UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**EFEITOS SECUNDÁRIOS RESULTANTES DA
APLICAÇÃO DE MÉTODOS OXIDATIVOS PARA
DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES
ORGÂNICOS EM SOLOS**

Marisa Santiago Pugas

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

São Paulo
2015
(Versão Revisada)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Pugas, Marisa Santiago

Efeitos secundários resultantes da aplicação de métodos oxidativos para degradação de contaminantes orgânicos em solos / Marisa Santiago Pugas. - São Paulo, 2014.

108 p.: il + mapas.

Tese (Doutorado) : IGc/USP

Orient.: Hipolyto, Raphael

1. BTEX 2. Gasolina 3. Processos oxidativos 4. Mobilização iônica 5. Íons metálicos I. Título

Dedico à minha família e ao Prof. Raphael.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Raphael Hypolito pela paciência e orientação.

À Seção de Pós-Graduação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo pela infra-estrutura colocada à disposição.

À técnica do Centro de Pesquisas de águas Subterrâneas – CEPAS, Lúcia Helena da Silva, ao técnico Paulo Ernesto Mori do Laboratório de Fluorescência de raios X, ao técnico Flávio do Laboratório de Difração de raios X e ao técnico José Paulo do Laboratório de Preparação de Amostras.

Ao Tadeu da Seção de Apoio Acadêmico da Pós-Graduação.

Aos funcionários Ana Paula Cabanal, Magali Poli Fernandes Rizzo, Leonardo José Cappucci e Katherine Kutsumbos Hummel da secretaria de Pós-Graduação do Instituto de Geociências, pela atenção prestada.

À Sandra Andrade que me orientou inúmeras vezes nas análises e tratamento de dados químicos e físico-químicos.

À FAPESP pelo auxílio à pesquisa (Processo Nº 08/58123-2).

Ao amigo Diego Bernal, pelas figuras dos experimentos.

Aos amigos Daniela, Ernesto, Mirian, Sibele, Silvia, Claudia e Janaína pelo apoio constante.

À todos que de alguma maneira colaboraram e me apoiaram para realização deste trabalho.

Ao meu esposo Carlos, companheiro de todas as horas.

À minha querida família, alicerce para toda minha vida.

À Deus, por tudo.

"A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original".

Albert Einstein

RESUMO

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos constitui-se em sérios e preocupantes problemas à saúde do homem e ao meio ambiente. A presença de gasolina como agente poluidor em solos e águas, se deve, na maioria das vezes, a defeitos na estrutura dos tanques de estocagem em postos de abastecimento, vazamentos em tubulações de refinarias, acidentes com caminhões de transporte etc.

Das substâncias que compõe a gasolina, mais de 200 são reconhecidamente tóxicas, dentre elas encontram-se o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). O combustível derramado, inicialmente estará presente na Zona Não-Saturada sob a forma adsorvida ou de vapor. Em contato com a fase aquosa, devido o fenômeno de cossolvência, os compostos BTEX se dissolverão parcialmente, sendo os primeiros contaminantes a atingir a água subterrânea deteriorando sua qualidade.

A contaminação depende principalmente da extensão do vazamento, das características do solo e, em geral, só são percebidas quando descobertos seus efeitos deletérios.

Atualmente, dentre os métodos de descontaminação *in situ*, destacam-se os Processos Oxidativos e os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Nos oxidativos utilizam-se reagentes como peróxido de hidrogênio, permanganato e persulfato; os POAs se baseiam na produção de radicais hidroxil ($OH^{\bullet}$) que podem ser obtidos a partir do Reagente Fenton e Foto - Fenton.

Os agentes oxidantes promovem total degradação de grande variedade de substâncias perigosas resultando em compostos inócuos como gás carbônico e água. O uso dessas técnicas de descontaminação, entretanto, na maioria das vezes, leva a efeitos secundários indesejáveis ao meio ambiente. Visando estudar as alterações no solo e na água, foram realizados experimentos laboratoriais utilizando um Latossolo artificialmente impactado por gasolina e tratado com os reagentes Fenton, peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio e permanganato de potássio.

Os estudos permitem afirmar que os tratamentos oxidativos resultam em diminuição do pH, redução dos teores de bases trocáveis e, por se tratar de processos pouco seletivos, ocasionam a degradação da matéria orgânica natural do solo. Essas alterações favorecem a dessorção de íons metálicos que são liberados para fase aquosa em concentrações que excedem até centenas de vezes o limite estabelecido pela legislação.

Os resultados obtidos comprovam que os efeitos secundários consequentes das técnicas de degradação oxidativa, aplicadas às áreas impactadas por compostos benzênicos, afetam o meio ambiente e alteram a qualidade das águas tornando-as inadequadas para o consumo humano.

Palavras-chave: BTEX, gasolina, Processos Oxidativos, mobilização iônica, íons metálicos

ABSTRACT

The contamination of soils and groundwater by organic compounds is a serious and worrying problem for the health of the human being and the environment. The presence of petrol as a polluting agent in soil and water occurs, in most cases, due to defects in the structure of the storage tanks at petrol stations, leaks in tubing of the oil refineries, accidents involving tanker lorries etc.

Among the substances that are in the chemical composition of gasoline, more than 200 are known to be toxic, including benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX). The spilt petrol shall be present, in the early stages, in the Non-Saturated Zone in the adsorbed or vapour forms. In contact with the aqueous phase, due to the phenomenon of cosolvency, the BTEX compounds shall partially dissolve, and the first contaminants to reach the water causing a deterioration in its quality.

Contamination depends mainly on the extension of the leak, the characteristics of the soil and, in general, are only perceived when their harmful effects are discovered.

Currently, among the in situ methods of decontamination we could mention the Oxidative Processes and the Advanced Oxidative Processes (AOPs). In the oxidative process, reagents such as hydrogen peroxide, permanganate and persulphate are used; in contrast, the AOPs are based on the production of hydroxyl radicals ($OH^\bullet$) which can be obtained based on the Fenton reagent and photo-Fenton.

Oxidising agents bring about the total degradation of many harmful substances which are turned into harmless compounds such as carbon dioxide and water. The use of these decontamination techniques, however, often leads to undesirable secondary effects on the environment. Aiming to study the changes to soil and water, laboratory experiments were conducted using a Latosol which was artificially impacted by petrol, and then treated with Fenton, hydrogen peroxide, sodium persulphate and potassium permanganate reagents.

The studies conducted as part of this project allow us to say that oxidising treatment results in a decline of pH, reduction of the content of exchangeable bases and, as these processes are of low selectivity, they also lead to the degradation of the natural organic matter of the soil. These changes favour the desorption of metallic ions, which are released into the aqueous phase at concentrations which are often hundreds of times more than the limit established by legislation.

The results obtained also proved that the secondary effects resulting from degradation techniques based on oxidation as applied to areas that have had the impact of benzene compounds affect the environment and also change the quality of the waters, that are unsuitable for human consumption.

Key Words: Soil, Water, BTEX, Petrol, Oxidising Process, Ionic Mobility Speed, Metallic Ions.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.	Estrutura química dos compostos BTEX.	07
FIGURA 2.	Mapa Pedológico do Município de Cotia.	44
FIGURA 3.	Mapa de localização da área de coleta das amostras de solo.	45
FIGURA 4.	Mapa com as principais vias de acesso à área de coleta das amostras de solo.	45
FIGURA 5.	Mapa geológico do Município de Cotia.	46
FIGURA 6.	Pluviograma Acumulado Médio Mensal. Média dos postos Cachoeira da Graça entre os anos 1935 e 2004 e o Caucaia do Alto, entre os anos 1936 a 2004.	46
FIGURA 7.	Coleta de solo (Latossolo) em uma área na Cidade de Cotia - SP utilizando escavadeira e trado tipo holandês.	47
FIGURA 8.	Projeção em Diagrama Triangular de Sheppard dos dados granulométricos das amostras do solo estudado (A, B e C).	50
FIGURA 9.	Difratogramas das amostras de solo nas profundidades A (0,00 - 0,10 cm) (a), solo B (0,10 - 0,75 cm) (b) e solo C (0,75 - 100 cm) (c).	51
FIGURA 10.	Esquema de montagem dos experimentos com kitassatos E1.	60
FIGURA 11.	Colunas utilizadas nos experimentos em colunas (E2).	66
FIGURA 12.	Evolução do pH nos experimentos com solo referência (a) e com aqueles tratados com reagentes Fenton (b), Peróxido de hidrogênio (c), Persulfato (d) e Permanganato (e).	68
FIGURA 13.	Evolução dos valores de Eh nos experimentos E1 com solo referência (a) e com solos contaminados tratados com reagentes oxidantes Fenton (b), Peróxido de hidrogênio (c), Persulfato (d) e Permanganato (e).	69
FIGURA 14.	Mobilização de íons Al, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn dos experimentos E1.	72
FIGURA 15.	Diagramas $Eh = f(pH)$ de compostos de cromo, ferro e manganês e projeção dos resultados dos experimentos com reagentes Fenton (E1-A, E1-B e E1-C), peróxido de hidrogênio (E1-D, E1-E e E1-F), persulfato de sódio (E1-G, E1-H, E1-I e E1-J) e permanganato de potássio (E1-K, E1-L e E1-M) - medidos à 25°C, 1 atm e concentração de $10^{-6} \text{ mg L}^{-1}$.	73
FIGURA 16.	Diagrama de concentração de Al em função do pH e projeção dos resultados dos testes com reagentes Fenton (E1-A, E1-B e E1-C), peróxido de hidrogênio (E1-D, E1-E e E1-F), persulfato (E1-G, E1-H, E1-I e E1-J) e permanganato (E1-K, E1-L e E1-M).	74
FIGURA 17.	Mobilização de íons Al, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn dos experimentos E2.	80

- FIGURA 18. Diagramas $Eh = f(pH)$ de compostos de cromo, ferro e manganês e projeção dos resultados dos testes com reagentes Fenton (E2-A), peróxido de hidrogênio (E2-B), persulfato (E1-C) e permanganato (E1-D) - medidos à 25°C, 1 atm e concentração de $10^{-6} \text{ mg L}^{-1}$. 81
- FIGURA 19. Diagrama de concentração de Al em função do pH e projeção dos resultados dos testes com reagentes Fenton (E2-A), peróxido de hidrogênio (E2-B), persulfato (E2-C) e permanganato (E2-D). 82

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.	Índice de octanagem de alguns compostos orgânicos.	07
TABELA 2.	Especificação da gasolina brasileira.	08
TABELA 3.	Especificação dos alcoóis combustíveis AEAC e AEHC.	09
TABELA 4.	Causas de vazamento de gasolina em postos de combustíveis no Estado de São Paulo.	10
TABELA 5.	Principais propriedades dos compostos orgânicos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX).	14
TABELA 6.	Solubilidade de alguns hidrocarbonetos em água e respectivos coeficientes de partição (K_{ow}).	15
TABELA 7.	Tratamentos para remediação de áreas contaminadas por compostos orgânicos.	21
TABELA 8.	Reatividade dos agentes oxidantes.	22
TABELA 9.	Eficiência dos processos oxidativos para degradação de compostos orgânicos.	23
TABELA 10.	Oxidação de contaminantes orgânicos em solos e águas subterrâneas por peróxido de hidrogênio.	24
TABELA 11.	Produção de oxigênio reativo de alguns reagentes.	26
TABELA 12.	Mobilidade no solo dos íons Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn.	32
TABELA 13.	Estados de oxidação e especiação de Cr, Mn, Pb, Ni e Zn na solução do solo.	33
TABELA 14.	Adsorção de íons metálicos em sistemas competitivos.	34
TABELA 15.	Impacto de atributos do solo na mobilidade de elementos-traço.	35
TABELA 16.	Profundidade de coleta dos solos.	47
TABELA 17.	Análise granulométrica dos solos coletados na área de estudos em diferentes profundidades.	49
TABELA 18.	Composição química das amostras de solo – elementos maiores (%).	52
TABELA 19.	Composição química das amostras de solos – elementos traços (mg kg^{-1}).	52
TABELA 20.	Resultados de íons intersticiais (extraídos com água), adsorvidos e totais (extraídos com HNO_3 8M) dos solos amostrados nos pontos A, B e C (mg kg^{-1} de solo).	53
TABELA 21.	Resultados da determinação de pH das amostras A, B e C de solo.	54
TABELA 22.	Determinação de matéria orgânica e CTC ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) dos solos.	54

TABELA 23.	Referências de pesquisas com aplicação de agentes oxidativos para tratamento de solos e águas subterrâneas impactados por compostos orgânicos.	55
TABELA 24.	Concentração de BTEX (mg dm^{-3}) da mistura da gasolina G1 empregada nos experimentos.	56
TABELA 25.	Padrões nacionais para substâncias químicas na água.	57
TABELA 26.	Padrões nacionais (mg kg^{-1}) para BTEX no solo.	58
TABELA 27.	Concentração de BTEX (mg kg^{-1} de solo) adicionada ao solo utilizado no experimento E1.	59
TABELA 28.	Massa (g) dos reagentes aplicados nos experimentos com solo contaminado e reagente Fenton.	61
TABELA 29.	Massa (g) dos reagentes aplicados nos experimentos com solo contaminado e peróxido de hidrogênio.	62
TABELA 30.	Massa (g) dos reagentes aplicados nos experimentos com solo contaminado e persulfato de sódio.	63
TABELA 31.	Massa (g) dos reagentes aplicados nos experimentos com solo contaminado e permanganato de potássio.	63
TABELA 32.	Resumo dos tratamentos aplicados nos experimentos E1.	64
TABELA 33.	Concentração de BTEX adicionada ao solo do experimento E2.	65
TABELA 34.	Resumo dos dados dos tratamentos aplicados nos experimentos E2.	67
TABELA 35.	pH medidos no início ($t = 0$) e ao término dos experimentos (120 min).	68
TABELA 36.	Eh medidos no início ($t = 0$) e ao término dos experimentos (120 min).	69
TABELA 37.	Padrão de intervenção para águas subterrâneas (mg dm^{-3}), de potabilidade da água para consumo humano (mg dm^{-3}) e resultados de BTEX residual nas soluções dos experimentos com solos contaminados após tratamentos oxidativos (mg dm^{-3}).	70
TABELA 38.	Padrão (mg dm^{-3}) de intervenção para águas subterrâneas, de potabilidade da água para consumo humano e resultados (mg dm^{-3}) de íons mobilizados durante as reações de oxidação dos contaminantes orgânicos (BTEX) nos Experimentos E1.	71
TABELA 39.	Resultados de ΔpH , Matéria Orgânica e Capacidade de Troca Catiônica dos solos após aplicação dos tratamentos oxidativos.	76
TABELA 40.	Valores de referência da qualidade, prevenção e intervenção (mg kg^{-1}) para solos (CETESB, 2014) e resultados de BTEX residual (mg kg^{-1}) nos solos após os tratamentos oxidativos E2-A, E2-B, E2-C e E2-D.	78
TABELA 41.	Valores de pH e Eh (mV) finais medidos nas soluções percoladas.	78

TABELA 42.	Padrão de intervenção para águas subterrâneas (mg dm^{-3}), de potabilidade da água para consumo humano (mg dm^{-3}) e resultados de BTEX residual (mg dm^{-3}) mobilizados durante os experimentos E2-A, E2-B, E2-C e E2-D.	79
TABELA 43.	Padrão (mg dm^{-3}) de intervenção para águas subterrâneas, de potabilidade da água para consumo humano e resultados (mg dm^{-3}) de íons mobilizados durante as reações de oxidação dos contaminantes orgânicos (BTEX) nos Experimentos E2.	79

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	iii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vii
1. Introdução	01
2. Objetivos	05
3. Gasolina automotiva e contaminação por BTEX	06
3.1 - Gasolina automotiva	06
3.2 - Postos de abastecimento	10
3.3 - Compostos BTEX no meio ambiente	13
3.4 - BTEX - Toxicidade	15
Benzeno	15
Etilbenzeno	16
Tolueno	17
Xilenos	18
4. Remediação de áreas contaminadas por BTEX	18
4.1 - Técnicas de remediação	18
4.2 - Processos oxidativos	24
Peróxido de hidrogênio	24
Reagente Fenton	26
Persulfato de sódio	29
Permanganato de potássio	31
5. Atributos de solos e mecanismos de retenção iônica	32
5.1 - Elementos de interesse	36
Alumínio	36
Chumbo	37
Cobre	38
Cromo	39
Ferro	40
Manganês	41
Níquel	42
Zinco	43
6. Materiais e métodos	44
6.1 - Solo	44

6.2 - Atividades de campo	47
6.3 - Trabalhos laboratoriais	48
Caracterização dos solos	48
Análises granulométricas	49
Análise mineralógica	51
Análises químicas	52
Extração intersticial e total dos íons metálicos	53
pH, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica	54
7. Experimentos	55
Gasolina	56
Legislação - água e solo	57
7.1 - Experimentos E1	58
Experimento referência (branco)	61
Reagente Fenton	61
Peróxido de hidrogênio	62
Persulfato de sódio	62
Permanganato de potássio	63
7.2 - Experimentos E2	64
Experimentos em colunas	65
8. Resultados	68
8.1 - Experimentos com kitassatos - E1	68
8.2 - Experimentos em colunas - E2	75
Solos	76
Soluções percoladas	78
9. Discussões	83
10. Conclusões	86
11. Referências	88

1. INTRODUÇÃO

Há décadas, o desenvolvimento industrial e tecnológico têm permitido a transformação de substâncias químicas em produtos que proporcionam melhor qualidade de vida e crescimento econômico às nações. Contudo, os cuidados nas etapas de armazenamento, manuseio e destinação tanto de matérias primas quanto dos produtos acabados, nem sempre são realizados de forma adequada para preservação da salubridade ambiental e, como consequência, solos, águas superficiais e subterrâneas, são contaminados por compostos nocivos que comprometem a qualidade dos recursos naturais e a saúde da população.

São muitas as áreas contaminadas e os principais agentes contaminantes são: hidrocarbonetos aromáticos (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010; BRITTO e RANGEL, 2008; DONAIRE, 2007; FERREIRA, 2010; GODOI e GODOI, 2010; GUEDES, et al., 2010), compostos organoclorados (ALVES et al., 2010; CÔRTEZ et al., 2011; FROEHNER; LUZ; MACHADO, 2010; KOIKE, 2007), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (JACQUES et al., 2007; MACHADO, et al., 2009; VIEIRA, 2012) agrotóxicos (inseticidas, pesticidas e herbicidas) (GAMA; OLIVEIRA; CAVALCANTE, 2013; MOREIRA et al., 2012; RIBEIRO et al., 2007; SAITO, 2007) e metais pesados (EZAKI et al, 2009; GAMITO; HYPOLITO; PUGAS, 2012; PUGAS e HYPOLITO, 2012; SUMI et al, 2013). Dentre essas substâncias destacam-se os compostos derivados de petróleo que compreendem diversos tipos de solventes, matérias primas e combustíveis.

Segundo levantamento da CETESB (2013a) os solventes aromáticos (BTEX) lideram a lista dos principais grupos de contaminantes nas áreas contaminadas do Estado de São Paulo com 33,8%, seguidos por combustíveis líquidos (29,3%), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPAs (19,3%) e metais (7,7%).

Salvo diversas tentativas e pesquisas para obtenção de alternativas capazes de substituir a gasolina e o óleo diesel, o petróleo tem sido a principal fonte de combustível veicular.

De interesse para este trabalho tem-se a gasolina. Ela é uma mistura complexa de hidrocarbonetos com moléculas de 5 a 12 carbonos, obtida pela destilação fracionada do petróleo entre 30°C e 225°C. Sua composição é bastante variável dependendo principalmente da origem e tipo de petróleo que a gerou, dos processos utilizados no refino e da existência de aditivos que são adicionados para melhorar a octanagem (OLIVEIRA, et al., 2004).

A gasolina tipo C, com cor amarela alaranjada, é do tipo comum comercializado nos postos de abastecimento, sua octanagem mínima é de 82. A gasolina Premium é um combustível, com cor amarelo palha, desenvolvido pela Petrobrás e apresenta

octanagem mínima 91 e menor teor de enxofre que a gasolina comum. A gasolina aditivada é a gasolina comum contendo aditivos como detergentes/dispersantes, cujo objetivo é manter limpo (isento de depósitos) todo o sistema de combustível do veículo.

O potencial poluente da gasolina está diretamente relacionado com a presença dos hidrocarbonetos aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e orto, meta e para xilenos (BTEX). Estes possuem como característica principal a presença de anel benzênico. São substâncias voláteis, menos densas que a água (LNAPL – Light non-aqueous phase liquids), utilizadas principalmente para aumentar o índice de octanagem da gasolina (AHMAD; SCHNITKER; NEWELLET, 2007; HORNIG et al., 2008; LOURENÇO, 2006).

Além da gasolina, os BTEX são empregados em diversos outros produtos. O benzeno é utilizado na produção de borrachas, plásticos, Nylon, pesticidas e tintas. O tolueno é um importante produto químico comercial usado geralmente como agente de diluição de tintas e como solvente na produção de resinas, colas e óleos. O etilbenzeno é utilizado na produção do estireno e polímeros sintéticos. Os xilenos geralmente são usados como solventes e nos processos de tingimento de couro e na produção de bactericidas, herbicidas e óleos lubrificantes (TRIGUEIROS, 2008).

Os seis compostos BTEX são depressores do sistema nervoso central, sendo o benzeno reconhecidamente carcinogênico; a exposição contínua a ele pode causar leucemia (AZEVEDO e CHASIN, 2003; CORSEUIL e KAIPPER, 2004; FARHADI; TAHMASEBI; MALEKI, 2009; FINOTTI et al., 2009; IARC, 2006; MARIANO, 2006; NIOSH, 2006; TIBURTIUS; ZAMORA; LEAL, 2004).

A presença do BTEX em solos e águas subterrâneas se deve, na maioria das vezes, a acidentes com tanques de estocagem de petróleo em postos de abastecimento, vazamentos em tubulações de refinarias, acidentes com caminhões e navios cargueiros de transporte etc. (MINDRISZ, 2006; NEVES, 2010; TROVÃO, 2006).

A preocupação relacionada à presença de BTEX no meio natural é cada vez mais pertinente em função do elevado número de postos de abastecimento, deterioração da qualidade das águas e uso crescente da água subterrânea para consumo humano. No Brasil, segundo os dados da Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2013a), existem 39 450 postos revendedores de combustíveis automotivos, não existindo ainda estimativas do número de tanques com vazamentos ou prestes a vazar.

Em 2012 o Estado de São Paulo consumiu aproximadamente 26% da gasolina Tipo C (veicular) distribuída em todo o Brasil. A região Sudeste é a maior consumidora do combustível comprando 45% de toda gasolina do país. Nas demais regiões, a distribuição do combustível foi de: 20% para Região Sul, 18% Região Nordeste, 9% Região Centro-Oeste e 6% para Região Norte (ANP, 2013a).

O Estado de São Paulo lidera o *ranking* de número de postos revendedores de combustível com cerca de 23% do Brasil. Na Região Sudeste são cerca de 41%, as Regiões Nordeste e Sul apresentam aproximadamente 23% e 21%, respectivamente, dos postos de abastecimento do território nacional, a Região Centro-Oeste conta com cerca de 9% e a Região Norte, com 7% (ANP, 2013a).

No Estado de São Paulo, cerca de 75% das áreas contaminadas correspondem a contaminação causada por postos de abastecimento de combustíveis, superando os casos de contaminações ocasionadas pelas atividades industriais (16%), comerciais (5%), instalações para destinação de resíduos (3%) e acidentes, áreas agrícolas, e disposição inadequada de resíduos que somam 1% (CETESB, 2013a).

Os grandes vazamentos acidentais de petróleo são preocupantes e ocupam grande espaço nos veículos de comunicação, contudo, estima-se que a principal fonte de contaminação por estas espécies ocorre devido a pequenos e contínuos vazamentos de combustível em postos de abastecimento.

Em postos de gasolina as principais causas de vazamentos são falhas humanas durante a descarga do combustível e defeitos na estrutura dos tanques.

Vazamentos de tanques de armazenamentos subterrâneos de gasolina e derramamentos acidentais em superfície, em geral, apresentam comportamentos distintos para cada compartimento contaminado. Parte do produto é retida nas partículas do solo formando uma fase sorvida e parte, ao atingir o nível d'água, devido sua característica pouco solúvel e menos densa que ela, forma uma camada sobrenadante denominada fase livre. O contato direto da fase livre com a água ocasiona solubilização de parte do produto orgânico, gerando uma pluma de contaminação que corresponde à fase dissolvida. A quantidade de produto que se dissolve depende essencialmente de sua solubilidade e grau de mistura entre a camada de contaminante e a zona saturada, isto é, do coeficiente de partição (K_d).

Hidrocarbonetos em fase de vapor - compostos orgânicos voláteis (COV) - resultam da volatilização de hidrocarbonetos da zona vadosa e hidrocarbonetos dissolvidos na água do solo. São mais densos que o ar e têm alta velocidade de difusão que os tornam bons indicadores de vazamentos de combustíveis como a gasolina e o diesel.

Por ser pouco solúvel em água, a gasolina derramada, contendo mais de uma centena de componentes, inicialmente estará presente no subsolo como líquido de fase não-aquosa. Em contato com a água, os compostos BTEX se dissolverão parcialmente, sendo os primeiros contaminantes a atingir o lençol freático.

A mistura de solventes hidrofílicos à gasolina, como a adição de etanol, é fator determinante para o fenômeno de cossolvência que altera os coeficientes de partição dos

hidrocarbonetos, aumentando consideravelmente a solubilidade e o transporte dos compostos orgânicos na fase aquosa. Como a gasolina produzida no Brasil contém de 20% a 25% de álcool, as interações entre o etanol e os hidrocarbonetos aromáticos causam comportamento diferente no deslocamento da pluma quando comparado ao comportamento da gasolina pura. (CHEN; BARKER; GUIB, 2008; FINOTTI et al., 2009; ZOBY, 2006).

Os principais efeitos decorrentes de um derramamento com gasolina comercial no Brasil estão associados a interação do etanol com os hidrocarbonetos presentes na gasolina. Essa interação pode causar aumento na concentração dos hidrocarbonetos na água e dificultar os processos de degradação dos compostos BTEX, uma vez que as moléculas de álcool passam a ser preferenciais às estruturas benzênicas. Desta forma, a presença do etanol em derramamentos de gasolina pode aumentar o tempo que os processos naturais de atenuação levam para eliminar os contaminantes presentes na água subterrânea.

A distribuição geográfica dos postos de abastecimento, o grande número de unidades, bem como a diminuição da taxa de atenuação natural de BTEX em solos e águas subterrâneas, indicam a necessidade de aprimoramento dos métodos de remediação que possam ser aplicados em locais de difícil acesso e que requerem pouca infraestrutura, como é o caso da oxidação química *in situ*.

Quando um composto químico em sua fase líquida é disponibilizado no meio ambiente seu efeito, nocivo ou não, dependerá de suas características químicas e físico-químicas e os processos de remediação, quase sempre, são baseados nessas propriedades, especialmente quando se trata de compostos orgânicos.

Atualmente, dentre as técnicas de descontaminação ambiental, os processos oxidativos têm se mostrado como excelente alternativa para o tratamento de resíduos, principalmente em razão de sua elevada eficiência de degradação frente a substratos resistentes. Tais métodos empregam reagentes altamente oxidantes, que reagem com grande variedade de substâncias, promovendo total transformação para compostos inócuos como gás carbônico e água (GRACIANO et al., 2012; MORAIS e ZAMORA, 2005; NOGUEIRA, et al., 2007).

Entre os processos de oxidação podem ser mencionados os que utilizam ozônio, radiação ultravioleta, peróxido de magnésio, decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido (Reação de Fenton ou Foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio (Fotocatálise Heterogênea) e óxido de zinco (NEYENS e BAEYENS, 2003; NOGUEIRA, et al., 2007). Pode-se citar ainda, os processos químicos oxidativos que utilizam íons permanganato e persulfato.

As técnicas de tratamento como as que utilizam Reagente Fenton, peróxido de hidrogênio, persulfato e permanganato, empregam reagentes com elevado potencial de oxidação que, em geral, são aplicadas sob condições de pH fortemente ácidas. Estes fatores interferem diretamente na estrutura do solo e, principalmente, nos fenômenos de sorção que regulam a disponibilidade de íons para a fase aquosa.

O comportamento e, conseqüentemente, a toxicidade dos íons metálicos estão relacionados à capacidade do solo de mantê-los retidos em sua fase sólida, assim, a grande complexidade e heterogeneidade dos solos resultam em uma gama de parâmetros que interagem, exigindo estudos bastante criteriosos para a tomada de decisões com relação à técnica de degradação aplicada (McBRIDE, 1994).

As reações de oxidação severas e não seletivas que ocorrem durante o processo de degradação afetam, além dos contaminantes, outros compostos do solo. Como consequência, produzem mudanças como: redução dos teores de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica, variação do pH e Eh das soluções intersticiais e conseqüentemente mobilidade de íons metálicos que interferem na qualidade do solo e das águas subterrâneas. Neste contexto, o conhecimento das alterações nas propriedades do solo bem como dos mecanismos de mobilidade e fixação iônica são de fundamental importância para seleção da melhor técnica adotada em cada área e minimização dos efeitos indesejáveis da remediação.

Para reproduzir as condições de degradação de compostos contaminantes assim como os efeitos secundários causados no solo, foram realizados experimentos com solo artificialmente impactado por gasolina e tratados com reagentes oxidantes Fenton, peróxido de hidrogênio, persulfato e permanganato. Os resultados foram avaliados através de análises químicas dos solos e estudos das soluções percoladas após o processo de remediação.

2. OBJETIVOS

Determinar experimentalmente os efeitos secundários resultantes dos processos de remediação por agentes oxidativos Fenton, peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio e permanganato de potássio.

Estudar os mecanismos de adsorção/dessorção dos íons Al, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn pela ação dos agentes oxidantes que podem causar alteração na qualidade dos solos e das águas subterrâneas.

3. GASOLINA AUTOMOTIVA E CONTAMINAÇÃO POR BTEX

3.1 - GASOLINA AUTOMOTIVA

A gasolina automotiva é constituída por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, substâncias oxigenadas, compostos de nitrogênio, enxofre e alguns metais em baixas concentrações.

Dentre diversos fatores, a octanagem da gasolina interfere sobremaneira na eficiência do motor de um carro. Octanagem de um combustível é a capacidade que ele tem, em mistura com o ar, de resistir a altas temperaturas na câmara de combustão, sem sofrer detonações. Quanto maior a octanagem, maior será a resistência à detonação. Para definir a escala de octanagem foi atribuído ao iso-octano (2,2,4-trimetil-pentano) o índice 100 e ao heptano atribuiu-se o valor zero (LOURENÇO, 2006).

O índice de octanagem é determinado pela quantidade de detonações que o combustível causa em relação ao iso-octano e ao heptano, assim, um índice de octanagem igual a 70 corresponde a um combustível com resistência à compressão igual ao de uma mistura de 70% de iso-octano e 30% de heptano. Alguns combustíveis apresentam índice de octanagem superior a 100, o que é possível graças à adição de antidetonantes (LOURENÇO, 2006).

A gasolina original produzida apenas por destilação do petróleo tem índice de octanagem 50, que é muito baixo para ser utilizada em veículos. Uma mistura de ar e gasolina deste tipo, antes que seja comprimida e receba uma descarga elétrica para provocar sua ignição, tende a sofrer ignição espontânea no cilindro do motor e, como consequência, o motor sofre detonações e perda da potência. Para superar esse problema toda gasolina é formulada contendo substâncias antidetonantes. Ao contrário dos alcanos lineares e cicloalcanos, os alcanos ramificados, tais como o 2, 2, 4 trimetil pentano apresentam excelentes características de combustão, contudo, eles não ocorrem naturalmente em quantidades significativas no petróleo (DUARTE, 2003; MINDRISZ, 2006; OLIVEIRA et al., 2004).

A adição de pequenas quantidades de compostos como o chumbo tetrametila $Pb(CH_3)_4$, previne a detonação aumentando o índice de octanagem da gasolina, entretanto, em 1989, o Brasil foi um dos primeiros países a retirar o chumbo do combustível. Em substituição ao antidetonante à base de chumbo, são adicionadas quantidades significativas de compostos aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - BTEX (Figura 1) que apresentam elevada octanagem (Tabela 1) (LOURENÇO, 2006) e conferem um índice mínimo de 87 unidades (octanas) ao combustível, conforme especificação da Petrobras (PETROBRAS - FATOS e DADOS, 2014).

Figura 1 - Estrutura química dos compostos BTEX.

Tabela 1- Índice de octanagem de alguns compostos orgânicos.

Composto	Índice de octanagem
Benzeno	106
Etanol	112
p-Xileno	116
Metanol	116
Tolueno	118

Fonte: BAIRD (2002).

Segundo a AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP, 2013b), as gasolinas automotivas brasileiras são classificadas como:

I - gasolina A – gasolina produzida no País, importada ou formulada pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, isenta de componentes oxigenados e que atende ao Regulamento Técnico ANP N°3/2013;

II - gasolina C - é constituída de gasolina A e álcool etílico anidro combustível, nas proporções e especificações definidas pela legislação em vigor e que atende ao Regulamento Técnico ANP N°3/2013.

O Regulamento se aplica às gasolinas automotivas comercializadas em todo o território nacional e estabelece as especificações indicadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Especificação da gasolina brasileira.

Característica	Unidade	Especificação				Método	
		Gasolina comum		Gasolina premium			
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	ABNT	ASTM
Cor	—	(1)	(2)	(1)	(2)	visual (3)	
Aspecto	—	(3)	(3)	(3)	(3)		
Álcool Etílico Anidro Combustível - AEAC	%vol	1 máx (4)	(5)	1 máx. (4)	(5)	NBR 13992	
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0	65,0	65,0	—	—
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0	—	—
90% evaporado, máx. (6)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0	—	—
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0	2,0	2,0	—	—
Nº de Octano Motor - MON, mínimo.	—	(7)	82,0	—	—	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante - IAD, mínimo (8)	—	(7)	87,0	(7)	91,0	MB 457	D 2699 / D 2700
Pressão de Vapor a 37,8°C	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 14156	D 4953 / D 5190 D 5191 / D 5482
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	—	1	1	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx. (9)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 / D 2622 D 3120 / D 4294 / D 5453
Benzeno, máx. (9)	% volume	1,2	1,0	1,9	1,5	—	D 3606 / D 5443 D 6277
Chumbo, máx. (4)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005	—	D 3237
Hidrocarbonetos: (9)	% volume					MB 424	D 1319
Aromáticos, máx.		57	45	57	45		
Olefínicos, máx.		38	30	38	30		

Fonte: ANP (2013b).

Notas:

- De incolor a amarelada, isenta de corante.
- De incolor a amarelada e isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação.
- Límpido e isento de impurezas.
- Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.
- O álcool etílico anidro combustível (AEAC) a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.
- No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.
- A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor da octanagem MON (Método Motor Octane Number ou método Motor - ASTM D2700 - avalia a resistência da gasolina à detonação, na situação em que o motor está em plena carga e em alta rotação) e do Índice antidetonante (IAD) da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.
- Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON (Método Research Octane Number ou método Pesquisa - ASTM D2699 - avalia a resistência da gasolina à detonação, na situação em que o motor está carregado e em baixa rotação até 3000 rpm).
- Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de 22%±1% de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.

A gasolina automotiva brasileira também recebe de 18% a 25% de álcool em sua composição conforme regulamento do Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool (CIMA). A adição da substância tem por objetivo elevar a octanagem da gasolina, reduzir a emissão de poluentes e reforçar as alterações promovidas nas diretrizes das políticas energéticas brasileiras (PETROBRAS, 2014).

O Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, através da Portaria 105/2013, fixou em vinte e cinco por cento o teor obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina, que passou a vigorar a partir de 1º de maio de 2013 (MAPA, 2013).

O álcool etílico combustível é classificado em anidro e hidratado (ANP, 2011).

I - Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) - é produzido no país ou importado, utilizado em mistura com gasolina tipo A para formulação da gasolina C.

II - Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) – produzido no Brasil ou importado, utilizado em motores de combustão interna de ignição por centelha.

As características dos alcoóis etílicos AEAC e AEHC são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Especificação dos alcoóis combustíveis AEAC e AEHC.

Característica	Unidade	Especificações	
		AEAC	AEHC
Aspecto	-	Límpido	Límpido
Cor	-	Incolor	Incolor ou levemente amarelo
Condutividade elétrica máxima	S m ⁻¹	500	30
Massa específica a 20°C	kg m ³	791,5 (Max)	807,6 – 811
Teor alcoólico	°INPM ⁽¹⁾	-	92,6 – 93,8
pH	-	-	6 – 8
Resíduo por evaporação (Max)	mg 100 mL ⁻¹	-	5
Teor de hidrocarbonetos (Max)	% em volume	-	3
Cloreto	mg kg ⁻¹	-	1
Sulfato	mg kg ⁻¹	-	4
Ferro	mg kg ⁻¹	-	5

(1) Porcentagem de álcool em peso, em uma mistura hidro-alcoólica à temperatura padrão de 20°C.
Fonte: ANP (2011).

3.2 - POSTOS DE ABASTECIMENTO

Os maiores problemas de contaminação por gasolina são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos BTEX que são os constituintes mais móveis da fração deste combustível. Quando ocorre derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos usados como fonte de abastecimento de água para o consumo humano. Estudos realizados pela CETESB (2006) apontam que 31,5% dos acidentes em postos de combustíveis no Estado de São Paulo ocorrem em função de vazamentos em tanques de armazenagem (Tabela 4).

Tabela 4 - Causas de vazamento de gasolina em postos de combustíveis no Estado de São Paulo.

Causas	%
Vazamento de tanque	31,5
Passivo ambiental	17,7
Tubulação	16,3
Extravasamento	8,1
Descarte	5,4
Desativado	4,6
Tubulação e tanque	4,0
Bomba	3,0
Não identificado	2,1
Outros	7,3

Fonte: CETESB (2006).

Em geral, os acidentes são percebidos somente após o afloramento do produto em galerias de esgoto, redes de drenagem de águas pluviais, no subsolo de edifícios, em túneis, escavações, poços de abastecimento de água etc.

Os vazamentos em tanques de combustíveis são gerados principalmente por corrosão nos pontos de solda das chapas. A corrosão é causada por agentes do subsolo como umidade, acidez, salinidade, flutuação do lençol freático, concentração de oxigênio etc. Estatísticas norte-americanas indicam que 91% dos tanques subterrâneos sofrem corrosão a partir do seu exterior e apenas 9% deles sofrem corrosão na parte interna. A corrosão na parte interna dos tanques subterrâneos normalmente está relacionada aos componentes do produto comercializado, como é o caso do óleo diesel com altos teores de enxofre que facilita a degradação das chapas metálicas. A oxidação, de modo geral,

pela presença de oxigênio, tende a ser mais intensa na parte vazia dos tanques (MARANHÃO; TEIXEIRA, C.; TEIXEIRA, T., 2007).

A resistência à corrosão da parte externa do tanque depende das proteções aplicadas como, por exemplo, parede dupla de aço carbono. Os tanques de parede dupla, com a parede externa não metálica são denominados tanques jaquetados e apresentam grande avanço no controle de vazamentos. Esses tanques são construídos com duas paredes e um sensor instalado entre elas com pressão negativa. Este sensor é acionado pela alteração da pressão interna, provocada tanto pela entrada de ar quanto da água do lençol freático por falta de estanqueidade da parede externa (MARANHÃO; TEIXEIRA, C.; TEIXEIRA, T., 2007).

A maioria dos tanques jaquetados é construída com dois materiais distintos. A parede interna, a exemplo do modelo convencional, é construída com aço-carbono, enquanto a parede externa com uma resina termofixa, não sujeita à corrosão, a qual fica em contato direto com o solo. Alguns outros modelos de tanques possuem as duas paredes fabricadas com resina (MARANHÃO; TEIXEIRA, C.; TEIXEIRA, T., 2007). Infelizmente, os tanques ainda utilizados hoje, foram instalados há pelo menos vinte anos e não possuem estas proteções. Ressalta-se que os pontos de vazamentos não são exclusivamente dos tanques, mas nas tubulações e conexões que também sofrem o efeito da corrosão ou rupturas por torções.

Normalmente os vazamentos em tanques de armazenagem de combustíveis são pequenas infiltrações (2 a 3 litros por dia) que com dez, quinze anos de operação acabam contaminando o subsolo, águas subterrâneas e superficiais atingindo áreas fora do limite do posto. Por isso, existe grande dificuldade em detectar estes pequenos vazamentos; eles passam despercebidos pelos administradores dos postos que só tomam providências quando há uma perda significativa de combustível. A ausência de sensores capazes de detectar vazamentos reduz a sensibilidade de controle das perdas de combustíveis.

Existem, além da corrosão em tanques e tubulações, outros fatores que têm igual importância como fontes de derramamentos ou vazamentos de gasolina. Os aspectos construtivos do posto de abastecimento também podem propiciar rotas de migração dos combustíveis, desta forma, as trincas ou afundamentos existentes no piso, ocasionadas pelo esforço mecânico imposto pela circulação de veículos no local, principalmente, veículos pesados (caminhões e carretas) interferem nas tubulações e tanques subterrâneos que ficam sujeitos aos efeitos da vibração e da movimentação do solo, podendo gerar rupturas, principalmente nas conexões (CETESB, 2006).

Outros fatores importantes que contribuem para a contaminação referem-se aos aspectos operacionais. Dentre as principais causas de vazamentos durante a operação

de abastecimento dos veículos destacam-se as falhas no acionamento do sistema automático de bloqueio do fluxo dos bicos de abastecimento. Vazamentos durante a operação de descarregamento de combustível próximo aos bocais de descarga, provocados pelo transbordamento do tanque ou pelo derramamento do produto ainda presente na tubulação de descarga do caminhão-tanque também são apontados como causas de contaminação do solo (CETESB, 2006).

Em razão deste grande número de fatores que podem gerar contaminações ambientais, as agências reguladoras estão sendo mais rigorosas com relação às instalações e equipamentos utilizados na operação de postos de combustível. A Norma Técnica NT-002/2006 define que o posto que possui tanque subterrâneo deve atender a norma brasileira NBR 13 786 da ABNT (Posto de Serviço – Seleção dos Equipamentos para Sistemas para Instalações Subterrâneas de Combustíveis). Já a CETESB, tem procedimento próprio para licenciamento de postos que estabelece exigências técnicas para as novas instalações de tanques subterrâneos, chamados Sistemas de Armazenamento Subterrâneo de Combustível - SASC. Algumas exigências são:

- (1) válvula anti-transbordamento, instalada no tubo de descarga do tanque;
- (2) tanque de parede dupla com sistema de monitoramento contínuo, construídos de acordo com a norma NBR 13 785;
- (3) câmara de acesso à boca de visita do tanque, estanque e impermeável;
- (4) tubulações subterrâneas flexíveis e não metálicas atendendo as especificações previstas na norma NBR 14 722;
- (5) cada tanque ou compartimento deve possuir tubulação de respiro independente.
- (6) piso da área de descarga em concreto armado e com sistema de drenagem direcionado para sistema de tratamento de efluentes;
- (7) sistema de drenagem e sistema de tratamento de efluentes constituído de caixa de areia e separador água-óleo para efluentes gerados na pista de abastecimento.

3.3 - COMPOSTOS BTEX NO MEIO AMBIENTE

Como agentes contaminantes, o comportamento dos compostos orgânicos no meio ambiente depende, dentre diversos fatores, especialmente, de suas propriedades químicas e físico-químicas. As substâncias orgânicas podem ser voláteis ou não voláteis (fixas), miscíveis (solúveis) ou imiscíveis em água. Os não miscíveis, insolúveis em relação à água, podem ser mais ou menos densos que ela; os mais densos são denominados *Dense Non Aqueous Phase Liquid* (DNAPL) e os menos densos, onde se enquadram os BTEX, *Light Non Aqueous Phase Liquid* (LNAPL), mais comuns e prejudiciais ao homem e ao meio ambiente.

Nos solos, as substâncias orgânicas encontram-se distribuídas sob as formas: gasosa, ou seja, compostos voláteis que preenchem os espaços na região da zona não saturada; sorvida, isto é, o composto fica retido às partículas sólidas do solo, especialmente na zona não saturada e dissolvida com os compostos e a água subterrânea formando uma única fase.

Nas contaminações com gasolina brasileira, o etanol adicionado ao combustível apresenta grande importância, sua presença é fator determinante para o fenômeno de cossolvência que altera os coeficientes de partição dos hidrocarbonetos, aumentando consideravelmente a solubilidade e transporte dos compostos orgânicos na fase aquosa (ATSDR, 2003; CORSEUIL e MARINS, 1998; NIVEN, 2005).

Como a gasolina produzida no Brasil contém entre 20% e 25% de álcool as interações entre o etanol e os hidrocarbonetos aromáticos causam comportamento diferente no deslocamento da pluma quando comparado ao comportamento da gasolina pura (sem álcool). O etanol pode agir como cossolvente aumentando significativamente a solubilidade aquosa dos BTEX (COSTA; NUNES; CORSEUIL, 2009).

Quando a gasolina com etanol é derramada na Zona Não Saturada do solo, a natureza hidrofílica do etanol faz com que esse particione para água contida nos interstícios do solo, ficando retido nessa região devido às forças capilares. A presença do etanol na zona não saturada reduz a tensão interfacial água-LNAPL promovendo a migração da fase líquida mais densa no solo até que alcance a franja capilar e ali passe a se acumular. Em concentrações acima de 10%, o etanol aumenta sua saturação na água, diminuindo a tensão superficial e a capacidade das forças capilares em retê-lo na Zona Não Saturada. Assim a mistura álcool-BTEX começa a migrar até alcançar a Zona Saturada, aumentando a solubilidade do contaminante em água (cossolvência) (FINOTTI et al., 2009; POWERS e McDOWELL, 2003).

Sendo os compostos BTEX os compostos da gasolina com maiores solubilidade e volatilidade eles serão, conseqüentemente, os contaminantes que primeiro atingirão o nível freático ou inalados (ATSDR, 1997; CORSEUIL, 1994; NIVEN, 2005; ZOBY, 2006).

Ao entrar em contato com a água, o etanol se dissolve carregando consigo os compostos BTEX aumentando, desta forma, sua solubilidade e, conseqüentemente, a área contaminada (COSTA; NUNES; CORSEUIL, 2009). A degradação natural (biodegradação) do etanol será preferencial sobre os constituintes solúveis da gasolina aumentando a persistência destes compostos no meio subterrâneo (CHEN; BARKER; GUIB, 2008; CORSEUIL e MORENO, 2001).

Dentre as propriedades que exercem grande influência no comportamento dos compostos BTEX tem-se, entre outros: massa molecular, solubilidade em água, pressão de vapor, constante de Henry e coeficientes de partição (octanol/água e carbono orgânico/água) (Tabela 5) (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEM, 1993; TIBURTIUS; ZAMORA; LEAL, 2004).

Tabela 5 - Principais propriedades dos compostos orgânicos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX).

Propriedade	Unidade	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-Xileno	o-Xileno	p-Xileno
Massa molar	g mol ⁻¹	78	92	106	106	106	106
Solubilidade em água	mg L ⁻¹	1800	515	152	160	180	198
Densidade específica 20°C	g mol ⁻¹	0,8787	0,8669	0,8670	0,8642	0,8802	0,8610
Biodegradabilidade	-	Aeróbia	Anaeróbia/ aeróbia	Aeróbia	Aeróbia	Aeróbia	Aeróbia
Ponto de ebulição	°C	80,1	109,6 - 11,6	136	139	143 - 145	138
Coeficiente de partição água/etanol (20°C)	log K _{ow}	2,13	2,69	3,15	3,2	2,77	3,15
Constante de Henry	Adimensio- nal	2,25x10 ⁻¹	2,74x10 ⁻¹	3,58x10 ⁻¹	2,95x10 ⁻¹	2,28x10 ⁻¹	2,33x10 ⁻¹

Fonte: CETESB (2013a, 2013b, 2013c, 2013d, 2013e, 2013f, 2013g); CHRISTENSEN e ELTON (1996); ABDANUR (2005).

A maior mobilidade dos hidrocarbonetos aromáticos em sistemas solo-água, pode ser representada pelo menor coeficiente de partição entre octanol e água (K_{ow}) (Tabela 6) que representa lenta adsorção no solo e, conseqüentemente, o transporte preferencial via água (HUANG et al., 2005a; WATTS et al., 2000).

Tabela 6 - Solubilidade de alguns hidrocarbonetos em água e respectivos coeficientes de partição (K_{ow}).

Composto	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	Log K_{ow}
Benzeno	1760	2,12
Tolueno	532	2,73
Xileno	163 – 185	2,95 – 3,26
Nonano	0,122	4,67
Decano	0,021	6,69
Dodecano	0,005	7,24

Fonte: WATTS et al. (2000).

O benzeno é classificado como poluente de alta mobilidade na água e no solo, enquanto o tolueno e o *o*-xileno classificam-se como de moderada mobilidade. Os compostos etilbenzeno, *p*-xileno e *m*-xileno estão classificados como substâncias de baixa mobilidade no solo e na água subterrânea (FETTER, 2001; TRIGUEIROS, 2008).

3.4 - BTEX - TOXICIDADE

Benzeno

O Benzeno é um composto orgânico volátil e um dos constituinte do petróleo. É utilizado como solvente, como matéria prima nas indústrias químicas e encontrado nos parques petroquímicos de refino de petróleo, nas companhias siderúrgicas, nas usinas de álcool anidro, na gasolina e na fumaça do cigarro.

A toxicidade do benzeno independe da via de introdução no organismo humano, sendo, no entanto, a principal via de intoxicação a inalação de seus vapores. A absorção via contato dérmico do benzeno na forma gasosa contribui muito pouco como via de intoxicação, contudo, sua absorção na forma líquida é considerada uma importante rota de exposição. A ingestão de alimentos ou água com níveis elevados de benzeno pode causar vômitos, irritação gástrica, tontura, convulsões, taquicardia, coma e morte (ATSDR, 2007a).

O benzeno em elevadas concentrações é bastante irritante para as mucosas (olhos, nariz, boca etc.) e, quando aspirado, pode provocar edema pulmonar (inflamação aguda) e hemorragia nas áreas de contato. Ele também provoca efeitos tóxicos no

sistema nervoso central, causando, de acordo com a quantidade absorvida: períodos de sonolência e excitação, tontura, dor de cabeça, enjoo, náusea, taquicardia, dificuldade respiratória, tremores, convulsão, perda da consciência e morte. A morte por benzeno em intoxicações agudas ocorre por arritmia cardíaca (ATSDR, 2007a).

O caráter tóxico do benzeno está relacionado diretamente ao seu potencial carcinogênico e mutagênico. De acordo com a International Agency for Research on Cancer o benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTEX. Em 1987 a Agência incluiu o benzeno na lista dos principais agentes causadores de câncer em humanos (IARC, 2009). A Occupational Safety & Health Administration (OSHA, 2004) limita uma concentração no ar atmosférico em área de trabalho de 1 mg m^{-3} para uma jornada de 40 horas por semana.

Devido a característica carcinogênica, o benzeno, passou a ser considerado prioritário nas avaliações de risco e, em 2003, ocupou a sexta posição no *Ranking* da Lista Nacional Prioritária das substâncias mais perigosas dos Estados Unidos (ATSDR, 2003). Não há conhecimento da concentração mínima capaz de iniciar sua ação cancerígena, portanto, não há limite seguro de exposição mesmo em baixos teores (BRASIL, 2004; UE, 2004).

No Brasil, a carcinogenicidade do benzeno foi reconhecida oficialmente a partir de 1994 pela portaria da Secretaria de Segurança e Saúde do Trabalho (SSST nº 3), de 10 de março de 1994 (MTE, 2012).

Etilbenzeno

O etilbenzeno é um composto tóxico. Os riscos à saúde, devido à exposição aguda (contato por curto período) são: tonturas, delírios, dores de cabeça, vômito, convulsões, coma e/ou morte. Ele também pode irritar os olhos, nariz e garganta. Os efeitos podem ocorrer algum tempo após a exposição e podem permanecer por meses ou anos. A exposição repetida pode causar riscos à vida (ATSDR, 2011).

O etilbenzeno, ao entrar no organismo pelo ar é absorvido rápida e quase completamente pelos pulmões. A absorção através do consumo de água e alimentos contaminados ocorre no trato digestivo e a ingestão por muitos anos, de água contendo etilbenzeno em concentrações acima dos limites aceitáveis pela legislação pode causar problemas ao fígado e aos rins (EPA, 2013). A pele também é uma via de absorção quando em contato com líquidos contendo essa substância (ATSDR, 2011).

Em seres humanos, observou-se irritação ocular após exposição a 10.000 mg m^{-3} de etilbenzeno durante alguns segundos. Voluntários que foram expostos a 2.000 mg m^{-3}

do composto orgânico também relataram irritação e constrição no peito, esses sintomas pioraram com o aumento da concentração para 5000 mg m^{-3} . A exposição ao contaminante na faixa de 2.000 a 5.000 mg m^{-3} também foi associada a tonturas e vertigens (ATSDR, 2011).

Os trabalhadores expostos a misturas de solventes que incluem o etilbenzeno mostraram aumento na incidência da perda de audição (ATSDR, 2011).

Uma vez no organismo, o etilbenzeno é decomposto em subprodutos que são eliminados na urina em cerca de 2 dias; pequenas quantidades do contaminante também podem ser eliminadas através dos pulmões e das fezes (ATSDR, 2011).

Tolueno

O tolueno é um contaminante ambiental comum, encontrado em muitos locais de despejo de resíduos. É um depressor do sistema nervoso central e, mesmo em baixas concentrações, produz fadiga, fraqueza e confusão mental. A exposição pode irritar os olhos, nariz e garganta (TIBURTIUS; ZAMORA; LEAL, 2004).

Após a ingestão, é quase completamente absorvido no trato intestinal, sendo também absorvido por inalação e, em menor grau, através da pele (DES, 2005).

O sistema nervoso central é o principal alvo da toxicidade aguda (em curto prazo) e crônica (a longo prazo) do tolueno em seres humanos e animais. Disfunção do sistema nervoso central e narcose têm sido frequentemente observadas em humanos agudamente expostos a níveis elevados de tolueno no ar, os sintomas incluem fadiga, sonolência, dores de cabeça e náuseas. A exposição por inalação crônica de tolueno também provoca irritação do trato respiratório superior e nos olhos, dor de garganta, tontura e dor de cabeça.

Foram realizados diversos estudos com filhos de mulheres grávidas expostas (por inalação) a elevados níveis de tolueno ou misturas de solventes contendo o composto orgânico. Os trabalhos relataram problemas no desenvolvimento, tais como disfunção do sistema nervoso central, déficits de atenção e pequenas anomalias craniofaciais e de membros (EPA, 2012).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2012) concluiu que as pesquisas existentes sobre a toxicidade do tolueno são suficientes para atestar o potencial carcinogênico dessa substância, enquadrando-a no Grupo D (quando há provas suficientes para enquadramento nessa categoria).

Xilenos

Os xilenos entram no organismo através da aspiração de vapores e também pela ingestão de alimentos ou água contaminados. Menos frequentemente, os xilenos são assimilados através da pele após contato direto. Após a ingestão de alimentos ou água contaminados, são absorvidos pelos pulmões e intestino, passando rapidamente para o sangue. A ingestão, por muitos anos, de água contendo esses hidrocarbonetos acima da concentração máxima permitida pode causar danos ao sistema nervoso (ATSDR, 2007b).

Em curto prazo de tempo a exposição de pessoas a níveis elevados de xilenos pode causar irritação da pele, olhos, nariz e garganta; dificuldade em respirar, disfunção dos pulmões e resposta atrasada a um estímulo visual; além desses sintomas, os xilenos são prejudiciais a memória, causam desconforto no estômago e possíveis alterações no fígado e rins. Exposições por curto ou longo período também podem causar efeitos sobre o sistema nervoso como dores de cabeça, falta de coordenação muscular, tonturas e confusão mental (ATSDR, 2007b).

4. REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS POR BTEX

4.1 – TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

As regulamentações relacionadas a qualidade dos solos e das águas vêm se tornando cada vez mais restritivas, principalmente em função da constatação definitiva da vulnerabilidade desses recursos.

Uma área é considerada contaminada quando há comprovadamente poluição ocasionada por quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados e que causam impactos negativos sobre os bens a proteger (CETESB, 2001).

A partir da confirmação de que uma área está contaminada é necessário definir, a critério do órgão ambiental, as medidas que deverão ser adotadas para resguardar os possíveis receptores de risco identificados no entorno da área. Essas medidas são estabelecidas a partir da avaliação prévia da contaminação; da natureza dos contaminantes, sua toxicidade e carcinogenicidade; bem como dos efeitos possíveis a pessoas e ao meio ambiente, identificados no entorno da área (CETESB, 2004).

A constatação, baseada em estudos detalhados de investigação, bem como na avaliação realizada pelo órgão ambiental, de que uma área contaminada representa risco a saúde humana e/ou segurança pública, constitui o ponto de partida para definir o processo de remediação, com vistas ao uso pretendido para essa área (CETESB, 2006).

Um quadro de contaminação pode requerer mais de uma forma de tratamento, assim, além dos aspectos básicos, deve-se também investigar possíveis interferências causadas por fundações, tanques enterrados, linhas de matérias-primas e produtos, galerias de águas pluviais e efluentes e poços rasos e profundos. Qualquer uma dessas interferências poderá inviabilizar, impedir ou reduzir a eficácia de uma proposta de remediação (CETESB, 2006).

Os processos de remediação podem ser divididos em dois tipos: medidas de contenção ou isolamento da contaminação e medidas para o tratamento dos meios contaminados, visando à eliminação ou redução dos níveis de contaminação a níveis aceitáveis ou previamente definidos (CETESB, 2001).

Segundo a EPA (2008) um plano de remediação deve:

- a) documentar a natureza e a extensão da remediação necessária (para solos e águas subterrâneas) e descrever a justificativa para a opção de reparação recomendada ou combinação de opções.
- b) detalhar todos os procedimentos e planos para os riscos à saúde humana e ambientais para níveis aceitáveis para o uso proposto do local após o processo de remediação.
- c) contemplar metas de remediação que assegurem, após a conclusão dos trabalhos de recuperação, que o local será adequado para a utilização proposta e irá proporcionar proteção adequada à saúde humana e ao meio ambiente.
- d) estabelecer as medidas necessárias para concluir a recuperação de forma ambientalmente aceitável.

O plano de remediação deve se concentrar na tecnologia de remediação e sua eficácia, especialmente com relação às metas, detalhando as seguintes informações:

- a) a tecnologia a ser utilizada
- b) os subprodutos e resíduos esperados (incluindo a gestão dessas substâncias)
- c) os prazos para as atividades *on site* e *off site*
- d) os parâmetros e os resultados esperados
- e) forma de implementação da tecnologia
- f) planos de contingência em caso de falhas de equipamentos.

A remediação da Zona Não Saturada é de fundamental importância, pois tem por objetivo evitar a contaminação da Zona Saturada. A Zona Não Saturada é considerada uma fonte secundária de contaminação, onde os processos de infiltração podem promover a lixiviação e o transporte de poluentes para o aquífero.

Metodologias tradicionais de remoção dos BTEX em aquíferos envolvem bombeamento das águas subterrâneas contaminadas para tratamento com carvão ativado e remoção de gases (*air strippers*).

Tecnologias de *Pump & Treat* (bombeamento e tratamento), além de serem, muitas vezes, economicamente inviáveis, podem levar um tempo tão longo que as tornam proibitivas para a remoção de contaminação residual. Além disso, o tratamento com carvão ativado ou remoção de gases (*air strippers*), simplesmente transfere os contaminantes de uma fase para outra, ao invés de convertê-los em compostos menos perigosos (ALVAREZ, 2004).

Técnicas convencionais como a escavação dos solos contaminados, seguida de tratamento ou disposição em aterros, têm sido utilizadas para efetuar remediação de locais contaminados, apesar de muitas vezes apresentarem elevados custos além de possibilitarem impactos adicionais ao ambiente. Por outro lado, em geral, essas técnicas são eficientes e requerem prazos curtos de operação. Além das técnicas de remoção e redistribuição de solos, outros métodos (Tabela 7) têm sido aprimorados, testados e avaliados em relação a sua eficiência e custo, incluindo a contenção, biorremediação, oxidação química, extração de vapores, bombeamento e tratamento de águas subterrâneas.

Tabela 7 - Tratamentos para remediação de áreas contaminadas por compostos orgânicos.

Tecnologia	Descrição	Aplicação
Extração de gás do solo (SVE)	Remove fisicamente compostos orgânicos voláteis da zona não saturada através da aplicação de um sistema de vácuo.	CHCs, BTEX
Bioaeração ou “Bioventing”	Acelera a remoção de compostos orgânicos voláteis através de aeração na zona vadosa. Estimula a biorremediação <i>in situ</i> .	CHCs, BTEX
“Air Sparging” (AIS)	Remove fisicamente contaminantes voláteis e semi voláteis através de processos de aeração do solo na zona saturada. Estimula a biorremediação <i>in situ</i> .	CHCs, BTEX, PAHs, MTBE
“Bio Sparging”	Acelera a biodegradação de compostos orgânicos por estimular a microflora nativa através de processos físicos de aeração de solo na zona saturada.	CHCs, BTEX, PAHs, MTBE
Barreiras reativas permeáveis (BRPs)	Barreiras que promovem a passagem das águas subterrâneas através de porções reativas que possibilitam a remediação <i>in situ</i> por processos físicos, químicos e/ou biológicos.	CHCs
Contenção hidráulica e tratamento (Pump and Treat)	Processos físicos de extração de águas contaminadas da zona saturada e tratamento <i>ex situ</i> .	CHCs, BTEX
Atenuação natural monitorada (ANM)	Monitoramento de parâmetros indicadores de atenuação natural para validar a estabilização ou redução de plumas dissolvidas.	CHCs, BTEX, PAHs
Tecnologias térmicas	Processos térmicos <i>in situ</i> que destroem contaminantes ou possibilitam a aceleração de transferência de fase do contaminante no subsolo.	CHCs, BTEX
Biorremediação acelerada	Altera artificialmente as condições bioquímicas naturais do solo ou águas subterrâneas para acelerar a degradação por microorganismos.	CHCs, BTEX
Sistemas de recuperação de fase livre por “skimming”	Promove a remoção da fase pura do LNAPL através da aplicação de vácuo. Estimula a biorremediação. Não há extração de águas subterrâneas.	BTEX, fase livre de petróleo
Incineração	Materiais escavados são incinerados para a extração de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis.	PAHs, PCB, pesticidas
Fitorremediação	Plantas apropriadas são utilizadas para promover a extração/biodegradação de compostos orgânicos.	CHCs, BTEX, PAHs, pesticidas
Lavagem de solo Reinjeção/Processos Químicos	A lavagem do solo através de fluidos apropriados promove a biodegradação. Compostos químicos (surfactantes, por exemplo) podem ser adicionados para acelerar a transferência de fase dos contaminantes.	CHCs, BTEX
Solidificação/Encapsulamento/Vitrificação	São processos que promovem a imobilização do resíduo através de processos químicos e/ou térmicos.	CHCs

Fonte: Química & Derivados (2007).

Em função da ineficiência, elevado custo e complexidade operacional dos tratamentos existentes frente a alguns compostos contaminantes, as tecnologias alternativas têm recebido bastante atenção nos últimos anos. Assim, o tratamento de poluentes orgânicos por Processos Oxidativos tem se mostrado uma alternativa bastante promissora. Como técnicas aplicadas *in situ*, os reagentes oxidantes podem ser utilizados em locais de difícil acesso e que requerem pouca infra estrutura.

A oxidação química *in situ* envolve a introdução de um produto químico oxidante no subsolo cuja eficiência está relacionada ao seu potencial de oxidação (Tabela 8). Os reagentes transformam os contaminantes do solo em compostos inócuos como gás carbônico e água. Dentre os agentes oxidantes, destacam-se: peróxido de hidrogênio (H_2O_2), Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), persulfato ($S_2O_8^{2-}$) e permanganato (MnO_4^-) (HULING e PIVETZ, 2006). A aplicação desses agentes oxidativos *in situ* oferece diversas vantagens em relação às técnicas *ex situ* como maior rapidez e eficácia no tratamento de variados grupos de contaminantes, mesmo em concentrações elevadas (KARPENKO et al., 2009).

Tabela 8 - Reatividade dos agentes oxidantes.

Espécies reativas	Potencial de oxidação E^0 (V)
Radical hidroxíla (Fenton)	+2,80
Persulfato	+2,10
Peróxido de hidrogênio	+1,80
Permanganato	+1,70
Cloro	+ 1,36

Fonte: BLOCK; BROWN; ROBINSON (2004); HULING e PIVETZ (2006); SHARMA, et al. (2009).

A Tabela 9 apresenta diferentes reagentes oxidantes em função de sua eficiência para degradação de contaminantes orgânicos.

Tabela 9 - Eficiência dos processos oxidativos para degradação de compostos orgânicos.

Oxidante	Eficiência		
	Alta	Moderada	Baixa
Ozônio	PCE, TCE, DCE, VC, MTBE, CB, PAHs, fenóis, explosivos, PCBs, pesticidas	BTEX, CH ₂ Cl ₂	CT, CHCl ₃
Peróxido de hidrogênio			
Peróxido de cálcio	PCE, TCE, DCE, VC, CB, BTEX, MTBE, fenóis	DCA, CH ₂ Cl ₂ , PAHs, explosivos	TCA, CT, CHCl ₃ , PCBs, pesticidas
Reagente Fenton	PCE, TCE, DCE, VC, CB, PCE, TCE, DCE, VC, CB, BTEX, MTBE, fenóis	DCA, CH ₂ Cl ₂ , DCA, CH ₂ Cl ₂ , PAHs, explosivos	CT, CHCl ₃ , TCA, CT, CHCl ₃ , PCBs, pesticidas
Permanganato de sódio	PCE, TCE, DCE, VC, TEX, PAHs, fenóis, explosivos	Pesticidas	Benzeno, DCA, CH ₂ Cl ₂ , TCA, CT, CB, CHCl ₃ , PCBs
Persulfato de sódio	PCE, TCE, DCE, VC, CB, BTEX, fenóis, CVOCs, BTEX, PAHs, fenóis, PCBs, pesticidas	DCA, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , PAHs, pesticidas	TCA, CT, PCBs

Fonte: CETESB (2006).

O processo oxidativo das espécies orgânicas contaminantes e naturais do solo (espécies não alvo) envolve a quebra das ligações químicas e a remoção de elétrons. A oxidação desses compostos pode incluir adição de oxigênio e abstração de hidrogênio. Nos sistemas de tratamento oxidativo numerosas reações podem ocorrer incluindo reações ácido/base, de adsorção/dessorção, dissolução, hidrólise, permuta iônica, oxidação/redução, precipitação, etc (REGENESIS, 2007; HULING e PIVETZ, 2006).

4.2 - PROCESSOS OXIDATIVOS

Peróxido de Hidrogênio

Dentre os agentes oxidantes utilizados para remediação, de modo geral, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um dos mais versáteis mostrando-se superior ao cloro (+1,36 V) e ao permanganato (+1,70 V).

A Tabela 10 mostra exemplos de áreas impactadas por contaminantes orgânicos e tratadas com peróxido de hidrogênio.

Tabela 10 - Oxidação de contaminantes orgânicos em solos e águas subterrâneas por peróxido de hidrogênio.

Composto orgânico	Meio Contaminado	Tipo de solo	Área (m ²)	Concentração inicial	Concentração final	Tempo para remediação
TCE, DCE, BTEX	Solo	Argila	8 000	TCE = 20.100 mg kg ⁻¹ (1)	TCE = 1760 mg kg ⁻¹	6 meses
BTEX	Água subterrânea	-	22 150	2.459 mg dm ⁻³	0,0089 mg dm ⁻³	7 meses
MTBE, BTEX	Água subterrânea	-	17 700	BTEX = 25 mg dm ⁻³ MTBE = 0,6 mg dm ⁻³	BTEX = 0,0025 mg dm ⁻³ MTBE = < LD	11 meses
TCA, DCE, VC	Água subterrânea	-	22 150	TCA = 40,6 mg dm ⁻³ (1) VC = 0,44 mg dm ⁻³	TCA = 0,044 mg dm ⁻³ VC = 0,0085 mg dm ⁻³	3 semanas
TCA, VOC	Água subterrânea	-	-	TCA = 101,0 mg dm ⁻³ VC = 44,0 mg dm ⁻³	TCA = 2,0 mg dm ⁻³ VC = 15,0 mg dm ⁻³	12 meses
TCE, PCE	Água subterrânea/ Solo	Areia/ Argila	5 500	PCE _{água} = 119,0 mg dm ⁻³ TCE _{água} = 21,0 mg dm ⁻³	PCE _{água} = 0,65 mg dm ⁻³ TCE _{água} = 0,07 mg dm ⁻³	7 meses
				PCE _{solo} = 150,0 mg kg ⁻¹ TCE _{solo} = não informado.	94% de eliminação	

Fonte: EPA (2004).

O reagente transforma os contaminantes em gás carbônico, sais e fragmentos orgânicos biodegradáveis, oferecendo inúmeras vantagens quando comparado aos métodos tradicionais podendo-se destacar o preço, disponibilidade e rapidez (de algumas horas a poucas semanas etc.) (EPA, 2004).

Dentre as vantagens do tratamento com peróxido de hidrogênio é a velocidade da reação que, devido sua cinética pequenos sítios contaminados podem ser remediados em dias ou semanas. Uma vez que a degradação dos contaminantes pode ser atingida em um período de tempo muito mais curto quando comparado aos processos de biorremediação, o custo do reagente pode ser compensado pela diminuição dos custos com monitoramento da área impactada (KARPENKO et al., 2009).

Após algumas horas da introdução de peróxido de hidrogênio ele se decompõe produzindo água e oxigênio com liberação de calor.

Além de enérgico oxidante (Equação 1), o reagente também pode ser empregado como agente redutor em meio alcalino (Eq. 2) (EPA, 2004).

Em solução alcalina, o peróxido de hidrogênio geralmente apresenta-se mais instável do que em soluções ácidas. Além disso, quando o pH muda de 0 para 14, o potencial padrão deste oxidante varia de +1,80 para +0,87 V (NEYENS e BAEYENS, 2003), o que torna o tratamento de efluentes com H_2O_2 mais adequado em valores de pH inferiores a 7.

A elevada reatividade do peróxido de hidrogênio pode limitar sua distribuição no subsolo antes de se decompor. A injeção de baixas concentrações do reagente, como 100 mg L^{-1} , por exemplo, pode liberar oxigênio em quantidades que excedem o limite de solubilidade do oxigênio na água ($9 - 10 \text{ mg dm}^{-3}$). Quando isto ocorre, o gás oxigênio formado é mobilizado através da Zona Não Saturada (EPA, 2004).

O reagente pode ainda se decompor através de reação exotérmica, liberando oxigênio (Eq. 3).

O peróxido de hidrogênio é miscível em água em todas as proporções e, em geral, é vendido em solução aquosa com concentração entre 20% e 60% (m/v). Assim, uma solução a 35% apresenta 35 partes de peróxido de hidrogênio e o restante de água em massa. O conteúdo ativo de oxigênio nesta solução é igual a 16,5% (m/v) (SCHUMB; SATTERFIELD; WENTWORTH, 1955). Quando devidamente acondicionado, sob temperatura ambiente o H_2O_2 é estável, podendo ocorrer pequenas perdas de até 1% (m/v) ao ano no armazenamento em grandes tanques.

Em soluções diluídas a decomposição do H_2O_2 libera oxigênio e calor. O calor é absorvido pela água e em soluções mais concentradas aumenta a temperatura elevando a taxa de decomposição do reagente. Estabilizadores especiais são adicionados durante sua produção para inibir a decomposição catalítica causada pelo efeito de metais, luz UV,

e outras impurezas que podem acidentalmente contaminar o reagente durante estocagem ou manuseio (MATTOS, et al., 2003).

Estequiometricamente 1 mol de H_2O_2 gera 1 mol de oxigênio nascente [O] (JARDIM e CANELA, 2004), responsável pela oxidação de diversos compostos orgânicos contaminantes (Eq. 4). A Tabela 11 mostra o oxigênio reativo disponível a partir de alguns agentes oxidantes.

Tabela 11 - Produção de oxigênio reativo de alguns reagentes.

Semi reação	Oxigênio reativo equivalente	
	Mols [O] por mol de oxidante	Mols [O] por kg de oxidante
$\text{O}_3 = [\text{O}] + \text{O}_2$	1,0	20,8
$\text{H}_2\text{O}_2 = [\text{O}] + \text{H}_2\text{O}$	1,0	29,4
$2 \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = 3 [\text{O}] + 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{OH}^-$	1,5	9,5

Fonte: JARDIM e CANELA (2004).

O contato de um composto com um oxidante pode produzir uma grande variedade de subprodutos. A reação com peróxido de hidrogênio favorece a formação de ácidos orgânicos como, por exemplo, ácidos oxálico, fórmico e acético (JARDIM e CANELA, 2004).

As reações com H_2O_2 também podem ser realizadas na presença de catalisadores como: catalisadores alcalinos (pH alto), Fe^{2+} (Reagente Fenton), complexos de ferro (Fe-EDTA), cobre, manganês, enzimas naturais etc. Dentre os catalisadores citados o mais comum é o sulfato de ferro II empregado em pH baixo (3 - 3,5). As reações que ocorrem entre H_2O_2 e Fe^{2+} resultam em radical hidroxil ($\text{OH}^\bullet$) com elevado potencial oxidante (ECKENFELDER, 2000).

Reagente Fenton

FENTON (1894) relatou que na presença de baixas concentrações de sais de ferro e peróxido, o ácido tartárico era oxidado a ácido dihidroxi malêico. Mais tarde, outros hidroxí-ácidos também foram oxidados na presença desse reagente (FENTON, 1899).

Similarmente, RUFF (1898) observou que o ácido glucônico, com a reação de Fenton é degradado, via descarboxilação oxidativa, à arabinose. HABER e WEISS (1934) sugeriram que na decomposição do H_2O_2 , catalisada por sais de ferro (II), formava-se $OH^\bullet$ como um intermediário ativo via oxidação do íon ferro pelo peróxido de hidrogênio.

A formação do $OH^\bullet$ somente foi confirmada por BAXENDALE; EVANS; PARK (1946), demonstrando que a reação de Fenton inicia e catalisa a polimerização de olefinas via adição do $OH^\bullet$ na dupla ligação (MERZ e WATERS, 1947).

A reação de Fenton tradicional ($Fe^{2+}/H_2O_2/H^+$) envolve a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio para formas intermediárias de radicais livres que possuem um potencial de oxidação maior que o próprio peróxido (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997). Os radicais $OH^\bullet$ são produzidos pela reação química entre Fe^{2+} e H_2O_2 (Eq. 5) que, por sua vez, quando na presença de Fe^{2+} remanescentes, oxidam esses íons a Fe^{3+} (Eq. 6) (BENITEZ et al., 1999; BRILLAS et al., 1998; ESPLUGAS et al., 2002; SERRA et al., 2008; UTSET et al., 2000).

Os íons ferro (III) também podem catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio. Neste caso, formam-se íons ferrosos (Eq. 7) e radicais hidroperoxil ($OH_2^\bullet$) (Eq. 8) (NEYENS e BAEYENS, 2003; PATERLINI e NOGUEIRA, 2005).

O H_2O_2 pode atuar como sequestrante de $OH^\bullet$ (Eq. 9).

Os radicais hidroxil formados podem oxidar compostos orgânicos (RH) pela abstração de prótons, produzindo radicais orgânicos ($R^\bullet$) altamente reativos e que podem ser oxidados (Eq. 10 e 11).

Vários íons metálicos como por exemplo, Cu^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+} , Co^{2+} e V^{4+} juntamente com um oxidante, possuem características oxidativas parecidas com a reação de Fenton e, desta forma, as misturas desses compostos metálicos com o H_2O_2 foram nomeadas como reações “tipo-Fenton” ou, do inglês, “*Fenton-like*” (LIU et al., 2005; PÉREZ et al., 2002; WATTS et al., 2000; WATTS e STANTION, 1999).

A utilização de sais de ferro para decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio apresenta-se como uma solução de custo menos elevado em relação aos outros POAs, uma vez que utiliza o sulfato de ferro (II), catalisador de baixo custo, resíduo de indústrias de produção de aço. Outra vantagem do reagente Fenton é sua maior facilidade operacional em relação aos processos de ozonização e radiação ultravioleta que necessitam de gerador de O_3 e fonte de UV, respectivamente (CHAMARRO; MARCO; ESPLUGAS, 2001; GUEDES et al., 2003; KAVITHA e PALANIVELU, 2004).

Dentre os fatores que podem afetar a eficiência do processo oxidativo destacam-se: pH do meio, dosagem de reagentes, catalisador, tempo de reação e temperatura (ALVES, 2004; BIDGA, 1995; CAVALCANTE, 2005; EPA, 2006; KANG e HWANG, 2000; PERES; HEREDIA; DOMÍNGUEZ, 2004).

O pH de reação apresenta influência decisiva sobre a estabilidade dos reagentes empregados, tanto o peróxido de hidrogênio quanto os íons ferrosos são mais estáveis em pH ácido.

Em pH alcalino o H_2O_2 é instável podendo ser decomposto produzindo oxigênio e água (KUO, 1992), além da diminuição de seu potencial de oxidação (Eh); em meio ácido é 2,80 V e em meio alcalino 1,95V (KIM; GEISSEN; VOLGELPOHL, 1997).

Estudos mostraram que valores de pH próximo de 3 são ótimos para oxidação por Fenton e a baixa atividade detectada para altos valores de pH pode ser explicada pela precipitação de $Fe(OH)_3$ (EPA, 2006; GHALY et al., 2001; GUEDES et al., 2003; NEYENS e BAEYENS, 2003; PERÉZ et al., 2002).

As taxas de reação com reagente Fenton aumentam com elevação da temperatura e dosagem de reagentes, entretanto, quando a temperatura aumenta acima de 40°C - 50°C, a eficiência da utilização do H_2O_2 diminui devido sua acelerada decomposição produzindo água e oxigênio. A maioria das aplicações do reagente Fenton ocorre em temperaturas entre 20°C e 40°C (ALVES, 2004).

De acordo com LAAT, TRUONG e LEGUBE (2004), sequestradores de radicais hidroxil, como íons carbonato, bicarbonato, cloreto, sulfato e fosfato quando presentes em solução, diminuem a eficiência do processo, uma vez que transferem um elétron para o $OH^\bullet$ e formam radicais carbonatos que são inativos na reação com os poluentes.

Como os íons ferroso e férrico são agentes coagulantes o reagente Fenton pode, no processo de tratamento, ter dupla função de oxidação e coagulação. A utilização do Fe^{3+} para subsequente coagulação pode contribuir para o aumento da remoção de cor e Demanda Química de Oxigênio (DQO) (ARAUJO; COSSICH; TAVARES, 2009; KANG e HWANG, 2000; MARTINS et al., 2011; RODRIGUES e LOPES, 2013).

Há espécies que mostram resistência à oxidação pela reação Fenton. Estas espécies são alcanos clorados de baixo peso molecular (tetracloroetano, tricloroetano), n-parafinas e ácidos carboxílicos de pequena cadeia (maleico, oxálico, acético, malônico) (CHAMARRO; MARCO; ESPLUGAS, 2001; EPA, 2006).

Persulfato de Sódio

As reações com persulfato têm sido amplamente estudadas para decomposição de diversas substâncias orgânicas (ACHUGASIM; OSUJI; OJINAKA, 2011; CRIMI e TAYLOR, 2007; HUANG et al., 2005b; KILLIAN et al., 2007; LEMAIRE et al., 2011; LIANG; HUANG; CHEN, 2008; PETRI et al., 2011) e é um dos mais potentes oxidantes utilizados em processos de remediação.

Em soluções aquosas (Eq. 12), o potencial padrão de óxido-redução (E^0) do $S_2O_8^{2-}$ é +2,10 V. É superior ao potencial redox do peróxido de hidrogênio ($E^0 = +1,80$ V) e do permanganato ($E^0 = +1,70$ V).

Além da oxidação direta, o persulfato de sódio pode ser induzido a formar radicais sulfato $SO_4^\bullet$ fornecendo mecanismos de reação de radical livre similar aos métodos de radicais hidroxil gerados pelo reagente Fenton.

A solubilidade do persulfato de potássio é muito baixa para aplicações ambientais e a reação com persulfato de amônio resulta em amônia residual como subproduto indesejável em um processo de remediação, assim, a utilização de persulfato de sódio é a forma mais comum e mais fácil de ser aplicada em tratamentos *in situ*.

O persulfato pode ser ativado por temperaturas elevadas, por ferro (II), foto ativação (UV), pH elevado e por peróxido de hidrogênio. Dentre os ativadores metálicos, também estão os íons cobre, prata, manganês, cério e cobalto (EPA, 2006; JOHNSON, R, L.; TRATNYEK; JOHNSON, R. O.; 2008; LING et al., 2004).

Para ativação por calor, a temperatura deve variar de acordo com a natureza do composto. A partir de 45°C diversas substâncias como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), éter metil-terc-butílico (MTBE), tricloroetileno (TCE), tetracloroetano (PCE) e clorofórmio podem ser oxidadas (EPA, 2006).

Dentre os ativadores metálicos, o Fe^{2+} sob as formas de sulfato (FeSO_4) e de cloreto (FeCl_2) é o mais comum. O persulfato ativado por ferro bivalente oxida muitos dos compostos sensíveis ao persulfato ativado por calor, incluindo os BTEX, clorobenzeno, diclorobenzeno, 1,2 dicloroetano (DCE), tricloroetano (TCE), e tetracloroetano (PCE), entretanto, sua eficácia é bastante limitada para oxidação de metanos e etanos clorados, tais como o clorofórmio (CRONK e CARTWRIGHT, 2006; EPA, 2006; HULING, et al., 2011; HUTSON; KO; HULING, 2012; LIANG; HUANG; CHEN, 2008; NADIM; HUANG; DAHMANI, 2005; YEN, et al., 2011).

Embora a ativação de persulfato por calor e ferro (II) seja eficaz em estudos de oxidação em laboratório, ambas têm limitações para aplicação em campo. A ativação por calor requer a instalação de sistemas de aquecimento, o que implica em gastos adicionais com despesas operacionais. Por outro lado, o problema com a utilização de ferro II como ativador é a diminuição da porosidade do solo: em pH acima de 4 o Fe^{2+} é oxidado pelo persulfato a ferro (III), pouco solúvel.

Diversos agentes quelantes são empregados para estabilização do ferro (III) e melhoria do processo de degradação de contaminantes orgânicos, dentre eles, tem-se o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), citrato, polifosfato, ácido glicólico, catecol, ácido nitrilotriacético (NTA), tetrahydroquinolina (THQ) etc.

A utilização conjunta de peróxido de hidrogênio e persulfato também é uma boa opção para melhoria da técnica de degradação *in situ*. Neste processo, os radicais hidroxil iniciam a formação de radical sulfato similarmente ao processo que estimula a formação de radicais hidroxil (BLOCK; BROWN; ROBINSON, 2004).

O peróxido de hidrogênio reage com uma porção significativa dos contaminantes mais reativos, permitindo que os radicais sulfato destruam os compostos mais recalcitrantes. Uma combinação de peróxido e radicais sulfato pode fornecer um mecanismo de ataque multirradical resultando em mais eficiência na destruição de contaminantes ou permitindo que os compostos recalcitrantes sejam mais rapidamente degradados (BLOCK; BROWN; ROBINSON, 2004).

A oxidação com persulfato apresenta-se mais vantajosa em relação a outros métodos oxidantes uma vez que é cineticamente mais rápida, mais estável que o radical hidroxil e, conseqüentemente, capaz de transpor distâncias maiores na subsuperfície. Além disso, o persulfato demonstra menor atração por moléculas orgânicas naturais do que o permanganato (BROWN, 2003).

Permanganato de Potássio

O permanganato é um oxidante não-específico e, além dos contaminantes, oxida a matéria orgânica natural e íons metálicos do solo. Também diminui a população bacteriana na subsuperfície, todavia, em proporção que não chega a esterilizar o solo.

Em ampla faixa de pH, entre 3,5 e 12, o manganês tem seu número de oxidação reduzido de 7+ para 4+, produzindo MnO₂ pouco solúvel (Eq. 13).

O acúmulo de MnO₂ entre os grãos dos poros resulta na redução da permeabilidade do solo.

Em condições ácidas o manganês acha-se presente na forma coloidal sob diferentes estados de oxidação (Mn²⁺, Mn⁴⁺, Mn⁷⁺) (EPA, 2008) (Eq. 14).

Embora o permanganato seja eficiente na oxidação de diversos compostos orgânicos, há exceções para compostos recalcitrantes incluindo o 1,1,1-tricloroetano (TCA), 1,1-dicloroetano (DCA), tetracloreto de carbono (CT), clorofórmio, clorobenzeno, alguns pesticidas, entre outros.

Dependendo do tipo de solo podem ser requeridas grandes quantidades de oxidante, tornando o método ineficaz. Para o Metil-terc-butil-éter (MTBE), por exemplo, a oxidação por permanganato de potássio é duas a três vezes mais lenta que outros processos oxidativos, indicando que a aplicação deste reagente limita a degradação da área impactada (SANDER e ESKES, 2004).

5. ATRIBUTOS DE SOLOS E MECANISMOS DE RETENÇÃO IÔNICA

O pH é um dos mais relevantes parâmetros de controle do comportamento de íons metálicos. Mudanças nesta propriedade alteram a distribuição dos metais entre os componentes do solo (ALLOWAY, 1995), em geral, quando o pH diminui, os metais tornam-se mais móveis, uma vez que o número de sítios negativos para adsorção de cátions diminui e há competição, por exemplo, entre Al^{3+} e H^+ por cargas permanentes disponíveis.

A adsorção também é um importante mecanismo no controle da concentração, disponibilidade e toxicidade de íons metálicos no solo e se encontra intimamente relacionada às suas propriedades como teor de argila, matéria orgânica, óxidos de ferro, alumínio e manganês, pH, constituição mineralógica etc.

A Tabela 12 mostra o comportamento de alguns íons no solo.

Tabela 12 – Mobilidade no solo dos íons Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn.

Íon	Reação no solo	Mobilidade
Cr (III)	Adsorção em óxidos e argilas	Baixa
Cr (VI)	Adsorção em pH elevado	Alta
Cu (II)	Adsorção em húmus, óxidos e argilas	Baixa
	Formação de óxidos e sulfetos insolúveis	Baixa
	Formação de complexos solúveis em pH elevado	Média
Mn (II)	Altamente dependente das condições de pH e Eh do solo	Baixa - Alta
Ni (II)	Adsorção em húmus, óxidos e argilas	Baixa
	Formação de óxidos e sulfetos insolúveis	Baixa
	Formação de complexos solúveis em pH elevado	Média
Pb (II)	Adsorção em húmus, óxidos e argilas	Baixa
	Formação de óxidos e sulfetos insolúveis	Baixa
	Formação de complexos solúveis em pH elevado	Média
Zn (II)	Adsorção em óxidos e argilas; forma sulfetos insolúveis	Baixa
	Em baixo pH, é adsorvido fracamente; forma complexos solúveis em pH elevado	Alta

Fonte: Adaptado de HAYES e TRAINA (1998) apud GUILHERME et al., (2005).

Em geral a afinidade dos colóides em adsorver cátions com diferentes valências segue a ordem $\text{M}^{3+} > \text{M}^{2+} > \text{M}^+$ e cada íon metálico também pode precipitar ou ser adsorvido em condições específicas. Valores elevados de potencial iônico (carga/raio iônico), por exemplo, indicam maior grau de hidratação, possibilitando a interação solo-íon metálico. Assim, entre cátions de mesmo número de oxidação, íons com menor raio aproximam-se com maior facilidade da superfície coloidal favorecendo a adsorção (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001; KABATA-PENDIAS, 2011; JI e LI, 1997).

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) refere-se à permuta de cátions que ocorre entre íons da fase sólida e a solução do solo. Neste mecanismo as substituições são determinadas por reações reversíveis e controladas por difusão, onde as cargas negativas do solo são estequiometricamente balanceadas pelos íons da fase aquosa (quimioissorção).

Os processos de troca iônica também são influenciados pela valência e grau de hidratação dos cátions (SPOSITO, 1989), matéria orgânica, pH e constituintes mineralógicos do solo (montmorillonita, vermiculita > illita, clorita > caulinita > haloisita) (KABATA-PENDIAS, 2011).

Os solos estão ainda sujeitos às variações do estado de óxidorredução principalmente os compostos de N, O, S, Cr, Fe e Mn. As reações redox no solo são frequentemente lentas embora sejam catalisadas por microorganismos e raízes de plantas que consomem quantidades significativas de oxigênio (SPOSITO, 1989).

Ambientes com potencial de óxidorredução (Eh) mais negativos favorecem, por exemplo, a redução de SO_4^{2-} a S^{2-} e a precipitação de íons metálicos como Pb, Ni, Cd, Cu, etc. na forma de sulfetos (POHLAND, 1992). Por outro lado, a diminuição do Eh também favorece a solubilização de espécies que se reduzem para formas mais solúveis em água, como por exemplo, Fe (III) para Fe (II) e Mn (IV) para Mn (II). Nessas condições, a concentração destes íons dependerá do pH. Desta forma, os óxidos/hidróxidos de Fe e Mn que desempenham importante papel na retenção de metais em solos, dissolvem-se em pH menor que 6,0 liberando íons adsorvidos para a solução (MCLEAN e BLEDSOE, 1992).

Na tabela 13 são apresentados os estados de oxidação mais comuns de alguns íons potencialmente tóxicos.

Tabela 13 - Estados de oxidação e especiação de Cr, Mn, Pb, Ni e Zn na solução do solo.

Elemento	Solos ácidos	Solos alcalinos
Cr (III)	Cr(OH)^{2+}	Cr(OH)_4^-
Cr (VI)	CrO_4^{2-}	CrO_4^{2-}
Cu (II)	$\text{org}^{(1)}$, Cu^{2+} , CuCl^+	CuCO_3 , $\text{org}^{(1)}$, CuHCO_3^+
Mn (II)	Mn^{2+} , MnSO_4 , $\text{org}^{(1)}$	Mn^{2+} , MnSO_4 , MnCO_3 , MnHCO_3^+
Ni (II)	Ni^{2+} , NiSO_4 , NiHCO_3^+ , $\text{org}^{(1)}$	NiCO_3 , NiHCO_3^+ , Ni^{2+}
Pb (II)	Pb^{2+} , $\text{org}^{(1)}$, PbSO_4 , PbHCO_3^+	PbCO_3 , PbHCO_3^+ , $\text{org}^{(1)}$, PbCO_3 , PbOH^+
Zn (II)	Zn^{2+} , ZnSO_4 , $\text{org}^{(1)}$	ZnHCO_3^+ , ZnCO_3 , $\text{org}^{(1)}$, Zn^{2+} , ZnSO_4

$\text{org}^{(1)}$: o elemento pode estar predominantemente na forma orgânica.

Fonte: Adaptado de HAYES e TRAINA (1998) apud GUILHERME et al., (2005).

O comportamento iônico no sistema solo/água também é governado pela competitividade entre os íons pelos sítios de adsorção. Segundo SPOSITO (1989) a tendência dos íons metálicos para formar ligações covalentes é definida com base no raio iônico e no potencial de ionização. Estes parâmetros medem a habilidade dos cátions de tornarem complexos estáveis.

Na Tabela 14 tem-se os resultados de experimentos com aplicações simultâneas de íons metálicos aos solos estudados. Os resultados indicaram uma sequência preferencial para adsorção de cátions por diversos constituintes da fase sólida.

Tabela 14 - Adsorção de íons metálicos em sistemas competitivos.

Componentes	Sequência
Óxidos de alumínio	Cu>Zn>Ni>Co
Óxidos de ferro	Cu>Co>Ni
Goethita	Cu>Pb>Zn>Cd>Co>Ni>Mn
	Zn>Ni>Cd
	Zn>Cd>Ni
	Cu>Zn>Co>Ni
Caulinita	Cu>Co = Ni>Zn
	Cd>Zn>Ni
Óxido/hidróxido de Mn	Cu>Co>Zn>Ni
Óxidos de manganês	Pb>Cu>Mn>Co>Zn>Ni
Montmorillonita	Cu>>Zn>Ni>Co>Mn
Substâncias Húmicas	Cu>Pb>Ni>Co>Zn
	Cu>>Fe>Co = Ni = Zn>Mn
	Cu>Cd>Ni = Zn>Co>Mn
	Cu>Cd>Ni = Zn>Co>Mn
	Cu>Pb>Ni>Co>Zn

Fonte: GILKES e MCKENZIE (1988); SCHNITZER (1969); SCHWERTMANN e TAYLOR (1989); UREN (1994).

A matéria orgânica do solo consiste em um importante constituinte do solo para a disponibilidade iônica. Trata-se de uma mistura de produtos de origem animal e vegetal, em diferentes estágios de decomposição, além de substâncias húmicas (ácido húmico, ácido fúlvico e humina) e não-húmicas que apresentam número relativamente grande de grupos funcionais (COOH, SH) com elevada afinidade por íons metálicos que formam complexos organo-metálicos (KABATA PENDIAS, 2011).

Os ácidos húmicos apresentam propriedades que conferem a essas substâncias menor mobilidade através dos poros do solo (ROSS, 1994), desta forma, as combinações

insolúveis estão associadas aos ácidos húmicos e as solúveis, aos ácidos fúlvicos (ALLEONI, 2000; CAMARGO; ROVERS; VALADARES, 1989; McBRIDE, 1995; MELLIS e CASAGRANDE, 2001; STEVENSON, 1991).

A estabilidade de complexos orgânicos é fortemente influenciada pelo pH devido a protonação que ocorre nos grupos funcionais dependentes de grupos carboxílicos, fenólicos e amino (FILEP, 1999). Por esta razão, dependendo da solubilidade, o complexo metal-matéria orgânica pode ser encontrado na fase líquida ou sólida do solo, assim, ambos os ácidos apresentam diferentes funções no controle da biodisponibilidade iônica para o meio ambiente (McBRIDE, 1995).

A especiação química de íons metálicos é influenciada essencialmente por fatores como pH, potencial de oxirredução (Eh), presença de cátions competidores, agentes complexantes orgânicos e inorgânicos, concentração, força iônica etc. A combinação de processos químicos (complexação, precipitação etc.) e físicos (sorção, dessorção etc.) controla os mecanismos de fixação e mobilidade dos íons alterando a qualidade das águas.

A tabela 15 mostra as principais influências dos atributos do solo no comportamento iônico.

Tabela 15 - Impacto de atributos do solo na mobilidade de elementos-traço.

Atributo/Reação do solo	Influência no comportamento do elemento-traço	Mobilidade iônica
Ligantes inorgânicos solúveis	Aumento da solubilidade do elemento-traço	Maior
Ligantes orgânicos solúveis	Aumento da solubilidade do elemento-traço	Maior
pH baixo	Redução da adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Maior
	Aumento da adsorção de ânions em óxidos de Fe, Al e Mn	Menor
pH alto	Precipitação de cátions ligados a carbonatos e hidróxidos	Menor
	Aumento da adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Menor
	Complexação de alguns cátions por ligantes solúveis	Maior
	Aumento da adsorção de cátions por material húmico sólido	Menor
	Redução da adsorção de ânions	Maior
Alto teor de argila	Aumento da troca catiônica (em qualquer valor de pH)	Menor
Alto teor de húmus	Aumento da complexação para a maioria dos cátions	Menor
Presença de óxidos de Fe, Al ou Mn	Aumento da adsorção de cátions com o aumento do pH	Menor
	Aumento da adsorção de ânions com o decréscimo do pH	Menor
Óxido-redução	Diminuição da solubilidade em baixo Eh na forma de sulfetos do íon metálico quando na presença de enxofre	Menor
	Aumento da solubilidade de óxidos e hidróxidos de íons metálicos bivalentes quando comparados com os trivalentes	Maior
	Diminuição da complexação para os íons em seus menores estados de oxidação	Maior
	Redução da adsorção para os íons em seus os menores estados de oxidação	Maior

Fonte: Adaptado de HAYES e TRAINA (1998, apud GUILHERME et al., 2005).

5.1 - ELEMENTOS DE INTERESSE

Alumínio

Diversos estudos apontam a toxicidade do alumínio ao homem, incluindo memória alterada, convulsões, mal de Shaver (problemas pulmonares), mal de Alzheimer, também riscos de câncer de pulmão, pâncreas e leucemia. Uma variedade de efeitos fisiológicos têm sido relacionados com intoxicação por alumínio em pacientes com problema renal crônico. Os órgãos afetados com maior frequência e com maiores concentrações do cátion são os ossos, fígado e cérebro (FERREIRA et al, 2008; GUPTA et al, 2005)

A Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - ATSDR (2008) sugerem a influência do alumínio na etiologia de doenças neurodegenerativas como o Mal de Parkinson e o Mal de Alzheimer. Deficiências nutricionais crônicas de cálcio e magnésio possivelmente aumentam a absorção de alumínio, resultando em deposição nos neurônios, interferindo na estrutura dessas células e nas funções cerebrais.

O alumínio atinge a atmosfera como constituinte particulado, na forma de poeiras do solo, resultado dos processos de erosão e também de particulados oriundos da combustão do carvão vegetal. Além dos processos naturais, as atividades antrópicas como de mineração e industrial também apresentam importante contribuição para o acréscimo deste elemento no meio ambiente (GRANT et al., 1980).

No ar, o alumínio se liga a pequenas partículas que podem permanecer em suspensão em maior parte das condições ambientais, pequenas concentrações do metal se dissolvem em lagos, córregos e rios. O cátion presente no solo também pode ser absorvido por algumas plantas (ATSDR, 2008).

Em solos tropicais e subtropicais úmidos, em condições de elevada precipitação pluviométrica, os nutrientes solúveis como cálcio, magnésio e potássio são lixiviados, como consequência da remoção desses cátions básicos ocorre um acúmulo de alumínio e diminuição do pH do solo.

O Al^{3+} é um dos componentes mais importantes da acidez potencial do solo, ao reagir com a água precipita-se como hidróxido e libera íons H^+ (ALFREY, 1984; BOHNEN, 1995).

Em pH baixo o H^+ atua sobre os minerais primários liberando íons alumínio que ficam predominantemente retidos pelas cargas negativas das partículas de argila do solo em equilíbrio com o alumínio em solução, lembrando que a concentração de alumínio em solução aumenta com a acidez do solo (BOHNEN, 1995).

O alumínio se hidrolisa em solução, de tal modo que a espécie trivalente predomina em condições ácidas ($\text{pH} < 5$), enquanto que as espécies complexas como $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ são formadas quando o pH aumenta. Em pH próximo da neutralidade ocorre a fase sólida de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e em condições alcalinas, predomina o complexo $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (DELHAIZE e RYAN, 1995).

Chumbo

O chumbo e seus compostos são tóxicos e não essenciais aos seres. A exposição do ser humano aos íons chumbo ocorre, principalmente, pela sua ingestão (alimento/líquido) e também quando aspirado ou em contato com a pele. A intoxicação aguda pode acarretar dores e queimação na boca, garganta e estômago, fraqueza muscular, anemia, perda de apetite, náuseas, dores abdominais, diarreia etc. Exposições a longo prazo podem comprometer fígado, rins, coração e alterar a pressão arterial. Seu acúmulo pode causar danos ao cérebro e ao sistema nervoso, principal alvo em adultos e crianças e pode também causar sintomas como ataxia (tremores musculares involuntários), convulsões e até coma (ATSDR, 2007c).

Os compostos de Pb possuem longo tempo de residência no ambiente e, devido a baixa solubilidade e por não se degradarem pela ação microbiana, tendem a se acumular em solos e sedimentos (ALLOWAY, 1995).

As emissões do cátion ocorrem em processos de fundição e em alguns ramos da indústria química. Disperso na atmosfera, o chumbo acaba se depositando nas águas (lagos, rios e oceanos) e/ou no solo. Quando acumulado no solo também pode migrar para as águas subterrâneas através da lixiviação (ATSDR, 2007c), contudo, essa movimentação é muito lenta na maioria das condições naturais, exceto em situações de elevada acidez (MUNDELL, 1989).

Os fatores que podem auxiliar o transporte e a disponibilidade do chumbo no solo são pH, composição mineral, matéria orgânica, presença de colóides, óxidos/hidróxidos de ferro e manganês e a capacidade de troca catiônica. Em solos com $\text{pH} \geq 5$ e contendo pelo menos 5% de matéria orgânica, o íon é retido na camada superior. Em solos que apresentam elevados teores de matéria orgânica e pH entre 6 e 8, o cátion pode formar complexos orgânicos insolúveis. Em pH entre 4 e 6, os complexos orgânicos formados tornam-se solúveis e sofrem lixiviação ou podem ser absorvidos pelas plantas (WHO, 2010).

O metal encontrado em águas superficiais pode estar complexado tanto com compostos naturais (ácidos húmicos) como com compostos de origem antropogênica. A

presença dos agentes quelantes na água pode aumentar de 10 a 60 vezes os níveis de compostos de chumbo em solução (WHO, 2010).

Cobre

O cobre é micronutriente essencial para os seres humanos, plantas e animais. A principal função no homem é a de atuar como catalisador de reações bioquímicas, participando da síntese da hemoglobina e outras proteínas que contêm ferro. É constituinte de numerosas enzimas, entre elas a tirosinase, responsável pela pigmentação da pele.

A exposição a altas doses de cobre é prejudicial à saúde. A ingestão de água contaminada pode causar vômito, diarreia, cólicas estomacais, náusea e tontura. Estudos realizados pela *Food and Nutrition Board of the Institute of Medicine* (ATSDR) indicam que o limite máximo de cobre permitido para crianças de 1 - 3 anos é de $340 \mu\text{g d}^{-1}$; $440 \mu\text{g d}^{-1}$ para crianças de 4 - 8 anos; $700 \mu\text{g d}^{-1}$ para crianças de 10 - 13 anos; $890 \mu\text{g d}^{-1}$ para jovens 14 - 18 anos e de $900 \mu\text{g d}^{-1}$ para adultos (ATSDR, 2004).

Elevadas concentrações de íons cobre levam a ações tóxicas resultando, em particular, na atrofia de vários órgãos e tecidos, anemia endêmica etc. (SHARMA et al., 2009; ATSDR, 2004). A exposição humana a poeiras e fumos de cobre pode irritar olhos, nariz e garganta ou ainda, provocar úlceras e perfuração de septo (WHO, 2004).

Nos solos e em solução aquosa o cobre encontra-se sempre como cátion bivalente. Sua redução para cobre (I) e cobre metálico é possível em condições fortemente redutoras, como por exemplo, na presença de sulfitos (SO_3^{2-}) (ALLOWAY, 1995; McBRIDE, 1994).

O íon se complexa mais fortemente e em maior proporção com substâncias orgânicas, e assim sua elevada mobilidade ocorre somente em pH próximo a 3,0, isso explica a maior concentração deste elemento nos primeiros centímetros da superfície do solo (ISLAM et al., 2000).

Estima-se que, aproximadamente, 50% dos íons encontram-se ligados à matéria orgânica, cerca de 18% na forma de hidroxicarbonatos, 11% ligados a outros ânions, 7% no estado adsorvido e 6% irreversivelmente adsorvido. Somente 3% são extraídos em pH 4,5, indicando ser esta a porcentagem de Cu móvel. O metal é adsorvido por óxidos de ferro, alumínio e manganês, argilas e húmus, sendo este comportamento favorecido pelo aumento do pH (McBRIDE, 1994).

A disponibilidade de cobre para plantas é controlada pelo pH. Em solução com pH menor que 7 predomina Cu^{2+} e produtos de sua hidrólise como, por exemplo, $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ e

$[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ enquanto em pH acima de 7,0 tem-se o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ como espécie predominante. Em solos ácidos encontra-se disponível na forma $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ e em solos neutro/alcalinos, como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e CuCO_3 (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS, 2011; SPOSITO, 1989).

Cromo

A exposição ao cromo provoca perfurações do septo nasal e ulcerações. O metal também está relacionado ao desenvolvimento de câncer pulmonar, gastrointestinal, brônquico e de trato-respiratório em trabalhadores do setor de galvanoplastia e indústrias que envolvem seus compostos.

O cátion na forma trivalente é um nutriente essencial para o homem, promovendo ação da insulina nos tecidos do corpo para que açúcares e proteínas sejam utilizados. Recomenda-se o consumo de 50 - 200 $\mu\text{g d}^{-1}$ para adultos, uma vez que sua falta acarreta perda de peso, diminuição do crescimento, funcionamento inadequado ao sistema nervoso e desenvolvimento de diabetes (ATSDR, 2012a).

O cromo ocorre nos diversos estados de oxidação de 2+ a 6+, e está presente no meio ambiente principalmente como Cr (III) e Cr (VI). Na maioria dos solos ele ocorre como Cr (III), insolúvel e pouco móvel; em ambiente oxidante, apresenta-se predominantemente, na forma hexavalente, solúvel, móvel e muito tóxico (ATSDR, 2012a).

Em águas subterrâneas as espécies predominantes são CrO_4^{2-} e $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$, e em pH alcalino $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ (ATSDR, 2012a).

A especiação química do metal é dependente do potencial de óxido-redução e pH do solo. O cromo (III) em pH superior a 5,5 precipita completamente e sua solubilidade decresce em pH acima de 4,0, por outro lado, Cr (VI), (CrO_4^{2-} , HCrO_4^- e Cr_2O_7^-) é muito instável em solos e facilmente mobilizado tanto em meio ácido como em alcalino (ALLOWAY, 1995).

O comportamento do cromo também pode ser modificado pelos efeitos da matéria orgânica que estimula a redução de Cr^{6+} , atuando como doadora de elétrons. Isto implica na diminuição da disponibilidade de cromo para plantas (KABATA-PENDIAS, 2011).

Ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre com depósitos do minério distribuídos por todos os continentes (O'NEIL, 1994; SIENKO, 1977).

Embora alguns metais como o Fe sejam micronutrientes essenciais, quando em concentrações mais elevadas podem ser prejudiciais para a fisiologia dos organismos vivos (KAR et al., 2008; NAIR et al., 2010).

Os padrões do USPHS (Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos) fixam o teor máximo de ferro da água potável igual a 0.3 mg L^{-1} . O mesmo limite é fixado pela legislação sanitária brasileira. Não é por razões fisiológicas que esse limite é fixado, considerando que muitas vezes esse teor não é maléfico nem ao homem nem aos animais. O corpo humano, por exemplo, requer 5 a 6 miligramas de ferro por dia, correspondentes a um volume de 17 a 20 litros de água com $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ (CARVALHO, 2004).

Quando o metal se encontra em teores superiores a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, a água tem suas propriedades organolépticas alteradas (CUSTODIO e LLAMAS, 1983). Concentrações iônicas dessa ordem tendem a reduzir a aceitação da água pela população, pelo fato de causarem manchas em roupas e pisos. Nesses casos, a população busca outras fontes de abastecimento, em geral poços escavados rasos, cuja água pode apresentar teores elevados de substâncias tóxicas como nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+). Assim, é importante que a água fornecida à população apresente baixos teores de ferro dissolvido, de forma a garantir sua aceitação (DRISCOL, 1987).

A quantidade de ferro num solo, sem interferência antropogênica, depende da presença de rochas com minérios ferríferos e do grau de intemperismo. O metal pode se encontrar nas formas solúvel, adsorvido, fixado pelos minerais do solo, precipitado com outros componentes ou complexado (WARMAN e COOPER, 2000).

Os íons de ferro são liberados na atmosfera principalmente na forma de material particulado e é removido pela sedimentação ou pelas águas das chuvas, sendo essa remoção relacionada ao tamanho das partículas e com as condições meteorológicas do local (CERCASOV et al., 1998).

Na água, o ferro pode ocorrer na forma iônica ou complexada, como íon bi ou trivalente, em estado coloidal ou disperso. Se o meio estiver livre de oxigênio ou em pH abaixo de 3, ele ocorre na forma iônica reduzida como Fe^{2+} . Em condições de aerobiose, íons ferrosos são convertidos a íons de Fe (III) que, por sua vez, formam hidróxido pouco solúvel (FRESENIUS; QUENTIN; SCHNEIDER, 1988).

Manganês

Em seres humanos e animais, o manganês é um nutriente essencial que desempenha papel importante nas proteínas, mineralização dos ossos e metabolismo energético. Também atua na proteção e formação de glicosaminoglicanos que são polissacarídeos envolvidos em múltiplas funções biológicas como adesão, migração e proliferação celular, secreção de proteínas e expressão gênica (ATSDR, 2012b).

Apesar de ser um nutriente essencial, a exposição a níveis elevados por inalação ou ingestão pode causar efeitos adversos para a saúde, especialmente, problemas neurológicos que estão, de modo geral, relacionados com a dose do metal. Os efeitos ligeiros ou imperceptíveis podem ser causados por baixos teores, entretanto, fisiologicamente, essas concentrações são consideradas excessivas, tornando os efeitos mais graves com o aumento do nível ou do tempo de exposição (ATSDR, 2012b).

A exposição crônica ao manganês em níveis muito elevados resulta em danos neurológicos permanentes como é observado em antigos trabalhadores de minas de manganês e fundições. A exposição a teores mais baixos (exposições ocupacionais) tem sido associada a déficits na capacidade de executar movimentos rápidos das mãos e uma certa perda de coordenação e equilíbrio, além de esquecimento, ansiedade ou insônia (ATSDR, 2012b).

No solo, o manganês ocorre nos estados de oxidação Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} , contudo o estado de oxidação bivalente é o mais comum. O Mn^{2+} atua como repositor de cátions bivalentes (Fe^{2+} , Mg^{2+}) em silicatos e óxidos. O comportamento do Mn em solos superficiais é muito complexo, governado por diferentes fatores ambientais, no entanto, as condições de pH-Eh são as mais relevantes (KABATA-PENDIAS, 2011).

O mecanismo que governa o movimento do manganês depende principalmente de sua concentração e das características do solo. Sua mobilidade é largamente controlada pelas condições de pH e óxidorredução, estes fatores são importantes na determinação da quantidade de Mn em solução e, conseqüentemente, na sua mobilização (CAMARGO, 2006).

Na água, o comportamento do manganês é dependente do pH, do potencial de óxidorredução e das atividades microbianas (ASTDR, 2012b). Em geral, em pH entre 4 e 7 predomina a forma Mn (II) que, quando associada ao carbonato; possui solubilidade relativamente baixa. Em águas mais profundas com baixos níveis de oxigênio, o Mn (IV) pode ser reduzido quimicamente ou pela ação bacteriana ao estado de oxidação 2+. O Mn^{2+} é a principal forma na água, a não ser que seja oxidado, o que ocorre em pH superior a 8 (BARCELOUX, 1999).

Níquel

O níquel é considerado essencial a inúmeros organismos vegetais e animais. O homem pode absorver no máximo $170 \mu\text{g d}^{-1}$ de Ni pelos alimentos e $2 \mu\text{g d}^{-1}$ pela água; e concentrações acima destes valores podem causar envenenamento agudo ao ser humano (ATSDR, 2005a).

Os compostos solúveis absorvidos pelo organismo não se encontram especialmente em nenhum órgão, embora teores mais elevados sejam detectados nos ossos, fígado, rins e glândula pituitária (ATSDR, 2005a; SARKAR, 1994).

Nos locais de trabalho a via respiratória é o principal meio de introdução dos íons de níquel no organismo. Ele é inalado, principalmente, na forma de poeiras de compostos solúveis predispondo os trabalhadores ao cancro de pulmão e de nariz (ATSDR, 2005a).

No solo, a disponibilidade do níquel é afetada, principalmente, pelo pH. A maioria dos compostos de níquel é relativamente solúvel em pH menor que 6,5 e, em pH acima desse valor o íon ocorre predominantemente na forma insolúvel como hidróxido (KABATA-PENDIAS, 2011; SUNDERMAN et al., 1988).

Em solos alcalinos (pH 8,0) as formas mais prováveis do níquel em solução são Ni^{2+} e $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ podendo ocorrer também NiCO_3 e $[\text{NiHCO}_3]^+$ (ALLOWAY, 1995; SPOSITO, 1989).

A presença de níquel na solução do solo em baixas concentrações é influenciada por sua afinidade à superfícies da fase sólida como matéria orgânica e óxidos/hidróxidos de ferro e manganês, sendo as espécies catiônicas Ni^{2+} e $[\text{NiOH}]^+$ as mais fortemente adsorvidas (UREN, 1992).

Nos rios, o níquel é transportado como partículas precipitadas, adsorvido principalmente em material orgânico e partículas em suspensão; nos lagos, a forma iônica é predominante, associada com material orgânico.

A chuva ácida (pH < 5,6) apresenta pronunciada tendência para mobilizar o íon metálico a partir do solo e aumentar as concentrações na água subterrânea, elevando eventualmente seu potencial de toxicidade (SUNDERMAN et al., 1988).

Zinco

O zinco é um elemento essencial para os seres humanos. Mais de 200 metaloenzimas requerem seu cátion como cofator. A necessidade média diária é de 11 mg dia⁻¹ para homens e de 8 mg dia⁻¹ para mulheres, sendo a maior parte a que entra no organismo, relacionada à dieta (BRITO FILHO, 1988).

A ingestão excessiva de zinco através de alimentos, água, ou suplementos alimentares pode ser prejudicial a saúde. Os níveis de zinco que produzem esses efeitos são muito mais elevadas do que a dosagem recomendada (10 - 15 vezes maior), no entanto, a introdução por via oral de altas concentrações no organismo, mesmo que por um curto período de tempo, pode causar dores de estômago, náuseas e vômitos; a ingestão de teores mais elevados por períodos mais longos pode ocasionar anemia, comprometer o funcionamento do pâncreas, e diminuir os níveis do bom colesterol - HDL (ATSDR, 2005b).

O zinco ocorre no ambiente principalmente como cátion bivalente e é fortemente retido pelos horizontes mais superficiais do solo (BAYENS, 1970). Ele pode ser encontrado em sítios de troca das argilas silicatadas e da matéria orgânica, podendo também estar adsorvido às superfícies dos sólidos, como Zn⁺², [ZnOH]⁺ ou [ZnCl]⁺ (ATSDR, 2005b; KABATA-PENDIAS, 2011).

A mobilidade relativa do metal no solo é determinada pelos mesmos fatores que afetam seu transporte em sistemas aquáticos (solubilidade do composto, pH, salinidade, etc). Em meio ácido, o íon fica mais disponível para absorção pelas plantas, entretanto, como as cargas negativas da superfície do solo aumentam com o aumento do pH, sítios adicionais de adsorção são ativados e o teor de Zn em solução diminui (ISLAM, 2000; KABATA-PENDIAS, 2011). O pH do solo é um fator determinante na mobilidade do zinco nesse meio, a solubilidade do metal aumenta conforme diminui o pH, assim, a mobilização é diminuída em pH acima de 6,5. Em ambiente neutro, alcalino e redutor apresenta pouca mobilidade (REIMANN e CARITAT, 1998; SCHULTE, 2004).

O zinco, na água, é distribuído para sedimentos por adsorção sobre oxihidróxidos de ferro, alumínio e de manganês, argila e materiais orgânicos. A eficiência destes materiais em remover o zinco de soluções varia segundo suas concentrações, pH, potencial de óxidorredução, salinidade, natureza e concentração dos complexos ligantes, capacidade de troca de cátions e concentração do metal. Em geral, em valores baixos de pH, o Zn permanece como íon livre (ATSDR, 2005b).

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 - SOLO

No Brasil há predomínio de duas classes de solos - Latossolos (31,5%) e Argissolos (26,8%) (EMBRAPA, 2006; OLIVEIRA, 2008; SANTOS, et al., 2006).

Os Latossolos caracterizam-se pelo avançado estágio de intemperismo e reduzida reserva de nutrientes. Em geral, são solos fortemente ácidos, com baixa saturação por bases e baixa capacidade de troca catiônica (inferior a $17 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de argila); os teores de Fe_2O_3 variam entre 7% e 11%, quando de textura argilosa ou muito argilosa (EMBRAPA, 2006).

Devido à essa ampla distribuição, para reproduzir, através de experimentos, o cenário de áreas contaminadas por BTEX, foram utilizadas amostras de Latossolo - sub-ordem Vermelho-Amarelo (Figura 2) da Cidade de Cotia – SP, região constituída pela classe de solo de maior representatividade do Estado.

Figura 2 - Mapa Pedológico do Município de Cotia.
Fonte: OLIVEIRA et al. (1999).

A área de amostragem se localiza no Município de Cotia (Figura 3), Região Metropolitana da Capital Paulista, situado cerca de 33 km da Capital, nas coordenadas geográficas $23^{\circ}37'38''\text{S}$ e $46^{\circ}58'14''\text{W}$.

Figura 3 - Mapa de localização da área de coleta das amostras de solo.

As amostras foram coletadas no quilometro 39,5 da Rodovia Raposo Tavares (SP – 270), em um terreno na Estrada de Caucaia (Figura 4).

Figura 4 - Mapa com as principais vias de acesso à área de coleta das amostras de solo. Fonte: MAPA RODOVIÁRIO REGIONAL SUDESTE (2011).

De acordo com a Carta Geológica da Região Metropolitana de São Paulo (EMPLASA, 1984) na região de coleta do solo (Figura 5) há predominância de migmatitos e gnaisses graníticos de idade pré-Cambriana.

Figura 5 - Mapa geológico do Município de Cotia.
Fonte: EMPLASA (1984).

A área de coleta do solo situa-se no Planalto Paulistano/Alto Tietê, pertencente ao Cinturão Orogênico do Atlântico (IPT, 1997). Esta região apresenta formas de relevo decorrentes de erosão, com morros médios e altos de topos convexos. A altitude predominante está entre 800 a 900 m, e a declividade das vertentes entre 10% e 20%.

A média de dois postos de coleta de águas de chuvas próximos a área, Cachoeira da Graça e Caucaia do Alto, é representada na figura 6, com um pluviograma acumulado médio mensal (SIGRH, 2013).

Figura 6 - Pluviograma Acumulado Médio Mensal. Média dos postos Cachoeira da Graça entre os anos 1935 e 2004 e o Caucaia do Alto, entre os anos 1936 a 2004.
Fonte: SIGRH (2013).

6.2 - ATIVIDADES DE CAMPO

A coleta do solo (Figura 7) foi realizada em estação seca e limitou-se a amostragens na Zona Não Saturada até 1 metro de profundidade. Foram coletados cerca de 50 kg de solo utilizando escavadeira e trado manual tipo holandês de 3" de diâmetro. Antes da perfuração, teve-se o cuidado de remover a serrapilheira e, durante a escavação, separaram-se as frações com características diferentes no perfil do solo como, por exemplo, cor, textura etc. (Tabela 16). As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, lacrados e identificados.

Figura 7 - Coleta de solo (Latossolo) em uma área na Cidade de Cotia - SP utilizando escavadeira e trado tipo holandês.

Tabela 16 - Profundidade de coleta dos solos.

Amostras	Profundidade (m)
A	0,00 – 0,10
B	0,10 – 0,75
C	0,75 – 1,00

6.3 - TRABALHOS LABORATORIAIS

As amostras de solo foram espalhadas sobre tabuleiros de madeira (40 x 25 x 6 cm), secas ao ar, a temperatura ambiente e em local isento de poeira. Após a secagem o solo foi destorroado, peneirado e quarteado separando as frações menores que 2 mm. As duas frações foram pesadas e armazenadas.

CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

As análises granulométricas dos solos foram realizadas pelo Método de Pipeta de Robson no Laboratório de Geoquímica – GSA/IGc-USP e os resultados projetados em diagrama triangular e classificados segundo SHEPPARD (1954).

A composição mineralógica do solo foi determinada por Difração de Raios X, com radiação Cu K α (equipamento SIEMENS-D5000) realizado no Laboratório GGG/IGc – USP. Os difratogramas variaram de 2 a 65 graus, passo 0,05°, contagem de 1,0 passo/seg.

A composição química quantitativa dos solos foi determinada no Laboratório de Química - GMG/IGc-USP, por Fluorescência de Raios X (PW2400/Philips).

Os valores de pH, matéria orgânica e Capacidade de Troca Catiônica dos solos foram determinados no Laboratório de Fertilidade dos Solos – ESALQ, Piracicaba-SP utilizando metodologia preconizada por RAIJ et al (2001).

A matéria orgânica foi determinada pelo Método volumétrico de Walkley-Black, utilizando solução de dicromato de potássio, ácidos sulfúrico e fosfórico concentrados, difenilamina (indicador) e solução de sulfato ferroso amoniacal (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O) como titulante.

As medidas de pH foram realizadas em água e com solução de KCl. A determinação de pH_{H_2O} foi realizada em suspensão de solo em água e refere-se a acidez ativa que corresponde à concentração de H⁺ livre na solução intersticial do solo. A acidez total (pH_{KCl}), também denominada potencial ou trocável, foi medida em suspensão de solo em KCl 1 mol dm⁻³. Ela refere-se aos íons H⁺ livres e principalmente àqueles resultantes da hidrólise do Al³⁺ adsorvido eletrostaticamente à superfície dos colóides do solo (HYPOLITO; ANDRADE; EZAKI, 2011) (Eq. 15).

As cargas das partículas coloidais do solo foram determinadas pelos dados de delta pH: $\Delta pH = pH_{H_2O} - pH_{KCl}$. Valores positivos ($\Delta pH > 0$) indicam predominância de cargas negativas, aptas a adsorver cátions e em solos cujo ΔpH apresenta valores negativos ($\Delta pH < 0$) prevalecem partículas carregadas positivamente (HYPOLITO; ANDRADE; EZAKI, 2011; TAN, 1993).

Para análise de CTC, que corresponde à permuta reversível de cátions estequiometricamente adsorvidos pelas partículas do solo, utilizou-se solução extratora de acetato de amônio 1 mol dm^{-1} . As determinações iônicas foram realizadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e Fotometria de Chama (Na^+ e K^+).

Para determinação de íons de metais pesados associados ao solo, foram efetuados tratamentos com água e ácido nítrico (8M) para extração de íons intersticiais e totais, respectivamente.

Para as extrações químicas as amostras de solos foram mantidas a 40°C e, posteriormente, em dessecador por 1 hora. Utilizou-se 1 grama de solo (pesado até a quarta casa decimal), em béquer de 150 mL e adicionados 50 mL de água (extração intersticial) ou HNO_3 8M (extração total). As misturas foram agitadas a cada 30 minutos e filtradas após 2 h. A solução foi analisada por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA700BC/CG) no Laboratório de Hidrogeoquímica II, do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS) - IGc/USP.

Análises Granulométricas

Os dados das análises granulométricas são mostrados na tabela 17, projetados em diagrama triangular e classificados segundo SHEPPARD (1954) (Figura 8).

Tabela 17 - Análise granulométrica dos solos coletados na área de estudos em diferentes profundidades.

Amostras	Profundidade (m)	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
A	0,00 – 0,10	29,98	15,36	54,66
B	0,10 – 0,75	32,02	18,21	49,77
C	0,75 – 1,00	43,55	17,49	38,96

Figura 8 - Projeção em Diagrama Triangular de Sheppard dos dados granulométricos das amostras do solo estudado (A, B e C).

Os solos A e B apresentam textura predominantemente arenosa e são classificados como areia argilosa enquanto o solo C com elevado teor de argila classifica-se como argila arenosa.

Análise Mineralógica

Os difratogramas dos solos amostrados nos pontos A, B e C são apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Difratogramas das amostras de solo nas profundidades A (0,00 - 0,10 cm) (a), solo B (0,10 - 0,75 cm) (b) e solo C (0,75 - 100 cm) (c).

Como se observa a composição mineralógica dos solos é constituída essencialmente por mica, caulinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Análises Químicas

Nas Tabelas 18 e 19 são apresentados os resultados analíticos das amostras de solos A, B e C, respectivamente.

Tabela 18 - Composição química das amostras de solo – elementos maiores (%).

Amostras Elemento	A	B	C
SiO ₂	65,06	67,92	61,29
Al ₂ O ₃	13,96	14,55	19,37
Fe ₂ O ₃	5,19	5,64	6,75
MnO	0,14	0,10	0,07
MgO	0,59	0,59	0,55
CaO	0,08	0,03	0,01
Na ₂ O	0,07	0,08	0,07
K ₂ O	1,80	1,87	1,74
TiO ₂	0,99	1,06	0,12
P ₂ O ₅	0,13	0,10	0,11

Tabela 19 - Composição química das amostras de solos – elementos traços (mg kg⁻¹).

Amostras Elemento	A	B	C
Pb	46	41	39
Cr	44	53	49
Ni	21	21	27
Zn	63	61	61

Dentre os elementos mais abundantes do solo tem-se, em média, 65% de óxido de silício, 16% de óxido de alumínio e 5,8% de óxido de ferro.

Os elementos traços apresentam-se em concentrações acima do Valor de Referência de Qualidade estabelecidos pela Agência Ambiental do Estado de São Paulo, entretanto, todos os teores encontram-se abaixo dos limites de Prevenção cuja concentração indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas (CETESB, 2014).

Extração Intersticial e Total dos Íons Metálicos

Na Tabela 20 são exibidos os resultados das extrações iônicas intersticiais (H_2O) e totais (HNO_3) do solo.

Tabela 20 - Resultados de íons intersticiais (extraídos com água), adsorvidos e totais (extraídos com HNO_3 8M) dos solos amostrados nos pontos A, B e C (mg kg^{-1} de solo).

Íons	Amostra A			Amostra B			Amostra C		
	Íons Intersticiais	Íons Adsorvidos	Íons Totais	Íons Intersticiais	Íons Adsorvidos	Íons Totais	Íons Intersticiais	Íons Adsorvidos	Íons Totais
Al^{3+}	0,77	182,26	183,03	0,87	181,76	182,63	0,38	184,20	184,58
Pb^{2+}	0,02	15,35	15,37	0,08	8,11	8,19	0,01	6,59	6,60
Cu^{2+}	0,08	7,83	7,91	0,04	6,77	6,81	0,03	7,35	7,38
Cr (t)	0,05	2,69	2,74	0,05	1,89	1,94	0,05	1,06	1,11
Fe (t)	0,98	914,18	915,16	0,97	912,19	913,16	0,96	958,89	959,85
Mn^{2+}	0,06	894,97	895,03	0,03	424,59	424,62	0,09	64,51	64,60
Ni^{2+}	0,04	1,61	1,65	0,03	0,70	0,73	0,03	0,61	0,64
Zn^{2+}	0,61	15,77	16,38	0,36	9,50	9,86	0,35	10,40	10,75

Os resultados das extrações nítricas mostram elevado enriquecimento de metais pesados em comparação às extrações com água, indicando as suas presenças, principalmente, na forma adsorvida, pouco disponível para fase aquosa. Os íons Al, Fe e Mn são os elementos predominantes.

pH, Matéria Orgânica e Capacidade de Troca Catiônica

Na Tabela 21 têm-se os valores de pH_{H_2O} , pH_{KCl} e de ΔpH dos solos. Na Tabela 22 são apresentados os resultados de matéria orgânica, CTC e bases trocáveis (K, Ca e Mg).

Tabela 21 - Resultados da determinação de pH das amostras A, B e C de solo.

Amostra	Profundidade (m)	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	ΔpH
A	0,00 – 0,10	4,9	4,0	+ 0,9
B	0,10 – 0,75	4,3	3,8	+ 0,5
C	0,75 – 1,00	4,0	3,7	+ 0,3

Tabela 22 - Determinação de matéria orgânica e CTC ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) dos solos.

Amostra	Profundidade (m)	Matéria Orgânica (g kg ⁻¹)								m	SB
			Al	H+Al	K	Ca	Mg	T	t		
			(mmol _c kg ⁻¹)								
A	0,00 – 0,10	76	13	76	2,6	20	8	119,6	43,6	29,8	70,2
B	0,10 – 0,75	27	12	46	1,5	7	3	69,5	23,5	51,0	49,0
C	0,75 – 1,00	5	8	29	0,5	3	2	42,5	13,5	59,3	40,7

T = CTC efetiva - a pH 7 (H+Al+K+Ca+Mg)

t = CTC específica (Al+K+Ca+Mg)

m = % de saturação por Al

SB = % de saturação por bases (K+Ca+Mg).

Na amostra de solo A, a maior capacidade de troca catiônica é influenciada pela presença de superfícies negativas indicadas pelo valor de ΔpH positivo e pelo teor mais elevado de matéria orgânica; neste solo há maior concentração de bases trocáveis (K, Ca e Mg) enquanto nos solos B e C, ocorre maior saturação por alumínio. Estas concentrações refletem no comportamento do pH que se mostra mais ácido à medida que se aumenta a profundidade do perfil.

7. EXPERIMENTOS

Os estudos sobre a degradação dos compostos BTEX, as alterações nas propriedades do solo e a disponibilidade iônica após aplicação dos agentes oxidativos foram realizados através de experimentos com o sistema solo/gasolina/reagente oxidante em frascos (Experimentos E1) e em colunas de percolação (Experimentos E2).

Para estudo do tratamento de contaminantes orgânicos foram avaliados diversos trabalhos envolvendo aplicações dos reagentes Fenton, peróxido de hidrogênio, persulfato e permanganato em solos e águas subterrâneas. As metodologias diferem na forma de dosagem dos reagentes, de uma única vez ou várias aplicações, no tempo de reação (de horas a meses), nas concentrações das soluções oxidantes, no método de acompanhamento dos resultados e na eficiência alcançada ao término do tratamento.

A maior parte dos trabalhos pesquisados alcançou eficiência média de 60% de degradação dos contaminantes e nenhum associou os resultados obtidos aos efeitos secundários ocasionados ao solo e à água subterrânea após o processo de remediação.

Mediante as diferentes abordagens da literatura científica, não foi possível associar o presente trabalho a uma única condição experimental. Desta forma, foram selecionadas as pesquisas que apresentaram eficiência superior a 80% e metodologias acessíveis a aplicação *in situ* (Tabela 23).

Tabela 23 - Referências de pesquisas com aplicação de agentes oxidativos para tratamento de solos e águas subterrâneas impactados por compostos orgânicos.

Contaminante	Matriz contaminada	Reagente	Eficiência	Referência
BTEX	Solo	H ₂ O ₂	94%	LOURENÇO (2006)
Benzeno	Solo	H ₂ O ₂	99%	BRAGATO (2006)
Petróleo	Solo	Fenton	87%	GRACIANO et al (2012)
Benzeno e Tolúeno	Água Subterrânea	Fenton	99%	EVANGELISTA (2009)
BTX	Solo	Fenton	99%	TIBURTIUS (2008)
Linear alquilbenzeno	Solo	Persulfato	82%	RODRIGUEZ (2006)
Petróleo	Solo	Persulfato	94%	GRACIANO et al (2012)
BTEX	Solo	Persulfato	95,8	ACHUGASIM; OSUJI; OJINAKA (2011)
TCE e PCE	Água subterrânea	Permanganato	99%	SCIULLI (2008)
Benzeno	Solo	Permanganato	99%	BRAGATO (2006)
1,1-DCE	Água subterrânea	Permanganato	97%	CUNHA (2010)

As informações dos trabalhos selecionados foram analisadas, adaptadas e testadas, em função dos resultados obtidos, novas adaptações foram realizadas e, uma vez definidas as metodologias, foram realizados quatorze experimentos preliminares descritos em E1.

Para comparar a degradação dos contaminantes bem como a mobilidade iônica ocasionada pelos tratamentos oxidativos em ambos os experimentos (E1 e E2) utilizou-se solo artificialmente dopado com gasolina e aplicaram-se como agentes oxidantes: Fenton, peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio e permanganato de potássio.

Foram utilizados os solos A, B e C em proporções iguais ao perfil da área de amostragem. Para facilitar a aplicação dos solos nos trabalhos experimentais, mediram-se o volume e a massa dessas amostras obtendo o volume de 1 mL de solo equivalente a massa de 1,25 gramas de solo. Uma vez que o perfil de coleta do solo foi de 10 cm, 65 cm e 25 cm para as amostras A, B e C respectivamente, tem-se a proporção de 10% de solo A, 65% de B e 25% de solo C. Desta forma, cada 10 cm de solo equivale a 12,5 gramas e a proporção de solos A, B e C em massa, neste perfil, foi 1,25 : 8,13 : 3,13 gramas.

Gasolina

Para contaminação dos solos empregados nas etapas experimentais, utilizaram-se misturas de gasolinas (contendo 25% de álcool) de 6 diferentes postos de abastecimento da Região Metropolitana de São Paulo – RMSP. De cada posto foram utilizados 500 mL e a mistura catalogada como G1. A amostra foi analisada quimicamente por cromatografia gasosa - Método SW846 - EPA 5021/8021B-M.

A Tabela 24 apresenta os resultados de concentração de BTEX da mistura G1.

Tabela 24 - Concentração de BTEX (mg dm^{-3}) da mistura da gasolina G1 empregada nos experimentos.

Composto Orgânico	Concentração (mg dm^{-3})
Benzeno	2 163,11
Etilbenzeno	4 526,58
Tolueno	12 072,08
Xilenos (orto, meta e para)	20 669,59

A gasolina é constituída em maior concentração por tolueno e xilenos (orto, meta e para) contudo, a presença de benzeno, ainda que em menor teor, devido seu potencial cancerígeno, altamente nocivo à saúde, é bastante preocupante.

Legislação - Água e Solo

Os critérios que definem a qualidade da água e do solo estão relacionados às suas aplicações nas atividades recreativas, residenciais, industriais, agrícolas etc. A classificação desses recursos é definida através do enquadramento dos parâmetros físicos, físico-químicos, químicos e biológicos nos padrões estabelecidos pela legislação, sendo que o atendimento a uma norma estadual/municipal é preferencial à norma nacional quando essa apresenta limites mais restritivos.

Dentre as normas que definem os Limites Máximos Permitidos (LMP) para substâncias orgânicas e inorgânicas na água e no solo tem-se os "Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea no Estado de São Paulo" (CETESB, 2014) e o CONAMA 420 (2009); tem-se ainda a Resolução CONAMA 396 (2008) e a Portaria 2914 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011) que especificam padrões de potabilidade da água para consumo humano (Tabelas 25 e 26).

A legislação aplicada no Estado de São Paulo (CETESB, 2014), contudo, não fixa valores máximos para alumínio, ferro e manganês, consideradas apenas como substâncias de propriedades organolépticas na água.

Tabela 25 - Padrões nacionais para substâncias químicas na água.

Parâmetros	Valores de Intervenção para Águas Subterrâneas (CETESB, 2014)	Portaria de Potabilidade da Água para Consumo Humano (MS 2914/2011)	Valores Orientadores de Qualidade do Solo Quanto à Presença de Substâncias Químicas (CONAMA 420/2009)	Classificação para o Enquadramento das Águas Subterrâneas - Consumo Humano (CONAMA 396/2008)
Substâncias Orgânicas (mg dm ⁻³)				
Benzeno	0,005	0,005	0,005	0,005
Etilbenzeno	0,300	0,200	0,300	0,200
Tolueno	0,700	0,170	0,700	0,170
Xilenos	0,500	0,300	0,500	0,300
Substâncias Inorgânicas (mg dm ⁻³)				
Alumínio	-	0,200	3,500	0,200
Chumbo	0,010	0,010	0,010	0,010
Cobre	2,000	2,000	2,000	2,000
Cromo	0,050	0,050	0,050	0,050
Ferro	-	0,300	2,450	0,300
Manganês	-	0,100	0,400	0,100
Níquel	0,070	0,070	0,020	0,020
Zinco	1,800	5,000	1,050	5,000

- não se aplica.

MS = Ministério da Saúde.

Tabela 26 - Padrões nacionais (mg kg⁻¹) para BTEX no solo.

Parâmetros	Valores Orientadores de Qualidade do Solo Quanto à Presença de Substâncias Químicas (CETESB, 2014)					Valores Orientadores de Qualidade do Solo Quanto à Presença de Substâncias Químicas (CONAMA 420/2009)				
	Referência de Qualidade	Prevenção	Investigação			Referência de Qualidade	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola	Residencial	Industrial			Agrícola	Residencial	Industrial
Benzeno	-	0,002	0,02	0,08	0,20	-	0,03	0,06	0,08	0,15
Etilbenzeno	-	0,03	0,20	0,60	1,40	-	6,20	35,0	40,0	95
Tolueno	-	0,90	5,60	14	80	-	0,14	30,0	30,0	75
Xilenos	-	0,03	12	3,20	19	-	0,13	25,0	30,0	70

- não se aplica.

Para melhor compreensão dos efeitos secundários dos processos oxidativos aplicados aos solos contaminados, os resultados químicos das soluções e dos solos resultantes dos experimentos E1 e E2 são comparados aos padrões mais restritivos observados nas normas. Desta forma, para discussão da eficiência dos tratamentos, os parâmetros orgânicos e inorgânicos da água são comparados aos padrões estabelecidos pela Portaria de Potabilidade (MS, 2011), uma vez que a água subterrânea em muitas cidades é utilizada pela população para consumo; já os compostos BTEX presentes no solo, como fase residual dos tratamentos oxidativos, são avaliados conforme os limites adotados pelos "Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea no Estado de São Paulo" (CETESB, 2014).

7.1 - EXPERIMENTOS E1

Os Experimentos E1 permitiram avaliar o teor ideal dos reagentes oxidativos para degradação dos compostos BTEX, bem como a mobilização iônica ocasionada por esses tratamentos aplicados aos solos. Neste procedimento o sistema solo/água/gasolina/agente oxidante foi testado sob agitação para acelerar o processo de degradação dos contaminantes e a dessorção iônica a fim de se obter o teor máximo de íons mobilizados para solução.

Para realização dos experimentos E1, utilizaram-se dispositivos com frascos kitassato de 500 mL acoplados à frascos lavadores contendo como líquido lavador acetona destinada a absorção de possíveis emissões orgânicas.

Em cada frasco introduziu-se uma massa de solo pesada quantitativamente até a quarta casa decimal. Foram pesados 2,0 g de solo A, 13,0 g de solo B e 5,0 g de solo C.

Após a homogeneização das amostras em cada kitassato, adicionou-se 0,1 mL de gasolina G1 que corresponde a 187,4 mg de BTEX por quilo de solo seco (Tabela 27).

Tabela 27 - Concentração de BTEX (mg kg^{-1} de solo) adicionada ao solo utilizado no experimento E1.

Contaminante	BTEX (mg kg^{-1} de solo)
Benzeno	10,80
Etilbenzeno	22,63
Tolueno	60,37
Xilenos	103,35
BTEX Total	187,43

Os frascos foram rapidamente tampados com rolhas de cortiça e, para assegurar a maior adsorção da fase orgânica às partículas do solo eles foram agitados por 10 minutos em mesa agitadora horizontal (200 rpm). Em seguida, em cada frasco, os agentes oxidantes foram adicionados separadamente e agitados por 2 horas. Este tempo foi determinado em experimentos prévios monitorados de 1 a 5 horas, verificando que o período de 2 horas é suficiente para degradação dos contaminantes.

A evolução dos experimentos foi acompanhada através de medidas de temperatura, pH, potencial de óxido-redução (Eh) e concentração de BTEX residual que corresponde à fase orgânica não degradada.

Ao término dos experimentos as misturas foram imediatamente filtradas e as frações líquidas divididas em duas alíquotas. A primeira (sem conservante) foi destinada à análise de BTEX residual e a segunda (acidulada com HNO_3) para análises dos íons metálicos Al, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn.

A Figura 10 mostra um esquema dos experimentos com kitassatos (Experimento E1).

Figura 10 - Esquema de montagem dos experimentos com kitassatos E1.

Para os experimentos com peróxido de hidrogênio puro e reagente Fenton, foi utilizada solução de peridrol (33,3%), sendo que o cálculo da massa do H_2O_2 aplicado nos testes refere-se ao reagente puro.

Com a finalidade de otimizar a degradação dos contaminantes orgânicos, foram realizados testes com variadas concentrações de reagente/catalisador e pH empregados nas misturas oxidantes, totalizando quatorze testes apresentados a seguir:

Experimento Referência (Branco)

Para comparar a mobilidade iônica ocasionada por água destilada com aquela resultante da aplicação dos agentes oxidativos, realizou-se o Experimento Referência (E1-R) com solo (20 g) não impactado e 100 mL de água deionizada.

Reagente Fenton

O Fe^{2+} é o íon mais utilizado como catalisador na metodologia de oxidação por Fenton. Os íons de ferro (III) também podem catalisar a decomposição do H_2O_2 , contudo, formam radicais hidroperoxil que apresentam eficiência inferior ao radical hidroxil. A aplicação de Fenton em proporção inadequada de oxidante/catalisador também pode ocasionar a produção desses radicais (NEYENS e BAEYENS, 2003; PATERLINI e NOGUEIRA, 2005).

Para determinação do teor ideal de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ empregado na degradação dos contaminantes orgânicos, foram realizados três experimentos com reagente Fenton: E1-A, E1-B e E1-C. Em todos os testes foi aplicado ao solo contaminado $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) dissolvido em 20 mL de água destilada com pH ajustado para 3. Após 5 minutos de homogeneização, adicionou-se peróxido de hidrogênio 33,3% diluído em 80 mL de água destilada.

A Tabela 28 apresenta a massa de reagente aplicado nos experimentos com solo contaminado por BTEX.

Tabela 28 - Massa (g) dos reagentes aplicados nos experimentos com solo contaminado e reagente Fenton.

Experimento	Reagentes aplicados	Massa (g) de reagente por mg de BTEX
E1-A	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,85 : 0,45
E1-B	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,85 : 0,15
E1-C	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,45 : 0,05

Peróxido de Hidrogênio

No solo, em geral, o ferro encontra-se, em sua maior parte, sob a forma trivalente e, devido à sua menor eficiência em comparação ao Fe^{2+} , é pouco empregado nas reações com Reagente Fenton. Por outro lado, os solos contêm ainda, uma concentração natural de compostos orgânicos, níquel e cobre que catalisam a reação (MURPHY et al., 1989) conhecida como reação de Fenton modificada.

Para testar a ação oxidante do peróxido de hidrogênio junto aos íons Fe (II) e Fe (III) do solo, nos experimentos E1-D e E1-E foram aplicados 100 mL de solução de H_2O_2 em diferentes concentrações.

Com o intuito de promover a redução dos íons Fe (III) do solo para íons bivalentes, realizou-se o experimento E1-F com aplicação de um agente redutor que possibilitou estudar a ação oxidante do peróxido de hidrogênio junto aos íons reduzidos. Inicialmente, para redução dos íons Fe^{3+} , foram aplicados 20 mL de sulfito de sódio e após 5 minutos de homogeneização, adicionaram-se 80 mL de peróxido de hidrogênio. As concentrações aplicadas são indicadas na Tabela 29.

Tabela 29 - Massa (g) dos reagentes aplicados nos experimentos com solo contaminado e peróxido de hidrogênio.

Experimento	Reagentes aplicados	Massa (g) de reagente por mg de BTEX
E1-D	H_2O_2	0,90
E1-E	H_2O_2	0,45
E1-F	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_3$	0,75 : 1,00

Persulfato de Sódio

Os testes com persulfato foram realizados com diferentes condições de concentração e de pH.

O experimento E1-G consistiu no solo tratado com 100 mL de solução de persulfato de sódio, sem ajuste de pH. Devido à liberação de íons H^+ (Eq. 16), observou-se um decréscimo significativo deste parâmetro (VOGEL, 1981).

Com o intuito de diminuir a mobilização iônica favorecida pelo meio ácido alcançado no experimento E1-G, bem como verificar o comportamento dos contaminantes BTEX em função da concentração do persulfato em meio neutro, realizaram-se os testes E1-H, E1-I e E1-J. Em cada frasco foram adicionados 100 mL de persulfato de sódio com o pH ajustado com hidróxido de sódio 10%. Na Tabela 30 são indicadas as massas de reagente aplicadas e os valores de pH das soluções empregadas nos experimentos.

Tabela 30 - Massa (g) dos reagentes aplicados nos experimentos com solo contaminado e persulfato de sódio.

Experimento	Reagente	Massa (g) de reagente por mg de BTEX	pH
E1-G	Na ₂ S ₂ O ₈	0,75	2
E1-H	Na ₂ S ₂ O ₈	0,75	7
E1-I	Na ₂ S ₂ O ₈	1,15	7
E1-J	Na ₂ S ₂ O ₈	1,50	7

Permanganato de Potássio

Dependendo do tipo de solo a oxidação por permanganato de potássio é duas a três vezes mais lenta que os outros processos oxidativos. Isto indica a necessidade de aplicação de grandes quantidades do agente oxidante (SANDER e ESKES, 2004).

Para testar a ação oxidativa do KMnO₄, foram realizados 3 experimentos catalogados como E1-K, E1-L e E1-M, variando apenas a concentração do agente oxidante conforme mostra a Tabela 31. A dissolução do reagente em água alcançou pH próximo a 7.

Tabela 31 - Massa (g) dos reagentes aplicados nos experimentos com solo contaminado e permanganato de potássio.

Experimento	Massa (g) de reagente por mg de BTEX
E1-K	0,15
E1-L	0,08
E1-M	0,03

A Tabela 32 mostra o resumo das técnicas aplicadas nos experimentos E1.

Tabela 32 - Resumo dos tratamentos aplicados nos experimentos E1.

Experimento	Soluções e Reagentes aplicados	Massa (g) de reagente por mg de BTEX	pH da solução (reagente)
E1-R	Água deionizada	-	Sem ajuste
E1-A	H ₂ O ₂ : FeSO ₄ .7H ₂ O	0,85 : 0,45	Sem ajuste
E1-B	H ₂ O ₂ : FeSO ₄ .7H ₂ O	0,85 : 0,15	Sem ajuste
E1-C	H ₂ O ₂ : FeSO ₄ .7H ₂ O	0,45 : 0,05	Sem ajuste
E1-D	H ₂ O ₂	0,90	Sem ajuste
E1-E	H ₂ O ₂	0,45	Sem ajuste
E1-F	H ₂ O ₂ : Na ₂ SO ₃	0,75 : 1,00	Sem ajuste
E1-G	Na ₂ S ₂ O ₈	0,75	Sem ajuste
E1-H	Na ₂ S ₂ O ₈	0,75	7
E1-I	Na ₂ S ₂ O ₈	1,15	7
E1-J	Na ₂ S ₂ O ₈	1,50	7
E1-K	KMnO ₄	0,15	Sem ajuste
E1-L	KMnO ₄	0,08	Sem ajuste
E1-M	KMnO ₄	0,03	Sem ajuste

7.2 - EXPERIMENTOS E2

Os experimentos E2 consistiram na reprodução do ambiente contaminado e dos tratamentos oxidativos aplicados nos testes E1. Nesta etapa, a eficiência dos agentes oxidantes, as alterações nas propriedades do solo e a mobilização iônica foram estudadas em colunas de percolação, portanto, sem agitação do sistema solo/gasolina/agente oxidante.

Para reprodução em colunas foram utilizados como referência os testes realizados em E1 com kitassatos, cujo tratamento oxidante de cada reagente (Fenton, peróxido de hidrogênio, persulfato e permanganato) resultou em menor impacto ao meio ambiente, além de apresentar menor complexidade na aplicação e elevada eficiência na degradação dos compostos BTEX.

Experimentos em Colunas

Foram utilizadas colunas de vidro com 34 cm de altura e 5 cm de diâmetro munidas, em sua base, de placa de porcelana porosa média e torneira de vidro esmerilhado.

Assim, como nos experimentos E1, foram utilizados os solos das profundidades A, B e C em proporções iguais ao perfil da área de amostragem onde foram coletados. Nesta relação cada 10 cm de solo equivale a 12,5 gramas, desta forma, o material de preenchimento das colunas foi preparado com 40 g solo A, 260 g de solo B e 100 g de solo C. Utilizaram-se amostras com fração menor que 2 mm. Para acelerar o processo de percolação das soluções, à esta mistura de solos, adicionaram-se 80 g de esferas de vidro com diâmetro de 2 mm. As colunas foram preenchidas com esta mistura na proporção solo:esfera de vidro 5:1 que alcançaram 30 cm de altura. Em seguida, adicionou-se 2,0 mL de gasolina G1 sem que houvesse saturação do meio visando à sorção total da fase orgânica às partículas sólidas. O volume de gasolina aplicada foi calculado a partir do experimento realizado na etapa E1, sendo a concentração de BTEX equivalente à mesma aplicada nos experimentos com kitassato (Tabela 33).

Tabela 33 - Concentração de BTEX adicionada ao solo do experimento E2.

Contaminante	BTEX (mg kg ⁻¹ de solo)
Benzeno	10,80
Etilbenzeno	22,63
Tolueno	60,37
Xilenos	103,35
BTEX Total	187,43

Foram preparadas cinco colunas: quatro destinadas aos experimentos com agentes oxidantes e uma quinta destinada ao teste referência na qual foi aplicada água deionizada. Foram realizadas três réplicas de cada teste.

Para montagem dos experimentos E2 utilizaram-se duas colunas e um erlenmeyer para coleta das soluções mobilizadas (Figura 11). A primeira coluna, denominada coluna experimental, foi preenchida com a mistura de solo+esfera de vidro e a segunda coluna (coluna reservatório) foi preenchida com solução percoladora (água deionizada ou reagente oxidante) cuja vazão foi ajustada para 60 mL h⁻¹. As colunas-reservatório foram reabastecidas continuamente sem que ficassem com volume inferior a 150 mL até a percolação total das soluções

Figura 11 - Colunas utilizadas nos experimentos em colunas (E2).

As soluções oxidantes foram preparadas da mesma forma que as utilizadas nos experimentos com kitassato.

Cada coluna recebeu 500 mL de reagente; na coluna E2-A, este volume foi dividido entre a solução de sulfato de ferro (II) e de peróxido de hidrogênio. Neste caso, o catalisador ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foi dissolvido em 50 mL de água destilada e aplicado diretamente na coluna com solo contaminado. O peróxido de hidrogênio foi dissolvido em água deionizada e teve seu volume ajustado para 450 mL. Nos experimentos E2-B, E2-C e E2-D, constituídos apenas pelos agentes oxidantes puros, aplicaram-se os reagentes dissolvidos em água deionizada e os volumes foram ajustados para 500 mL.

A coluna E2-R trata do experimento referência no qual foram aplicados 500 mL de água deionizada, sob as mesmas condições das demais colunas. A Tabela 34 mostra o resumo dos tratamentos aplicados aos solos das colunas E2.

Tabela 34 - Resumo dos dados dos tratamentos aplicados nos experimentos E2.

Experimento E2	Referência dos Experimentos E1	Soluções e Reagentes aplicados	Relação de reagente (g) por mg de BTEX	pH da solução (reagente)
E2-R	E1-R	Água deionizada	-	Sem ajuste
E2-A	E1-C	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,45 : 0,05	Sem ajuste
E2-B	E1-E	H_2O_2	0,90	Sem ajuste
E2-C	E1-I	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	1,15	7
E2-D	E1-L	KMnO_4	0,08	Sem ajuste

A vazão de percolação das soluções com reagentes foi ajustada para 60 mL h⁻¹ em todos os experimentos.

Os controles físico-químicos foram realizados através de medições de temperatura, pH, e Eh das soluções percoladas.

A eficiência das técnicas oxidativas aplicadas, a influência sobre as propriedades do solo e a disponibilidade iônica ocasionada pelos tratamentos oxidantes foram avaliados através de análises químicas das fases sólida e líquida. As metodologias analíticas foram as mesmas empregadas na caracterização das amostras de solo e nos testes E1 (com kitassatos).

Após percolação total das soluções, os solos foram retirados das colunas; parte destinada à análise de BTEX residual e outra, seca ao ar e destinada às determinações de pH, CTC e matéria orgânica. As soluções percoladas foram encaminhadas para as análises de BTEX residual e íons Al, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn.

8. RESULTADOS

8.1 - EXPERIMENTOS COM KITASSATOS - E1

Durante o processo oxidativo a temperatura dos testes com solo Referência (E1-R), persulfato e permanganato permaneceu em 23°C (temperatura ambiente). Os experimentos com peróxido de hidrogênio e Fenton, chegaram à 28°C após 15 minutos de reação; a partir de 30 minutos estes valores sofreram constante declínio, estabilizando-se a 23°C ao término de 1 hora do início do teste.

Os resultados de pH e Eh medidos nos testes são mostrados nas Tabelas 35 e 36 e as Figuras 12 e 13 mostram esses valores projetados em gráficos.

Tabela 35 - pH medidos no início (t = 0) e ao término dos experimentos (120 min).

Tempo (min.)	Refe- rência	Reagente Fenton			Peróxido de Hidrogênio			Persulfato				Permanganato		
	E1-R	E1-A	E1-B	E1-C	E1-D	E1-E	E1-F	E1-G	E1-H	E1-I	E1-J	E1-K	E1-L	E1-M
0	4,42	3,04	2,97	3,05	4,23	4,18	3,13	2,07	7,10	7,27	7,15	7,08	6,74	6,93
120	4,20	2,41	2,20	2,98	4,02	3,73	3,86	1,98	4,72	4,42	4,33	5,76	5,87	5,80

Figura 12 - Evolução do pH nos experimentos com solo referência (a) e com aqueles tratados com reagentes Fenton (b), Peróxido de hidrogênio (c), Persulfato (d) e Permanganato (e).

Tabela 36 - Eh medidos no início (t = 0) e ao término dos experimentos (120 min).

Tempo (min)	Referência	Reagente Fenton			Peróxido de Hidrogênio			Persulfato				Permanganato		
	E1-R	E1-A	E1-B	E1-C	E1-D	E1-E	E1-F	E1-G	E1-H	E1-I	E1-J	E1-K	E1-L	E1-M
0	+ 378	+ 580	+ 551	+ 263	+ 207	+ 393	+ 373	+ 725	+ 535	+ 631	+ 659	+ 861	+ 645	+ 665
120	+ 364	+ 493	+ 428	+ 219	+ 235	+ 448	+ 417	+ 284	+ 618	+ 712	+ 732	+ 468	+ 458	+ 461

Figura 13 - Evolução dos valores de Eh nos experimentos E1 com solo referência (a) e com solos contaminados tratados com reagentes oxidantes Fenton (b), Peróxido de hidrogênio (c), Persulfato (d) e Permanganato (e).

O pH final das soluções dos testes com reagente Fenton manteve-se em torno de 3 e com H_2O_2 , próximo de 4; nos experimentos com persulfato e permanganato os valores permaneceram ao redor de 4,5 e 6, respectivamente.

A diminuição do potencial hidrogeniônico na fase aquosa foi influenciada pela hidrólise dos íons Al e Fe durante o processo de degradação dos contaminantes benzênicos.

A inclusão do agente redutor (sulfito) no experimento E1-F resultou em pH mais elevado ao término do experimento. O sulfito em solução aquosa produz íons hidrogenossulfito e também hidroxilas (Eq. 17) (VOGEL, 1981). De fato, a solução de Na_2SO_3 alcançou o pH 9,3 após completa dissolução do sal.

O pH mais elevado da solução percolada em E1-F refletiu o predomínio dos íons hidroxila sobre os íons H^+ , resultantes da reação entre HSO_3^- e H_2O_2 .

Os valores do potencial de oxidorredução (Eh) permaneceram positivos em todos os processos experimentais.

Na Tabela 37 são apresentados os teores de BTEX residual na fase aquosa após tratamento aplicado em cada teste oxidativo.

Tabela 37 - Padrão de potabilidade da água para consumo humano ($mg\ dm^{-3}$) e resultados de BTEX residual nas soluções dos experimentos com solos contaminados após tratamentos oxidativos ($mg\ dm^{-3}$).

Parâmetros	Padrão de Potabilidade da Água ¹	Reagente Fenton			Peróxido de Hidrogênio			Persulfato				Permanganato		
		E1-A	E1-B	E1-C	E1-D	E1-E	E1-F	E1-G	E1-H	E1-I	E1-J	E1-K	E1-L	E1-M
Benzeno	0,005	0,001	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,035	nd	nd	nd	nd	0,06
Etilbenzeno	0,200	0,001	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,160	nd	nd	nd	nd	0,31
Tolueno	0,170	0,004	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,150	nd	nd	nd	nd	0,03
Xilenos	0,300	0,009	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,510	nd	nd	nd	nd	0,18

nd = não detectado.

¹ = Padrão de Potabilidade da Água para Consumo Humano - Portaria 2.914/2011 (MS, 2012).

Os resultados das análises químicas de BTEX nas soluções ao término dos testes demonstraram elevada eficiência dos tratamentos oxidativos. Os compostos aromáticos sofreram degradação total, com exceção apenas para E1-A, E1-H e E1-M. Em E1-A a fração residual foi enquadrada abaixo dos Valores Máximos Permitidos para consumo humano. Nos testes E1-H e E1-M ocorreu oxidação parcial dos contaminantes que permaneceram em solução em teores acima dos padrões (MS, 2011).

A oxidação parcial de BTEX em E1-A se deve ao excesso de Fe^{2+} adicionado ao solo que, sob ação do H_2O_2 foi oxidado a Fe^{3+} e posteriormente precipitado como $Fe(OH)_3$. Segundo NOGUEIRA et al (2007), GALVÃO et al (2006) e PATERLINI e NOGUEIRA (2005) o excesso de Fe^{2+} sobre o H_2O_2 prejudica o processo oxidativo pois promove, preferencialmente, a oxidação do ferro em detrimento da degradação dos compostos BTEX.

Em E1-H as concentrações residuais de etilbenzeno e tolueno foram enquadradas abaixo dos padrões mesmo não tendo sofrido total degradação durante o tratamento oxidativo, entretanto, o agente oxidante apresentou baixa eficiência sobre a degradação do benzeno e xilenos que, ao término do teste, permaneceram em solução em concentração superior ao máximo permitido.

A redução do teor de permanganato aplicado em E1-M refletiu no processo de oxidação dos contaminantes benzênicos, assim, devido a baixa eficiência do tratamento, os compostos benzeno e etilbenzeno não foram degradados totalmente conservando-se em solução acima dos limites aceitáveis.

A Tabela 38 contém os resultados das análises químicas dos experimentos com solo referência e contaminados; a Figura 14 mostra estes dados projetados em gráficos.

Tabela 38 - Padrão de potabilidade da água para consumo humano (mg dm^{-3}) e resultados de íons mobilizados durante as reações de oxidação dos contaminantes orgânicos (BTEx) nos Experimentos E1 (mg dm^{-3}).

Parâmetros	Padrão de Potabilidade da Água ¹	Referência E1-R	Reagente Fenton			Peróxido de Hidrogênio			Persulfato				Permanganato		
			E1-A	E1-B	E1-C	E1-D	E1-E	E1-F	E1-G	E1-H	E1-I	E1-J	E1-K	E1-L	E1-M
Al	0,200	0,02	16,32	37,70	1,17	20,0	1,40	5,69	38,14	6,15	8,52	12,85	1,12	0,96	1,07
Pb	0,010	nd	0,05	0,06	nd	0,14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,04	0,06	0,02
Cu	2,000	nd	0,09	0,09	0,10	0,12	0,04	0,02	0,16	nd	0,11	nd	0,02	0,09	0,02
Cr	0,050	nd	0,05	0,05	nd	0,04	0,04	0,02	0,05	nd	nd	nd	0,01	nd	nd
Fe	0,300	0,01	259,50	32,80	9,47	9,20	1,33	1,16	7,87	0,93	0,53	0,38	0,72	0,54	0,24
Mn	0,100	0,04	17,68	24,07	14,1	31,92	20,70	26,10	43,14	4,63	1,62	2,40	138,10	36,28	6,78
Ni	0,070	nd	0,08	0,08	0,09	0,08	0,02	0,01	0,19	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	nd
Zn	5,000	0,02	0,31	0,37	1,01	0,82	0,17	0,10	1,68	0,65	1,74	0,74	0,08	1,72	nd

¹ = Padrão de Potabilidade da Água para Consumo Humano - Portaria 2.914/2011 (MS, 2012).
nd = não detectado.

Dentre os elementos estudados, o comportamento dos cátions Cr, Fe e Mn está diretamente relacionado às condições de oxidorredução do meio. Desta forma, para avaliação dos fatores que influenciaram nos mecanismos de sorção desses íons, os valores de Eh e pH obtidos nos experimentos E1 foram projetados em Diagramas de Eh-pH (Figura 15).

Legenda: Íons mobilizados enquadrados abaixo do Limite Máximo Permitido.
 Íons mobilizados enquadrados acima do Limite Máximo Permitido.

Figura 14 - Mobilização de íons Al, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn dos experimentos E1.

Figura 15 - Diagramas $Eh = f(\text{pH})$ de compostos de cromo, ferro e manganês e projeção dos resultados dos experimentos com reagentes Fenton (E1-A, E1-B e E1-C), peróxido de hidrogênio (E1-D, E1-E e E1-F), persulfato de sódio (E1-G, E1-H, E1-I e E1-J) e permanganato de potássio (E1-K, E1-L e E1-M) - medidos à 25°C, 1 atm e concentração de $10^{-6} \text{ mg L}^{-1}$.

Diagramas baseados nos trabalhos de BROOKINS (1988) e KRAUSKOPF (1972).

O comportamento do alumínio foi estudado através da projeção dos valores de concentração em função do pH (Figura 16).

Figura 16 - Diagrama de concentração de Al em função do pH e projeção dos resultados dos testes com reagentes Fenton (E1-A, E1-B e E1-C), peróxido de hidrogênio (E1-D, E1-E e E1-F), persulfato (E1-G, E1-H, E1-I e E1-J) e permanganato (E1-K, E1-L e E1-M).
Diagramas baseados nos trabalhos de STUMM & MORGAN (1998); HYPOLITO; ANDRADE; EZAKI. (2011).

As análises químicas das soluções percoladas mostraram elevada concentração iônica indicando que os solos foram bastante alterados pela ação dos reagentes oxidantes.

Em todos os testes os íons Al, Fe e Mn foram fortemente afetados pelas condições de pH, Eh e força iônica do meio e permaneceram na fase aquosa em valores acima dos limites máximos permitidos (MS, 2011).

Os íons Pb e Ni sofreram mobilização moderada sendo que o teor de chumbo excedeu o limite para água potável nos testes E1-A e E1-B (Fenton), E1-D (peróxido) e E1-K e E1-L (permanganato). A concentração de níquel foi superior ao padrão em todos os testes com Fenton, nos experimentos E1-D (peróxido) e E1-G (persulfato).

Os íons Cu, Cr e Zn mantiveram-se abaixo dos limites de potabilidade da água em todos os experimentos.

8.2 - EXPERIMENTOS EM COLUNAS - E2

Para reprodução em colunas foram utilizados como referência os testes realizados com kitassatos (E1), cujos tratamentos oxidantes resultaram em menor impacto ao meio ambiente, além de apresentar menor complexidade na aplicação, bem como elevada eficiência na degradação dos compostos BTEX.

Dentre os experimentos com aplicação de H_2O_2 e Fe^{2+} (Fenton) selecionou-se o método E1-C que utilizou menor concentração de íons ferro (II). O controle da concentração de ferro no reagente Fenton é importante para o desempenho do tratamento pois, devido sua baixa solubilidade na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ele precipita-se nos interstícios reduzindo a permeabilidade do solo, conseqüentemente este efeito limita a área de alcance do agente oxidante.

Nas soluções dos testes E1 com peróxido de hidrogênio, tanto naquelas com aplicação do reagente puro quanto na mistura com sulfito de sódio, ocorreu total degradação dos contaminantes BTEX, no entanto, escolheu-se o tratamento E1-E (sem o agente redutor) para reprodução em colunas em função de sua menor mobilização iônica, menor custo do reagente e equipamentos envolvidos na aplicação.

O agente oxidante persulfato apresentou boa eficiência em várias formas de aplicação, entretanto, a utilização do reagente em altas concentrações ou em pH próximo de 2 favoreceram a mobilização iônica tornando estas técnicas de menor viabilidade de uso. Por outro lado, a metodologia testada em E1-I com emprego do reagente em pH próximo de 7 apresentou elevada eficiência na degradação dos contaminantes orgânicos e demonstrou fácil aplicação com menor mobilização de cátions para a fase aquosa.

Nos testes com permanganato de potássio, obtiveram-se resultados satisfatórios somente com altas concentrações do agente oxidante, destacando-se, dentre os experimentos com KMnO_4 , o teste E1-L que apresentou menor dessorção iônica e total degradação dos compostos benzênicos.

Em resumo, para reprodução dos experimentos em colunas, foram selecionadas as metodologias empregadas em E1-C (Reagente Fenton), E1-E (peróxido de hidrogênio), E1-I (persulfato de sódio) e E1-L (permanganato de potássio). As reproduções em colunas das técnicas E1-C, E1-E, E1-I e E1-L foram catalogadas como E2-A, E2-B, E2-C e E2-D, respectivamente.

SOLOS

No solo tratado com Fenton a percolação para o frasco coletor começou após 1 hora do início do teste a partir deste ponto a velocidade de movimentação da solução no solo foi de 42 mL h^{-1} e o reagente totalmente percolado em 8 horas.

No experimento com peróxido de hidrogênio, ocorreu a liberação de oxigênio que ocupou os interstícios do solo; essa reação dificultou a movimentação do líquido pela massa sólida e, após 25 minutos, a percolação da solução tornou-se mais lenta com velocidade máxima de 45 mL h^{-1} , demorando 1 h 50 min. para o início do gotejamento no frasco coletor. A partir daí, a velocidade de movimentação da solução no solo foi de 34 mL h^{-1} , sendo o reagente totalmente percolado em 11 horas.

A solução de persulfato de sódio começou a ser percolada para o frasco coletor após 35 minutos do início da aplicação do reagente ao solo. A partir deste ponto, a velocidade de movimentação da solução no solo foi de 90 mL h^{-1} sendo totalmente percolada em 4 horas.

No tratamento com permanganato, a solução foi mobilizada para o frasco coletor após uma hora do início do experimento e manteve a vazão de 60 mL h^{-1} sendo totalmente percolada em seis horas.

Na Tabela 39 são apresentados os dados de pH, CTC e matéria orgânica dos solos dos experimentos referência (E2-R), Fenton (E2-A), peróxido de hidrogênio (E2-B), persulfato de sódio (E2-C) e permanganato de potássio (E2-D).

Tabela 39 - Resultados de ΔpH , Matéria Orgânica e Capacidade de Troca Catiônica dos solos após aplicação dos tratamentos oxidativos.

Experimento	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	ΔpH	Matéria Orgânica (g kg ⁻¹)	(mmol _c kg ⁻¹)								m SB	
					Al	H	H+Al	K	Ca	Mg	T	t		
													%	
E2-R (Referência)	5,20	4,20	+ 1,0	37	14	82	96	2,7	21	7	126,7	44,7	31,3	68,7
E2-A (Fenton)	3,90	3,60	+ 0,3	22	69	93	162	2,0	9	1	174,0	81,0	85,2	14,8
E2-B (Peróxido)	5,20	4,40	+ 0,8	31	9	83	92	3,2	24	9	128,2	45,2	19,9	80,1
E2-C (Persulfato)	2,50	2,30	+ 0,2	21	87	89	176	2,2	3	2	185,2	96,2	90,4	9,6
E2-D (Permanganato)	5,10	4,10	+ 1,0	29	4	35	39	91,2	16	3	152,2	117,2	3,4	96,6

T = CTC efetiva - a pH 7 (H+Al+K+Ca+Mg)

t = CTC específica (Al+K+Ca+Mg)

m = % de saturação por Al

SB = % de saturação por bases (K+Ca+Mg).

O solo do experimento referência (E2-R), percolado apenas por água deionizada, não apresentou alterações significativas de pH, CTC e matéria orgânica quando comparado ao solo *in natura* coletado na área de estudo.

No tratamento com Fenton, os íons H^+ , resultantes da reação de hidrólise do Al^{3+} e do Fe^{3+} mobilizados, bem como aqueles adicionados ao solo através do regente cuja aplicação ocorreu em pH em torno de 3, interferiram sobremaneira na diminuição do pH do solo que passou de 5 para 4.

Em E2-C (persulfato) o baixo pH foi influenciado pelo elevado teor de Al quase cinco vezes maior que o do solo original (coluna E2-R).

Nos experimentos com H_2O_2 (E2-B) e $KMnO_4$ (E2-D) os valores de pH sofreram pouca influência dos reagentes oxidativos permanecendo praticamente inalterados quando comparados ao solo do experimento referência.

Por se tratar de processo pouco seletivo, os agentes oxidantes degradaram parte da matéria orgânica natural dos solos diminuindo seu teor e, conseqüentemente, alterando o potencial adsorativo do meio. Nos testes com reagente Fenton (E2-A) e persulfato (E2-C) a redução foi de cerca de 40% e nos experimentos com peróxido (E2-B) e permanganato (E2-D), em torno de 20% da concentração inicial.

Embora o resultado de CTC efetiva do solo E2-A demonstre aumento dos sítios adsorativos ocupados por cátions, quando comparado ao solo E2-R, é importante observar que, dentre os íons Al^{3+} , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , a saturação por bases trocáveis neste solo foi de apenas 15%, refletindo elevada ocupação por Al^{3+} que predominaram nas cargas negativas do solo após a aplicação do reagente oxidativo.

A saturação do solo E2-B por Al^{3+} e cátions básicos (CTC efetiva) permaneceu praticamente inalterada quando comparada ao solo do experimento referência.

Os sítios adsorativos do solo E2-C sofreram significativa diminuição após a aplicação do reagente persulfato em comparação ao solo do experimento referência. O teor de bases trocáveis foi reduzido em 76%.

No experimento E2-D, o teor de bases trocáveis foi 3,5 vezes maior que o do solo original, este resultado, se deve ao aporte de K^+ proveniente do reagente oxidante $KMnO_4$.

A Tabela 40 mostra os resultados de BTEX residual dos testes em colunas com solo referência (E2-R), reagente Fenton (E2-A), peróxido de hidrogênio (E2-B), persulfato de sódio (E2-C) e permanganato de potássio (E2-D).

Tabela 40 - Valores de referência da qualidade, prevenção e intervenção (mg kg^{-1}) para solos (CETESB, 2014) e resultados de BTEX residual (mg kg^{-1}) nos solos após os tratamentos oxidativos E2-A, E2-B, E2-C e E2-D.

Parâmetros	Referência de Qualidade	Prevenção	Intervenção			E2-A (Fenton)	E2-B (Peróxido)	E2-C (Persulfato)	E2-D (Permanganato)
			Agrícola	Residencial	Industrial				
Benzeno	na	0,002	0,02	0,08	0,20	nd	0,070	0,018	0,030
Etilbenzeno	na	0,03	0,20	0,60	1,40	nd	0,346	0,109	0,029
Tolueno	na	0,90	5,60	14,00	80,00	0,009	0,270	0,207	0,160
Xilenos	na	0,03	12,00	3,20	19,00	0,016	2,584	0,970	0,347

na = não se aplica para substâncias orgânicas

nd = não detectado.

Os resultados de BTEX no solo da coluna E2-A (Fenton) indicaram que os contaminantes permaneceram na fase residual em teores abaixo dos valores de Prevenção; os solos tratados com peróxido (E2-B) e permanganato (E2-D) atenderam aos padrões estabelecidos para áreas residenciais e os compostos benzênicos residuais do solo tratado com persulfato (E2-C) foram enquadrados abaixo dos limites para áreas agrícolas (CETESB, 2014).

SOLUÇÕES PERCOLADAS

Na Tabela 41 são apresentados os valores de pH e Eh medidos nas soluções percoladas ao término dos experimentos em colunas.

Tabela 41 - Valores de pH e Eh (mV) finais medidos nas soluções percoladas.

Parâmetro	E2-R (Referência)	E2-A (Fenton)	E2-B (Peróxido)	E2-C (Persulfato)	E2-D (Permanganato)
pH	4,18	2,83	3,23	4,87	6,64
Eh (mV)	+ 352	+ 223	+ 437	+ 720	+ 439

Em todos os testes ocorreu diminuição do pH das soluções e os valores de Eh mantiveram-se oxidantes.

Na Tabela 42 tem-se os resultados de BTEX residual associado às soluções percoladas das colunas experimentais.

Tabela 42 - Padrão de potabilidade da água para consumo humano (mg dm^{-3}) e resultados de BTEX residual (mg dm^{-3}) mobilizados durante os experimentos E2-A, E2-B, E2-C e E2-D.

Parâmetros	Padrão de Potabilidade da Água ¹	E2-A (Fenton)	E2-B (Peróxido)	E2-C (Persulfato)	E2-D (Permanganato)
Benzeno	0,005	nd	nd	nd	nd
Etilbenzeno	0,200	nd	nd	nd	nd
Tolueno	0,170	nd	nd	nd	nd
Xilenos	0,300	nd	nd	nd	nd

nd = não detectado.

¹ = Padrão de Potabilidade da Água para Consumo Humano - Portaria 2.914/2011 (MS, 2012).

Os resultados analíticos das frações orgânicas residuais nas soluções percoladas indicam elevada eficiência dos tratamento oxidativos.

Em todos os testes a ausência de BTEX na fase aquosa em concentrações detectáveis pelo método analítico indica total degradação dos contaminantes benzênicos.

Na tabela 43 encontram-se os resultados de íons mobilizados durante os experimentos E2. Na Figura 17 são mostrados os resultados das mobilizações iônicas projetados em gráficos.

Tabela 43 - Padrão de potabilidade da água para consumo humano (mg dm^{-3}) e resultados (mg dm^{-3}) de íons mobilizados durante as reações de oxidação dos contaminantes orgânicos (BTEX) nos Experimentos E2.

Parâmetros	Padrão de Potabilidade da Água ¹	E2-R (Referência)	E2-A (Fenton)	E2-B (Peróxido)	E2-C (Persulfato)	E2-D (Permanganato)
Alumínio	0,200	0,01	1,04	0,87	6,52	0,64
Chumbo	0,010	nd	nd	nd	nd	nd
Cobre	2,000	nd	0,08	0,13	0,08	0,06
Cromo	0,050	nd	nd	nd	nd	nd
Ferro	0,300	nd	14,62	2,26	0,72	0,61
Manganês	0,100	0,09	20,46	9,53	7,92	13,28
Níquel	0,070	0,02	0,11	0,08	0,16	0,03
Zinco	5,000	0,95	1,73	1,13	1,76	1,12

nd = não detectado.

¹ = Padrão de Potabilidade da Água para Consumo Humano - Portaria 2.914/2011 (MS, 2012).

Figura 17 - Mobilização de íons Al, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn dos experimentos E2.

Os valores de pH e Eh dos íons Fe, Mn e Cr, diretamente influenciados pelas reações de óxido-redução, foram projetados em Diagramas de Eh-pH (Figura 18).

Figura 18 - Diagramas $Eh = f(\text{pH})$ de compostos de cromo, ferro e manganês e projeção dos resultados dos testes com reagentes Fenton (E2-A), peróxido de hidrogênio (E2-B), persulfato (E1-C) e permanganato (E1-D) - medidos à 25°C, 1 atm e concentração de $10^{-6} \text{ mg L}^{-1}$.

Diagramas baseados nos trabalhos de BROOKINS (1988) e KRAUSKOPF (1972).

O comportamento do alumínio foi estudado através da projeção dos valores de concentração em função do pH (Figura 19).

Figura 19 - Diagrama de concentração de Al em função do pH e projeção dos resultados dos testes com reagentes Fenton (E2-A), peróxido de hidrogênio (E2-B), persulfato (E2-C) e permanganato (E2-D).

Diagramas baseados nos trabalhos de STUMM & MORGAN (1998); HYPOLITO; ANDRADE; EZAKI. (2011).

No experimento Referência (E2-R) todos os íons estudados mantiveram-se abaixo dos limites estabelecidos para água potável (MS, 2011).

Assim como ocorreu nos experimentos E1, os íons Al, Fe e Mn foram mobilizados em todos os testes em colunas (E2).

Em E2-A, a elevada concentração de ferro na solução percolada foi resultante do catalisador FeSO_4 aplicado no tratamento do solo contaminado.

Os cátions Pb, Cu, Cr e Zn mantiveram-se abaixo dos limites para consumo humano em todos os experimentos e níquel manteve-se enquadrado no padrão de potabilidade da água somente em E2-D (permanganato) (MS, 2011).

9. DISCUSSÕES

Estudos dos efeitos secundários ocasionados pela ação dos agentes oxidativos Fenton, peróxido de hidrogênio, persulfato e permanganato, aplicados para tratamento de solos impactados por BTEX, envolveram experimentos laboratoriais realizados em duas etapas: na primeira, os testes foram desenvolvidos em kitassatos (Experimentos E1) e na segunda, em colunas de percolação (Experimentos E2).

Por se tratar de classe predominante no território nacional, foi escolhido para os trabalhos experimentais um Latossolo coletado no município de Cotia - Região Metropolitana de São Paulo, situado cerca de 33 km da capital.

Os experimentos com kitassatos foram realizados com agitação do sistema solo contaminado/agente oxidante e permitiram avaliar o emprego do teor ideal dos reagentes oxidativos para degradação dos compostos BTEX, bem como a mobilização iônica decorrente desses tratamentos.

Objetivando simular o que ocorre no meio natural, foram realizados testes em colunas que reproduziram os tratamentos testados em kitassatos cujos resultados apresentaram, para cada reagente, menor impacto ao meio ambiente, baixa complexidade na aplicação e elevada eficiência na degradação dos compostos BTEX.

Os agentes oxidativos mostraram elevada eficiência na degradação dos compostos benzênicos, sendo os teores de BTEX na fase aquosa dos experimentos, enquadrados abaixo dos padrões para água potável (MS, 2011). Nos solos tratados, os contaminantes mantiveram-se abaixo dos limites preconizados para áreas residenciais (CETESB, 2014).

Constatou-se que devido à acidez das soluções oxidantes e/ou aos processos de hidrólise dos íons alumínio a adição dos reagentes oxidativos aos solos tende a diminuir o pH das soluções. Em tratamentos *in situ*, essas alterações afetam a fase aquosa intergranular da franja capilar bem como da Zona Saturada favorecendo, em especial, a dessorção de íons mais sensíveis às alterações do pH da água.

A matéria orgânica, um dos principais agentes adsortivos do solo, mostrou-se bastante vulnerável a ação dos agentes oxidantes; especialmente, nos tratamentos com os reagentes Fenton e persulfato de sódio. O teor de matéria orgânica natural do solo foi reduzido em cerca de 40% da concentração do solo *in natura* aplicado no experimento referência. Nos testes com peróxido de hidrogênio e permanganato a redução foi em torno de 20%. A degradação da matéria orgânica natural do solo pelos reagentes oxidativos interfere nos sistemas de controle da disponibilidade iônica e tende a aumentar a mobilização de íons metálicos para fase aquosa.

No tratamento em colunas com Fenton e com persulfato ocorreu aumento de saturação por alumínio e consequente diminuição de 80% das bases trocáveis do solo. Por outro lado, no solo tratado com permanganato ocorreu aumento de bases trocáveis, em especial o íon potássio cujo teor é 30% maior que o do solo referência; esse aumento se deve ao aporte de íons K^+ do $KMnO_4$ aplicado à coluna.

Em todos os experimentos, a presença de íons metálicos em elevada concentração na fase aquosa mostrou que as ações colaterais dos reagentes oxidativos exercem relevante influência nos mecanismos de sorção/dessorção do solo.

Os cátions Al, Fe e Mn foram mobilizados para fase aquosa em teores muito superiores aos limites estabelecidos para água potável (MS, 2011). Nos experimentos em colunas as concentrações na água excederam de 3 a 30 vezes o limite para alumínio, de 2 a 48 vezes para ferro e de 80 a 200 vezes para manganês. O níquel também mostrou-se bastante sensível às alterações do solo, ocasionadas pelos agentes oxidantes.

O comportamento do ferro é, especialmente, governado pelas condições de pH e oxidorredução do meio, mantendo-se em equilíbrio sob as formas Fe^{2+}/Fe^{3+} . Em todos os testes com os reagentes Fenton e peróxido de hidrogênio, as soluções mantiveram pH inferior a 4 permitindo que o cátion fosse liberado em concentrações elevadas, em maior parte como íon Fe^{2+} . Por outro lado, nos tratamentos com os agentes oxidativos persulfato e permanganato o pH das soluções foi superior a 4, condição em que predomina o íon trivalente. Embora o ferro seja pouco móvel nessas condições, parte dele foi mobilizado coexistindo como Fe^{2+}/Fe^{3+} na fase aquosa.

Nos experimentos tratados com Fenton, as altas concentrações na água também decorrem do catalisador $FeSO_4$ aplicado aos solos contaminados.

A excessiva concentração de alumínio na fração líquida dos testes provém do teor natural deste elemento nos Latossolos e também se deve ao seu comportamento no meio ambiente. Em meio aquoso apresenta-se solúvel em ampla faixa de pH e encontra-se precipitado sob a forma de $Al(OH)_3$ somente em pH próximo ao neutro. Uma vez que os tratamentos oxidativos resultaram em ambientes ácidos, o cátion foi liberado sob a forma de espécies solúveis $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ e $[Al(OH)]^{2+}$, portanto, bastante móveis para a fase aquosa.

Dentre os métodos oxidativos testados a concentração de Al mobilizado para fase aquosa nos experimentos com $KMnO_4$ foi a mais baixa. Este comportamento se deve a influência do pH, em torno de 6, que favoreceu sua presença como íon trivalente adsorvido às partículas do solo ou precipitado.

Os cátions Mn e Ni apresentaram comportamento bastante influenciado por mudanças nos atributos do solo. Assim, a mobilização desses íons em elevadas

concentrações se deve à forte influência dos agentes oxidativos na diminuição do pH e degradação de parte da matéria orgânica do solo que atuava como sítio adsorptivo.

No tratamento com Fenton, a mobilidade do manganês também foi influenciada pela presença de ferro (II) que promoveu a redução das espécies de manganês para o estado de oxidação +2, sua forma mais móvel. No teste com permanganato, o maior aporte do íon se deve ao agente oxidativo aplicado para tratamento dos contaminantes benzênicos.

A mobilização do Pb, em cinco dos treze experimentos realizados em kitssatos, foi influenciada, especialmente, pelo baixo pH, bem como, pela agitação do sistema solo/água/gasolina/agente oxidante que contribuíram para dessorção iônica. Nos testes em colunas, devido a menor intensidade de contato entre o agente oxidante e o íon, o metal foi liberado para solução em concentrações inferiores ao padrão de potabilidade da água (MS, 2011).

Dentre os íons avaliados nos experimentos em kitssatos e em colunas os íons Cu, Cr e Zn foram pouco afetados pelas alterações decorrentes dos tratamentos oxidativos, deste modo, esse comportamento indica que os cátions tendem a permanecer em solução em teores que se enquadram abaixo dos limites da legislação.

O pH é um fator determinante nos mecanismos sortivos do cobre e zinco. O pH mais baixo das soluções favoreceu a mobilização iônica para fase aquosa em quase todos os testes realizados, entretanto, a acidez do meio não foi suficiente para liberação de teores que excedessem os padrões estabelecidos para esses parâmetros. Além dos fatores químicos e físico-químicos que permitiram a adsorção de parte desses íons ao solo, o enquadramento de Cu e Zn também se deve aos limites de potabilidade mais flexíveis admitidos para ambos os cátions; isto é $2,00 \text{ mg dm}^{-3}$ e $5,00 \text{ mg dm}^{-3}$, respectivamente.

A especiação química do cromo é, em especial, dependente do potencial de oxidorredução e pH do solo. Embora os agentes oxidativos favoreçam sua liberação como íon hexavalente, os reagentes tiveram pouca influência no estado de oxidação do metal indicando que o cromo manteve-se no solo como Cr^{3+} , pouco disponível para fase aquosa.

Os resultados mostram que os reagentes testados apresentam capacidades de oxidação que promovem, em diversas magnitudes, alterações no pH das soluções e nas propriedades dos solos, como consequência, interferem nos mecanismos de sorção e proporcionam a mobilidade de íons metálicos para as águas em concentrações que excedem o limite de potabilidade, tornando-as inadequadas para consumo.

10. CONCLUSÕES

Os experimentos em bancada com solos impactados por gasolina e tratados com reagentes Fenton, peróxido de hidrogênio, persulfato e permanganato, permitiram avaliar as alterações químicas e físico-químicas em solos, bem como o impacto sobre a qualidade das águas associadas.

Todos os reagentes oxidantes testados em kitassatos e em colunas mostraram elevada eficiência na degradação dos contaminantes orgânicos. Nesses experimentos, os teores residuais de BTEX na fase aquosa foram enquadrados abaixo dos limites estabelecidos para água potável (MS, 2011) e as concentrações de contaminantes benzênicos nos solos removidos das colunas, permaneceram inferiores aos padrões preconizados pela legislação (CETESB, 2014).

Dentre os agentes oxidantes testados, Fenton e persulfato de sódio promoveram as mais acentuadas alterações químicas e físico-químicas nas propriedades do solo e soluções percoladas. Nos testes com esses reagentes, o pH dos solos decresceu; o teor das bases trocáveis foi reduzido em 80% e o de matéria orgânica, em 40%.

Peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio promoveram menor impacto nos atributos do solo mantendo praticamente os mesmos valores de pH, CTC e matéria orgânica do solo original.

Os cátions Al, Fe, Mn e Ni foram bastante afetados nas condições de aplicação dos agentes oxidativos. Esses íons foram liberados em concentrações que excederam até centenas de vezes o limite estabelecido pela legislação. Este comportamento foi influenciado, preferencialmente pelo baixo pH das soluções e ação oxidante dos reagentes sobre a matéria orgânica natural do solo. Os íons Pb, Cu, Cr e Zn sofreram menor influência dos tratamentos oxidativos, sendo mobilizados em concentrações inferiores aos padrões de potabilidade da água (MS, 2011).

O estudo das técnicas oxidativas e dos efeitos secundários ocasionados por esses métodos permite afirmar que os tratamentos oxidativos em solos contaminados por BTEX, de modo geral, resultam em diminuição do pH, dessorção iônica, redução do teor de bases trocáveis e, por se tratar de processos pouco seletivos, ocasionam a degradação da matéria orgânica natural do solo.

Mesmo em tratamentos com agentes oxidativos que promovem mudanças em menor grau, a influência desses reagentes sobre o comportamento iônico é bastante acentuada. Desta forma, um projeto de remediação por técnicas oxidativas deve prever meios de descontaminação das águas subterrâneas que, como mostram os estudos do

presente trabalho, podem apresentar contaminantes iônicos em concentrações que excedem até centenas de vezes o limite estabelecido pela legislação.

Os resultados obtidos comprovam que os efeitos secundários ocasionados pelas técnicas de degradação dos compostos BTEX afetam o meio ambiente e alteram significativamente a qualidade das águas tornando-as inadequadas para o consumo humano.

11. REFERÊNCIAS

- ABDANUR, A. (2005). Remediação de solo e água subterrânea contaminada por hidrocarbonetos de petróleo: Estudo de caso na refinaria Duque de Caxias/RJ. Universidade Federal do Paraná - Curitiba. Pós-graduação em ciências do solo (Dissertação de mestrado). 156 p.
- ACHUGASIM, D.; OSUJI, L. C.; OJINNAKA, C. M. (2011). Use of activated persulfate in the removal of petroleum hydrocarbons from crude oil polluted soils. Res. J. Chem. Sci. v. 1, p. 57 - 67.
- AHMAD, F.; SCHNITKER, P. S.; NEWELLET, C. J. (2007). Remediation of RDX- and HMX contaminated groundwater using organic mulch permeable reactive barriers. Journal of Contaminant Hydrology. v. 90, pag.1 - 20.
- ALFREY, A. C. (1984). Aluminium Intoxication. N. Engl. J. Med. v. 310, p. 1113 - 1115.
- ALLEONI, L. R. F. (2000). Química de Latossolos Ácricos. Piracicaba: USP/ESALQ. (Texto de Livre Docência). 121 p.
- ALLOWAY, B. J. (1995). Heavy Metals in Soils. London: Blackie Academic & Professional. 368 p.
- ALVAREZ, J. P. (2004). Princípios e aplicações da biorremediação de BTEX. In: Remediação e revitalização de áreas contaminadas: Aspectos técnicos, legais e financeiros - Experiências nacionais e internacionais. Instituto Ekos Brasil, São Paulo: Editora Signus. p. 93 - 107.
- ALVES, M. I. R.; FILHO, N. R. A.; OLIVEIRA, L. G.; FURTADO, S. T. F. (2010). Avaliação da contaminação por pesticidas organoclorados em recursos hídricos do Estado de Goiás. Revista Brasileira de Recursos Hídricos. v. 15, n. 1, Jan/Mar. 8 p.
- ALVES, J. F. (2004). Aplicação do Reagente de Fenton no Tratamento de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais. 118 p.
- ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. (2010). Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. Eclética química. v. 35, n. 3, p. 17 - 43.
- ANP: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (2013a). Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e de biocombustíveis 2013. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=62402&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1375034880344>. (Acesso em 30/01/2014).

- ANP: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (2013b). Resolução ANP Nº 40 de 25 de outubro de 2013. Regula as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2001/dezembro/panp%20309%20%202001.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2001/dezembro/panp%20309%20%202001.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu) (Acesso em 30/01/2014).
- ANP: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (2011). Resolução ANP Nº 7 de 09 de fevereiro de 2011. Aprova o Regulamento Técnico ANP Nº 3/2011, que trata das especificações do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC), para uso combustível, de origem nacional ou importado, a serem comercializados em todo território nacional. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2001/mar%C3%A7o/panp%2045%20%202001.xml. (Acesso em 30/01/2014).
- ARAUJO, A. L. P.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G. (2009). Remoção de DQO de efluente de indústria de celulose e papel empregando reagente Fenton. *Scientia Plena*. v. 5, n. 7, 9 p.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. (2012a). Toxicological Profile for chromium. Atlanta, 592 p.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. (2012b). Toxicological Profile for manganese. Atlanta, 556 p.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. (2011). Toxicological profile for ethylbenzene. Atlanta. 341 p.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. (2008). Toxicological profile for aluminum. Atlanta. 357 p.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. (2007a). Toxicological profile for benzene. Atlanta. 438 p.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. (2007b). Public Health Statement Xylene. Division of Toxicology and Environmental Medicine. Atlanta. 385 p.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. (2007c). Toxicological profile for lead. Atlanta, 582 p.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. (2005a). Toxicological Profile for nickel. Atlanta, 397 p.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. (2005b). Toxicological Profile for zinc. Atlanta, 352 p.

- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. (2004). Toxicological Profile for copper. Atlanta, 314 p.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. (2003). CERCLA - Priority List of Hazardous Substances.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. (1997). U.S. Department of Health and Human Services. Toxicological Profile for Benzene. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/spl> (Acesso em: 23/07/2013).
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. (2003). As bases toxicológicas da ecotoxicologia, RiMa Intertoxi: São Paulo. 340 p.
- BAEYENS, J. (1970). Nutricion de las plantas de cultivo. Madrid: Ed. Lemos, 631 p.
- BAIRD, C. (2002). Química ambiental. 2ª Edição. RECIO, M. A. L.; e CARRERA, L. C. M. (Tradução). Porto Alegre: Bookman, 622 p.
- BARCELOUX, D. G. (1999). Manganese Clin Toxicology. New York, v. 37, n. 2, p. 293 - 307.
- BAXENDALE, J. H.; EVANS, M. G.; PARK, G. S. (1946). The mechanism and kinetics of the initiation of polymerization by systems containing hydrogen peroxide. Trans. Faraday Soc. v. 42, p. 155 - 169.
- BEDIENT. P. B.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J. (1994). Ground Water Contamination: Transport and Remediation. New Jersey: Prentice Hall PTR, 542 p.
- BENITEZ, F. J.; HEREDIA, J. B.; ACERO, J. L.; RUBIO, F. J. (1999). Chemical Decomposition of 2,4,6-trichlorophenol by Ozone, Fenton's Reagent and UV Radiation. In: Eng. Chem. Res. 38, p. 1341 - 1348.
- BIDGA, R. J. (1995). Consider Fenton's Chemistry for Wastewater treatment. Chemical Engineering Progress. v. 91, n. 12. p. 62 - 66.
- BLOCK, P. A., BROWN, R. A., ROBINSON, D. (2004). Novas tecnologias de ativação para oxidação química *in situ* com persulfato de sódio. Ata da Quarta Conferência Internacional de Remediação de Compostos Clorados e Recalcitrantes. 8 p.
- BOHNEN, H (1995). Acidez e calagem. In: GIANELLO, C., BISSANI. C.A., TRDESCO, M. J. (eds). Princípios de fertilidade de solo. Porto Alegre: Dep. de solos. Faculdade de agronomia. UFRGS. p. 51-76.
- BRAGATO, M. (2006). Tratamento *in situ* de solo contaminado por derivado de petróleo e metais. Escola Politécnica - Universidade de São Paulo. Tese de doutorado. São Paulo. 190 p.
- BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE. (2004). Portaria nº 776/GM, em 24 de abril de 2004. Dispõe sobre a regulamentação dos procedimentos relativos à vigilância

- da saúde dos trabalhadores expostos ao benzeno e dá outras providências.
Disponível em: <<http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf>>. (Acesso em 17/09/2012).
- BRILLAS, E.; MUR, E.; SAVLEDA, R.; SÀNCHEZ, L.; PERAL, J.; DOMENECH, X.; CASADO, J. (1998). Anilina Mineralization by AOP's: Anodic Oxidation, Photocatalysis, Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Processes. *Applied Catalysis B: Environmental* 16, p. 31 - 42.
- BRITO FILHO, D. (1988). *Toxicologia humana e geral*. 2 ed. Rio de Janeiro; São Paulo: Atheneu. 678 p.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. (2008). Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Química nova*, v. 31, n. 1, p. 114 - 122.
- BROKINS, D.G. (1988). *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Berlin: Springer, 176 p.
- BROWN, R. A. (2003). In Situ Chemical Oxidation: Performance, Practice and Pitfalls. AFCEE Technology Transfer Workshop, February 24-27, San Antonio, TX. Disponível em: <<http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/workshop/postworkshop03/tuesday/pm/sourcezonere Remediation/4brown.pdf>>. (Acesso em 20/04/2013).
- CAMARGO de, O. A. (2006). Reações e interações de micronutrientes no solo. Disponível em http://www.infobibos.com/Artigos/2006_3/Micronutrientes/Index.htm. (Acesso em 15/03/2012).
- CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. (2001). Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E. (Ed.). *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq, Fapesp, Potafós, 600 p.
- CAMARGO, O. A.; ROVERS, H.; VALADARES, J. M. A. S. (1989). Adsorção de Níquel em Latossolos Paulistas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, vol.13, p.125 - 129.
- CARVALHO, A, R de. (2004). Processo de complexação do ferro em águas subterrâneas - Uma proposta de mudança da Portaria 36 do Ministério da Saúde. Suplemento - XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 18 p.
- CAVALCANTE, A. M. (2005). Técnicas oxidativas para a remoção de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro. 145 p.
- CERCASOV, V.; PANTELICA, A; SALAGEAN, M.; SCHREIBER, H. (1998). Comparative evaluation of some pollutants in the airborne particulate matter in

Eastrn and Western Europe: two-city study, Bucharest-Stuttgart, Environment Poll., vol. 101, p. 331 - 337.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2014).

Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2014. Decisão de Diretoria nº 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014. (Série Relatórios Ambientais). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/valores.asp>> (Acesso em 24/04/2014).

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2013a).

Diretoria de controle e licenciamento ambiental. Texto explicativo - Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. Dezembro 2013. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/rela%E7%F5es-de-%E1%A1reas-contaminadas>. (Acesso em 04/07/14).

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2013b).

Manual de produtos químicos - Benzeno. Disponível em: http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=BENZENO. (Acesso em 05/06/2013).

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2013c).

Manual de produtos químicos - Etilbenzeno. Disponível em: http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ETILBENZENO. (Acesso em 05/06/2013).

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2013d).

Manual de produtos químicos - Tolueno. Disponível em: http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=TOLUENO. (Acesso em 05/06/2013).

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2013e).

Manual de produtos químicos - Meta Xileno. Disponível em: [http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20\(META\)](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20(META)). (Acesso em 05/06/2013).

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2013f).

Manual de produtos químicos - Orto-Xileno. Disponível em: [http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20\(ORTO\)](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20(ORTO)). (Acesso em 05/06/2013).

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2013g).

Manual de produtos químicos - Para Xileno. Disponível em: [http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20\(PARA\)](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=XILENO%20(PARA)). (Acesso em 05/06/2013).

- CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2006).
Investigação para remediação 10000 – Projeto CETESB - GTZ. Disponível em: <
<http://www.cetesb.sp.gov.br/investigacao.asp>> (Acessado em 12/12/11).
- CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2004).
Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. Capítulo VIII -
Investigação detalhada. São Paulo. 38 p. Disponível em:
http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/Capitulo_VIII.pdf.
(Acesso em 03/11/2013).
- CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2001).
Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. Capítulo I - Aspectos
gerais - Conceituação. São Paulo. 16 p. Disponível em:
http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/anexos/download/1000.pdf. (Acesso em 03/11/2013).
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. (2001). Use of Fenton Reagent to
Improve Organic Chemical Biodegradability. Water Research, v. 35, n. 4, p.
1047 - 1051.
- CHEN, Y. D.; BARKER, J. F.; GUIB, L. (2008). A strategy for aromatic hydrocarbon
bioremediation under impacts of ethanol: A microcosm study. Journal of
contaminant hydrogeology. v. 96, p. 26 - 31.
- CHRISTENSEN, J. S.; ELTON, J. (1996). Groundwater pollution primer. Soil and
Groundwater Pollution from BTEX. Civil and Environmental Engineering,
Virginia Polytechnic Institute and State University. Disponível em:
<http://ewr.cee.vt.edu/environmental/teach/gwprimer/btex.html>. (Acesso em
20/01/12).
- CONAMA 420 - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. (2009). RESOLUÇÃO nº
420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores
orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas
e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas
contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades
antrópicas. Disponível em:
<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620> (Acesso em
10/01/2013).
- CONAMA 396 - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. (2008). RESOLUÇÃO nº
396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes
ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras
providências. Disponível em:

- <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. (Acesso em 10/01/2013).
- CORSEUIL H. X.; KAIPPER, B. I. A. (2004). Co-solvency effect in subsurface with petroleum hydrocarbons and ethanol. *Water Research*. 38, pag. 1449 - 1456.
- CORSEUIL, H. X.; MORENO, F. N. (2001). Phytoremediation potential of willow trees for aquifers contaminated with ethanol-blended gasoline. *Water Res.*, v. 35, n. 12, p. 3013 - 3017.
- CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. (1998). Efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminações de águas subterrâneas. *Boletim Técnico Petrobrás*, Rio de Janeiro, Vol. 41, Nº 3/4, p. 133 - 138.
- CORSEUIL, H. X. (1994). Influência do Receptor de Elétrons na Biorremediação de Águas Subterrâneas Contaminadas por Derramamentos de Gasolina In: *Anais Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental*, 7, Rio de Janeiro, Anais v. 1, tomo I, Rio de Janeiro.
- CÔRTEZ, P. L.; FILHO, A. P. A.; RUIZ, M. S.; TEIXEIRA, C. E. (2011). A deposição de resíduos industriais organoclorados no litoral do Estado de São Paulo: Um estudo de caso. *Revista de administração e inovação*. v. 8, n. 2, Abr/Jun. p. 132 - 163.
- COSTA, A. H. R.; NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. (2009). Biorremediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina e etanol com o uso de nitrato. *Engenharia sanitária ambiental*. v. 14, n. 2, p. 265 - 274.
- CRIMI, M. L.; TAYLOR, J. (2007). Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants. *Soil Sediment Contam.* 16, p. 29 - 45.
- CRONK, G.; CARTWRIGHT, R. (2006). Optimization of a chemical oxidation treatment train process for groundwater remediation. *Proceedings of the Fifth International conference on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*. Monterey, CA, Battelle press, Columbus, Ohio. May. p. 22 - 25.
- CUNHA, A. S. (2010). Aplicação de técnicas químicas de remediação em áreas contaminadas por compostos organoclorados. *Dissertação de mestrado*. Instituto de Geociências - Programa de pós-graduação em geologia sedimentar e ambiental. Universidade de São Paulo. São Paulo. 129 p.
- CUSTÓDIO, E. e LLAMAS, M. R. (1983). *Hidrologia Subterrânea*. Ed. Omega (I e II): Barcelona, 2359 p.
- DELHAIZE, E.; RYAN, P. R. (1995). Aluminium toxicity and tolerance in plants. *Plant physiology*, Minneapolis, v. 107, p. 315 - 321.

- DES - DEPARTMENT ENVIRONMENTAL SERVICES. (2005). Toluene: Health Information Summary. 2 p.
- DONAIRE, P. P. R. (2007). Tratamento de água subterrânea contaminada por BTEX utilizando fotocatalise heterogênea. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas - SP. Tese de doutorado. 101 p.
- DRISCOLL, G. (1987). Groundwater and Wells. 2 ed. St. Paul: Johonson Division, 1089 p.
- DUARTE, K. S. (2003). Avaliação do risco relacionado à contaminação dos solos por hidrocarbonetos no Distrito Federal. Brasília. Tese de Doutorado em Geotecnia - Universidade de Brasília. 259 p.
- ECKENFELDER, W. W. (2000). Industrial Water Pollution Control. Series in Water Resources and Environmental Engineering. 3rd ed. United States of America: Boston, McGraw - Hill. 584 p.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. (2006). Sistema brasileiro de classificação de solos. 2^a ed. Brasília - DF. 286 p.
- EMPLASA – EMPRESA PAULISTA DE PLANEJAMENTO METROPOLITANO SA. (1984). Carta Geológica da Região Metropolitana de São Paulo. (Escala 1:50.000).
- EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2013). Basic Information about Ethylbenzene in Drinking Water. Disponível em: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/ethylbenzene.cfm>. (Acesso em 10/10/2013).
- EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2012). Toluene. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/toluene.html>. (Acesso em 05/10/2013).
- EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2008). Guidelines for Environmental management of on-site remediation. 39 p.
- EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2006). In situ chemical oxidation. United States. 60 p.
- EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2004). How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites A Guide for Corrective Action Plan Reviewers - Chapter XIII - Chemical oxidation. 52 p.
- ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. (2002). Comparasion of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. Water Reserch 36, p. 1034 – 1042.

- EVANGELISTA, Z. S. (2009). Estudo da remoção de compostos orgânicos, benzeno e tolueno, em solução aquosa por processo oxidativo avançado do tipo Fenton. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Natal, RN. Centro de tecnologia - Departamento de Engenharia Química - Programa de Pós graduação (Mestrado em engenharia química). 87 p.
- EZAKI, S. ; HYPOLITO, R; GAMITO, D. C. ; MOSCHINI, F. A.; LEME, F. A . (2009). Qualidade das Águas Superficiais e Subterrâneas na Micro-Bacia do Córrego do Ajudante, Município de Salto (SP). In: 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Recife-PE. Anais do 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Recife-PE: ABES, v. 1. p. 1-8.
- FARHADI, H.; TAHMASEBI, R.; MALEKI, R. (2009). Preparation and application of the titania sol-gel coated anodized aluminum fiber headspace solid phase microextraction of aromatic hydrocarbons from water samples. *Talanta*. Feb 15;77(4): p. 1285 - 1289.
- FENTON, H. J. H. (1899). Oxidation of certain organic acids in the presence of ferrous salts. *Proc. Chem. Soc.* v. 15, p. 224 - 228.
- FENTON, H. J. H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of ferrous salts. *Proc. Chem. Soc.* v. 65, p. 899 - 910.
- FERREIRA, D. G. (2010). Biorremediação de solo argiloso contaminado com gasolina aditivada com diferentes teores de etanol. Universidade Federal do Rio de Janeiro - Escola de química. Rio de Janeiro. (Dissertação de mestrado). 117 p.
- FERREIRA, P. C; DEVECCHI, G. C. R; PIAI, K. A; TAKAYANAGUI, A. M. M; SEGURA-MUÑOZ, S. I. (2008). Alumínio como fator de risco para a doença de Alzheimer. *Revista Latino-Americano de Enfermagem*. Jan - Fev. 16 (1): p. 151 - 157.
- FETTER, C. W. (2001). *Applied Hydrogeology*. 4. ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River. 681 p.
- FILLEP, G. (1999). *Soil Chemistry: Processes and constituents*. Budapeste: Akadémiai Kiadó. 330 p.
- FINOTTI, A. R. ; TEIXEIRA, C. E.; FEDRIZZI, F.; CALGLIARI, J.; FILHO, I. N. (2009). Avaliação da influência do etanol sobre o grau de volatilização de BTEX em solos impactados por derrames de gasolina/etanol. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v.14, n. 4. Out/Dez. p. 443 - 448.
- FRESENIUS, W.; QUENTIN, K. E.; SCHNEIDER, W. (1988). *Water analysis - a practical guide to physico-chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance*. Berlin: Springer-Verlag. 804 p.

- FROEHNER, S.; LUZ, E. C.; MACHADO, K. S. (2010). Degradação de compostos organoclorados através da redução com nano partículas de ferro zero. XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. São Luis - MA, Brasil. 10 p.
- GALVÃO, S. A. O.; MOTA, A. L. N.; SILVA, D. N.; MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A. O.; CHIAVONE-FILHO, O. (2006). Application of the foto-fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. Science of the total environment, v. 36, p. 42 - 49.
- GAMA, A, F.; OLIVEIRA, A, H, B.; CAVALCANTE, R. M. (2013). Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. Química nova, v. 36, n. 3. p. 462 - 467.
- GAMITO, D. C. ; HYPOLITO, R. ; PUGAS, M. S. (2012). Comportamento de íons metálicos em aquíferos - Estudo experimentais. In: XV - SILUBESA - Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2012, Belo Horizonte. Saneamento Ambiental: inovação e gestão rumo à universalização. 4 p.
- GHALY, M.Y.; HARTEL, G.; MAYER, R.; HASENDER, R. (2001). Photochemical Oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and Photo-Fenton Process. A Comparative study. Waste Management 21, p. 41 - 47.
- GILKES, E. J.; MCKENZIE, P. C. (1988). Geochemistry and Mineralslogy of Manganese in soils. In: GRAHAM, R.D.; HANNAM, R.J.; UREN, N.C. (Ed.). Manganese in Soils and Plants. Dordrecht: Kluwer academic, p. 23 - 35.
- GODOI, A, F, L.; GODOI, R. H. M. (2010). Poluição e a densidade de vegetação: BTEX em algumas áreas públicas de Curitiba - PR, Brasil. Química Nova. v. 33, n. 4, p. 827 - 833.
- GRACIANO, V. A.; PIRES, C. S.; TEIXEIRA, S. C. G.; ZIOLLI, S. L.; PEREZ, D. V. (2012). Remediação de um solo contaminado com petróleo por oxidação química. Revista brasileira de ciência do solo. v. 36, n. 5, out/nov. p. 1656 - 1660.
- GRANT, L. D.; ELIAS, R.; GOYER, R.; NICHOLSON.; W. OLEN, H. (1980). Indirect health effects associated with acidic deposition. Washington, DC, National Acid Precipitation Assessment Program, 173 p. In: WHO, 1997, Environmental Heath Criteria, Aluminium, International Programme on Chemical Safety Geneva, World Health Organization. 184 p.
- GUEDES, C. L. B.; CORRER, C. J.; LOBO, I.; ABI-SAAB, O. J. G. (2010). Tratamento de solo contaminado com petróleo utilizando tensoativos e peróxido de hidrogênio. Ciências exatas e tecnologia. Londrina. v. 31, n. 2, jul - dez. p. 87 - 100.

- GUEDES, A. M. F. M.; MADEIRA, L. M. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; COSTA, C. A. V. (2003). Fenton oxidation of cork cooking wastewater – overall kinetic analysis. *Water Research*, v. 37, p. 3061 - 3069.
- GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. (2005). Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. *Tópicos Ciência do Solo*, 4: 345 - 390.
- GUPTA, S.; VEER, B.; ANITHA, M. L.; HEGDE, L.; ZECCA, R. M.; GARRUTO, R. (2005). Review: aluminium in Alzheimer's disease: are we still at a crossroad? *Cellular and Molecular Life Sciences*. 62: 143 - 158.
- HABER, F.; WEISS, J. J. (1934). The catalytic decomposition of H_2O_2 by iron salts. *Proc. Roy. Soc. London (Biol.)*, v. A147, p. 332 - 351.
- HORNIG, G.; NORTHCOTT K.; SNAPE I.; STEVENS G. (2008). Assessment of sorbent materials for treatment of hydrocarbon contaminated ground water in cold regions. *Cold Regions Science and Technology*. v. 53. p. 83 - 91.
- HUANG, H. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P.; YEH, P. H.; YANG, Y. F.; LIAO, W. L. (2005a). The influences of solid-phase organic constituents on the partition of aliphatic and aromatic organic contaminants. *Journal of colloid and interface science*. v. 286, p. 127 - 133.
- HUANG, K. C., ZHAO, Z., HOAG, G. E., DAHMANI, A., BLOCK, P. A. (2005b). Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere*. v. 61, p. 551 - 560.
- HULING, S. G.; KO, S.; PARK, S.; KAN, E. (2011). Persulfate oxidation of MTBE- and chloroform-spent granular activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 192 p. 1484 - 1490.
- HULING, S. G.; PIVETZ, B. E. (2006). Engineering Issue. In situ chemical oxidation. EPA – United States Environmental Protection Agency. 60 p.
- HUTSON, A.; KO, S.; HULING, S. G. (2012). Persulfate regeneration of spent granular activated carbon – oxidative, acidic, and sulfur accumulation effects on MTBE sorption, *Chemosphere* 89. p. 1218 - 1223.
- HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; EZAKI, S. (2011). *Geoquímica da interação água, rocha, solo: estudos preliminares*. São Paulo. All Print Editora. 450 p.
- IARC: INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. (2006). Carcinogenicity evaluation of BTEX, 71:829. Disponível em: <http://www.iarc.fr/>. (Acesso em 14/06/2012).
- IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. (2009). A review of human carcinogens. F. Chemical agents and related occupations. Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Monographs on the

- Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 100). A review of human carcinogens - Part F: Chemical agents and related occupations. The Lancet Oncology, 10 (12):1143 - 1144. Disponível em: [http://www.thelancet.com/journals/lanonc/article/PIIS1470-2045\(09\)703584/fulltext](http://www.thelancet.com/journals/lanonc/article/PIIS1470-2045(09)703584/fulltext). (Acesso em 25/02/2013).
- IPT - USP - FAPESP. (1997). Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo.
- ISLAM, A. (2000). Behavior of soil Mn, Cu and Zn under submerged condition. Bangladesh Journal of Soil Science 26: 133 - 136.
- ISLAM, R.; LAHERMO, P., ROJSTACZER, S., PEURANJOEMI, V. (2000). Lake and reservoir water quality affected by metals leaching from tropical soils, Bangladesh. Environ. Geol., v. 39, n. 10, p. 1083 - 1889.
- JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. O. (2007). Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Ciência Rural. V. 37, n. 4, p. 1192 - 1201.
- JARDIM, F. W.; CANELA, M. C. (2004). Caderno Temático – Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de Efluentes e Remediação de Solos. Volume 1. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp. São Paulo/SP. 10 p.
- Jl, G. L.; LI, H. Y. (1997). Eletrostatic Adsorption of Cations. In: YU, T.R. Chemistry of Variable Charge Soils. New York: Oxford University Press, p. 65 - 79.
- JOHNSON, R. L.; TRATNYEK, P. G.; JOHNSON, R. O. (2008). Persulfate persistence under thermal activation conditions, Environ. Sci. Technol. 42 p. 9350 - 9356.
- KABATA-PENDIAS, A. (2011). Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press. Boca Raton London New York Washington, D.C. Third Edition. 520 p.
- KANG, Y.W.; HWANG, K. (2000). Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. Water Research, v.34. n.10. p. 2786 - 2790.
- KARPENKO, O.; LUBENETS, V.; KARPENKO, E.; NOVIKOV, V. (2009). Chemical oxidants for remediation of contaminated soil and water. A review. Chemistry and chemical technology. V. 3, n. 1. 5 p.
- KAR, D.; SUR, P.; MANDAL, S. K.; SAHA, T; KOLE, R. K. (2008). Assessment of heavy metal pollution in surface water. Int. J. Environ. Sci. Tech., 5 (1):119-124.
- KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. Chemosphere, v. 55, p. 1235 - 1243.

- KILLIAN, P. F., BRUEL, C. J., LIANG, C., MARLEY, M. C. (2007). Iron (II) activated persulfate oxidation of MGP contaminated soil. *Soil Sediment Contam.* v. 16, p. 523 - 537.
- KIM, S. M.; GEISSEN, S. U.; VOLGELPOHL, A. (1997). Landfill Leachate Treatment by a Photoassisted Fenton Reaction. *Water Science and Technology*, v. 35, n.4, p. 239 - 249.
- KOIKE, R. S. (2007). Caracterização do estado de contaminação por organoclorados em água, sedimento e ostras do complexo estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná - Brasil). Universidade Federal do Rio Grande. Pós-graduação em oceanografia física, química e geológica. Rio Grande - PR. (Dissertação de mestrado). 87 p.
- KRAUSKOPF, K. B. (1972). Introdução à Geoquímica. São Paulo. Editora Polígono S.A. V. 2, 311 p.
- KUO, W. G. (1992). Decolorizing Dye Wastewater With Fenton's Reagent. *Water Research*, v. 26, n. 7, p. 881 - 886.
- LAAT, J. DE.; TRUONG, L. G.; LEGUBE, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $Fe(II)/H_2O_2$ and $Fe(III)/H_2O_2$. *Chemosphere*. 55, p. 715 - 723.
- LEMAIRE, J.; CROZE, V.; MAIER, J.; SIMONNOT, M. (2011). Is it possible to remediate a BTEX contaminated chalky aquifer by in situ chemical oxidation? *Chemosphere* 84, p. 1181 - 1187.
- LIANG, C.; HUANG, C.F.; CHEN, Y.J. (2008). Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. *Water Res.* 42, p. 4091 - 4100.
- LING, C.; BRUEL, C. J.; MARLEY, M. C.; SPERRY, K. L. (2004). Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. Activated by ferrous ion with and without a persulfate redox couple ion. *Chemosphere*. 55, p. 1213 - 1223.
- LIU, R.; GOODELJ, B.; JELLISON, J.; AMIRBAHMAN, A. (2005). Electrochemical study of 2,3-dihydroxybenzoic acid and its interaction with $Cu(II)$ and H_2O_2 in aqueous solutions: implications for wood decay. *Environmental Science Technology*. 39 (1): 175 - 180.
- LOPES, C. M. (2009). Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação de pH. (Dissertação de mestrado). Escola superior de agricultura Luiz de Queiroz. 100 p.

- LOURENÇO, E. S. O. (2006). Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX. (Mestrado em engenharia agrícola). Cascavel - PR. 118 p.
- MACHADO, M. C. S.; LOYOLA, J.; QUITERIO, S. L.; ROCHA, G. O.; ANDRADE, J. B.; ARBILLA, G. (2009). Particle-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Dry Deposition Fluxes from a Bus-Station in the Rio de Janeiro Metropolitan Area, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. V. 20, n. 9, p. 1565 - 1573.
- MAPA RODOVIÁRIO REGIONAL SUDESTE. (2011). Guia quatro rodas. São Paulo. Ed. Abril. 237 p.
- MAPA - MINISTÉRIO DE ESTADO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. (2013). Portaria 105 de 28 de fevereiro de 2013. Fixa em vinte e cinco por cento o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina, a partir de zero hora do dia 1º de maio de 2013.
- MARANHÃO, D.; TEIXEIRA, C. A.; TEIXEIRA, T. M. A. (2007). Procedimentos de Investigação e Avaliação da Contaminação em Postos de Combustíveis utilizando Metodologias de Análise de Risco. Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo Ênfase em Produção Limpa. Universidade Federal da Bahia, Salvador. 121 p.
- MARIANO, A. P. (2006). Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel. (Tese de Doutorado em Geociências e Ciências Exatas). UNESP. Rio Claro, 147 p.
- MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; MOITA NETO, J. M.; LIMA, A. S. (2011). Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. *Engenharia Sanitária Ambiental*. v.16, n.3, jul/set. p. 261 - 270.
- MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; DELPHINI, A. B.; FERNANDES, J. R. (2003). Peróxido de hidrogênio: Importância e determinação. *Química Nova*, Vol. 26, No. 3. p 373 - 380.
- MAXIMIANO, A. M. S. (2001). Determinação de níveis aceitáveis no ambiente para hidrocarbonetos utilizando o procedimento de ações corretivas baseadas no risco (RBCA), aplicação para cidade de São Paulo. Instituto de geociências - Universidade de São Paulo - SP (Dissertação de mestrado). 116 p.
- McBRIDE, M. B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, 415 p.
- McBRIDE, M. B. (1995). Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective? *J. Environ. Qual.* 24:5-18.

- MCLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. (1992). Behavior of Metals in Soils. USEPA – United States Environmental Protection Agency, EPA/540/S-92/018 Ground Water Issue, October, 25 p.
- MELLIS, E. V.; CASAGRANDE, J. C. (2001). Adsorção de Níquel em Solos Ácricos do Estado de São Paulo. In: Congresso Brasileiro de Ciências do Solo, vol. 28., Londrina. Anais. Londrina: UEL; SBCS, p 135.
- MERZ, J. H.; WATERS, W. A. (1947). The mechanism of oxidation of alcohols by Fenton's reagent. Discuss. Faraday Soc., v. 2, p. 179 -188.
- MILLER, A. D. (2001). Remediação de fase livre de gasolina por bombeamento duplo: Estudo de caso. Instituto de geociências - Universidade de São Paulo - SP (Dissertação de mestrado). 133 p.
- MINDRISZ, A. C. (2006). Avaliação da contaminação da água subterrânea de poços tubulares, por combustíveis fósseis, no município de Santo André, São Paulo: Uma contribuição à gestão ambiental. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. 231p.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. (2011). Portaria de potabilidade da água para consumo humano. Documento base de elaboração da Portaria MS 2.914/11. 196 p.
- MORAIS, J. P.; ZAMORA, P. P. (2005). Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. Journal Hazardous materials. v. 123, p. 181 - 186.
- MOREIRA, J. C.; PERES, F.; SIMÕES, A. C.; PIGNATI, W. A.; DORES, E. C.; VIEIRA, S. N.; S. C.; M. T. (2012). Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do Estado do Mato Grosso. Revista Ciência e Saúde Coletiva. v. 17, n. 6. p. 1557 - 1568.
- MTE - MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. (2012). PORTARIA SSST Nº 03, de 10 de março de 1994. Inclui o benzeno no item "Substâncias Cancerígenas" do Anexo 13 da Norma Regulamentadora - NR-15 da Portaria Nº 3.214/78. Disponível em: <http://www.mte.gov.br> (Acesso em 23/05/2012).
- MUNDELL, W. (1989). In: PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, M. A. A. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. 144 p.
- MURPHY, A. P.; BOEGLI, W.J.; PRICE, M.K.; MOODY, C.D. (1989). A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. Environmental Science Technogy. Vol. 23. p. 166 - 169.
- NADIM, F.; HUANG, K.; DAHMANI, A. M. (2005). Remediation of soil and groundwater contaminated with PAH using heat and Fe (II)-EDTA catalyzed persulfate oxidation, Water Air Soil Pollut. p. 227 - 232.

- NAIR, I. V.; SINGH, K.; ARUMUGAN, M.; GANGADHAR, K.; CLARSON, D. (2010). Trace metal quality of Meenachil River at Kottayam, Kerala (India) by principal component analysis. *World Appl. Sci. J.*, 9 (10):1100 - 1107.
- NEVES, A. A. C. (2010). Estudo sobre resíduos sólidos em postos de combustíveis, funilarias e estabelecimentos de lavagem automotiva no Município de São Carlos, visando indicadores de sustentabilidade. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo - Programa de Pós-graduação e área de concentração em ciências e engenharia ambiental. (Tese de Doutorado). 181 p.
- NEYENS, E.; BAYENS, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 28, p. 33 - 50.
- NIOSH: NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. (2006). NIOSH Carcinogen List. Disponível em: <http://www.cdc.gov/mill1.sjlibrary.org/niosh/homepage.html>. (Acesso em 17/03/2012).
- NIVEN, R. K. (2005). Ethanol in Gasoline: Environmental Impacts and Sustainability Review Article. *Renewable; Sustainable Energy Reviews*, 9:535 - 555.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. (2007). Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. *Química nova*. v. 30, n. 2, p. 400 - 408.
- OLIVEIRA, J. B.; CAMARGO, M. N.; ROSSI, M.; CALDERANO FILHO, B. (1999). Mapa Pedológico do Estado de São Paulo. 1: 500.000. Instituto Agrônomo, Campinas.
- OLIVEIRA, J. B. de. (200. *Pedologia Aplicada*. 3 ed. FEALQ, SP. 592 p.
- OLIVEIRA, F. S., TEIXEIRA, L. S. G., ARAUJO, M. C. U., KORN, M. (2004). Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves. *Fuel* 83: 917 - 923.
- O'NEIL, P. (1994). Major elements in the earth's crust - iron. *Environmental chemistry*. 2ª ed. New York: Chapman e Hal, cap. 9, p. 151 - 168.
- OSHA: OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH ADMINISTRATION U.S. (2004). - Department of Labor Occupational Safety and Health Standards. Toxic and Hazardous Substances/ Air contaminants. Disponível em: <http://www.osha.gov/> (Acesso em: 12/09/2013).

- PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. (2005). Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. *Chemosphere*. 58, p. 1107 - 1116.
- PERES, J. A.; HEREDIA, J. B.; DOMÍNGUEZ, J. R. (2004). Integrated Fenton's reagent – coagulation/floculation process for the treatment of cork processing wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*. v. B107, p. 115 - 121.
- PERÉZ, M.; TORRADES, F.; HORTAL, JA.G.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. (2002). Removal of Organic Contaminants in Paper Pulp Treatment Effluents Under Fenton and Photo-Fenton Conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 36, pp. 63 - 74.
- PETRI, B.G.; WATTS, R.J.; TSITONAKI, A.; CRIMI, M.; THOMSON, N.R.; TEEL, A.L. (2011). In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation - Fundamentals of ISCO using persulfate. *SERDP/ESTCP Environmental Remediation Technology*. Springer, New York. v. 3, p. 147 - 191.
- PETROBRAS (2014). Gasolina. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/automotivos/gasolina>. (Acesso em 22/03/2014).
- PETROBRAS - FATOS & DADOS. (2014). Saiba por que a gasolina comercializada nos postos contém etanol. Disponível em: <http://fatosedados.blogspotpetrobras.com.br/2013/02/17/saiba-por-que-a-gasolina-comercializada-nos-postos-contem-etanol>. (Acesso em 23/03/2014).
- POHLAND, F. G. (1992). Managing Co-Disposal Effects on Leachate and Gas Quality. CHRISTENSEN, T.H.; COSSU, R.; STEGMANN, R. (Eds.) *Landfilling of Waste: Leachate*. London, Chapman & Hall, p. 139 – 165.
- POWERS, S. E.; McDOWELL, C. J. (2003). Infiltration and distribution of ethanol and ethanol blended gasoline in vadose zone. *Environ. Sci. Technol.* v. 37, p. 1803 - 1810.
- PUGAS, M. S.; HYPOLITO, R. (2012). Mobilização de Ni e Mn ocasionado por persulfato de sódio aplicado em solos contaminados por gasolina. In: XXI Congresso Internacional Silubesa Brasil-Portugal, 2012, Belo Horizonte - MG. Anais do XXI Congresso Internacional de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES. 4 p.
- QUÍMICA & DERIVADOS. (2007). Peróxido de Hidrogênio Descontamina Solos. Disponível em <http://quimica.com.br/revista/qd409/atualidades> (Acesso em 21/03/2010).
- RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; ANDRADE. J. C. (2001). *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Campinas. Instituto Agrônomo. 284 p.

- REGENESIS - ADVANCED TECHNOLOGIES FOR GROUNDWATER RESOURCES. (2007). Principles of Chemical Oxidation Technology for the Remediation of Groundwater and Soil. 69 p.
- REIMANN, C. e CARITAT, P. de. (1998). Chemical Elements in the Environment Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. ISBN 3-540, 63670-6. Springer - Verlag, Berlin, Germany, 398 p.
- RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. (2007). Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. Química nova. v. 30, n. 3, p. 688 - 694.
- RODRIGUES, C. V. L.; LOPES, D. D. (2013). Aplicação do Reagente de Fenton em Lixiviado de Aterro Sanitário Tratado Biologicamente, Visando a Remoção de Matéria Orgânica Recalcitrante. 4º Fórum internacional de resíduos sólidos. Porto Alegre. 22 - 24 de julho. 10 p.
- RODRIGUEZ, C. P. M. (2006). A influência das características dos solos na remediação de solos na remediação de solos contaminados através de processos oxidativos avançados com persulfato e reagente Fenton. Programa de pós-graduação em ciência ambiental - PROCAM. Universidade de São Paulo. São Paulo. 80 p.
- ROSS, S. M. (1994). Retention, Transformation and Mobility of Toxic Metals in Soils. In: ROSS, S. M. (Ed.) Toxic Metals in Soil-Systems, New York: Wiley, p. 63 - 152.
- RUFF, O. (1898). Über die verwandlung der d-gluconsaure in darabinose. Berl. Chem. Gesellschaft, v. 31, p. 1573 - 1577.
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. (1997). Ferrioxalate- mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. Water Res., v. 31, n. 4, p. 787 - 798.
- SAITO, M. L. (2007). O uso do lodo de esgoto na agricultura: Precauções com contaminantes orgânicos. Embrapa - Meio Ambiente. Jaguariuna - SP. 35 p.
- SANDER, J. e ESKES, T. (2004). Oxidação Química In Situ: Prospectos do Uso de Permanganato de Potássio no Estado de São Paulo – IV Seminário Internacional sobre Remediação e Revitalização de Áreas Contaminadas. Disponível em [http:// www.ekosbrasil.org/seminario/default](http://www.ekosbrasil.org/seminario/default) (Acesso em 27/08/2012).
- SANTOS, H.G.; OLIVEIRA, J. B.; LUMBRELAS, J. F.; ANJOS, L. H. C.; COELHO, M. R.; JACOMINE, P. K. T.; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, V. A. (2006). Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2ª Ed. EMBRAPA. 306 p.
- SARKAR, B. (1994). Nickel metabolism. In: SUNDERMAN, Jr. F.W. ed. Nickel in the Human Environment, Lyon: IARC. Oxford University Press, p. 367-384.

- SCHNITZER, M. (1969). Reactions Between Fulvic Acid, a Soil Humic Compound and Inorganic Soil Constituents. Soil Sci. Soc. Am. Proc. n. 33, p. 75 - 81.
- SCHULTE, E. E. (2004). Soil and applied zinc. Understanding plant nutrients. 2 p.
- SCHUMB, W.C.; SATTERFIELD, C.N.; WENTWORTH, R. L. (1955). Hydrogen Peroxide. Reinhold: New York. 526 p.
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, M. ; IMBODEM, D. M. (1993). Environmental Organic Chemistry. 1ª ed. John Wiley & Sons, Inc. NY. 681p.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. (1989). Iron Oxides. In: J.B. Dixon and S.B. Weed (Ed.) Minerals in Soil Environments ASA and SSSA, Madson, WI. p. 379 - 438.
- SCIULLI, B. E. (2008). Remediação do composto tetracloreto em subsuperfície através do processo de oxidação química *in situ* (ISCO). Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. São Paulo. 165 p.
- SERRA, A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. (2008). Electrochemical advanced oxidation treatments of acidic aqueous solutions containing the aminoacid - methylphenylglycine using a boron-doped diamond anode. Journal Environmental Engineering and Management. 18 (3), p. 173 - 181.
- SHARMA, S. K.; SEHKON, N. S.; DESWAL, S.; JHON, S. (2009). Transport and fate of copper in soils. International journal of civil and environmental engineering. 6 p.
- SHEPARD, F. P. (1954). Nomenclature based on sand- silt- clay ratios. Journal of Sedimentary Petrology. v. 24, p. 51- 80.
- SIGRH - SISTEMA DE INFORMAÇÕES PARA O GERENCIAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2013). (Disponível em: < <http://www.sigrh.sp.gov.br/cgi-bin/bdhm.exe/plu?qwe=qwe>>) (Acesso em 12/02/13).
- SIENKO, M. J. (1977). Elementos de transição II. In: SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. (Eds). Química. 5ª Ed. São Paulo: Nacional, cap. 21, p. 436 - 454.
- SPOSITO, G. (1989). The Chemistry of Soils. New York: Oxford University Press, 277 p.
- STEVENSON, F. L. (1991). Organic Matter Reactions Involving Micronutrients in Soils. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDASAY, W.L. (Ed.). Micronutrients in Agriculture. Madison: Wis. p. 79 - 114.
- STUM, W.; MORGAN, J. J. (1998). Aquatic chemistry chemical equilibria and rates in natural waters. New York. Jhon Wiley & Sons. Ed. 3nd. 102 p.

- SUMI, E. M. ; HYPOLITO, R. ; GAMITO, D. C. ; PUGAS, M. S. ; MELO, V. A. R. (2013). Comportamento eletrocinético em áreas impactadas por íons metálicos. In: XX Simpósio brasileiro de recursos hídricos. Bento Gonçalves - RS. 4 p.
- SUNDERMAN, JR. F. W.; DINGLE, B.; HOPPER, S. M.; SWIFT, T. (1988). Acute Nickel Chloride. Am. J. Ind. Med., New York, vol.14, p. 257 - 266.
- TAN, K.H. (1993). Principles of Soil Chemistry. 2ª Edição. 362 p.
- TIBURTIUS, E. R. L. (2008). Remediação de solos e águas contaminadas por compostos orgânicos voláteis (BTX), utilizando processos fenton e lavagens com biosurfactantes. Tese de Doutorado. Ciências Exatas - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 179 p.
- TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; LEAL, E. S. (2004). Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. Química Nova, v. 27, n. 3, p. 441 - 446.
- TRIGUEIROS, D. E. G. (2008). Avaliação da cinética de biodegradação dos compostos tóxicos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) e fenol. Universidade Federal de Oeste do Paraná - Campus de Toledo. Centro de engenharia e ciências exatas. (Dissertação de Mestrado). 157 p.
- TROVÃO, R. S. (2006). Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: Estudo de caso no município de Guarulhos - SP. (Dissertação de Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 157 p.
- UE - UNIÃO EUROPÉIA. (2004). Diretiva 2004/37/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. De 29 de Abril de 2004. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:229:0023:0034:PT:PDF>>. (Acesso em 19/11/2012).
- UREN, N. C. (1994). Comparison of cation/anion exchange resin methods for multi-element testing of acidic soils. Aust. J. Soil Res. 32:229 - 240.
- UREN, N. C. (1992). Forms, Reactions and Availability of Nickel in Soils. Sparks, D. L. (Ed.) advances in Agronomy, v.48. Academic press, Inc. p. 141 – 203.
- UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. (2000). Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and Photo-Fenton Reactions. Chemosphere 41, p. 1187 – 1192.
- VIEIRA, R. Y. (2012). Avaliação regional da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na região costeira do sudeste do Brasil usando mexilhões (*Perna perna*, Linneaus 1758) como biomonitoros. Universidade do Estado do Rio de Janeiro - Faculdade de oceanografia. (Dissertação de mestrado). 97 p.

- VOGEL, A. I. (1981). Química Analítica Qualitativa, 5ª ed, Gimeno, A. (tradutor), Ed. Mestre Jou, São Paulo. 665 p.
- WARMAN, P. R.; COOPER, J. M. (2000). Fertilization of a mixed forage crop with fresh and composted chicken manure and NPK fertilizer: effects on soil and tissue Ca, Mg, S, B, Cu, Fe, Mn and Zn. Can. J. Soil Sci., vol. 80, p. 345 - 352.
- WATTS, R. J.; HALLER, D. R.; JONES, A. P.; TELL, A. L. (2000). A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. Environ. J. Hazard. Mater. Aug 28. 76, p. 73 - 89.
- WATTS R, J.; STANTION, P. C. (1999). Mineralization of sorbed and NAPL-Phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide. Wat. Res. V. 33 (6), p. 1405 - 1414.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. (2010). Preventing disease Exposure to lead: A major public health concern. through healthy environments. 6 p.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. (2004). Copper in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 31 p.
- WIEDEMEIER, T. H.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J.; WILSON, T. J. (1999). Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface. New York: John Wiley & Sons Inc., 167p.
- ZOBY, J. L. G. (2006). Atenuação natural de pluma de contaminação de gasolina e etanol em água subterrânea. São Paulo. (Tese de Doutorado) – Universidade de São Paulo. 126 p.
- YEN, C. H.; CHEN, K. F.; KAO, S. H.; LIANG, T. Y. (2011). Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants. J. Hazard. Mater. 186, p. 2097 - 2102.