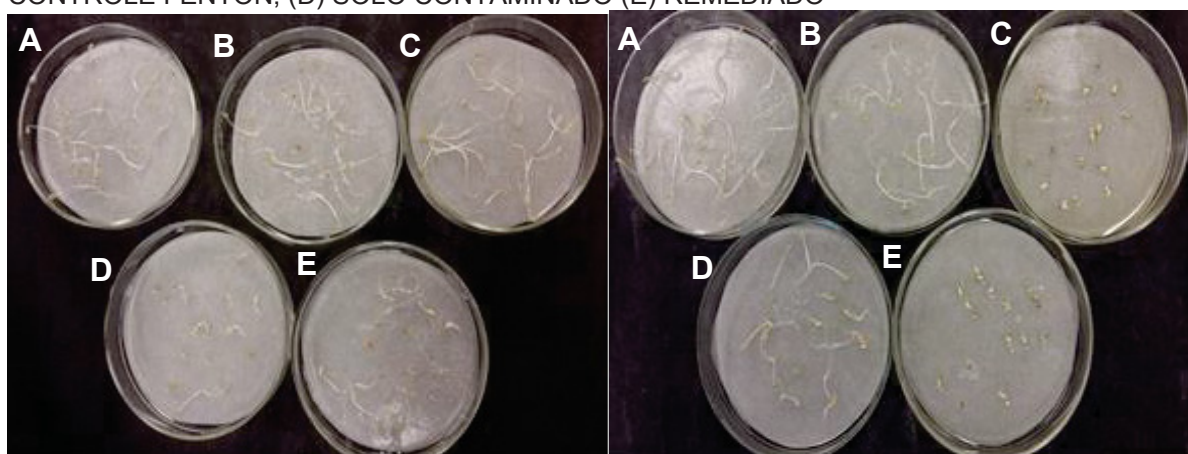
IG: Índice de Germinação, ICR: Índice de Crescimento Relativo, IAR: Porcentagem de inibição do alongamento radicular, SE: sem efeito, I: inibição.

Nos estudos com Cambissolo não foram observadas diferenças estatisticamente significativas no índice de germinação e no alongamento da raiz entre o controle (água deionizada) e os ensaios envolvendo o uso de água e de peróxido de hidrogênio. Por outro lado, o controle de contaminação com gasolina e de remediação apresentaram baixos índices de germinação (73 e 49 %, respectivamente) e importante inibição do crescimento radicular (45 e 60 %, respectivamente), o que indica um efeito tóxico provavelmente devido à lixiviação de gasolina (294 e 198 mg L⁻¹, respectivamente). Como comentado anteriormente os hidrocarbonetos de petróleo podem alterar ou inibir a germinação das sementes (MASAKORALA et al., 2013).

Para os ensaios realizados com os lixiviados do Espodossolo, não houve diferença estatisticamente significativa entre o controle (água deionizada) e controle com água. Para os lixiviados dos ensaios controle Fenton e remediado não houve germinação, da mesma forma que foi observado para as amostras de solo desses ensaios. Além do pH, as concentrações lixiviadas de Zn e Fe podem ter contribuído para a inibição de germinação. Lyu e colaboradores (2018) observaram que em concentrações de aproximadamente 20,0 e 0,328 mg L⁻¹ de Fe e Zn, respectivamente, ocorrem inibição de 50 % no alongamento radicular. Vale ressaltar que as concentrações lixiviadas de Fe e Zn alcançaram níveis de 40,40 e 1,080 mg L⁻¹, respectivamente, valores bem maiores do que os relatados pelos pesquisadores, o que pode resultar na inibição da germinação.

Para o Al, não foram observados efeitos de inibição do alongamento radicular em concentrações de 20,0 mg L⁻¹ (SILVA; MATOS, 2016), sugerindo que apesar da elevada concentração lixiviada, esse metal pode não ter contribuído para a inibição da germinação.

FIGURA 54 - PLÂNTULAS APÓS PERÍODO DE INCUBAÇÃO (120H), CAMBISSOLO (ESQUERDA) E ESPODOSSOLO (DIREITA); (A) CONTROLE NEGATIVO; (B) CONTROLE COM ÁGUA (C) CONTROLE FENTON; (D) SOLO CONTAMINADO (E) REMEDIADO



FONTE: A autora (2019).

III.4.3.5 Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia* spp

Dentro do grupo dos crustáceos, a espécie da *Daphnia* é a mais utilizada como organismo teste ou de referência em ensaios de toxicidade. Os experimentos empregando *Daphnia magna* possibilitam determinar a toxicidade de diferentes substâncias, incluindo água residual doméstica e industrial, lixiviados, água

superficial ou subterrânea, entre outros (BAÉZ; GRANADOS; RONCO, 2008). A amostra é considerada tóxica se a porcentagem de organismos mortos for maior que 10 % (BAÉZ; GRANADOS; RONCO, 2008; ABNT, 2016).

Os organismos testes foram expostos aos lixiviados puros e diluídos por 48 h, após o qual foi realizada a contagem dos organismos imóveis. A partir dos resultados obtidos foi estimada a diluição necessária para causar a mortandade de 50 % dos organismos (CL₅₀), estimando-se os valores apresentados na Tabela 21.

TABELA 21 –VALORES DE CL₅₀ OBTIDOS PARA OS LIXIVIADOS DOS ENSAIOS REALIZADOS

Amostras	Concentração das amostras (%)			
	Controle água	Controle Fenton	Controle contaminado	Remediado
CAMBISSOLO	-	50,8	-	25,5
ESPODOSSOLO	-	4,7	-	4,7

Os lixiviados do Espodossolo foram os que apresentaram a maior toxicidade nos ensaios controle Fenton e remediado, o que resultou em CL₅₀ da ordem de 5 %. Estes lixiviados se caracterizam por baixo valor de pH (em média 2,65 para as amostras 100 % e 3,65 para as amostras diluídas 3,12 %), o que se mostra incompatível com a faixa de pH ideal para a sobrevivência das da *Daphnia* (5,0 – 9,0, NBR 12713). Além disso, os lixiviados contêm metais solubilizados, em concentrações maiores que os respectivos valores de CL₅₀ para *Daphnia magna* (Al: 3,9 mg L⁻¹, Fe: 2,3 mg L⁻¹, Cu: 0,013 mg L⁻¹ e Zn: 0,720 mg L⁻¹) (OKAMOTO, YAMAMURO, TATARAZAKO, 2015)

As amostras do controle com água e contaminado não apresentaram toxicidade frente aos organismos testes para ambos os solos, mesmo esta última fração tendo concentrações relativamente grandes de gasolina (295 e 175 mg L⁻¹). De acordo com estudos de Malk e colaboradores (2014), a toxicidade de alguns combustíveis, dentre eles a gasolina, faz com que a morte de 50% dos organismos teste somente seja observada em concentrações entre 101 e 470 mg L⁻¹.

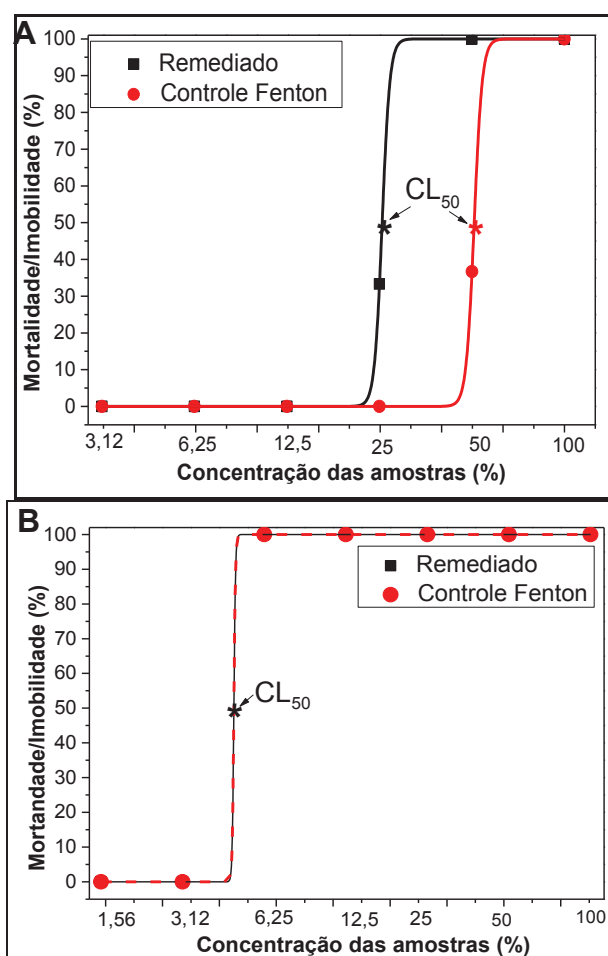
O lixiviado do Cambissolo remediado apresentou CL₅₀ de 25,5 %. Esse resultado provavelmente foi decorrente da formação de subprodutos durante a degradação da gasolina, uma vez que, os teores de metais e de carbono orgânico

do remediado são similares ou menores que os resultados obtidos nos outros ensaios, e a concentração de gasolina lixiviada foi menor que para o ensaio com solo contaminado (198,4 vs 294,8 mg L⁻¹).

O lixiviado controle Fenton apresentou CL₅₀ de 50,8 %, provavelmente em razão da presença de material particulado (argila proveniente do solo) que também provoca imobilidade dos organismos teste. González-Andrés e colaboradores (2017) observaram que partículas/colóides ficam adsorvidas no exoesqueleto, adicionando massa ao organismo e dificultando a natação, causando a imobilização da *Daphnia magna*. Além disso, eles também observaram partículas que obstruem o intestino e o aparelho de filtragem, o que pode causar a morte dos organismos.

Na Figura 55 são apresentadas as curvas dose-respostas obtidas para os ensaios com os lixiviados.

FIGURA 55 - CURVAS DOSE-RESPOSTA OBTIDAS PARA OS LIXIVIADOS (A) CAMBISSOLO E (B) ESPODOSSOLO



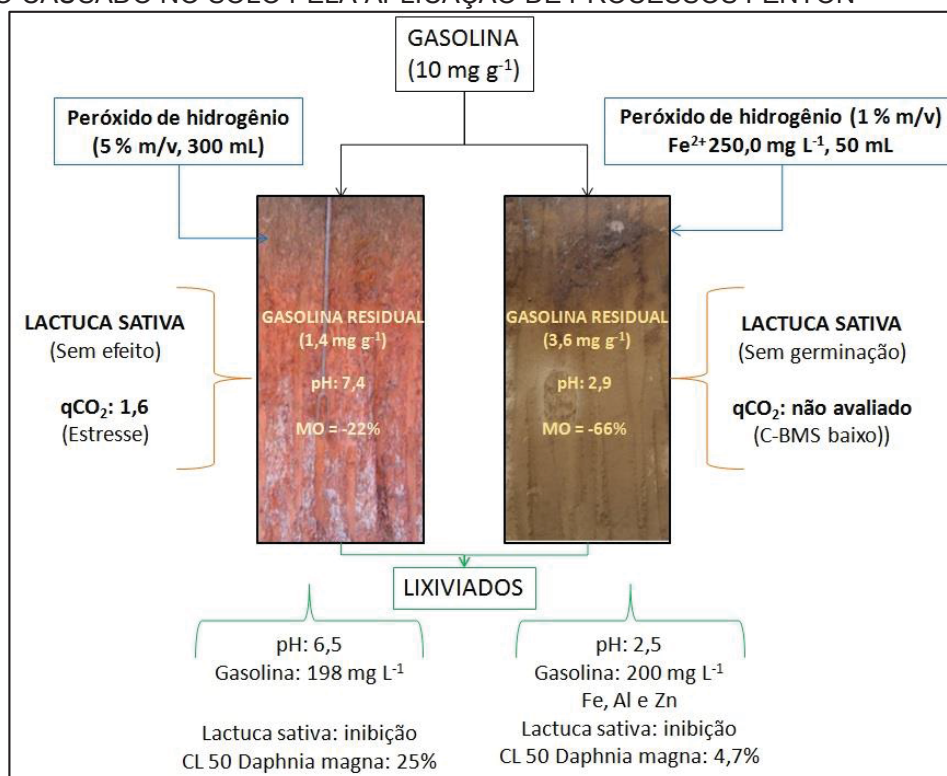
III.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Com base nos resultados apresentados na Figura 56 é possível concluir que o processo Fenton provoca impactos no solo submetido à tratamento, não apenas em decorrência do uso de peróxido de hidrogênio e da consequente geração de formas radicalares oxidantes, mas também em razão da acidificação provocada pela adição de formas solúveis de ferro.

Sendo assim, os maiores impactos foram observados no Espodossolo, com destaque para a degradação da matéria orgânica, lixiviação de metais e manifestação de efeitos tóxicos frente a *Lactuca sativa* e *Daphnia magna*.

Em razão dos efeitos terem sido diferentes nos dois tipos de solo avaliados, é manifesto que os processos Fenton não representam uma alternativa de tratamento universal que possa ser utilizada em qualquer circunstância. Desta forma, o seu uso deve ser precedido de uma aprofundada avaliação da relação custo/benefício.

FIGURA 56 - REPRESENTAÇÃO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS NA AVALIAÇÃO DO IMPACTO CAUSADO NO SOLO PELA APLICAÇÃO DE PROCESSOS FENTON



3 CONCLUSÃO GERAL

A remediação de solos por processos Fenton vem sendo amplamente utilizada desde a década de 90, mostrando elevada eficiência frente a degradação de diversos contaminantes. Contudo, ainda existem algumas questões relacionadas, por exemplo, do mecanismo de decomposição do peróxido de hidrogênio catalisado pelos óxidos de ferro naturais do solo, formação de subprodutos e quais os impactos causados no solo pelo processo de remediação.

Com os ensaios realizados, foi possível constatar que a decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre majoritariamente por catalise heterogênea. A Fh e Gt apresentaram melhor desempenho frente a decomposição do peróxido e formação de radicais. O Latossolo, em virtude da maior concentração de ferro existente, apresentou melhor atividade catalítica, tanto na decomposição do peróxido quanto na formação de radicais.

Para os ensaios de investigação da formação de subprodutos foram observados, para o benzeno, o fenol como principal subproduto em todos os sistemas de degradação, enquanto que para o tolueno foram identificados os cresóis para o sistema de Fenton padrão, benzaldeído para Fenton catalisado por Fh e ácido benzoico para os solos. Para o p-xileno foi identificado 2,5 dimetilfenol e p-tolualdeído como principais subprodutos. Vale ressaltar que em nenhum dos casos foi observada a completa mineralização dos contaminantes.

Nos ensaios realizados para avaliar os impactos causados, foi possível constatar, de maneira geral, que o maior impacto foi observado nos ensaios envolvendo Espodossolo, que mostraram degradação da matéria orgânica da ordem de 66 %. Além disso, o processo Fenton provocou inibição total da germinação de sementes de alface e a maior toxicidade frente à *Daphnia magna*, tanto no solo como nos lixiviados, provavelmente em decorrência do baixo valor de pH associado ao uso de ferro solúvel (Fe^{2+}).

4 REFERÊNCIAS

AIKEN, G. R.; MCKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MACCARTHY, P. **Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization**. New York: John Wiley & Sons, 1985.

ALBERTI, A.; MACCIANTELLI, D. Spin trapping. In: M. Brustolon; E. Giamello; **Electron Paramagnetic Resonance**. 1º ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. p.23–29.

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. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.

APHA. Method 3500-Fe B- Iron phenanthroline method. In: **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed., 2003. p.3–6.

ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. L.; CAPPELLETTI, G.; NALDONI, A.; PIROLA, C. Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: Relationship between surface species and catalyst features. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 17, p. 6671–6676, 2008.

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

BAČIĆ, G.; SPASOJEVIĆ, I.; ŠEĆEROV, B.; MOJOVIĆ, M. Spin-trapping of oxygen free radicals in chemical and biological systems: New traps, radicals and possibilities. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 69, n. 5, p. 1354–1366, 2008.

BAGHERI, H.; SABER, A.; MOUSAVI, S. R. Immersed solvent microextraction of phenol and chlorophenols from water samples followed by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1046, n. 1–2, p. 27–33, 2004.

BANKS, M. K.; SCHULTZ, K. E. Comparison of plants for germination toxicity tests in petroleum- contaminated soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 167, n. 1–4, p. 211–219, 2005.

BASTIDA, F.; ZSOLNAY, A.; HERNÁNDEZ, T.; GARCÍA, C. Past, present and future of soil quality indices: A biological perspective. **Geoderma**, v. 147, n. 3–4, p. 159–171, 2008.

BECKER, K. H.; KLEIN, T. OH- initiated oxidation of p-xylene under atmospheric conditions. **Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants**, p.320–326, 1987.

BENITES, V.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. Extração e Fracionamento Quantitativo de Substâncias Húmicas do Solo: um Procedimento Simplificado de Baixo Custo. **Comunicado Técnico**, 2003.

BIGHAM, J. M.; FITZPATRICK, R. W.; SCHULZE, D. G. Iron Oxides. **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. p.323–376.

BIO-RAD. Aminex HPLC Columns ®. **Bulletin 6333**, p. 7–10, 2012.

BISSEY, L. L.; SMITH, J. L.; WATTS, R. J. Soil organic matter – hydrogen peroxide dynamics in the treatment of contaminated soils and groundwater using catalyzed H₂O₂ propagations (modified Fenton's reagent). **Water Research**, v. 40, p. 2477–2484, 2006.

BOGAN, B. W.; TRBOVIC, V. Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: Roles of total organic carbon, humin, and soil porosity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 100, n. 1–3, p. 285–300, 2003.

BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GÖB, S.; et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 28, p. 5542–5550, 1998.

CAI, K.; GAO, W.; YUAN, Y.; et al. An improved in situ acetylation with dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry for the sensitive determination of phenols in mainstream tobacco smoke. **Journal of Chromatography A**, v. 1603, p. 401–406, 2019.

CARDOSO, V.J.M. Germinação. In: **Fisiologia Vegetal**, KERBAUY, G. B. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 2004. p. 386-407.

CARUSO, A. Analysis of BTEX and Chlorinated Compounds in Water Via a Dual Detector Configuration Gas Chromatograph. , p. 10–13, 2016.

CETESB. **Fenol**. 2012. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Fenol.pdf>>. Acesso em set. 2019.

CETESB. **Cresol** (o-cresol, m-cresol e p-cresol). 2013. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/cresol.pdf>>. Acesso em set. 2019.

CHEN, J.; GU, B.; LEBOEUF, E. J.; PAN, H.; DAI, S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, v. 48, n. 1, p. 59–68, 2002.

CHEN, P.; WATTS, R. J. determination of rates of hydroxyl radical generation in mineral catalyzed fenton like oxidation. **Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering**, v. 10, n. 3, p. 201–208, 2000.

CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information Provided on Humic Substances by E₄/E₆ Ratios. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, n. 2, p. 352, 1977.

CHOI, K.; BAE, S.; LEE, W. Degradation of off-gas toluene in continuous pyrite Fenton system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 31–37, 2014.

CHOU, S.; HUANG, C. Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 38, n. 12, p. 2719–2731, 1999.

DEVLIN, H. R.; HARRIS, I. J. Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 23, n. 4, p. 387–392, 1984.

Dick, D.P.; Novotny, E.H.; Dieckow, J.; Bayer, C. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F(ed). **Química e Mineralogia do Solo**. Lavras: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2009. p. 697 - 764.

DIONÍSIO, J. A.; PIMENTEL, I. C.; SIGNOR, D.; et al. **Guia prático de biologia do solo**. 2016.

EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solos. 2011. Disponível em: <<http://www.cnps.embrapa.br/publicacoes/>>.

EMBRAPA. Solos do Brasil. 2019. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/solos/sibcs/solos-do-brasil>>. Acesso em agosto 2019.

ENEV, V.; POSPÍŠILOVÁ, L.; KLUČÁKOVÁ, M.; LIPTAJ, T.; DOSKOČIL, L. Spectral characterization of selected humic substances. **Soil and Water Research**, v. 9, n. 1, p. 9–17, 2014.

ESSINGTON, M. E. **Soil and Water Chemistry - An Integrative Approach**. Flórida: CRC Press LLC, 2005.

EUGENIO, N. R.; MCLAUGHLIN, M.; PENNOCK, D. **Soil pollution: A hidden reality**. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2018.

FADZIL, N. A. M.; RAHIM, M. H. A.; MANIAM, G. P. A brief review of para-xylene oxidation to terephthalic acid as a model of primary C-H bond activation. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 10, p. 1641–1652, 2014.

FENTON, H. J. H. Oxidation of Tartatic Acid in Presence of Iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, n. 0, p. 899–910, 1894.

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

FERNÁNDEZ-CASTRO, P.; VALLEJO, M.; FRESNEDO, M.; ROMÁN, S.; ORTIZ, I. Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes. Role and review of the determination methods of reactive oxygen species. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.90, p. 796–820, 2015.

FLOTRON, V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. **Chemosphere**, v. 59, n. 10, p. 1427–1437, 2005.

FONTMORIN, J. M.; CASTILLO, R. C. B.; TANG, W. Z. Stability of 5, 5-dimethyl-1-pyrroline- N -oxide as a spin-trap for quantification of hydroxyl radicals in processes based on Fenton reaction. , v. 99, p. 24–32, 2016.

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, n. 1–4, p. 25–43, 2011.

GADAGKAR, S. R.; CALL, G. B. Computational tools for fitting the Hill equation to dose-response curves. **Journal of Pharmacological and Toxicological Methods**, v. 71, p. 68–76, 2015.

GARCIA, J. C.; SIMIONATO, J. I.; ALMEIDA, V. DE C.; et al. Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ systems and their toxic effects on *Lactuca sativa* seedlings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1589–1597, 2009.

GIOVANELA, M.; CRESPO, J. S.; ANTUNES, M.; et al. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. **Journal of Molecular Structure**, v. 981, n. 1–3, p. 111–119, 2010.

GONZÁLEZ-ANDRÉS, V.; DIEZ-ORTIZ, M.; DELPIVO, C.; et al. Acute ecotoxicity of coated colloidal goethite nanoparticles on *Daphnia magna*: Evaluating the influence of exposure approaches. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 172–179, 2017.

GUO, H.; YAO, J.; CAI, M.; et al. Effects of petroleum contamination on soil microbial numbers, metabolic activity and urease activity. **Chemosphere**, v. 87, n. 11, p. 1273–1280, 2012.

HAN, S.; NAM, S.; KANG, J. OH radical monitoring technologies for AOP advanced oxidation process. **Water Science & Technology**, p. 7–12, 2002.

HARBER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 147, p. 332, 1934.

HEERMANN, S. E.; POWERS, S. E. Modeling the partitioning of BTEX in water-reformulated gasoline systems containing ethanol. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 34, n. 4, p. 315–341, 1998.

HERMANEK, M.; ZBORIL, R.; MEDRIK, I.; PECHOUSEK, J.; GREGOR, C. Catalytic efficiency of iron(III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: Competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 35, p. 10929–10936, 2007.

HUANG, H. H.; LU, M. C.; CHEN, J. N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water research**, v. 35, n. 9, p. 2291–2299, 2001.

INSAM, H.; DOMSCH, K. Relationship Between Soil Organic Carbon and Microbial Biomass on Chronosequences of Reclamation Sites. **Microbial Ecology**, v.15, p. 177–188, 1988.

JOERGENSEN, R. G. The fumigation-extraction method to estimate soil microbial biomass: Calibration of the kEC value. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 28, n. 1, p. 25–31, 1996.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances—a reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, v. 47, n. 2, p. 219–238, 1999.

KARLEN, D. .; MAUSBACH, M. .; DORAN, J. .; et al. Soil quality: A concept, definition, and framework for evaluation. **Soil Science Society of America, Volumen 61**, 1997.

KHAN, A. J.; WATTS, R. J. Mineral-catalyzed peroxidation of tetrachloroethylene. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 88, n. 3–4, p. 247–260, 1994.

KHAN, F. I.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R. An overview and analysis of site remediation technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 71, n. 2, p. 95–122, 2004.

KUMADA, K. **Chemistry of soil organic matter**. Tokio: Japan Scientific Societies Press 1987.

LAGHMOUCHI, Y.; BELMEHDI, O.; BOUYAHYA, A.; SKALI, N.; ABRINI, J. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology Effect of temperature , salt stress and pH on seed germination of medicinal plant *Origanum compactum*. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 10, n. February, p. 156–160, 2017.

LAURENT, F.; CÉBRON, A.; SCHWARTZ, C.; LEYVAL, C. Oxidation of a PAH polluted soil using modified Fenton reaction in unsaturated condition affects biological and physico-chemical properties. **Chemosphere**, v. 86, n. 6, p. 659–664, 2012.

LEPSCH, I. F. **Formação e conservação dos solos**. 2^o ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.

LIMA, V. C.; LIMA, M. R.; MELO, V. DE F. **Conhecendo os principais solos do Paraná - Abordagem para professores de ensino fundamental e médio**. 1^o ed.

Curitiba: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo / Núcleo Estadual do Paraná, 2012.

LIN, S.-S.; GUROL, M. D. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, n. 10, p. 1417–23, 1998.

LYU, J.; PARK, J.; KUMAR, L.; et al. Testing the toxicity of metals, phenol, effluents, and receiving waters by root elongation in *Lactuca sativa* L. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, n. July 2017, p. 225–232, 2018.

MALK, V.; BARRETO TEJERA, E.; SIMPANEN, S.; et al. NAPL migration and ecotoxicity of conventional and renewable fuels in accidental spill scenarios. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 16, p. 9861–9876, 2014.

MASAKORALA, K.; YAO, J.; GUO, H.; CHANDANKERE, R.; WANG, J. Phytotoxicity of Long-Term Total Petroleum Hydrocarbon- Contaminated Soil — A Comparative and Combined Approach. **Water Air Soil Pollution**, p. 224-1553, 2013.

MATILAINEN, A.; GJESSING, E. T.; LAHTINEN, T.; et al. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. **Chemosphere**, v. 83, n. 11, p. 1431–1442, 2011.

MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. **Science of the Total Environment**, v. 385, n. 1–3, p. 242–251, 2007.

MCBRIDE, B. M. **Environmental Chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994.

MCBRIDE, M. B. Reactions Controlling Heavy Metal Solubility in Soils. In: B. . Stewart; **Advances in Soil Science**. Texas: Springer-Verlag, 1^o ed., 1989. p. 1-47.

MO, J.; ZHANG, Y.; XU, Q.; et al. Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3–4, p. 570–576, 2009.

MONAHAN, M. J.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Displacement of five metals sorbed on kaolinite during treatment with modified Fenton's reagent. **Water Research**, v. 39, n. 13, p. 2955–2963, 2005.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. 2^o ed. Lavras: Editora UFLA, 2006.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 2003.

NOGUEIRA, R.; OLIVEIRA, M.; PATERLINI, W. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v.

66, n. 1, p. 86–91, 2005.

OKAMOTO, A.; YAMAMURO, M.; TATARAZAKO, N. Acute toxicity of 50 metals to *Daphnia magna*. **Journal of Applied Toxicology**, v. 35, n. 7, p. 824–830, 2015.

PANKHURST, C. E.; HAWKE, B. G.; MCDONALD, H. J.; et al. Evaluation of soil biological properties as potential bioindicators of soil health. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v. 35, p. 1015–1028, 1995.

PARDO, F.; ROSAS, J. M.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Remediation of soil contaminated by NAPLs using modified Fenton reagent: Application to gasoline type compounds. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 90, n. 4, p. 754–764, 2015.

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

PETIGARA, B. R.; BLOUGH, N. V.; MIGNEREY, A. C. Mechanisms of hydrogen peroxide decomposition in soils. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 4, p. 639–645, 2002.

PETRI, B. G.; WATTS, R. J.; TEEL, A. L.; HULING, S. G.; BROWN, R. A. Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide. In: R. L. Siegrist; M. Crimi; T. J. Simpkin; **In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation**. New York: Springer, 2011. p.33 - 88.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 36, p. 4552–4562, 2002.

PIMENTEL, M. A. S. **Remoção de fenol e cresóis pelo processo eletro-fenton e aplicação em efluente da indústria aeronáutica**. 115 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PŁOTKA-WASYLKA, J. M.; MORRISON, C.; BIZIUK, M.; NAMIEŚNIK, J. Chemical Derivatization Processes Applied to Amine Determination in Samples of Different Matrix Composition. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 11, p. 4693–4718, 2015.

PRUCEK, R.; HERMANEK, M.; ZBOŘIL, 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, n. 2, p. 325–332, 2009.

PubChem. 2019. Disponível em: < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em agosto 2019.

ROMERO, A.; SANTOS, A.; CORDERO, T.; et al. Soil remediation by Fenton-like process: Phenol removal and soil organic matter modification. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 36–43, 2011.

ROMERO, A.; SANTOS, A.; VICENTE, F.; RODRIGUEZ, S.; LAFUENTE, A. L. In situ oxidation remediation technologies: Kinetic of hydrogen peroxide decomposition on soil organic matter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 627–632, 2009.

SANTOS, A. **Tratamento de solos com diferentes características físico-químicas por processos Fenton** 123 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2015.

SANTOS, A.; SCHERES FIRAK, D.; EMMEL, A.; et al. Evaluation of the Fenton process effectiveness in the remediation of soils contaminated by gasoline: Effect of soil physicochemical properties. **Chemosphere**, v. 207, p. 154 - 161, 2018.

SCELZA, R.; RAO, M. A.; GIANFREDA, L. Response of an agricultural soil to pentachlorophenol (PCP) contamination and the addition of compost or dissolved organic matter. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 40, n. 9, p. 2162–2169, 2008.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory**. Germany: Wiley-VHC, 2nd ed. 2000.

SHUKUROV, N.; KODIROV, O.; PEITZSCH, M.; et al. Coupling geochemical, mineralogical and microbiological approaches to assess the health of contaminated soil around the Almalyk mining and smelter complex, Uzbekistan. **Science of the Total Environment**, v. 476–477, p. 447–459, 2014.

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, C. A. **Métodos cromatográficos para estudos da degradação de fenóis por processos oxidativos avançados provenientes da água de produção da indústria petrolífera**. 234 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

SILVA, C. A.; MADUREIRA, L. A. S. Application of headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC/MS) on the evaluation of degradation efficiency of phenolic compounds and identification of by-products from produced water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 4, p. 676–686, 2015.

SILVA, E. E. DA; AZEVEDO, P. H. S. DE; DE-POLLI, H. Determinação da respiração basal (RBS) e quociente metabólico do solo (qCO_2). **Comunicado Técnico EMBRAPA**, v. 99, p. 1–4, 2007.

SILVA, P.; MATOS, M. Assessment of the impact of Aluminum on germination , early growth and free proline content in *Lactuca sativa* L . **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 131, p. 151–156, 2016.

SIRGUEY, C.; TEREZA DE SOUZA E SILVA, P.; SCHWARTZ, C.; SIMONNOT, M. O. Impact of chemical oxidation on soil quality. **Chemosphere**, v. 72, n. 2, p. 282–

289, 2008.

SJÖGREN, B.; IREGREN, A.; ELINDER, C.-G.; YOKEL, R. A. Aluminum. In: Nordberg et al., **Handbook on the toxicology of metals**. 3^o ed, USA: Elsevier. 2007. p. 339 - 352.

SLEIMAN, M.; CONCHON, P.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J. M. Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 86, n. 3–4, p. 159–165, 2009.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. In: P. R. Romero; A. M. Cantú; **Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo La experiencia en México**. 1^o ed, p.428, 2008.

STETS, S.; DO AMARAL, B.; BACH, L.; NAGATA, N.; PERALTA-ZAMORA, P. G. New insight into monitoring degradation products during the TiO₂-photocatalysis process by multivariate molecular spectroscopy. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6040–6046, 2017.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions**. New York: Jon Wiley and Sons, 1982.

SUN, H. S.; 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.

SUN, H. W.; YAN, Q. S. Influence of Fenton oxidation on soil organic matter and its sorption and desorption of pyrene. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1–2, p. 164–170, 2007.

TEEL, A. M. Y. L.; WARBERG, C. R.; ATKINSON, D. A.; WATTS, R. J. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 977–984, 2001.

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

USMAN, M.; TASCONE, O.; FAURE, P.; HANNA, K. Chemical oxidation of hexachlorocyclohexanes (HCHs) in contaminated soils. **Science of the Total Environment**, v. 476–477, p. 434–439, 2014..

VALENTINE, R. L.; WANG, H. C. A. Iron Oxide Surface Catalyzed Oxidation of Quinoline by Hydrogen Peroxide. **Journal of Environmental Engineering**, v. 124, n. 1, p. 31–38, 1998.

VANCE, E. D.; BROOKES, P. C.; JENKINSON, D. S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 19, n. 6, p.

703–707, 1987.

VENNY; GAN, S.; NG, H. K. 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.

VILLA, R. D.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Environmental implications of soil remediation using the Fenton process. **Chemosphere**, v. 71, n. 1, p. 43–50, 2008.

VILLA, R. D.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Diesel degradation in soil by Fenton process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 6, p. 1088–1095, 2010.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Accounts of Chemical Research**, v. 8, n. 4, p. 125–131, 1975.

WALLING, C.; GOOSEN, A. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of 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, n. 1–3, p. 129–134, 2010.

WANG, W.; XU, J.; HUANG, F.; CUI, Y. Hydrogen peroxide (H_2O_2) requirement for the oxidation of crude oil in contaminated soils by a modified Fenton's reagent. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 97, n. 3–4, p. 275–281, 2015.

WANG, X.; WANG, Q.; LI, S.; LI, W. Degradation pathway and kinetic analysis for p-xylene removal by a novel *Pandoraea* sp. strain WL1 and its application in a biotrickling filter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 288, p. 17–24, 2015.

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, n. 1, p. 73–89, 2000.

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, n. 1, p. 33–47, 1994.

WATTS, R. J.; TEEL, A. L. Chemistry of Modified Fenton's Reagent (Catalyzed H_2O_2 Propagations – CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation. **Journal of environmental engineering**, v. 131, n. April, p. 612–622, 2005.

WATTS, R. J.; TEEL, A. L. Treatment of Contaminated Soils and Groundwater Using ISCO. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, v. 10, n. January, p. 2–9, 2006.

WATTS, R. J.; UDELL, M. D.; RAUCH, P. A.; LEUNG, S. W. Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils Using Fenton's Reagent. , v. 7, n. 4, p. 335–

345, 1990.

XU, P.; ACHARI, G.; MAHMOUD, M.; JOSHI, R. C. Application of Fenton ' s Reagent to Remediate Diesel. **Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage.** p. 19–27, 2006.

XUE, Y.; LU, S.; FU, X.; et al. Simultaneous removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) by CaO₂based Fenton system: Enhanced degradation by chelating agents. **Chemical Engineering Journal**, v. 331, n. April 2017, p. 255–264, 2018.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; et al. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, n. 1, p. 182–186, 2012.

ANEXO 1- CURVAS ANALÍTICAS

FIGURA A1 - (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO ÍON PEROXOVANÁDIO (B) CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DO PÉROXIDO DE HIDROGÊNIO

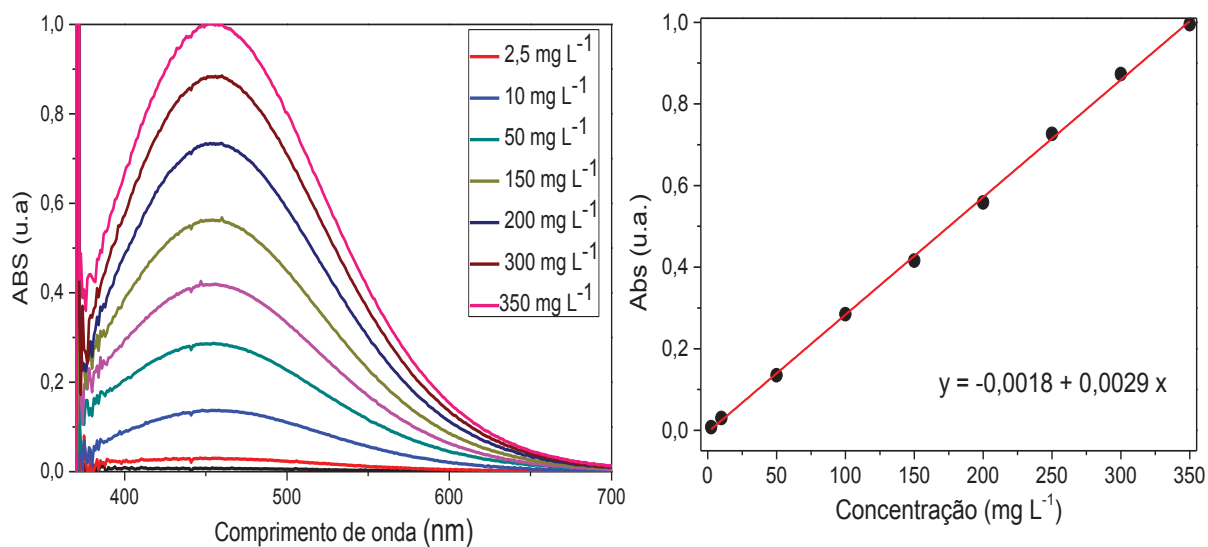
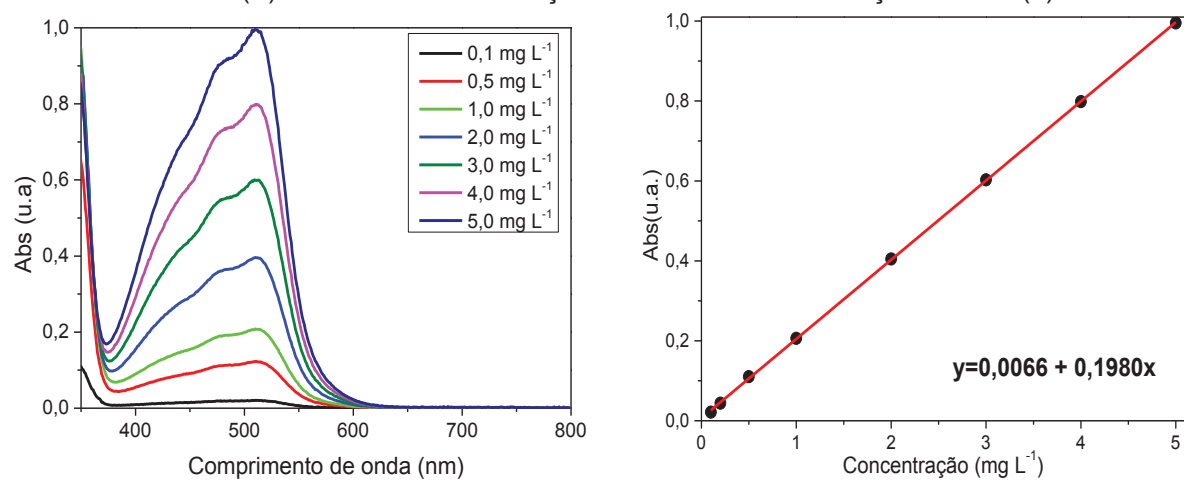


FIGURA A2 - (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO COMPLEXO FORMADO ENTRE FE (II) E O-FENANTROLINA E (B) CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE FE (II)



ANEXO 2 – ESPECTROS DE MASSAS

FIGURA A3 – ESPECTRO DE MASSAS OBTIDO PARA A DEGRADAÇÃO DO BENZENO NO SISTEMA CATALISADO POR FENTON PADRÃO (A) FENOL (10 MIN DE REAÇÃO), (B) HIDROQUINONA (10 MIN DE REAÇÃO) (C) ESPECTRO DE MASSAS PARA O PADRÃO DE DIACETATO DE HIDROQUINONA (NIST MS SEARCH 2.0)

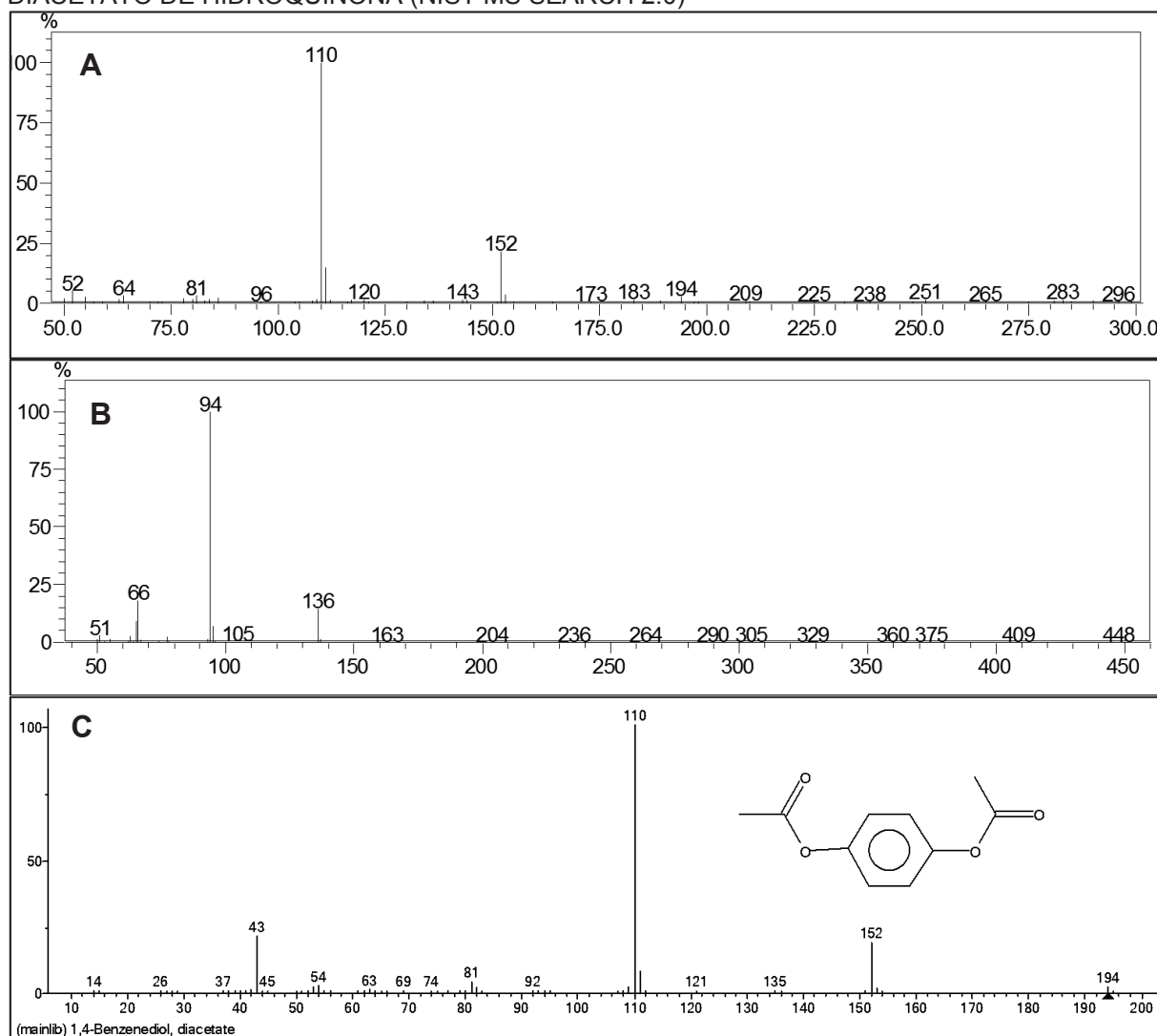


FIGURA A4 – ESPECTRO DE MASSAS OBTIDO PARA FENOL, NA DEGRADAÇÃO DO BENZENO EM SISTEMA CATALISADO PELA FERRIHIDRITA (30 MIN DE REAÇÃO)

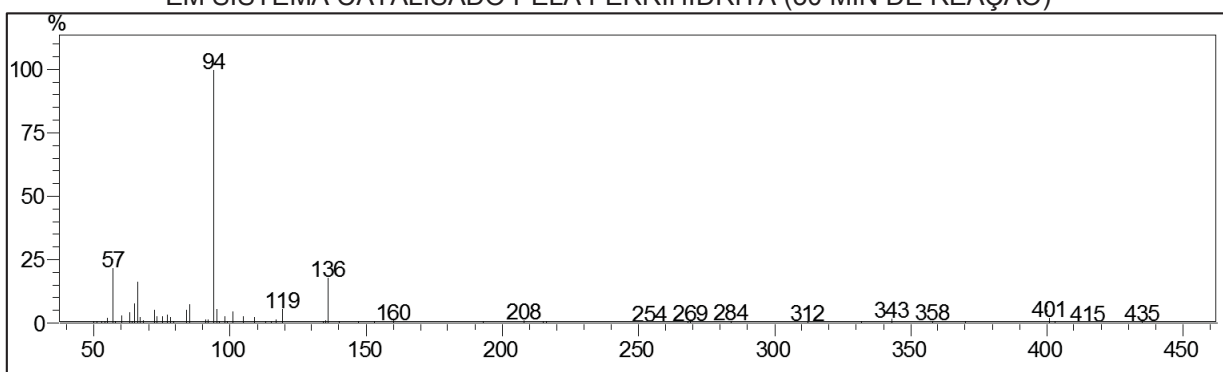


FIGURA A5 – ESPECTRO DE MASSAS OBTIDO PARA FENOL, NA DEGRADAÇÃO DO BENZENO EM SISTEMA CATALISADO PELA SOLO (60 MIN DE REAÇÃO)

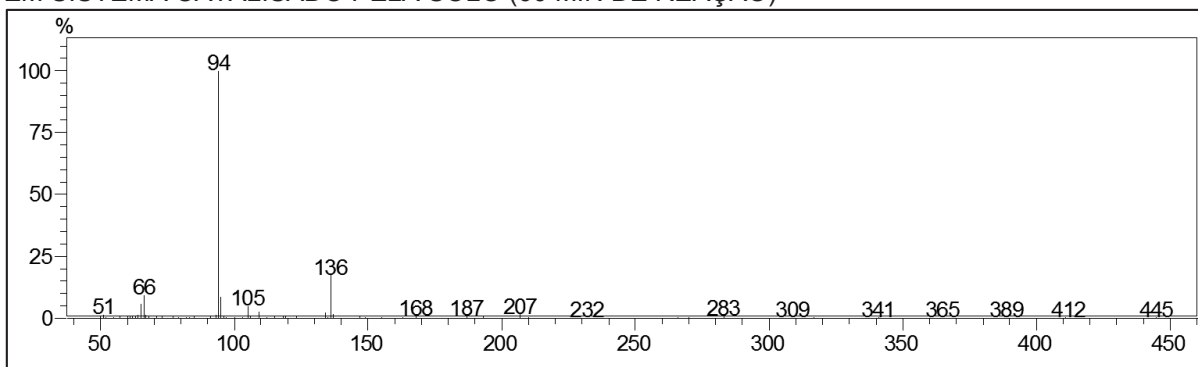


FIGURA A6 – ESPECTRO DE MASSAS OBTIDO PARA OS CRESOIS, NA DEGRADAÇÃO DO TOLUENO EM SISTEMA DE FENTON PADRÃO (60 MIN DE REAÇÃO)

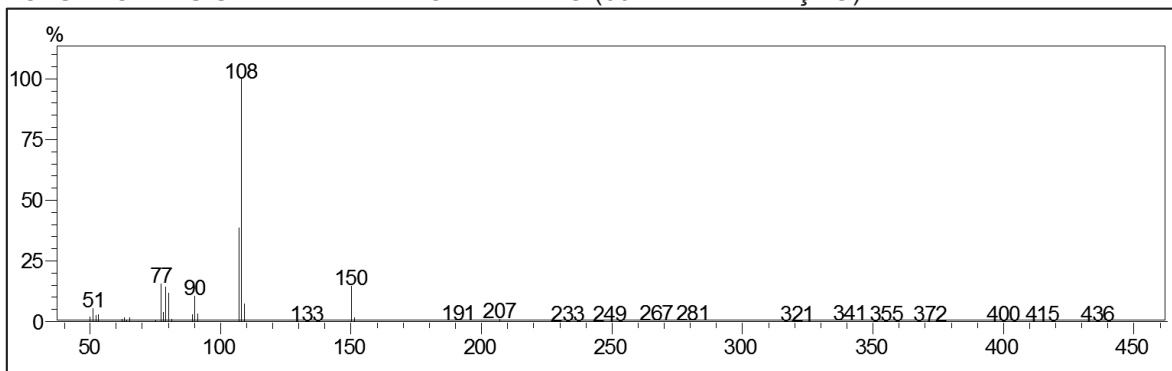


FIGURA A7 – ESPECTRO DE MASSAS OBTIDOS PARA A DEGRADAÇÃO DO TOLUENO EM SISTEMA CATALISADO POR Fh (A) BENZALDEÍDO (15 MIN DE REAÇÃO) E (B) ESPECTRO DE MASSAS PARA O PADRÃO DE BENZALDEÍDO (NIST MS SEARCH 2.0)

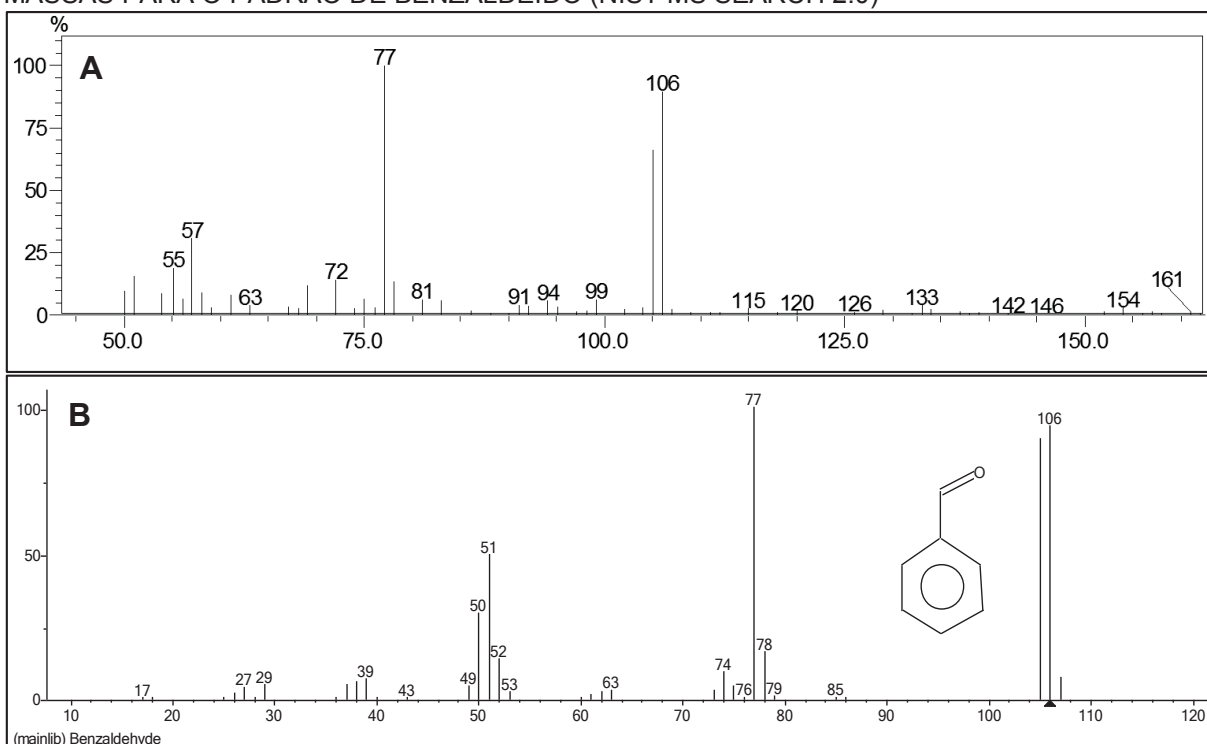


FIGURA A8 – ESPECTRO DE MASSAS OBTIDOS A DEGRADAÇÃO DO TOLUENO EM SISTEMA CATALISADO PELO SOLO (30 MIN DE REAÇÃO) (A) CRESÓIS, (B) ÁCIDO BENZOICO E, (C) ESPECTRO DE MASSAS PARA O PADRÃO DO ÁCIDO BENZOICO (NIST MS SEARCH 2.0)

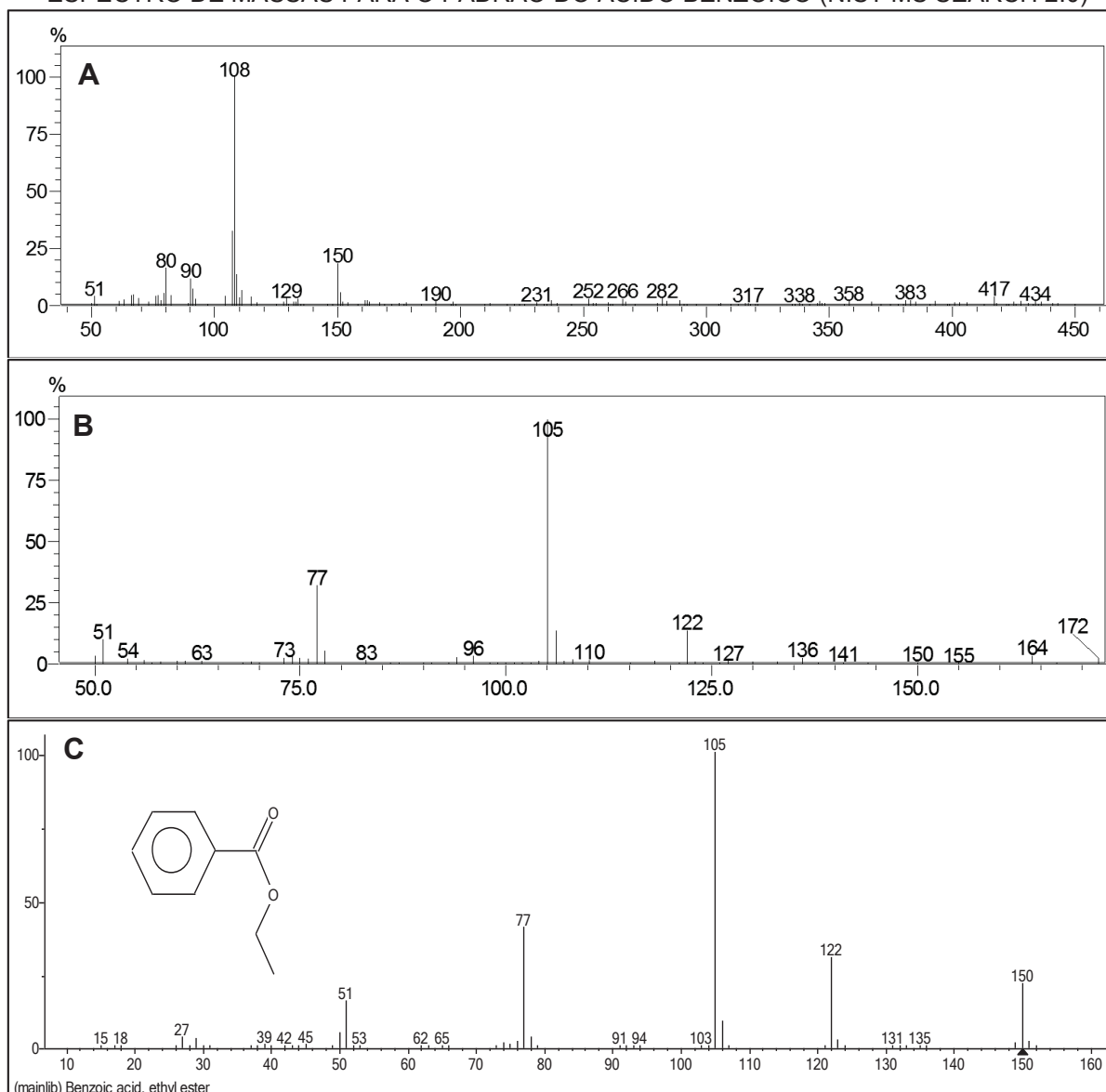


FIGURA A9 – ESPECTRO DE MASSAS OBTIDOS A DEGRADAÇÃO DO P-XILENO EM SISTEMA DE FENTON PADRÃO (30 MIN DE REAÇÃO) (A) 2,5-DIMETILFENOL, (B) P-TOLUALDEIDO E, (C) ESPECTRO DE MASSAS PARA O PADRÃO DO P-TOLUALDEIDO (GCMS POSTRUN ANALYSIS)

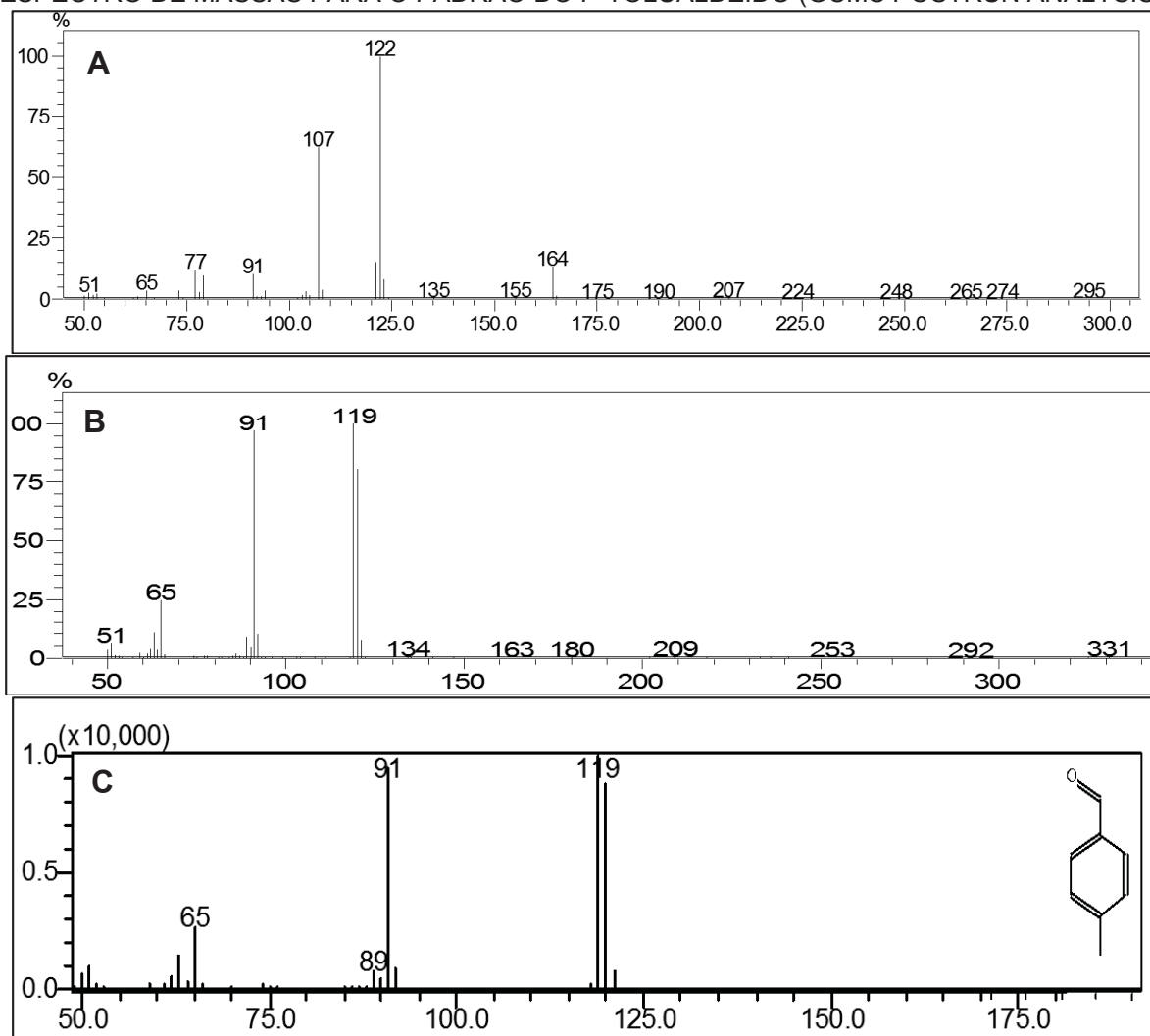


FIGURA A10– ESPECTRO DE MASSAS OBTIDO PARA O P-TOLUALDEIDO NA DEGRADAÇÃO DO P-XILENO EM SISTEMA DE CATALISADO POR FH (30 MIN DE REAÇÃO)

