

Avaliação da eficiência do processo avançado de oxidação para remediação de solo contaminado por BTEX

Evaluation of the efficiency of the advanced oxidation process for remediation of soils contaminated by BTEX

Paloma Pucholobek Panício¹ , Wanessa Algarte Ramsdorf¹ , Carla Bastos Vidal^{1*} 

RESUMO

A contaminação dos solos por hidrocarbonetos derivados de petróleo, proveniente de vazamentos, suscita grande preocupação devido à complexidade e especificidade desse compartimento ambiental, bem como ao potencial poluidor intrínseco a esses compostos, especialmente os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), que compõem a fração solúvel dos combustíveis fósseis. Medidas de remediação físicas, químicas e/ou biológicas são, portanto, aplicadas para conter ou eliminar a pluma de contaminação formada após a percolação dos contaminantes pelo subsolo. Com base no exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do processo avançado de oxidação (AOP) promovido pelo agente oxidante persulfato de sódio frente a uma contaminação por BTEX. O solo virgem amostrado, com textura franco-arenosa, foi submetido a um processo de contaminação em laboratório e, posteriormente, a um processo de remediação em ensaios oxidativos em batelada. Foram utilizados como agentes de oxidação o persulfato de sódio isolado e em sistema combinado com peróxido de hidrogênio. Esses agentes foram avaliados com base em três critérios principais: (1) redução dos níveis de BTEX em fase sólida e líquida; (2) efeitos ecotoxicológicos com sementes de *Lactuca sativa*; e (3) avaliação dos teores dos oxidantes consumidos no processo. Os resultados revelaram que o sistema isolado PER 20/1 (20 mols de persulfato para 1 mol de BTEX) foi a condição oxidativa mais efetiva para a remediação do solo avaliado, com uma eficiência de 99,4% na remoção dos BTEX. Isso foi observado em todos os parâmetros de qualidade considerados nesta pesquisa, indicando o potencial promissor dessa técnica para a remediação de solos contaminados com BTEX.

Palavras-chave: persulfato de sódio; peróxido de hidrogênio; gasolina; avaliação ecotoxicológica; *Lactuca sativa*.

ABSTRACT

The contamination of soils by petroleum hydrocarbons due to oil spills is of great concern due to the complexity and specificity of this environmental compartment, as well as the polluting potential intrinsic to these compounds, especially the BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes), which are part of the soluble fraction of fossil fuels. Therefore, physical, chemical, and biological remediation measures are applied to contain or eliminate the contamination plume formed after contaminants percolate through the subsoil. Based on the above, the present work aimed to evaluate the efficiency of the advanced oxidation process (AOP) promoted by the oxidizing agent sodium persulfate against BTEX contamination. The virgin sampled soil, with a sandy loam texture, was submitted to a contamination process in the laboratory and later, by remediation, in oxidative batch tests. Sodium persulfate alone and in a combined system with hydrogen peroxide were used as oxidizing agents, and evaluated as (1) reduction of BTEX levels in the retained and dissolved phase; (2) ecotoxicological effects with *Lactuca sativa* seeds and, (3) evaluation of the oxidant levels consumed in the process. The results revealed that the PER 20/1 system (20 mols of persulfate/ 1 mol of BTEX) was the most effective oxidative condition for the soil remediation evaluated, with 99.4% BTEX removal efficiency, considering all the quality parameters in this research, indicating the promising potential of this technique for remediation of BTEX contaminated soils.

Keywords: sodium persulfate; hydrogen peroxide; gasoline; ecotoxicological evaluation; *Lactuca sativa*.

1. INTRODUÇÃO

A exploração do petróleo intensificou-se proporcionalmente à crescente demanda por essa matéria-prima, tanto

como fonte de energia quanto para a produção de plásticos, solventes, produtos farmacêuticos, combustíveis fósseis, borrachas, entre outros (MAZZEO, 2009). Paralelamente

¹Departamento Acadêmico de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Curitiba (PR), Brasil.

*Endereço para correspondência: Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000 - Cidade Industrial - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Departamento de Química e Biologia - Bloco C, Curitiba, PR, CEP: 81280-340. E-mail: cvidal@utfpr.edu.br

a essa demanda por petróleo e seus derivados, observa-se um significativo aumento nos casos de contaminação dos diferentes compartimentos ambientais, como solo, água e ar (PEDROZO *et al.*, 2002).

Os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) formam uma mistura homogênea, incolor e com odor característico, comumente encontrados em derivados do petróleo, como a gasolina, mas também são utilizados em atividades industriais. Esses compostos recebem atenção especial devido ao seu potencial poluidor, resultante de suas propriedades físico-químicas, como solubilidade em água (MAZZEO, 2009).

A contaminação dos solos representa um desafio ambiental, uma vez que esse ambiente apresenta elevada complexidade, propiciando cenários de contaminação tanto pontuais, com a retenção dos contaminantes pela matriz porosa do solo, quanto difusos, atingindo as águas subterrâneas ou a atmosfera por meio da volatilização (RAMÍREZ *et al.*, 2015).

Atualmente, diversas técnicas são empregadas para remediar ambientes contaminados por combustíveis, visando a melhoria da qualidade desses locais. Nesse contexto, destacam-se os Processos Avançados de Oxidação, conhecidos como Advanced Oxidation Processes (AOP), que, por meio da aplicação de agentes oxidantes, buscam promover a degradação dos contaminantes presentes no solo e na água subterrânea, não se limitando apenas à mudança de fase. Estudos científicos relatam a eficiência dos AOP no tratamento de solos contaminados com BTEX e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (RANC *et al.*, 2017; BOULANGÉ *et al.*, 2019) ou outros derivados do petróleo (YOO *et al.*, 2017).

O uso de AOP como técnica alternativa de remediação ainda é recente, devido à toxicidade dos agentes de oxidação utilizados nesses processos. Assim, torna-se necessário realizar testes ecotoxicológicos para avaliar a eficiência e toxicidade do processo, abrindo espaço para futuros estudos que busquem elucidar a química dos diversos agentes oxidantes e seu modo de ação. Com base nisso, este trabalho tem como objetivo avaliar e comparar a eficiência da remediação de solo contaminado por BTEX por meio de AOP, utilizando persulfato de sódio isolado e em sistema

combinado com peróxido de hidrogênio como agentes de oxidação.

2. METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho seguiu as seguintes etapas: (1) amostragem do solo; (2) caracterização do solo; (3) contaminação do solo com BTEX; (4) remediação por AOP (sistema isolado e combinado) e (5) avaliação ecotoxicológica, detalhadas nos tópicos a seguir.

2.1. Amostragem e caracterização do solo

As coletas do solo foram realizadas na reserva ambiental do Pesqueiro Stocko, localizada na zona rural do município de Rio Branco do Sul, PR. O solo foi coletado a uma profundidade de 30 a 40 cm com auxílio de trado holandês, apresentando características visuais de coloração escura e elevada umidade. Após a coleta, a amostra foi seca ao ar e, posteriormente, peneirada com uma abertura de 2,0 mm, resultando na terra fina seca ao ar (TFSA).

Para a caracterização física, foram realizadas análises de granulometria com o equipamento BETTERSIZER/S3 PLUS, faixa de análise de 0,01 a 3.500 μm , difração a laser DLOIOS, lentes automatizadas de imagem 0,5x e 10x, e sistema de dispersão líquido (ISO, 2009). A análise de porosidade total foi realizada segundo o “método da proveta” (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

Para a caracterização química, foram determinados os parâmetros de potencial hidrogeniônico, capacidade de troca catiônica (CTCt), acidez potencial e teor de ferro do solo, seguindo as metodologias estabelecidas por Teixeira *et al.* (2017). A concentração de persulfato no início e no final do processo oxidativo foi monitorada pela determinação da demanda de oxidante do solo (DOS), utilizando uma metodologia adaptada de Huang, Couttenye e Hoag (2002).

A análise do BTEX em fase sólida e líquida foi realizada por meio da técnica de headspace (modelo 7697A Agilent) para a extração dos analitos, seguida de cromatografia gasosa (modelo GC7990B) acoplada a um espectrômetro de massas (Agilent Single Quadrupolo modelo 5977B). Na fase sólida, foram utilizados 2,0 g da amostra do solo com 10,0 mL de uma solução salina de NaCl

em frascos de 20,0 mL. Na fase aquosa, foram adicionados 10,0 mL da amostra ao frasco contendo 2,0 g de sal.

2.2. Ensaios de contaminação do solo com BTEX

Para a contaminação artificial do solo, foi utilizada uma metodologia adaptada de Penner (2000), que investigou a volatilização da gasolina por meio de ensaios de difusão do contaminante em colunas de solos não saturados, e de Santos *et al.* (2018), que também promoveu a contaminação de solo com gasolina.

1.300 g de TFSA foram acomodados em três colunas de vidro, nas quais um volume total de 415 mL da solução de gasolina comercial (Cinicial = 39,22 mgBTEX/L) foi gotejado lentamente em fluxo descendente, até preenchimento completo do volume de poros do solo. Após o gotejamento, o sistema foi mantido em repouso por 24 horas a temperatura ambiente ($23 \pm 5^\circ\text{C}$) para otimizar a sorção dos contaminantes no solo. Uma coluna controle (solo + água ultrapura) também foi preparada nas mesmas condições (**Figura 1**).

Após o período de contaminação, uma fração das amostras de solo contaminado e do controle foi encaminhada para a quantificação dos BTEX e análise ecotoxicológica. O restante da massa de solo contaminado foi homogeneizado e direcionado para a etapa subsequente de remediação por AOP.

2.3. Ensaios de remediação do solo por Advanced Oxidation Processes

Os ensaios de remediação por AOP foram realizados em batelada, seguindo a metodologia adaptada de Zhao *et al.* (2013). Foram testados sistemas isolados, apenas com a presença do persulfato de sódio, e sistemas combinados, com persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio. Para isso, foram dispostos 70,0 g de TFSA contaminado em 100,0 mL das soluções remediadoras.

Nos sistemas isolados, consideraram-se as razões molares persulfato/BTEX de 20/1 (PER 20/1) e 100/1 (PER 100/1). Já nos sistemas combinados de persulfato com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), adotou-se a razão molar H_2O_2 /persulfato 1/100, associada à molaridade de persulfato de cada sistema isolado identificado neste trabalho como COM 20/1 e COM 100/1. Réplicas sem a presença

do oxidante (solo contaminado + água ultrapura) foram utilizadas como controle de oxidação (**Figura 2**).

Os ensaios foram realizados em duplicata à temperatura ambiente ($23 \pm 5^\circ\text{C}$) por um período de 72 horas. Durante as primeiras 6 horas de tratamento, os sistemas foram homogeneizados manualmente a cada hora. Após esse período, os sistemas foram mantidos estáticos. Após a etapa de remediação, o solo (fase sólida) e o sobrenadante



Figura 1 - Sistemas utilizados para contaminação do solo. À esquerda, a coluna controle, seguida das três colunas de contaminação.



Figura 2 - Sistemas utilizados para remediação do solo em batelada. À esquerda, a coluna controle, seguida das três colunas de contaminação.

(fase líquida) foram separados, determinando-se a concentração de BTEX nas duas fases. Além disso, foram realizadas avaliação ecotoxicológica e determinação de ferro na fase sólida, juntamente com a quantificação de persulfato na fase líquida.

2.4. Avaliação ecotoxicológica

Para a avaliação ecotoxicológica dos solos contaminados, antes e após os tratamentos, utilizou-se a espécie vegetal *Lactuca sativa* como organismo bioindicador. Essa escolha deve-se à sua alta sensibilidade às condições externas, facilidade de manuseio e manutenção, além do custo-benefício. Os ensaios seguiram a metodologia adaptada de Sobrero e Ronco (2008), e os resultados foram avaliados estatisticamente quanto à significância, por meio da análise de variância de fator único (ANOVA), e ao teste da diferença mínima significativa (DMS).

Foram dispostos 20,0 g dos solos contaminados em placas de Petri, assim como solo sem contaminação, saturado com água de osmose, e glifosato comercial 10%, utilizados como controle negativo e positivo, respectivamente. Sobre o solo, foram acomodadas 15 sementes equidistantes. Os sistemas foram montados em duplicata e incubados por 120 horas a uma temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, sem fotoperíodo. Após a incubação, as sementes germinadas foram contadas, e o comprimento das radículas foi medido para o cálculo dos índices de germinação (IG), crescimento relativo (ICR), e porcentagem de inibição do alongamento radicular (IAR), conforme Equações 1 a 3 (GARCIA *et al.*, 2009; YOUNG *et al.*, 2012; MASAKORALA *et al.*, 2013).

$$IG (\%) = \frac{n^\circ \text{ de sementes germinadas}}{n^\circ \text{ total de sementes}} \times 100 \quad (1)$$

$$ICR = \frac{B}{A} \quad (2)$$

$$IAR (\%) = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (3)$$

Em que:

A – é a média do comprimento das raízes do controle e B – é a média do comprimento das raízes da amostra.

O efeito observado é, portanto, avaliado com base em parâmetros de crescimento radicular, cuja classificação é estabelecida de acordo com os critérios apresentados na **Tabela 1**. Para determinar a inibição da germinação das sementes, é necessário verificar um índice de germinação (IG) com valor inferior a 90%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do solo coletado

Os resultados das análises de caracterização química e física do solo estão apresentados na **Tabela 2**. A partir dos resultados da análise granulométrica do solo, foi possível realizar a classificação textural. A distribuição granulométrica foi de 11,0% para a fração argila ($< 0,002 \text{ mm}$), 38,7% para a fração silte ($0,002 - 0,02 \text{ mm}$) e 50,3% para a fração areia ($0,02 - 2,0 \text{ mm}$), resultando em uma textura franco-arenosa.

De acordo com os resultados da **Tabela 2**, o solo apresenta elevada acidez ($> 5,0 \text{ cmolc/dm}^3$), conforme a classificação de Prezotti e Guarçoni (2013), com predisposição para a presença de alumínio trocável e alto valor de CTCt ($> 10,0 \text{ cmolc/dm}^3$), segundo a mesma classificação, indicando uma alta capacidade tampicante e uma elevada quantidade de cátions trocáveis adsorvidos na fase sólida.

Tabela 1 – Classificação do efeito observado.

Classificação	ICR
Inibição do crescimento da raiz (I)	$< 0,8$
Sem efeito (SE)	$0,8 \leq \text{ICR} \leq 1,2$
Estimulação do crescimento da raiz (E)	$> 1,2$

Fonte: adaptado de Young *et al.* (2012).

Tabela 2 – Parâmetros físicos e químicos para caracterização do solo.

Caracterização química		Caracterização física	
pH	$5,27 \pm 0,058$	Porosidade (m^3/m^3)	$0,427 \pm 0,011$
Acidez Potencial (cmol/kg)	$5,76 \pm 0,0068$		
Ferro (g/kg)	$298,83 \pm 87,33$	Área Superficial Específica (m^2/kg)	621,4
CTC _t (cmol/kg)	$14,82 \pm 0,20$		
SOD (g/kg)	0,0228		

CTC_t: capacidade de troca catiônica total; SOD: demanda de oxidante do solo.

A DOS pode ser definida como a quantidade de oxidante necessária para oxidar matéria orgânica, metais e componentes geológicos do solo. A SOD pode adquirir valores distintos para as diversas classes de solos existentes, que possuem diferentes propriedades químicas, físicas e morfológicas. O valor de SOD do solo não contaminado em estudo foi 0,0228 g/kg.

3.2. Contaminação do Solo e Remediação por AOP

Após a etapa de contaminação do solo, foi determinada a concentração de BTEX retida na fase sólida, situando-se em torno de 741,7 mg/kg. Os solos foram, então, remediados por AOP, e a atenuação da contaminação por BTEX foi avaliada nas fases sólida e líquida. Ao fim do processo de oxidação, verificou-se a ausência de BTEX na fase sólida em todos os sistemas, assim como na amostra controle de oxidação. Por outro lado, a fase líquida apresentou níveis significativos de BTEX.

A ausência de BTEX na fase sólida da amostra controle (sem a presença do agente oxidante) sugere que os BTEX inicialmente sorvidos na fase sólida (na etapa de contaminação) solubilizaram na fase líquida (na etapa de remediação), indicando que o processo oxidativo ocorreu predominantemente na fase líquida do sistema.

As amostras-controle retratam a transferência média de 312,28 µg/L. Em termos de massa de BTEX, essa concentração corresponde a uma transferência de 0,06% da fase retida para a fase dissolvida. Os 99,94% restantes do BTEX inicialmente adsorvidos no solo podem ter sido perdidos por volatilização.

Esse comportamento pode estar relacionado ao alto percentual de areia e macroporosidade do solo em estudo, facilitando a transferência dos analitos para a fase líquida, visto que solos com teor de argila inferiores a 15% possuem características de baixa retenção e elevada condução hidráulica (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

Comparando a eficiência das diferentes condições de tratamento testadas (Figura 3), foi possível observar que os sistemas com razão molar 100/1 persulfato/BTEX e 1/100/1 H₂O₂/persulfato/BTEX comportaram-se como os melhores sistemas testados, levando em consideração apenas a redução de massa dos contaminantes, visto que,

para ambos, não foi detectada a presença dos analitos após o tratamento. Por outro lado, para os sistemas com 20 mols de persulfato, foi possível concluir que o sistema isolado apresentou melhor eficiência de degradação dos contaminantes (98,4%), quando comparado ao sistema combinado (95,4%).

Os consumos de persulfato no início e no final dos tratamentos foram determinados e estão apresentados na Tabela 3.

Os resultados evidenciam o consumo do persulfato de sódio pelos contaminantes em todos os sistemas estudados, sendo o PER 100/1 e COMB 100/1 com maiores consumos de agente oxidante de 6,11 e 6,76 g/kg, respectivamente, sendo também os sistemas com maiores percentuais de eficiência de remediação. Observa-se que, apesar do consumo de agente oxidante no processo, ainda há presença de oxidante residual ao final do processo.

Em meio aquoso, os íons persulfato tendem a se decompor, formando seus intermediários de degradação, como o H₂O₄ e O₂. Logo, ao considerar o uso desse agente oxidante, é preciso salientar que a concentração a ser utilizada

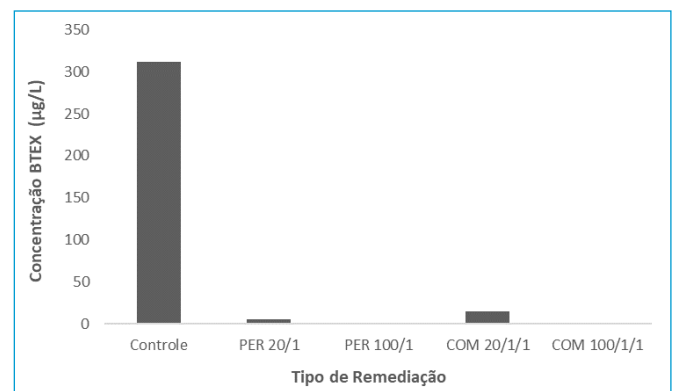


Figura 3 - Concentração dos BTEX em fase líquida, após os processos de remediação por AOP.

Tabela 3 - Resultados das análises de persulfato do sódio nos sistemas de remediação.

Sistema de remediação	Massa consumida (g)	Massa Residual (g)	Consumo total (g/kg)	Consumo no AOP ^a (g/kg)
PER 20/1	0,165	0,332	2,36	2,33
COMB 20/1	0,173	0,319	2,47	2,45
PER 100/1	0,429	1,771	6,13	6,11
COMB 100/1	0,475	1,715	6,79	6,76

^aConsumo no AOP = consumo total - SOD (0,0228 g/kg).

deve atender diversas variáveis, como o raio de influência sobre a pluma de contaminação, a diluição provocada pela solução do solo, além de ser suficiente para compensar a SOD natural do solo.

Os íons de ferro endógenos também podem influenciar no processo oxidativo do persulfato de sódio, atuando como agente ativador. A fim de avaliar a contribuição dessa espécie no processo de remediação, a concentração de ferro no solo foi determinada também ao final dos processos, conforme apresentado na **Tabela 4**.

Nota-se uma redução na quantidade de ferro presente em todos os sistemas, indicando um consumo de ferro pelos agentes oxidantes empregados. Os maiores consumos ocorreram nos sistemas isolados (PER 20/1 e PER 100/1), ou seja, o persulfato utilizou fortemente essa espécie mineral como seu ativador no sistema AOP, precipitando o ferro(III) como hidróxido de ferro(III). Já nos sistemas combinados, mesmo com considerável consumo

do metal, o processo pode ter seguido rota oxidativa, onde o persulfato foi ativado pela ação do peróxido, gerando menor quantidade de ferro oxidado.

3.3. Avaliação ecotoxicológica

Os resultados obtidos dos testes de fitotoxicidade dos solos contaminados e remediados estão apresentados na **Tabela 5**.

Observa-se que, para as amostras de solo contaminado com gasolina, não houve germinação das sementes. No entanto, esse comportamento era esperado, visto que hidrocarbonetos e seus derivados tendem a alterar ou inibir o processo de germinação, uma vez que, ao migrarem para a superfície das sementes, tais compostos dificultam a fase de hidrólise (MASAKORALA *et al.*, 2013). Fatokun, Lewu e Zharare (2015) observaram um severo efeito tóxico do diesel na germinação das sementes de alface nos primeiros quinze dias de ensaio, seguido por uma redução média de germinação de 48,3%, sendo esse percentual reduzido a zero após 50 dias de ensaio.

Apesar de não ter ocorrido a germinação e o desenvolvimento da plântula das sementes expostas ao solo contaminado, não foi observado o estado de necrose nas sementes; ao contrário, identificou-se uma certa dificuldade para a conclusão do processo de germinação, visto que é possível identificar o rompimento do tegumento (**Figura 4**).

Tabela 4 - Concentração de ferro no solo remediado.

Sistema de remediação	Conc. ferro final (g/Kg)	Consumo (%)
CONTROLE	180,85 ± 3,50	39,48
PER 20/1	140,56 ± 2,16	52,96
COMB 20/1	150,33 ± 1,74	49,69
PER 100/1	150,22 ± 2,30	49,73
COMB 100/1	160,09 ± 2,55	46,43

Tabela 5 - Fitotoxicidade do solo contaminado e remediados.

Solo contaminado					
Amostra	Comprimento da raiz (cm)	IG (%)	ICR	IAR (%)	Efeito observado
Controle negativo	0,82 ± 0,26	100	-	-	-
Controle positivo	0,41 ± 0,1	100	0,5	50	I
Solo contaminado	Não germinou				
Solo remediado					
Amostra	Comprimento da raiz (cm)	IG (%)	ICR	IAR (%)	Efeito observado
Controle negativo	0,85 ± 0,11	100	-	-	-
Controle positivo	0,37 ± 0,12	100	0,43	56,47	I
Controle oxidação	1,0 ± 0,19	100	1,18	0	SE
PER 20/1	0,4 ± 0,11	100	0,47	52,94	I
COMB 20/1	0,4 ± 0,12	100	0,47	52,94	I
PER 100/1	Não Germinou				
COMB 100/1	Não Germinou				

IG: Índice de germinação; ICR: índice de crescimento relativo; IAR: porcentagem de inibição do alongamento radicular; SE: sem efeito; I: inibição; controle negativo: solo não contaminado + água de osmose; controle positivo: solo não contaminado + glifosato 10%; controle de oxidação: solo contaminado + água de osmose.

Foi possível observar uma redução de 47,1% no crescimento radicular das sementes expostas aos tratamentos PER 20/1 e COMB 20/1 quando comparadas ao controle negativo (solo não contaminado + água), caracterizando um efeito de inibição do crescimento radicular. No entanto, o IG manteve-se em 100%. Já os tratamentos PER 100/1 e COMB 100/1 apresentaram maior toxicidade, com inibição total da germinação das sementes.

Essa maior toxicidade observada pode ser atribuída à formação de subprodutos do processo de degradação dos BTEX, como a presença de fenol, um dos principais subprodutos de degradação do benzeno. Tiburtius (2005) observou comportamento semelhante de aumento da toxicidade ao aplicar o processo de tratamento de lavagem por processo foto-Fenton UV-A. O autor atribuiu tal efeito à presença de peróxido de hidrogênio residual ou das formas fenólicas formadas nos primeiros minutos de reação, observando ainda a remoção sistemática dos efeitos fitotóxicos após 30 minutos de tratamento, decorrente da remoção de formas fenólicas e peróxido de hidrogênio.

A **Figura 5** apresenta uma comparação entre a aparência de necrose observada para os solos contaminados antes e após remediação em relação às amostras de solo

contaminado, que também não germinaram, mas não levaram ao estado de necrose.

Como já discutido, na amostra de controle de oxidação (solo contaminado + água de ultrapura), não foi identificado BTEX após o tempo de tratamento. Esse resultado comprova que houve, de fato, redução na toxicidade deste solo em relação à amostra contaminada, visto que passou a observar a ausência de efeito tóxico, zerando o percentual de inibição do alongamento radicular.

4. CONCLUSÃO

Os sistemas PER 100/1 e COMB 100/1 apresentaram os melhores resultados de remediação do solo contaminado por BTEX. No entanto, revelaram resultados ecotoxicológicos insatisfatórios, ou seja, o ambiente após o tratamento comportou-se de forma mais tóxica do que o observado para o ambiente contaminado. Portanto, considerando as condições avaliadas, foi concluído que o melhor tratamento, levando em consideração todos os parâmetros de controle, foi o PER 20/1, que demonstrou bom desempenho de oxidação, efeito ecotoxicológico esperado e viabilidade econômica em relação à concentração avaliada.

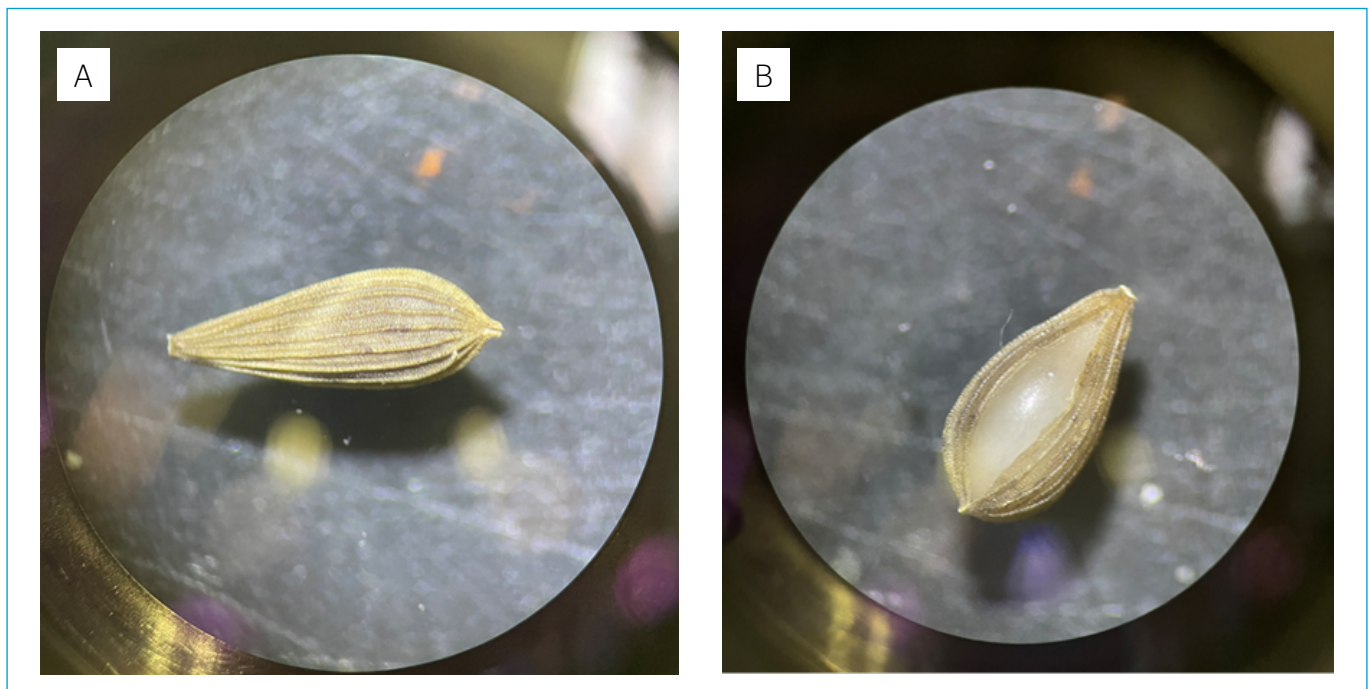


Figura 4 - Semente de *Lactuca sativa in natura* (A) e exposta a amostra de solo contaminado (B).



Figura 5 - Diferença observada entre as sementes em (A) solo contaminado e em (B) solo remediado.

Este trabalho enfatiza a importância de avaliar os diferentes tratamentos oxidativos antes de promover uma aplicação *in situ*, considerando a necessidade de abordar

os efeitos ecotoxicológicos para a tomada de decisão, em vez de se basear apenas na análise da atenuação dos contaminantes-alvo.

REFERÊNCIAS

BOULANGÉ, M.; LORGEUX, C.; BIACHE, C.; SAADA, A.; FAURE, P. Fenton-like and potassium permanganate oxidations of PAH contaminated soils: Impact of oxidant doses on PAH and polar PAC (polycyclic aromatic compound) behavior. *Chemosphere*, v. 224, p. 437-44, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.108>

FATOKUN, K.; LEWU, F.; ZHARARE, G. Phytotoxicity of diesel soil contamination on the germination of *Lactuca sativa* and *Ipomoea batatas*. *Journal of Environmental Biology*, v. 36, n. 6, p. 1337-44, 2015. PMID: 26688970

GARCIA, J.C.; SIMIONATO, J.L.; ALMEIDA, V.C.; PALÁCIO, S.M.; ROSSI, F.L.; SCHNEIDER, M.V.; SOUZA, N.E. Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ systems and their toxic effects on *Lactuca sativa* seedlings. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v. 20, n. 9, p. 1589-97, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000900005>

HUANG, K.C.; COUTTENYE, R.A.; HOAG, G.E. Kinetics of Heat-assisted Persulfate Oxidation of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE). *Chemosphere*, v. 49, p. 413-20, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00330-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00330-2)

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 13320: Particle size analysis -Laser diffraction methods*. Geneva: ISO, 2009.

MASAKORALA, K.; YAO, J.; CHANDANKERE, R.; YUAN, H.; LIU, H.; YU, C.; CAI, M. Effects of Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soil on Germination, Metabolism and Early Growth of Green Gram, *Vigna radiata* L. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, v. 91, n. 2, p. 224-30, 2013. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1042-3>

MAZZEO, D.E.C. Avaliação dos efeitos citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos do BTEX, antes e após o processo de biorremediação por microrganismos, utilizando os sistemas teste de *Allium cepa* e cultura de células de mamífero. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2009.

PEDROZO, M.F.M.; BARBOSA, E.M.; CORSEUIL, H.X.; SCHNEIDER, M.R.; LINHARES, M.M. Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo. Salvador: NEAMA, 2002. In: *Série Cadernos de Referência Ambiental*. v. 12. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2002, p. 246.

- PENNER, G.C. Estudos laboratoriais de contaminação do solo por gasolina com uso de detector de fotoionização. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- PREZOTTI, L.C.; GUAÇONI, A.M. *Guia de interpretação de análise de solo e foliar*. Vitória: Incaper, 2013, p. 104.
- RAMÍREZ, E.M.; CAMACHO, J.V.; RODRIGO, M.A.; CAÑIZARES, P.; CAÑIZARES, P. Combination of bioremediation and electrokinetics for the in-situ treatment of diesel polluted soil: A comparison of strategies. *Science of the Total Environment*, v. 533, p. 307-16, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.127>
- RANC, B.; FAURE, P.; CROZE, V.; LORGEUX, C.; SIMONNOT, M.O. Comparison of the effectiveness of soil heating prior or during in situ chemical oxidation (ISCO) of aged PAH-contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, p. 11265-78, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8731-0>
- SANTOS, A.; FIRAK, D.S.; EMMEL, A.; SIEDLECKI, K.; LOPES, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Evaluation of the Fenton process effectiveness in the remediation of soils contaminated by gasoline: Effect of soil physicochemical properties. *Chemosphere*, v. 207, p. 154-61, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.087>
- SOBRERO, M.C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. In: ROMERO, P.R.; CANTÚ, A.M. (Ed.) *Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo - La experiencia en México*. Ciudad de Mexico: Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2008, p. 55-68.
- TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G. *Manual de métodos de análise de solo*. 3. ed. rev. e ampl. Brasília: Embrapa, 2017, p. 574.
- TIBURTIUS, E. Degradação de Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX) via Processos Oxidativos Avançados. *Química Nova*, v. 28, p. 61-4, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100013>
- YOO, J.C.; LEE, C.; LEE, J.S.; BAEK, K. Simultaneous application of chemical oxidation and extraction processes is effective at remediating soil Co-contaminated with petroleum and heavy metals. *Journal of Environmental Management*, v. 186, p. 314-19, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.03.016>
- YOUNG, B.J.; RIERA, N.I.; BEILY, M.E.; BRES, P.A.; CRESPO, D.C.; RONCO, A.E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 76, p. 182-86, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.09.019>
- ZHAO, D.; LIAO, X.; YANB, X.; HULINGC, S.G.; CHAI, T.; TAO, H. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. *Journal of Hazardous Materials*, v. 254-255, p. 228-35, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.056>