

ALTERAÇÕES NO SOLO E EFEITOS NA MOBILIDADE IÔNICA RESULTANTES DA APLICAÇÃO DE MÉTODOS OXIDATIVOS PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM SOLOS IMPACTADOS POR GASOLINA

Marisa Santiago PUGAS

Raphael HYPOLITO

RESUMO

A gasolina possui em sua composição mais de 200 substâncias potencialmente tóxicas, entre elas, o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Esses agentes poluidores, quando vazados em postos de gasolina, encontram-se, inicialmente, na zona não-saturada nas formas adsorvidas e de vapor; em contato com a fase aquosa, se dissolvem parcialmente e atingem as regiões mais profundas, contaminando as águas subterrâneas. Dentre os tratamentos para remediação, destacam-se os processos oxidativos: reagente Fenton, peróxido de hidrogênio, permanganato e persulfato, tratados neste trabalho. A aplicação dessas técnicas de descontaminação promove total degradação de uma grande variedade de substâncias perigosas, resultando em compostos inócuos como gás carbônico e água. Entretanto, na maioria das vezes, sua aplicação leva a efeitos secundários indesejáveis ao meio ambiente como, por exemplo, a liberação de íons metálicos tóxicos. Visando estudar as alterações no solo e na água, foram realizados experimentos laboratoriais utilizando um Latossolo artificialmente impactado por gasolina e tratado com os agentes oxidativos (Fenton, peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio e permanganato de potássio). Verificou-se 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 a fase aquosa em concentrações que excedem até centenas de vezes o limite estabelecido pela legislação, afetando o meio ambiente e alterando a qualidade das águas, tornando-as inadequadas para o consumo humano.

Palavras-chave: BTEX; Gasolina; Processos oxidativos; Mobilização iônica; Íons metálicos; Solo; Água.

ABSTRACT

SOIL CHANGES AND EFFECTS ON IONIC MOBILITY RESULTING FROM THE APPLICATION OF OXIDATIVE METHODS FOR DEGRADATION OF ORGANIC CONTAMINANTS IN GASOLINE-IMPACTED SOILS. Gasoline has more than 200 potentially toxic substances in its composition, including benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX). These polluting agents, when leaked in gas stations, are initially found in the unsaturated zone in adsorbed and vapor forms. The BTEX compounds, in contact with the aqueous phase, partially dissolve and reach the groundwater, contaminating it. Among the remediation processes, the oxidative ones stand out: Fenton reagent, hydrogen peroxide, permanganate and persulfate, treated in this work. The application of these decontamination techniques promotes total degradation of a wide variety of dangerous substances, resulting in innocuous compounds such as carbon dioxide and water. However, in most cases, their application leads to undesirable side effects to the environment, such as the release of toxic metal ions. Aiming to study the changes in soil and water, laboratory experiments were carried out using a Latosol artificially impacted by gasoline and treated with oxidative

agents (Fenton, hydrogen peroxide, sodium persulphate and potassium permanganate). It was verified that the oxidising treatments result in pH decrease, reduction of the exchangeable bases contents and, because they are not very selective processes, they may cause degradation of the natural organic matter of the soil. These alterations favour the desorption of metallic ions, which are released into the aqueous phase in concentrations that exceed hundreds of times the limit established by legislation, affecting the environment and altering the quality of the water, making it unsuitable for human consumption.

Keywords: BTEX; Petrol; Oxidising process; Ionic mobility; Metallic ions; Soil; Water.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o agravamento dos problemas ambientais encontra-se seriamente associado à utilização desenfreada dos recursos naturais e ao seu inadequado gerenciamento junto aos meios de processamento e comercialização. Como consequência dessa cadeia exploratória-produtiva-consumidora observa-se o avanço de áreas contaminadas nos grandes centros urbanos e em todos os compartimentos ambientais, comprometendo a qualidade da água, do solo e do ar.

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos constitui um sério problema à saúde do homem e ao meio ambiente. Dentre os compostos, destaca-se a gasolina que, em função de defeitos na estrutura dos tanques de estocagem em postos de combustíveis, corrosão nos pontos de solda das chapas, vazamentos em tubulações de refinarias, acidentes com caminhões de transporte etc., é exposta ao meio ambiente tornando-se perigoso contaminante, com grande risco tóxico. A gasolina automotiva é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, substâncias oxigenadas, compostos de nitrogênio, de enxofre e íons de metais em baixas concentrações. Seu potencial poluente está diretamente relacionado à presença dos hidrocarbonetos aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e orto, meta e para xilenos (BTEX), que possuem como principal característica a presença de anel benzênico em sua estrutura molecular. São substâncias voláteis, menos densas que a água, utilizadas principalmente para aumentar o índice de octanagem da gasolina (LOURENÇO 2006, AHMAD *et al.* 2007, HORNIG *et al.* 2008). A gasolina tipo C, é o tipo comum comercializado nos postos de abastecimento, cuja octanagem mínima é de 82. A gasolina Premium é um combustível desenvolvido pela Petrobrás e apresenta octanagem mínima 91 e menor teor de enxofre que a gasolina comum (Tipo

C), enquanto a aditivada é a gasolina comum contendo aditivos como detergentes/dispersantes, cujo objetivo é manter todo o sistema de combustível do veículo isento de depósitos.

De acordo com o Anuário Estatístico de 2021 da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP, a região sudeste do Brasil é a maior consumidora de gasolina veicular tipo C; em 2021 consumiu em torno de 42% do combustível distribuído em todo o território nacional, sendo que o Estado de São Paulo lidera o ranking de número de postos revendedores de combustível, correspondendo a cerca de 21% dos estabelecimentos no país (ANP 2021). O Estado de São Paulo também conta com elevada porcentagem de áreas contaminadas, conforme o Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo de 2021, sendo que 30,4% correspondem a contaminações por combustíveis automotivos (CETESB 2021).

Os compostos BTEX da gasolina, dadas as maiores solubilidade e volatilidade, são os contaminantes que primeiro atingem os níveis freáticos ou são inalados (CORSEUIL 1994, NIVEN 2005, ZOBY 2006, ATSDR 2007a). Nos solos essas substâncias orgânicas encontram-se distribuídas na forma gasosa, preenchendo os espaços da região da zona não-saturada. Elas encontram-se retidas junto às partículas sólidas do solo juntamente com a água subterrânea, formando uma única fase. A remediação da zona não-saturada é de fundamental importância, uma vez que tem por objetivo evitar a contaminação da zona saturada, evitando a contaminação dessa fase e mantendo a qualidade da água. Ela é considerada uma fonte secundária de contaminação, onde os processos de infiltração podem promover a lixiviação e o transporte de poluentes para o aquífero (HYPOLITO *et al.* 2011).

Atualmente, dentre as técnicas de descontaminação ambiental de áreas contaminadas por tais compostos orgânicos, têm destaque os proces-

soxidativos, em razão de sua elevada eficiência de degradação frente a substratos resistentes; tais métodos empregam reagentes altamente oxidantes (ozônio, radiação ultravioleta, peróxido de magnésio, reação Fenton ou Foto-Fenton, semicondutores dióxido de titânio e óxido de zinco, entre outros), que reagem com grande variedade de substâncias, promovendo total transformação para compostos inócuos como gás carbônico e água (MORAIS & ZAMORA 2005, GRACIANO *et al.* 2012).

As técnicas de tratamento que utilizam reagentes Fenton, peróxido de hidrogênio, persulfato e permanganato apresentam elevado potencial de oxidação e, em geral, são aplicadas sob condições de pH fortemente ácidas; estes fatores interferem diretamente na estrutura do solo e nos fenômenos de sorção que regulam a disponibilidade de íons para a fase aquosa (NOGUEIRA *et al.* 2007). 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). Além desses fatores, a mobilização de íons metálicos para águas subterrâneas também depende da forma química segundo a qual os metais se encontram. As condições químicas e físico-químicas, sob as quais são aplicados os reagentes oxidantes, interferem na natureza dos íons sorvidos alterando suas propriedades que, em princípio, mantinham-se estáveis (PUGAS 2007).

As reações de oxidação severas e não seletivas que ocorrem durante o processo de degradação afetam, além dos contaminantes, outros compartimentos do solo, produzindo mudanças como: redução dos teores de matéria orgânica, variação de pH da solução intersticial e reduções na porosidade do solo (SEOL *et al.* 2003, USEPA 2004, SIRGUEY *et al.* 2008). Esse contexto, aliado às características intrínsecas de cada elemento, pode disponibilizar, em diversas magnitudes, os compostos iônicos para o meio ambiente; uma vez disponibilizados, o comportamento dos íons metálicos é influenciado pelas condições climáticas e pelos atributos do solo (PUGAS 2007).

Este trabalho teve como proposta estudar as alterações no solo e os mecanismos de mobilidade e fixação iônica, após a aplicação de técnicas de tratamento oxidativo para descontaminação de solos. 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 diferentes reagentes oxidantes: Fenton, peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio e permanganato de potássio. Os objetivos foram determinar experimentalmente os efeitos secundários resultantes de tais processos de remediação e 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.

2 BTEX E REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS

Das substâncias que compõe a gasolina, mais de uma centena são reconhecidamente tóxicas. Dentre elas encontram-se os BTEX, tratando-se de constituintes mais móveis da fração desse combustível, lipossolúveis, tóxicos e que agem como depressores do sistema nervoso central (TUNSARINGKARN *et al.* 2012, AMARAL *et al.* 2017).

O benzeno, um dos constituintes do petróleo, é um composto químico volátil, classificado como poluente de alta mobilidade na água e no solo. Ele 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 etc. O caráter tóxico do benzeno está relacionado diretamente ao seu potencial carcinogênico e mutagênico, sendo reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTEX. Em 1987 a *International Agency for Research on Cancer* incluiu o benzeno na lista dos principais agentes causadores de câncer em humanos (IARC 2009). 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).

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. A exposição repetida pode causar riscos à vida (ATSDR 2010). 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 (USEPA 2022).

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 *et al.* 2004). O tolueno, juntamente com o o-xileno, classificam-se como de moderada mobilidade. Após a ingestão ele é quase totalmente absorvido no trato intestinal, sendo também absorvido por inalação e, em menor grau, através da pele (ATSDR 2017).

Os xilenos entram no organismo através da inspiração 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).

O combustível derramado no solo poderá estar presente na zona não-saturada sob a forma líquida, gasosa ou adsorvida. Em contato com a fase aquosa, devido ao fenômeno de cossolvência, os compostos orgânicos, especialmente os BTEX, se dissolvem parcialmente, sendo os primeiros contaminantes a atingir a água subterrânea, deteriorando sua qualidade. A adição à gasolina de pequenas quantidades de compostos como os de chumbo tetrametila ($Pb(CH_3)_4$) previne a detonação, aumentando o índice de octanagem da gasolina. Em 1989 o Brasil foi um dos primeiros a retirar esse agente contaminante do combustível. Em substituição ao antidetonante à base de chumbo ainda hoje são adicionadas quantidades significativas dos compostos aromáticos BTEX, que apresentam elevada octanagem (LOURENÇO 2006).

Conforme a Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 a gasolina automotiva brasileira também recebe álcool em sua composição. A adição desse composto também tem por objetivo elevar a octanagem da gasolina. Nas contaminações com gasolina brasileira, o etanol adicionado ao combustível apresenta grande importância, uma vez que sua presença 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 (CORSEUIL & MARINS 1998, ATSDR

2003, NIVEN 2005, PEREIRA & FREITAS 2020). Como a gasolina no Brasil contém entre 18% e 27,5% 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. Os BTEX são os compostos da gasolina com maior solubilidade e volatilidade e consequentemente, os contaminantes que primeiro atingirão o nível freático ou serão inalados (CORSEUIL 1994, NIVEN 2005, ZOBY 2006, ATSDR 2007a). Ao entrar em contato com a água, o etanol se dissolve, carregando consigo os compostos BTEX, aumentando, desta forma, sua solubilidade e, consequentemente, a área contaminada (COSTA *et al.* 2009). O problema ainda é agravado com a adulteração do combustível que chega a conter mais de 40% de etanol conforme constatações da Agência Nacional do Petróleo (ANP). Dentre as autuações da Agência realizadas em abril de 2022 em todo território nacional, cerca de 9% dos postos de combustível comercializavam ou armazenavam produto não conforme com a especificação (ANP 2022).

As metodologias tradicionais de remoção, especialmente dos BTEX em aquíferos, envolvem bombeamento das águas subterrâneas contaminadas para tratamento com carvão ativado e remoção dos 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. Também se têm as técnicas convencionais como a escavação dos solos contaminados, seguida de tratamento ou disposição em aterros. Essas técnicas têm sido utilizadas para remediação de locais contaminados, apesar de muitas vezes apresentarem elevados custos, além de facilitarem impactos adicionais ao ambiente. Desta forma, os processos oxidativos têm se mostrado uma alternativa bastante promissora para evitar o transporte de poluentes para o aquífero, sendo a eficiência desses tratamentos relacionada ao elevado Potencial de Oxidação (E^0) dos reagentes (Tabela 1).

2.1 Processos oxidativos

- Fenton

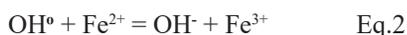
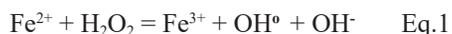
A Reação de Fenton é bastante eficiente na oxidação de compostos orgânicos tóxicos não biodegradáveis. Ele consiste no produto da reação entre peróxido de hidrogênio e ferro (II). Na reação o H_2O_2 se decompõe catalisado pelo ferro (II) for-

TABELA 1 – Potencial de oxirredução de agentes oxidantes (Fonte: BLOCK *et al.* 2004, HULING & PIVETZ 2006, SHARMA *et al.* 2009).

TABLE 1 – Redox potential of oxidizing agents (Source: BLOCK *et al.* 2004, HULING & PIVETZ 2006, SHARMA *et al.* 2009).

Agente oxidante	E^0
Fenton	+ 2,80
Persulfato	+ 2,10
Peróxido de hidrogênio	+ 1,80
Permanganato de potássio	+ 1,70

mando radical hidroxil (OH^\bullet) que possui potencial de oxidação bastante elevado, que reage com praticamente todos os compostos orgânicos (Eq. 1 e 2).



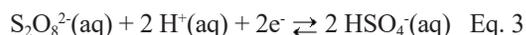
Tanto o H_2O_2 como o Fe^{2+} são mais estáveis em pH ácido, entre 3 e 5, e temperatura menor que 40° C. Dentre os efeitos produzidos pelo tratamento com o Reagente de Fenton destacam-se: remoção da cor, do odor, degradação da matéria orgânica, diminuição e mesmo eliminação da toxicidade.

- Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

De modo geral, dentre os agentes oxidantes utilizados para remediação, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um dos mais versáteis. No processo de oxidação o H_2O_2 transforma os contaminantes em gás carbônico, sais e fragmentos orgânicos biodegradáveis, oferecendo inúmeras vantagens quando comparado aos métodos tradicionais.

- Persulfato de Sódio

Nos processos de remediação o persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) é um dos mais potentes oxidantes (Eq. 3).

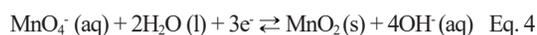


A oxidação com persulfato apresenta-se mais vantajosa em relação a outros métodos oxidantes, uma vez que é cineticamente mais rápida e, conseqüentemente, capaz de transpor distâncias maiores na subsuperfície.

- Permanganato de Potássio

O permanganato é um oxidante que degrada a matéria orgânica natural e até íons metálicos do solo.

Na faixa de pH entre 3,5 e 12,0 o manganês tem seu número de oxidação reduzido de +7 para +4, produzindo MnO_2 pouco solúvel (Eq. 4).



É necessário salientar que o acúmulo de MnO_2 entre os grãos dos poros resulta na redução da permeabilidade do solo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos sobre a degradação dos compostos BTEX, as alterações nas propriedades dos solos e a disponibilidade iônica após a aplicação dos agentes oxidativos foram realizados a partir de experimentos com o sistema solo/gasolina/reagente oxidante em frascos (Experimentos E1) e em colunas de percolação (Experimentos E2). Em ambos os experimentos foram aplicados os agentes oxidantes: Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) e permanganato (MnO_4^-).

Por se tratar de um dos solos com maior representatividade no Brasil (31,5%) (EMBRAPA 2006, SANTOS *et al.* 2006, OLIVEIRA 2008), para realização dos Experimentos E1 e E2, foram utilizadas amostras de Latossolo coletadas na cidade de Cotia-SP, Região Metropolitana de São Paulo, nas coordenadas geográficas 23°37'38"S e 46°58'14"W.

3.1 Caracterização do solo

A coleta do solo foi realizada em estação seca e limitou-se a amostragens na zona não-saturada até 1 m 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. Durante a escavação, foram coletadas três amostras em diferentes profundidades catalogadas como A (0,00 - 0,10 m), B (0,10 - 0,75 m) e C (0,75 - 1,00 m), considerando as diferenças nas propriedades físicas do perfil do solo. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, lacrados e identificados.

Em laboratório, após secagem à temperatura ambiente, em tabuleiros de madeira foram desmoroados, peneirados e quarteados, com separação das frações maiores e menores que 2 mm. Amostras da fração total (sem separação) de A, B e C, foram enviadas para análises granulométricas, teor de matéria orgânica e medidas de pH, enquanto amostras das frações menores que 2 mm foram destinadas às análises de composição mineralógica, determinação de CTC e extrações totais e intersticiais.

As análises granulométricas foram realizadas pelo método de pipeta de Robson, no Laboratório de Geoquímica (IGc/USP).

A composição mineralógica foi determinada por Difração de Raios X, com radiação $\text{CuK}\alpha$, 2 a 65 graus, passo $0,05^\circ$, contagem de 1,0 passo/seg (SIEMENS-D5000), no Laboratório de Difração de Raios X (IGc/USP). A composição química quantitativa do solo foi determinada no Laboratório de Química (IGc/USP), por Fluorescência de Raios X (PW2400/Philips).

O conteúdo de matéria orgânica foi determinado pelo método volumétrico Walkley-Black, utilizando solução de dicromato de potássio, ácidos sulfúrico e fosfórico concentrados, difenilamina (indicador) e solução de sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como titulante.

Medidas de pH de solo em suspensão foram realizadas em água deionizada e com solução de KCl 1 mol dm^{-3} . A medida de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ refere-se à 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 se refere aos íons H^+ livres e, principalmente, àqueles resultantes da hidrólise do Al^{3+} adsorvido eletrostaticamente à superfície de colóides do solo (HYPOLITO *et al.* 2011).

Para análise de CTC, que corresponde à permuta reversível de cátions estequiometricamente adsorvidos pelas partículas de solo, utilizou-se a solução extratora de acetato de amônio 1 mol dm^{-3} . Os teores dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica e dos íons Na^+ e K^+ , por fotometria de chama no Laboratório de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura - Luiz de Queiroz (ESALQ/USP).

Para determinação de íons de metais pesados associados ao solo, foram efetuados tratamentos com água deionizada e com HNO_3 (8 mol dm^{-3}) para extração de íons intersticiais e totais, respectivamente. Para as extrações químicas, os solos foram mantidos a 40°C e, posteriormente, em dessecador por 1 h. Utilizou-se 1 g de solo (pesado até a quarta casa decimal), em béquer de 150 mL e adicionados 50 mL de água (extração intersticial) ou HNO_3 (8 mol dm^{-3}) (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, Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS-IGc/USP).

Para a realização dos experimentos, utilizou-se uma amostra homogeneizada de solo composta pelas frações menor que 2 mm das amostras A, B e C, em proporções iguais ao do perfil da área de amostragem.

3.2 Gasolina

Para contaminação do solo utilizou-se mistura de gasolina (contendo 25% de álcool) coletada em seis diferentes postos de abastecimento da Região Metropolitana de São Paulo – RMSPP. De cada posto foram recolhidos 1000 mL. A mistura das amostras foi analisada quimicamente por cromatografia gasosa - Método SW846 - EPA 5021/8021B-M. Na tabela 2 estão indicadas as concentrações de BTEX determinadas na amostra composta pela mistura de gasolinas.

TABELA 2 – Concentração de BTEX da mistura de gasolinas (amostra composta).

TABLE 2 – Concentration of BTEX in the gasoline mixture (composite sample).

<i>Compostos</i>	<i>concentração (mg dm⁻³)</i>
Benzeno	2.163,11
Etilbenzeno	4.526,58
Tolueno	12.072,08
Xilenos	20.669,59

3.3 Experimentos

Os estudos sobre a degradação dos compostos BTEX e da mobilidade iônica ocasionada pelos tratamentos oxidativos foram realizados por meio de experimentos para simular o sistema solo/gasolina/reagente oxidante em frascos kitassato (Experimentos E1) e em colunas de percolação (Experimentos E2).

O solo artificialmente dopado com gasolina recebeu aplicação separadamente dos agentes oxidantes Fenton, Peróxido de Hidrogênio, Persulfato de Sódio e Permanganato de Potássio.

3.3.1 Experimentos com Kitassatos – 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. 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 a solução.

Para a realização dos experimentos E1, utilizaram-se dispositivos com frascos kitasato de 500 mL acoplados a frascos lavadores, tendo como líquido lavador acetona destinada à absorção de possíveis emissões orgânicas (Figura 1).

Em cada frasco introduziram-se gasolina (amostra composta) e 20 g do solo homogeneizado. Os agentes oxidantes foram misturados separadamente e as misturas agitadas por 2 h. Este tempo foi determinado em experimentos prévios. Na tabela 3 são apresentadas as massas de BTEX, em mg kg^{-1} , utilizadas no experimento E1, a partir da adição da gasolina composta.

Para se determinar o teor ideal de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Reagente Fenton) empregado na degradação dos contaminantes orgânicos, foram realizados três experimentos: E1-A, E1-B e E1-C. Uma vez que o solo apresenta íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua constituição natural, foram realizados os experimentos E1-D e E1-E, utilizando apenas peróxido de hidrogênio, com o intuito de avaliar a eficiência deste reagente

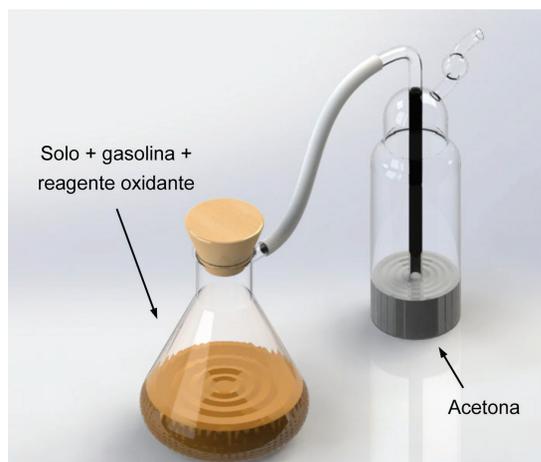


FIGURA 1 – Esquema dos experimentos com kitasato em E1.

FIGURE 1 – Scheme of the experiments with kitasato flask in E1.

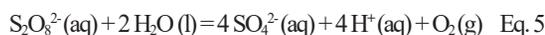
TABELA 3 – Concentração de BTEX da mistura de gasolinas adicionada ao solo do experimento E1.

TABLE 3 – Concentration of BTEX in the mixture of gasolines added to the soil of E1 experiment.

contaminantes	BTEX (mg kg^{-1})
benzeno	10,08
etilbenzeno	22,63
tolueno	60,37
xilenos	103,35

junto aos cátions $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ do solo. Para se promover a redução dos cátions Fe (III) do solo e simular a Reação de Fenton com os íons Fe (II) recém-formados, o experimento E1-F foi realizado com peróxido de hidrogênio e sulfito de sódio.

Os testes com persulfato (E1-G, E1-H, E1-I, E1-J), em diferentes condições de pH, objetivaram estudar a mobilidade iônica quando favorecida em meio ácido e verificar o comportamento dos contaminantes BTEX em função da concentração do persulfato, conforme a equação abaixo (Eq. 5):



Dependendo do tipo de solo, a oxidação por permanganato de potássio é duas a três vezes mais lenta que os outros processos oxidativos, indicando a necessidade de aplicação de grandes quantidades do agente oxidante (SANDER & ESKES 2004). Para testar a ação oxidativa do KMnO_4 (E1-K, E1-L, E1-M) variou-se apenas a concentração do agente oxidante. A dissolução do reagente em água alcançou pH próximo a 7.

O volume de todas as soluções oxidantes foi ajustado para 100 mL com água deionizada.

A tabela 4 apresenta os dados dos experimentos realizados com cada agente oxidante.

TABELA 4 – Massas em gramas dos reagentes Fenton, Peróxido de hidrogênio, Persulfato e Permanganato aplicados nos experimentos com solo contaminado.

TABLE 4 – Weight in grams of Fenton reagent, hydrogen peroxide, persulfate and permanganate applied in the contaminated soil experiments.

Experimento	Reagente aplicado	Massa do reagente (g) por mg de BTEX	pH da solução (reagente)
E1-R	Água deionizada	-	Sem ajuste
E1-A (Fenton)	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,85 : 0,45	Sem ajuste
E1-B (Fenton)	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,85 : 0,15	Sem ajuste
E1-C (Fenton)	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,45 : 0,05	Sem ajuste
E1-D	H_2O_2	0,90	Sem ajuste
E1-E	H_2O_2	0,45	Sem ajuste
E1-F	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_3$	0,75 : 1,00	Sem ajuste
E1-G	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,75	2
E1-H	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,75	7
E1-I	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	1,15	7
E1-J	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	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

Após adição de cada oxidante, os frascos foram tampados com rolhas de cortiça e, para assegurar a maior dessorção da fase orgânica às partículas do solo, as amostras foram agitadas por 2 h. 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 (cromatografia gasosa, método 8021A, Ceimic Corporation) e a segunda, acidulada com HNO_3 , para análises dos íons metálicos Al, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn (Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente, método 6010 ICP/OES, Ceimic Corporation). Em todos os experimentos, para se comparar a mobilidade iônica ocasionada somente por água deionizada com aquela resultante da aplicação dos agentes oxidativos, foram realizados os Experimentos Referência (E1-R) (bran-

co) com 20 g solo não impactado e 100 mL de água deionizada.

3.3.2 Experimentos em colunas - E2

Os experimentos E2 foram aplicados em colunas de percolação e consistiram em simular o tratamento de um solo contaminado com gasolina por meio de uso de agentes oxidativos. Para reprodução em colunas foram utilizados como referência os tratamentos mais promissores obtidos em E1.

A eficiência dos agentes oxidantes e a mobilização iônica do solo foram estudadas em colunas de percolação de vidro com 34 cm de altura e 5 cm de diâmetro, munidas de placa de porcelana porosa média e torneira em sua base. Utilizaram-se duas colunas de vidro e um erlenmeyer para coleta das soluções mobilizadas (Figura 2).

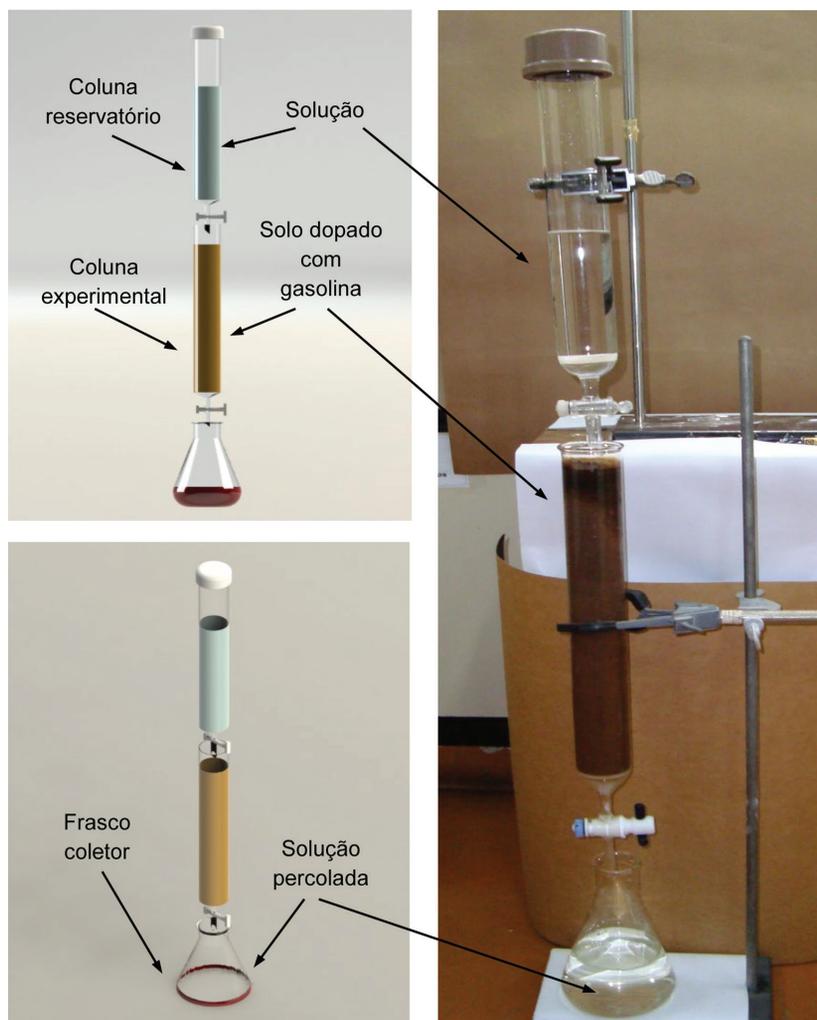


FIGURA 2 – Colunas utilizadas nos experimentos E2.

FIGURE 2 – Columns used in the E2 experiments.

A coluna inferior foi preenchida com o solo homogeneizado (30 cm – 37,5 g) e na coluna superior adicionaram-se as soluções. As frações líquidas tiveram a vazão ajustada para 60 mL h⁻¹. Em seguida, adicionou-se gasolina sem que houvesse saturação do meio, visando à sorção total da fase orgânica às partículas sólidas.

O volume de gasolina aplicado foi calculado a partir do experimento realizado em E1, sendo a concentração de BTEX (mg BTEX/kg de solo) equivalente à aplicada nos experimentos E1 com kitassato (Tabela 3). Após percolação total das soluções, os solos foram retirados das colunas; uma parte destinada à análise de BTEX residual e outra, às determinações químicas. As soluções percoladas foram encaminhadas para as análises de BTEX residual e íons Al, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Propriedades do solo

O solo utilizado nos experimentos apresenta características texturais arenoargilosas a argiloarenosas (Tabela 5) e é constituído essencialmente por mica, caulinita (Al₄(Si₄O₁₀)OH₈) e gibbsita (Al(OH)₃).

As amostras do solo apresentam superfícies negativas, determinadas pelo valor de ΔpH positivo, favorecendo a adsorção de cátions. Na amostra A, a maior CTC é devido ao maior teor de matéria orgânica. Nesta amostra há maior concentração de bases trocáveis (K, Ca e Mg) nos níveis superiores

(amostra A), enquanto nos níveis das amostras 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 (Tabela 6)

Na tabela 7 são apresentados os resultados analíticos da composição química das amostras A, B e C do solo estudado.

Os resultados das extrações nítricas mostram elevado enriquecimento de metais pesados em comparação às extrações com água, indicando sua presença na forma adsorvida, pouco disponível para a fase aquosa, sendo os íons Al, Fe e Mn os elementos predominantes (Tabela 8).

4.2 Experimentos com Kitassatos – E1

Durante o teste com os agentes oxidativos os valores de pH foram monitorados do início ao fim dos testes. Os resultados de pH e Eh medidos são mostrados nas tabelas 9 e 10, respectivamente.

O pH das soluções dos testes com reagente Fenton manteve-se em torno de 3, e com H₂O₂, próximo a 4. Nos experimentos com persulfato e permanganato os valores de pH permaneceram ao redor de 4,5 e 6, respectivamente. No experimento E1-F (com H₂O₂) a inclusão do agente redutor (sulfito) resultou em pH mais elevado ao término do experimento. De fato, a solução de Na₂SO₃ alcançou o pH 9,3 após completa dissolução do sal.

Os testes demonstraram elevada eficiência dos tratamentos oxidativos, apresentando degradação total dos contaminantes orgânicos exceto para E1-A (Fenton), E1-H (Persulfato) e E1-M

TABELA 5 – Análises granulométricas (%) em diferentes profundidades (conforme SHEPPARD 1954).

TABLE 5 – Granulometric analysis (%) in different depths (according to SHEPPARD 1954).

Amostra	Profundidade (m)	Argila	Silte	Areia	Textura (Sheppard 1954)	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	DpH
A	0,00 - 0,10	29,98	15,36	54,66	Arenoargilosa	4,9	4,0	+0,9
B	0,10 - 0,75	32,02	18,21	49,77	Arenoargilosa	4,3	3,8	+0,5
C	0,75 - 1,00	43,55	17,49	38,96	Argiloarenosa	4,0	3,7	+0,3

TABELA 6 – Resultados das análises químicas das amostras do solo.

TABLE 6 – Results of chemical analyzes of soil samples.

Amostra	Profundidade (m)	Matéria Orgânica (g kg ⁻¹)	Al	H+Al	K	Ca	Mg	T	t	m	SB
					(mmolc 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)

TABELA 7 – Composição química das amostras de solo estudado.

TABLE 7 – Chemical composition of the studied soil samples.

<i>Elementos Maiores (%)</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
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
<i>Elementos Traço (mg kg⁻¹)</i>			
Pb	46	41	39
Cr	44	53	49
Ni	21	21	27
Zn	63	61	61

TABELA 8 – Íons intersticiais, adsorvidos e totais do solo amostrado (amostras A, B, C) para experimentos (mg kg⁻¹ de solo).TABLE 8 – Interstitial, adsorbed and total ions of the soil sampled (samples A, B, C) for the experiments (mg kg⁻¹ of soil).

<i>Íons</i>	<i>Amostra A</i>			<i>Amostra B</i>			<i>Amostra C</i>		
	<i>Íons intersticiais</i>	<i>Íons Adsorvidos</i>	<i>Íons Totais</i>	<i>Íons Intersticiais</i>	<i>Íons Adsorvidos</i>	<i>Íons Totais</i>	<i>Íons Intersticiais</i>	<i>Íons Adsorvidos</i>	<i>Íons Totais</i>
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

TABELA 9 – pH medidos no início (t = 0) e ao término dos experimentos (120 min).

TABLE 9 – pH measured at the beginning (t=0) and at the end of the experiments (120 min).

<i>Tempo (min.)</i>	<i>Referência</i>	<i>Reagente Fenton</i>			<i>Peróxido de Hidrogênio</i>			<i>Persulfato</i>				<i>Permanganato</i>		
	<i>EI-R</i>	<i>EI-A</i>	<i>EI-B</i>	<i>EI-C</i>	<i>EI-D</i>	<i>EI-E</i>	<i>EI-F</i>	<i>EI-G</i>	<i>EI-H</i>	<i>EI-I</i>	<i>EI-J</i>	<i>EI-K</i>	<i>EI-L</i>	<i>EI-M</i>
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

TABELA 10 – Eh medidos no início (t = 0) e ao término dos experimentos (120 min).

TABLE 10 – Redox measured at the beginning (t=0) and at the end of the experiments (120 min).

<i>Tempo (min)</i>	<i>Referência</i>	<i>Reagente Fenton</i>			<i>Peróxido de Hidrogênio</i>			<i>Persulfato</i>				<i>Permanganato</i>		
	<i>EI-R</i>	<i>EI-A</i>	<i>EI-B</i>	<i>EI-C</i>	<i>EI-D</i>	<i>EI-E</i>	<i>EI-F</i>	<i>EI-G</i>	<i>EI-H</i>	<i>EI-I</i>	<i>EI-J</i>	<i>EI-K</i>	<i>EI-L</i>	<i>EI-M</i>
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

(Permanganato) (Tabela 11). Embora não tenha ocorrido degradação total dos poluentes orgânicos no experimento E1-A, os teores residuais de BTEX ficaram abaixo dos limites estabelecidos como padrão de potabilidade da água (MS 2017); a oxidação parcial de BTEX neste experimento deveu-se à maior quantidade de Fe^{2+} adicionado ao solo, que, sob ação do H_2O_2 , foi oxidado a Fe^{3+} e, posteriormente, precipitado como $Fe(OH)_3$. O excesso de Fe^{2+} sobre H_2O_2 prejudica o processo oxidativo, pois promove a oxidação preferencial do ferro em detrimento da degradação de compostos de BTEX (PATERLINI & NOGUEIRA 2005, GALVÃO *et al.* 2006, NOGUEIRA *et al.* 2007). Em E1-H, o persulfato aplicado em pH neutro apresentou baixa eficiência sobre a degradação de benzeno e xilenos, que permaneceram em solução após o teste, em concentração superior ao máximo permitido.

Porém, os resultados foram eficientes ao se empregar uma massa maior de reagente (E1-I, E1-J). O teor reduzido de permanganato aplicado em E1-M, em relação aos testes E1-K e E1-L, refletiu na oxidação de compostos de benzeno e etilbenzeno que não foram totalmente degradados.

Os teores ($mg\ dm^{-3}$) dos cátions liberados nos processos de remediação por oxidação no Experimento E1 são apresentados na tabela 12.

As análises químicas das soluções percoladas mostraram elevada concentração de íons como Al, Fe e Mn, indicando que os solos foram bastante alterados pela ação dos reagentes oxidantes.

A mobilização dos íons Al, Fe e Mn foram fortemente afetados pelas condições de pH, Eh e força iônica do meio, permanecendo na fase aquosa em valores acima dos limites máximos permitidos (MS 2017). Os íons Pb e Ni sofreram mo-

TABELA 11 – Resultados de BTEX residual nas soluções dos experimentos com solos contaminados após tratamentos oxidativos ($mg\ dm^{-3}$) confrontados com o padrão de potabilidade da água para consumo humano ($mg\ dm^{-3}$).

TABLE 11 – Residual BTEX results in the solutions of the experiments with contaminated soils after oxidative treatments ($mg\ dm^{-3}$) compared with the potability standard of water for human consumption ($mg\ dm^{-3}$).

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 (MS 2017).

TABELA 12 – Teores de íons metálicos ($mg\ dm^{-3}$) mobilizados durante as reações de oxidação dos contaminantes orgânicos (BTEX) nos Experimentos E1.

TABLE 12 – Contents of metallic ions ($mg\ dm^{-3}$) mobilized during the oxidation reactions of organic contaminants (BTEX) in experiments E1.

Parâmetros	Padrão de Potabilidade da Água ⁽¹⁾	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
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	259,5	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	138,1	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) = Do Controle e da Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade - Portaria de Consolidação 5/2017 (MS 2017). nd = não detectado.

derada mobilização; para chumbo, os limites de potabilidade de água foram excedidos nos testes E1-A e E1-B (Fenton), E1-D (peróxido) e E1-K e E1-L (permanganato), enquanto para níquel, a concentração foi superior ao padrão em todos os testes com Fenton, em E1-D (peróxido) e E1-G (persulfato). Os íons Cu, Cr e Zn, mantiveram-se abaixo dos limites de potabilidade da água.

4.3 Experimentos em colunas - E2

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

A tabela 13 mostra o resumo dos tratamentos aplicados aos solos das colunas E2.

Na tabela 14 são apresentados os valores de pH e Eh medidos nas soluções percoladas ao término dos experimentos em colunas.

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

Na tabela 15 são apresentados os dados de pH, CTC e matéria orgânica dos solos após aplicação dos experimentos referência (E2-R), Fenton (E2-A), peróxido de hidrogênio (E2-B), persulfato de sódio (E2-C) e permanganato de potássio (E2-D).

As análises químicas dos solos retirados das colunas indicam que, 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 adsorptivo do meio. Nos testes com reagente

TABELA 13 – Resumo dos dados dos tratamentos aplicados nos experimentos E2.

TABLE 13 – Summarized data of treatments applied in experiments 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	H ₂ O ₂ : FeSO ₄ .7H ₂ O	0,45 : 0,05	Sem ajuste
E2-B	E1-E	H ₂ O ₂	0,90	Sem ajuste
E2-C	E1-I	Na ₂ S ₂ O ₈	1,15	7
E2-D	E1-L	KMnO ₄	0,08	Sem ajuste

TABELA 14 – Valores de pH e Eh (mV) finais medidos nas soluções percoladas.

TABLE 14 – Final pH and Eh (mV) measured in the percolated solutions.

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

TABELA 15 – Resultados de ΔpH, Matéria Orgânica e Capacidade de Troca Catiônica dos solos após aplicação dos tratamentos oxidativos.

TABLE 15 – Results of ΔpH, Organic Matter and Cation Exchange Capacity of soils after application of oxidative treatments.

Experimento	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	ΔpH	Matéria Orgânica (g kg ⁻¹)	Capacidade de Troca Catiônica (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).

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.

A tabela 16 mostra os resultados de BTEX residual nos solos 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).

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, enquanto o solo tratado com persulfato (E2-C) foi enquadrado abaixo dos limites para áreas agrícolas (CETESB 2021). Em termos de descontaminação do solo, observou-se que o tratamento com o reagente Fenton apresentou os melhores resultados, enquanto os piores foram obtidos com peróxido, considerando os 4 contaminantes.

Os resultados analíticos das frações orgânicas residuais nas soluções percoladas indicam elevada eficiência dos tratamentos oxidativos. Em todos os testes a ausência de BTEX na fase aquosa em concentrações detectáveis pelo método analítico indica total degradação dos contaminantes benzênicos.

A concentração dos íons metálicos mobilizados, após percolação das soluções de oxidantes nas colunas encontra-se na tabela 17.

No experimento Referência - E2-R (branco) todos os íons analisados mantiveram-se abaixo dos limites estabelecidos para água potável (MS 2017). Assim como ocorreu nos experimentos em kitassato (E1), os íons Al, Fe e Mn foram mobilizados em todos os testes em colunas.

Os resultados dos experimentos em colunas mostram elevada mobilização de íons dessorvidos dos solos em função da ação dos agentes oxidantes; em comparação aos teores máximos permitidos para o padrão de potabilidade da água (MS 2017), as concentrações dos íons analisados nas so-

TABELA 16 – Valores de referência da qualidade, prevenção e intervenção (mg kg^{-1}) para solos (CETESB 2021) e resultados de BTEX residual (mg kg^{-1}) nos solos após os tratamentos oxidativos E2-A, E2-B, E2-C e E2-D.

TABLE 16 – Reference values of quality, prevention and intervention for soils (mg kg^{-1}) (CETESB 2021) and residual BTEX results (mg kg^{-1}) in soils after oxidative treatments E2-A, E2-B, E2-C and 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.

TABELA 17 – Teores (mg dm^{-3}) dos íons mobilizados durante as reações de oxidação dos contaminantes orgânicos BTEX nos Experimentos E2.

TABLE 17 – Contents of ions (mg dm^{-3}) mobilized during the oxidation reactions of BTEX organic contaminants in experiments E2.

Íon	H_2O^*	E2-R (Referência)	2-A (Fenton)	E2-B (Peróxido)	E2-C (Persulfato)	E2-D (Permanganato)
Al	0,200	0,01	1,04	0,87	6,52	0,64
Pb	0,010	nd	nd	nd	nd	nd
Cu	2,000	nd	0,08	0,13	0,08	0,06
Cr	0,050	nd	nd	nd	nd	nd
Fe	0,300	nd	2,26	2,26	0,72	0,61
Mn	0,100	0,09	9,53	9,53	7,92	13,28
Ni	0,070	0,02	0,08	0,08	0,16	0,03
Zn	5,000	0,95	1,13	1,13	1,76	1,12

H_2O^* padrão de potabilidade da água (MS 2017).

luções 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 se mostrou bastante sensível às alterações do solo, ocasionadas pelos agentes oxidantes.

O comportamento do ferro foi especialmente governado pelas condições de pH e do potencial de oxirredução do meio, mantendo em equilíbrio sob as formas $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. 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 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, 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.

O comportamento dos cátions Mn e Ni foi 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 desse íon se deve ao agente oxidativo aplicado para tratamento dos contaminantes benzênicos.

A mobilização do Pb, em cinco dos treze experimentos em kitassato (E1), foi influenciada, especialmente, pelo baixo pH, bem como pela agitação do sistema solo/água/gasolina/agente oxidante, que contribuíram para a dessorção iônica. Nos testes em colunas, devido à menor intensidade de contato entre o agente oxidante e o íon, o metal foi liberado em concentrações inferiores para solução, abaixo do padrão de potabilidade (MS 2017).

Os íons Cu, Cr e Zn também foram pouco afetados pelas alterações decorrentes dos tratamentos oxidativos em coluna. Para o zinco e cobre, o pH é um fator determinante nos mecanismos sorptivos; os valores mais baixos de pH das soluções favoreceram a mobilização iônica para fase aquosa em quase todos os testes, entretanto, a acidez do meio não foi suficiente para liberação de teores que excedessem os padrões estabelecidos para potabilidade, mais flexíveis para esses cátions (Cu: 2 mg dm^{-3} e Zn: 5 mg dm^{-3}).

A especiação química do cromo é dependente do potencial de oxirredução e pH do solo. Os reagentes tiveram pouca influência no estado de oxidação do cromo, que se manteve no solo como Cr^{3+} , pouco disponível para a fase aquosa.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho revelou que a aplicação de agentes oxidantes para tratamento de solos contaminados por gasolina-BTEX, embora seja bastante eficiente, pode alterar as propriedades químicas e físico-químicas dos solos e interferir nos agentes que controlam os mecanismos de sorção/dessorção, mobilizando íons metálicos para as águas subterrâneas.

Todos os experimentos mostraram elevada eficiência na degradação dos contaminantes orgânicos. Os teores residuais de BTEX na fase aquosa foram enquadrados abaixo dos limites estabelecidos para água potável (MS 2017). As concentrações de contaminantes benzênicos nos solos removidos das colunas permaneceram inferiores aos padrões preconizados pela legislação (CETESB 2021), possibilitando a utilização das áreas remediadas para fins residenciais sem riscos à saúde da população.

Por outro lado, embora os resultados de degradação dos agentes poluidores demonstrem elevada eficiência, os efeitos secundários oriundos destes processos revelam-se bastante preocupantes.

Dentre os agentes oxidantes testados, Fenton e persulfato de sódio promoveram as mais acentu-

adas 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 pela 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 2017).

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, também, 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.

6 AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo Auxílio à Pesquisa (Processo Nº 588123-2/08). Aos pareceristas da revista Derbyana pelas sugestões apresentadas, que enriqueceram o trabalho.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, F.; SCHNITKER, P.S.; NEWELLET, C.J. 2007. Remediations of RDX- and HMX contaminated groundwater using organic mulch permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 90: 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2006.09.005>
- AMARAL, I.C.C.; CARVALHO, L.V.B.; PIMENTEL, J.N.S.; PEREIRA, A.C.; VIEIRA, J.A.; CASTRO V.S. 2017. Avaliação ambiental de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) e biomarcadores de genotoxicidade em trabalhadores de postos de combustíveis. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*, 42(Suppl 1). <http://dx.doi.org/10.1590/2317-6369000124515>.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. 2021. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e de biocombustíveis*. Disponível em <https://dados.gov.br/dataset/anuario-estatistico-2021>. Acessado em 16 mar. 2022.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. 2022. *Painel Dinâmico da Fiscalização do Abastecimento*. Disponível em <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-contenido/paineis-dinamicos-da-anp/painel-dinamico-da-fiscalizacao-do-abastecimento>. Acessado em jul. 2022.
- ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. 2003. *CERCLA – Priority List of Hazardous Substances*. Disponível em <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/previous/03list.html>. Acessado em jul. 2022.
- ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. 2007a. *Toxicological Profile for Benzene*. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, Public Health Service, 438 p. Disponível em <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp3.pdf>. Acessado em jul. 2022.
- ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. 2007b. *Toxicological Profile for Xylene*. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, Public Health Service, 385 p.

- Disponível em <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp71.pdf>. Acessado em jul. 2022.
- ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. 2010. *Toxicological profile for ethylbenzene*. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, Public Health Service, 341 p. Disponível em <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp110.pdf>. Acessado em jul. 2022.
- ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. 2017. *Toxicological profile for toluene*. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, Public Health Service, 496 p. Disponível em <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp56.pdf>. Acessado em jul. 2022.
- BLOCK, P.A.; BROWN, R.A.; ROBINSON, D. 2004. Novas tecnologias de ativação para oxidação química in situ com persulfato de sódio. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE REMEDIAÇÃO DE COMPOSTOS CLORADOS E RECALCITRANTES, *Ata*, 8 p.
- BRASIL – MINISTÉRIO DA SAÚDE. 2004. *Portaria nº 776/GM, de 28 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 https://www.saude.mg.gov.br/images/documentos/Portaria_776.pdf. Acessado em 16 jun. 2022.
- CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. 2021. *Texto explicativo – Relatório de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo*. Diretoria de controle e licenciamento ambiental. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2021/03/TEXTO-EXPLICATIVO-2020.pdf>. Acessado em 20 mai. 2022.
- CORSEUIL, H.X. 1994. Influência do receptor de elétrons na biorremediação de águas subterrâneas contaminadas por derramamentos de gasolina. In: ABES, SIMPÓSIO LUSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 7, Rio de Janeiro, *Anais*, v.1, Tomo I.
- CORSEUIL, H.X.; MARINS, M.D. 1998. Efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminações de águas subterrâneas. *Boletim Técnico Petrobrás*, 41(3/4): 133-138.
- 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 e Ambiental*, 14(2): 265-274. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000200014>
- EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. 2006. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Brasília – DF, 2ª ed., 286 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 photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. *Science of the Total Environment*, 367: 42-49. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.01.014>
- GRACIANO, V.A.; PIRES, C.S.; TEIXEIRA, S.C.G.; ZIOLLI, S.L.; PÉREZ, D.V. 2012. Remediação de um solo contaminado com petróleo por oxidação química. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 36(5): 1656-1660. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832012000500030>
- 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*, 53(1): 83-91. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2007.08.004>
- HULING, S.G.; PIVETZ, B.E. 2006. *In-situ chemical oxidation*. Engineering Issue, EPA - United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, EPA/600/R-06/072, 60 p.
- HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; EZAKI, S. 2011. *Geoquímica da interação água, rocha, solo: Estudos preliminares*. All Print Editora, São Paulo, 450 p.

- IARC – INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. 2009. A review of human carcinogens – Part 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. [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(09\)70358-4](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(09)70358-4)
- LOURENÇO, E.S.O. 2006. *Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX*. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Dissertação de Mestrado, Cascavel, 118 p.
- McBRIDE, M.B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, 415 p.
- MORAIS, J.P.; ZAMORA, P.P. 2005. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1-3): 181-186. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.041>
- MS – MINISTÉRIO DA SAÚDE. 2017. *Portaria de Consolidação N° 5, de 28 de Setembro de 2017*. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde.
- NIVEN, R.K. 2005. Etanol in gasoline: Environmental impacts and sustainability review article. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(6):535-555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.06.003>
- 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*, 30(2): 400-408. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>
- OLIVEIRA, J. B. 2008. *Pedologia Aplicada*. FEALQ, São Paulo, 3ª ed., 592 p.
- 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(8): 1107-1116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.068>
- PEREIRA, R.G.F.; FREITAS, J.G. 2020. Fundamentos e aplicação do percarbonato de sódio para remediação de solos e águas subterrâneas por oxidação química. *Revista do Instituto Geológico*, 41(2): 57-75. <https://doi.org/10.33958/reviv.v41i2.695>
- PUGAS, M.S. 2007. *Efeitos secundários resultantes da aplicação de métodos oxidativos para degradação de contaminantes orgânicos em solos*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 125 p.
- SANDER, J.; ESKES, T. 2004. *Oxidação Química In Situ: Prospectos do Uso de Permanganato de Potássio no Estado de São Paulo*. SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE REMEDIAÇÃO E REVITALIZAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS, 4. Disponível em <http://www.ekosbrasil.org/seminario/default>. Acessado em 27 ago. 2021.
- 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*. EMBRAPA, 2ª ed., 306 p.
- SEOL, Y.; ZHANG, H.; SCHWARTZ, F.W. 2003. A review on in-situ chemical oxidation and heterogeneity. *Environmental & Engineering Geoscience*, 9(1): 37-49. <https://doi.org/10.2113/9.1.37>
- SHARMA, S.K.; SEHKON, N.S.; DESWAL, S.; JOHN, S. 2009. Transport and fate of copper in soils. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 1: 1-6. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1071021>
- SHEPARD, F.P. 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Research*, 24(3): 151-180. <https://doi.org/10.1306/D4269774-2B26-11D7-8648000102C1865D>
- SIRGUEY, C.; SILVA, P.T.S.; SCHWARTZ, C.; SIMONNOT, M.O. 2008. Impact of chemical oxidation on soil quality. *Chemosphere*,

72(2): 282-289. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.027>

4:229:0023:0034:PT:PDF. Acessado em 12 mai. 2022.

TIBURTIUS, E.R.L.; ZAMORA, P.P.; LEAL, E.S. 2004. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quimica Nova*, 27(3): 441-446. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000300014>

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2004. *Chemical oxidation - How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers*. Washington D.C., USEPA, EPA 510-R-04-002.

TUNSARINGKARN, T.; SIRIWONG, W.; RUNGSIYOTHIN, A.; NOPPARATBUNDIT, S. 2012. Occupational exposure of gasoline station workers to BTEX compounds in Bangkok, Thailand. *The International Journal of Occupation and Environmental Medicine*; 3: 117-125.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2022. *Basic information about Ethylbenzene in drinking water*. Disponível em <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#two>. Acessado em 10 mai. 2022.

UE – UNIÃO EUROPÉIA. (2004). *Diretiva 2004/37/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 29 de Abril de 2004*. Disponível em <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:200>

ZOBY, J.L.G. 2006. *Atenuação natural de pluma de contaminação de gasolina e etanol em água subterrânea*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 126 p.

Endereço dos autores:

Marisa Santiago Pugas* – *E-mail*: mspugas@yahoo.com.br

Raphael Hypolito - Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, CEP 05508- 900, São Paulo, SP, Brasil. *E-mail*: rhypo@usp.br

*Autor correspondente

Artigo submetido em 13 de setembro de 2022, aceito em 15 de novembro de 2022.



This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License.