



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:  
PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE-POSPETRO



**LANDSON SOARES MARQUES**

**REMEDIÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO  
DIESEL UTILIZANDO CO-PRODUTOS DA PRODUÇÃO DO  
BIODIESEL**

Salvador  
2014

LANDSON SOARES MARQUES

**REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO  
DIESEL UTILIZANDO CO-PRODUTOS DA PRODUÇÃO DO  
BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente, na Universidade Federal da Bahia, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira

Co-Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Cristina M. Quintella

Salvador

2014

LANDSON SOARES MARQUES

**REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO  
DIESEL UTILIZANDO CO-PRODUTOS DA PRODUÇÃO DO  
BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental.

Defesa Pública: 10/07/2014

BANCA EXAMINADORA

.....  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira – Orientadora (IGEO/UFBA)

.....  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristina Maria A. L. T. M. H. Quintella - Co-Orientadora (IQ/UFBA)

.....  
Prof. Dr. Gisele Mara Hadlich (IGEO/UFBA)

.....  
Prof. PhD. Luiz Carlos Lobato dos Santos (EP/UFBA)

**Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre priorizaram a minha educação e que sempre me incentivaram na realização dos meus sonhos.**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me guiado, pela força de vontade, empenho e dedicação que Ele me proporcionou e por ter me abençoado com uma família maravilhosa. Agradeço aos meus pais Laércio e Rutineide por todo amor, carinho, dedicação, por toda confiança que depositaram em mim. A minha irmã Laneide, que de certa forma me estimulou a crescer como ser humano.

À Professora Cristina Quintella, pela grande oportunidade que me deu ao me inserir no seu grupo de pesquisa, sempre me orientando e incentivando a crescer como pesquisador e pelas palavras de sabedoria dadas nos momentos de necessidade.

A todos os amigos e colegas do LabLaser, pelo carinho, companheirismo e incentivo que me deram, em especial a sete pessoas das quais não poderia deixar de citar: Saionara, Mariana, Humbervânia, Patrícia, Gabriela, Renata, Marilena, Pamela, Guilherme, Odete, Lauro e Alete, que estiveram presentes durante toda a minha vida científica até o momento.

Aos meus colegas do POSPETRO, sobretudo a Daiane, Elaine, Cinthia, Sheila e Ícaro, por terem tornado toda essa jornada mais agradável, pelas horas de estudo, pelas risadas.

Agradeço aos professores do POSPETRO, sobretudo a Dr<sup>a</sup> Gisele Hadlich pela sua disponibilidade em ajudar sempre, ao Dr. Joil Celino pelo exemplo de profissionalismo, ao Antonio F. S. Queiroz, pelo exemplo de coordenador.

Agradeço aos meus sempre amigos: Vinícius, Deivid, Otávio, Sarinha, Ana Clara, Janete, Suzana, Auxiliadora, Leila, Rodrigo, Valéria e Jéssica, obrigado por tornar o meu dia a dia mais feliz.

Ao meu grande companheiro Adriano, o meu sincero agradecimento pelo apoio incondicional nos momentos mais difíceis, disponibilidade, paciência e compreensão pelos momentos em que deixei de estar com ele para conseguir finalizar este trabalho.

Muito obrigado a todos vocês!

*A Percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o mistério passará pela vida sem ver nada*

**Albert Einstein**

MARQUES, Landson Soares. **Remediação de solo contaminado com óleo diesel utilizando co-produtos da produção do biodiesel**. 154f. 2014. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2014.

## RESUMO

O presente trabalho visa avaliar a eficiência de três tipos de glicerina, co-produtos da produção do biodiesel no processo de lavagem *ex situ* de solos contaminados com óleo diesel. Os experimentos foram realizados em uma coluna devidamente projetada para suportar as variações de pressão geradas pela injeção da Glicerina Bruta (GB) de soja, da Glicerina Bruta de óleos de gordura residual (OGR) e da Glicerina purificada (P.A.). Os fluidos de lavagem foram aplicados em dois horizontes distintos (A e C) de um Neossolo quartzarênico, contaminados artificialmente em laboratório com óleo diesel, a fim de avaliar o comportamento no perfil de distribuição dos hidrocarbonetos remanescentes no solo lavado, e verificar as condições experimentais que proporcionaram uma máxima remoção dos contaminantes. As quantidades de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) antes e após a lavagem, foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS). Os resultados dos testes de lavagem mostraram um excelente desempenho desses coprodutos, chegando a recuperar aproximadamente 95% dos HTP remanescentes no solo contaminado e aproximadamente 96% dos HPA remanescentes solo contaminado, comprovando a eficiência desses fluidos no processo de remediação. A utilização da glicerina como fluido de lavagem em processos de remediação *ex situ* podem gerar impactos econômicos, tecnológicos, científicos e ambientais.

Palavras Chave: glicerina, remediação, solo, óleo diesel.

MARQUES, Landson Soares. **Remediation of soil contaminated with diesel oil using co-product of biodiesel production.** 154f. 2014. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2014.

### ABSTRACT

This study aims to evaluate the effectiveness of three types of glycerin co-product of biodiesel production in the washing process *ex situ* soils contaminated with diesel oil. The experiments were performed in a column properly designed to withstand the pressure oscillations generated by the injection of glycerol Gross (GB) of soybean oil Glycerin Gross residual fat (OGR) and purified glycerine (PA). The lavage fluids were applied in two different periods (A, B) of a Psament artificially contaminated with diesel in the laboratory in order to evaluate the behavior of the distribution of the hydrocarbons remaining in the washed soil profile and check the experimental conditions provided that a maximum contaminant removal. The amounts of total petroleum hydrocarbons (TPH) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) before and after washing were analyzed by coupled mass spectrometry (GC-MS) gas chromatographic. The results of leaching tests showed an excellent performance of these coproducts, coming to recover approximately 95% of the remaining HTP in contaminated soil and approximately 96% of HPA remaining contaminated soil, proving the efficiency of these fluids in the remediation process. The use of glycerin as a wash in cases of *ex situ* remediation fluid may generate economic, technological, scientific and environmental impacts.

Keywords: glycerin, remediation, soil, diesel.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área
ABNT	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASP	Alcalino-Surfactante-Polímero
BP	Bomba de pressão
BT	Banho Térmico
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
C	Carbono
EDXRF	Fluorescência de Raio X por Dispersão em Energia
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPO	<i>European Patent Office</i>
Fe	Ferro
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
GB	Glicerina Bruta
HÁ	Horizonte A
HC	Horizonte C
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performace
HTP	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
HTR	Hidrocarbonetos Totais Resolvidos
I	Gradiente Hidráulico
ICE	Ignição por Centelha
ICO	Ignição por Compressão
IGEO	Instituto de Geociências

K	Permeabilidade
LABLASER	Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular
LAS	Sulfonato de alquilbenzeno linear
MCNR	Mistura Complexa Não Resolvida
OGR	Óleos e Gorduras Residuais
P.A	Pureza analítica
PEO	Polióxido de etileno
Pospetro	Programa de Pós-Graduação em Gequímica: Petróleo e Meio Ambiente
PCA	Análise de Componentes Principais
Ph	Potencial Hidrogeniônico
PVC	Cloreto de Polivinila
PVT	Pressão-Volume-Temperatura
RTV	<i>Room Temperature Vulcanization</i>
Rpm	Rotação por minuto
S	Enxofre
T	Tempo
TIF	Tensão interfacial
UEFS	Universidade Estadual de Feira de Santana
UFBA	Universidade Federal da Bahia
V	Volume
V <sub>p</sub>	Volume Poroso
V <sub>t</sub>	Volume Total
V <sub>v</sub>	Volume de Vazios
Φ	Porosidade
μ	Viscosidade

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA .....</b>	<b>20</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
4.1 PRÉ TRATAMENTO DA AMOSTRA .....	21
4.1.1 Análise Granulométrica.....	22
4.1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF) .....	23
4.1.3 Análise do pH dos Horizontes A e C pré tratados.....	23
4.1.4 Porosidade Efetiva.....	23
4.1.5 Permeabilidade .....	24
4.1.6 Massa Específica .....	25
4.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO CONTAMINANTE.....	25
4.3 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DOS FLUIDOS DE LAVAGEM .....	25
4.3.1 Análise Reológica.....	26
4.3.2 Análise de Tensão Interfacial .....	26
4.3.3 Análise do pH dos Fluidos de Lavagem.....	27
4.3.4 Análise de Miscibilidade .....	28
4.4 LAVAGEM <i>EX SITU</i> DO SOLO UTILIZANDO CO-PRODUTOS DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL .....	29
4.4.1 Aparato Experimental.....	29
4.4.2 Procedimento de Contaminação Artificial dos Solos .....	31
4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE ANÁLISE.....	33
4.5.1 Extração e concentração das amostras coletadas.....	34
4.5.2 Cromatografia Gasosa .....	35
4.5.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	35
4.5.4 Análise Estatística .....	36
<b>5 MAPEAMENTO TECNOLÓGICO DA UTILIZAÇÃO DA GLICERINA, CO-PRODUTO DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL NA REMEDIAÇÃO DE ÁREAS IMPACTADAS POR ATIVIDADES PETROLÍFERAS .....</b>	<b>38</b>
5.1 INTRODUÇÃO.....	39

5.2 METODOLOGIA.....	43
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
5.4 CONCLUSÃO.....	50
5.5 AGRADECIMENTO .....	51
5.6 REFERÊNCIAS .....	51
<b>6 AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE CO-PRODUTOS DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL NA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO DIESEL .....</b>	<b>55</b>
6.1 INTRODUÇÃO.....	56
6.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
6.2.1 Descrição da Área de Coleta do Solo .....	58
6.2.2 Caracterização do Solo .....	58
6.2.3 Características do Contaminante .....	59
6.2.4 Caracterização dos Fluidos de Lavagem .....	59
6.2.5 Aparato Experimental.....	60
6.2.6 Procedimento Experimental de Análise .....	61
6.2.7 Extração e concentração das amostras coletadas.....	61
6.2.8 Cromatografia Gasosa .....	61
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
6.3.1 Distribuição dos hidrocarbonetos após contaminação do solo.....	62
6.3.2 Testes de Remediação .....	64
6.3.2.1 <i>HTP individuais</i> .....	64
6.3.2.2 <i>HPA individuais</i> .....	69
6.4 CONCLUSÕES .....	73
6.5 AGRADECIMENTO .....	74
6.6 REFERÊNCIAS .....	74
<b>7 UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR) ASSOCIADA À CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA (PLS) PARA AVALIAR A REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO DIESEL UTILIZANDO CO-PRODUTOS DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....</b>	<b>78</b>
7.1 INTRODUÇÃO.....	79
7.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	82
7.2.1 Descrição da Área de Coleta do Solo .....	82
7.2.2 Aparato Experimental.....	82

7.2.3 Procedimento Experimental de Análise .....	83
7.2.4 Extração e concentração das amostras coletadas.....	83
7.2.5 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	83
7.2.6 Cromatografia Gasosa .....	83
7.2.7 Modelo de Calibração.....	84
7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	84
7.4 CONCLUSÕES .....	92
7.5 AGRADECIMENTO .....	93
7.6 REFERÊNCIAS .....	93
<b>8 IDENTIFICAÇÃO DA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO DIESEL UTILIZANDO CO-PRODUTOS DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO ASSOCIADO À ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) E DE GRUPAMENTOS HIERÁRQUICOS (HCA).....</b>	<b>96</b>
8.1 INTRODUÇÃO.....	97
8.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	99
8.2.1 Descrição da Área de Coleta do Solo .....	99
8.2.2 Aparato Experimental.....	100
8.2.3 Procedimento Experimental de Análise .....	100
8.2.4 Extração e concentração das amostras coletadas.....	100
8.2.5 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	101
8.2.6 Análise Multivariada .....	101
8.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	101
8.4 CONCLUSÕES .....	105
8.5 AGRADECIMENTO .....	106
8.6 REFERÊNCIAS .....	106
<b>9 CONCLUSÃO.....</b>	<b>109</b>
<b>10 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>111</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>112</b>
<b>APÊNDICE A - Resultados da análise cromatográfica para HTP e HPA.....</b>	<b>123</b>
<b>APÊNDICE B - Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF).....</b>	<b>141</b>
<b>APÊNDICE C - Análise de Miscibilidade .....</b>	<b>143</b>
<b>APÊNDICE D - Procedimento Metodológico .....</b>	<b>149</b>

<b>APÊNDICE E - Balanço de Massa.....</b>	<b>150</b>
<b>ANEXO 1 - Determinação do coeficiente de permeabilidade de solos granulares à carga constante .....</b>	<b>152</b>
<b>ANEXO 2 - Ficha de informação de segurança de produto químico (Óleo diesel B S500) .....</b>	<b>153</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação de solos por combustíveis compostos por hidrocarbonetos é uma questão ambiental relevante no cenário atual, sendo o contato direto de efluentes líquidos com o solo a principal fonte de contaminação das águas subterrâneas (AGOSTINI, 2012). Os vazamentos em postos de abastecimento, tubulações, tanques de estocagem e as empresas de abastecimento, são as principais fontes de contaminação do solo por poluentes orgânicos (CHIARANDA, 2011). O grau de contaminação provocado por esses poluentes derivados do petróleo varia, de forma que cada produto possui uma distribuição única de hidrocarbonetos, que é resultado de características do processo de fabricação, como intervalos de temperatura e pressão em que são obtidos, além de outros processos complementares aplicados durante o refino (GONÇALVES, 2002; FORNO, 2006; OLIVEIRA et al., 2000).

O combustível derivado de petróleo mais consumido no Brasil é o óleo diesel por ser fortemente utilizado no transporte rodoviário, tanto de passageiros quanto de cargas, possuindo diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e até em aplicações estacionárias, como geradores elétricos (CNT, 2012). O diesel consiste de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xileno), parafinas, cicloparafinas, aromáticos, naftênicos e olefinas, com número de carbono predominantemente na faixa de C<sub>9</sub> a C<sub>22</sub> (SCHWAB et al., 1987). O diesel ainda contém enxofre, compostos de nitrogênio e oxigênio e podem conter óleos craqueados cataliticamente, nos quais estão presentes compostos aromáticos policíclicos, das espécies de 3 anéis e alguns de 4 a 6 anéis (SOUSA, 2012). Esses compostos são tóxicos tanto para a saúde do homem quanto para o meio ambiente (MARGESIN et al., 2004).

Os casos de derramamento de óleo diesel no Brasil são tratados utilizando a literatura decorrente de trabalhos desenvolvidos principalmente nos EUA, país onde a concentração de BTEX no óleo diesel é muito baixa, sendo muitas vezes de difícil detecção (FERREIRA et al., 2008). A legislação americana aplicada a esse tipo de impacto ambiental não leva em consideração a presença dos monoaromáticos; a mesma considera somente os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). No entanto, o uso desse tipo de análise no Brasil não é válida, já que pesquisas recentes relacionadas a derramamentos de óleo diesel no país mostram a existência de compostos monoaromáticos neste combustível (BONOTTO et al., 2008). Segundo o CENPES (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello) - Petrobras, a concentração de BTEX encontrada no óleo diesel é similar àquela encontrada na gasolina (~17%), sendo até possível que esses teores sejam superiores (MAZZUCO, 2004).

Quando o óleo diesel entra em contato com o solo, por exemplo, ocorre uma variedade de efeitos físicos, químicos e biológicos (BONA et al., 2011; SILVA, 2007). Esse combustível tende a se comportar de quatro formas distintas no solo: se infiltrando, se espalhando, se deslocando na direção do fluxo no topo do lençol freático ou dentro deste e migrando como material dissolvido (OLIVEIRA et al., 1998). A escala de tempo relativa a estes quatro processos varia muito: horas, para infiltração; dias, para o espalhamento; meses para o deslocamento na direção do fluxo e anos para o movimento do material dissolvido (ZOBY et al., 2008). Assim, uma descrição aproximada do processo total pode ser feita a partir da modelagem de cada processo separadamente com interação na zona de interface (SOUZA; POPPI, 2012).

Uma maior ou menor retenção desse poluente vai depender das propriedades físico-químicas do solo, pois suas matrizes são complexas e apresentam grande afinidade química por diversos compostos (KNOP, 1996; MEYER, 2011).

Apesar de uma série de estudos realizados acerca dos métodos de remediação (GHISELLI, 2001), a baixa eficiência de muitos revela a necessidade de serem desenvolvidas pesquisas inovadoras que aprimorem as técnicas já existentes, utilizando produtos de baixo valor comercial e que não compitam com serviços básicos, fazendo com que exista uma relação positiva do custo-benefício no que tange a remediação de solos contaminados.

Dentre os processos de remediação de solo mais utilizados, o primeiro mais viável economicamente é a biorremediação, seguido da técnica de lavagem do solo (SANCHES, 2009). Essa técnica aplicada *ex situ* (*soil washing*) utiliza a combinação da separação física e separação aquosa para reduzir as concentrações dos contaminantes a níveis que se situem dentro dos objetivos definidos pela remediação. Este método é utilizado juntamente com outras tecnologias para completar a remediação do local (degradação por exemplo), pois a mesma não desintoxica ou altera significativamente os contaminantes, mas transfere-os para fora do solo ou para o fluido de lavagem (ANDERSON, 1993).

Feng et al. (2001) avaliaram em escala de bancada três métodos de lavagem *ex situ* para reduzir as concentrações de óleo diesel em um solo, a do reator a jato, o de atrito e a lavagem com ultra-sons. Os parâmetros e os efeitos de funcionamento para cada processo de lavagem foram observados e através de uma comparação técnico-econômico dos três métodos, o reator a jato apresentou o melhor desempenho, seguido de lavagem ultrassom e atrito. Os resultados experimentais sugeriram que uma combinação das três técnicas de lavagem pode produzir níveis residuais inferiores a  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  de óleo diesel em solos



compostos por partículas de areia com um tamanho aproximado de 0,1 mm e um teor de óleo diesel inicial de 5% (v/v).

As principais vantagens da utilização dessa técnica são (OLIVEIRA et al., 2000):

- pode ser aplicada para tratar uma ampla gama de contaminantes, tais como, metais, gasolinas, óleo diesel, pesticidas, entre outros;
- o tratamento ocorre em circuito fechado sem contaminação do ambiente externo;
- permite o controle de condições operacionais com as quais as partículas são tratadas, como pH e temperatura;
- permite que resíduos perigosos possam ser escavados e tratados no próprio local;
- possui o potencial de remover ampla e variada quantidade de contaminantes químicos do solo;
- permite ser implantado como tratamento preliminar, pois reduz significativamente a quantidade de material que deve ser requerida para tratamento por outra tecnologia;
- permite a obtenção de materiais homogêneos para tratamento posteriores;
- quando satisfatoriamente aplicada, essa tecnologia promove redução em volume de até 90% do contaminante (o que significa que 10% do volume original deveria ser removido por outro tratamento);

O fluido de lavagem mais utilizado nos processos de lavagem *ex situ* é a água, podendo ser aditivada com um ácido, um solvente orgânico, entre outros. Os aditivos empregados podem interferir no processo de tratamento da água de lavagem e, neste caso, alguns aditivos deletérios a esse tratamento devem ser removidos ou neutralizados por tratamento preliminar da água de lavagem. Segundo Chang et al. (2000), a lavagem com água obteve remoção de 30% a 80% de HPA presentes no solo, variando essa porcentagem de remoção de acordo com as propriedades físicas da matriz.

Muitos fluidos de lavagem são desenvolvidos com o objetivo de diminuir a tensão interfacial do contaminante com a fase sólida do solo e facilitar a mobilidade do poluente para fora do solo (CHU, 2003). Porém, para selecionar um fluido que possua essas características e que a sua utilização seja viável economicamente, uma pesquisa mais detalhada para avaliar a sua eficiência na remoção de contaminantes, deve ser desenvolvida, analisando todos os fenômenos químicos e físicos que possam estar associados no processo (MARQUES, 2012).

A busca de novas fontes de energia, que tenham potencial para minimizar a dependência mundial do petróleo como matriz energética, tem sido intensificada (WANG et al., 2007), com destaque para o biodiesel (VICHI, 2009). A produção do biodiesel no Brasil é

bastante favorecida pela localização geográfica do mesmo. Como este é um país tropical, possui amplos recursos hídricos e temperaturas médias anuais sem variações muito bruscas, na maior parte de suas regiões, ele é propício à plantação de diversas espécies vegetais que podem gerar biodiesel (ABDALLA, 2008). A importância da produção de bicompostíveis pode se destacar em alguns fatores, tais como: uma maior independência referente ao petróleo, como fonte de combustível; nova utilidade para espécies vegetais; redução na liberação de dióxido de carbono (FERREIRA et al., 2008). Para o Brasil, isso significa uma ampliação nas possibilidades de produção, uma menor dependência ao custo do petróleo e uma visão mais sustentável para as suas fontes de combustível (BRAGA; BRAGA, 2012).

Como fonte alternativa de energia, o mesmo vem sendo introduzido na matriz energética brasileira e atende a um dos interesses prioritários do Governo Federal, de acordo com a Lei nº 11.097/2005, no uso de fontes de energias renováveis (BRASIL, 2005). Este combustível pode ser produzido a partir de óleos vegetais, através de matérias-primas como soja, mamona, milho, girassol, babaçu, palma, algodão e óleos residuais (OGR) oriundos de frituras, reagidos com um percentual de metanol ou etanol, gerando como co-produto a Glicerina Bruta (GB) (HASS, 2005).

A grande produção de biodiesel no Brasil aumentou o mercado de glicerina (MUSSE, 2009). Em média, para cada 100 litros de biodiesel produzido geram-se 10 quilos de glicerina, o que corresponde a cerca de 10% a 12% do produto final (VASCONCELOS, 2012). Acredita-se que o mercado químico atual não terá condições de absorver tal oferta e novas aplicações deverão ser desenvolvidas (QUINTELLA et al., 2009a).

Com a implementação do B5 (5% de biodiesel em diesel), o consumo de biodiesel no Brasil passa a produzir entre 2,2 a 2,4 bilhões de litros, o que deverá saturar o mercado com glicerina.

A glicerina bruta (GB) apresenta algumas impurezas que tornam esse subproduto inadequado para uso direto da indústria de cosméticos, e a sua purificação tem um custo mais elevado do que a obtenção da glicerina por outras fontes. Vários são os graus de pureza da glicerina disponíveis comercialmente; de uma maneira geral, esses produtos se diferem no seu conteúdo de glicerol e outras características, como odor, cor e algumas impurezas como, ácidos, ésteres, álcalis e alcoóis (MUSSE, 2009). Assim que a GB é purificada, pode ser utilizada na produção de fármacos, xaropes, elixires, expectorantes, pomadas, plastificantes para cápsulas de medicamentos, anestésicos, antibióticos e antissépticos, como espessante e umectante ou na indústria petroquímica por meio da sua oxidação ou redução (JOHNSON et al., 2007).

No entanto, o seu uso sem purificação adicional barateia a sua utilização (MELO, 2011). Estes resíduos de base orgânica são utilizados como acompanhantes de adubos minerais ou orgânicos, utilizado amplamente na alimentação de bovinos com o intuito de aumentar a eficiência alimentar, a qualidade da carne e reduzir os custos operacionais na sua criação (LAMMERS et al., 2008; GUIMARÃES et al., 2009).

Recentemente, a glicerina bruta foi utilizada como fluido de recuperação avançada de petróleos parafínicos, alcançando um fator de recuperação pelo menos duas vezes superior quando comparados aos obtidos com o surfactante LAS (*Linear alkylbenzene sulphonate*), o polímero PEO (Polióxido de etileno), e a glicerina P.A.. Essa alta recuperação de petróleo está associada à redução da razão de mobilidade promovida pela GB em relação ao óleo e pelo seu comportamento similar a uma mistura ASP (solução de alcalino-surfactante- polímero) (MUSSE, 2009). Os resíduos alcalinos poderiam reagir com os componentes do óleo formando surfactantes, *in situ*, que reduziram a tensão interfacial óleo/água/rocha e mobilizaram o óleo trapeado por capilaridade (BORGES, 2009).

No presente trabalho realizou-se, em escala de bancada a aplicação da técnica de lavagem do solo *ex situ* (*soil washing*) em dois horizontes (A e C) em um Neossolo quartzarênico, utilizando a GB de soja, a GB de OGR (Óleos e Gorduras Residuais) e a Glicerina purificada (P.A.).

## 2 OBJETIVOS

A seguir, são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos a serem alcançados através da realização desta pesquisa.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência da utilização da glicerina bruta de soja, da glicerina bruta de OGR (Óleos e Gorduras Residuais) e da glicerina purificada (P.A.), co-produtos da produção do biodiesel, no processo de remediação através da técnica de lavagem *ex situ* em dois horizontes de um solo característico do município de Jaguaripe, contaminado artificialmente com óleo diesel.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Testar em escala de bancada um fluido de lavagem de baixo custo no processo de remediação *ex situ* de solos contaminados com óleo diesel;
- verificar o fator de remoção (%) dos contaminantes provenientes do óleo diesel utilizando três tipos de Glicerina;
- quantificar os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) antes e após a lavagem do solo através da cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM);
- determinar a distribuição relativa dos contaminantes provenientes do óleo diesel em cada um dos horizontes (A e C) do solo estudado;
- avaliar a eficiência dos fluidos de lavagem através da associação de técnicas analíticas (FTIR) e (CG-EM) com a calibração multivariada (PLS).

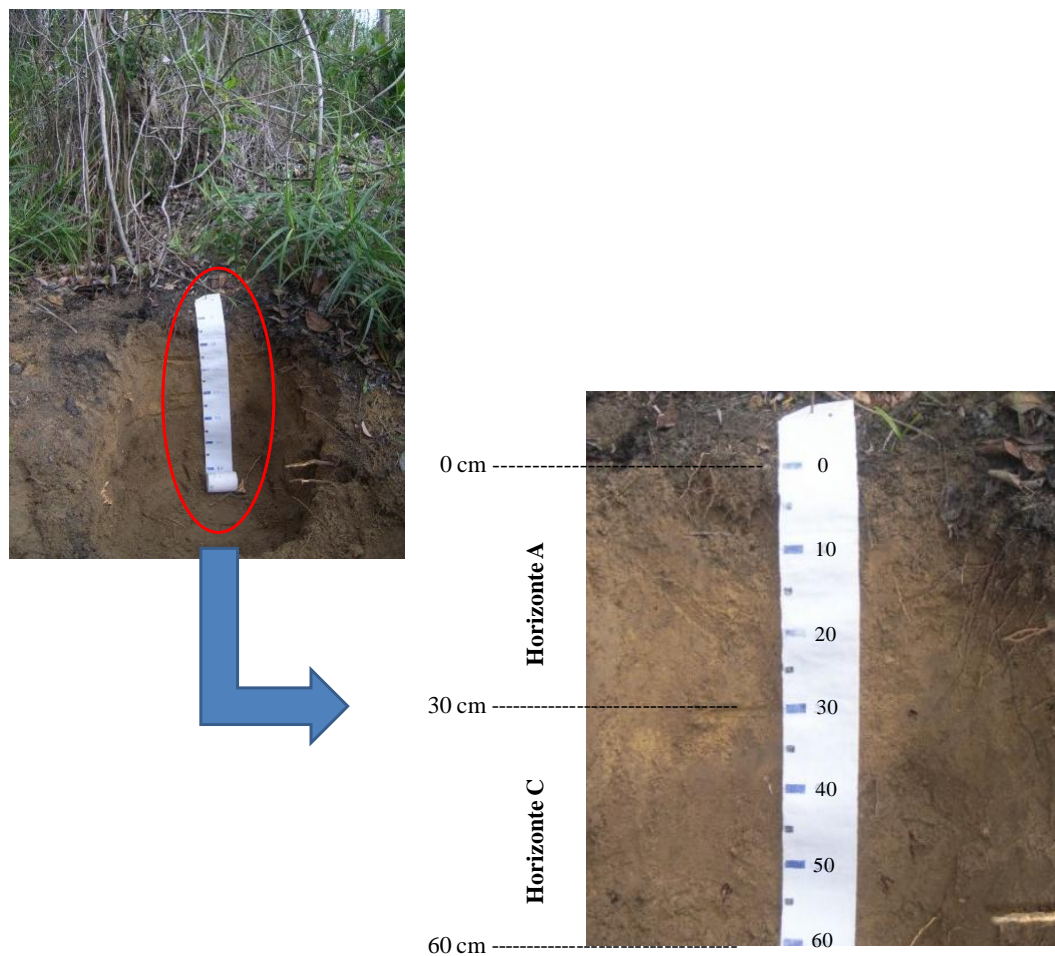
### 3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

O Neossolo quartzarênico utilizado nos testes de contaminação e lavagem *ex situ* foi coletado no município de Jaguaripe, situado no litoral do Estado da Bahia.

A coleta foi realizada no dia 04 de setembro de 2013 e as coordenadas geográficas do local são: 05° 21' 9" S, 85° 62' 9" W, altitude de 84 m.

Com o objetivo de analisar o comportamento desse solo quando contaminado com óleo diesel, foram coletados o horizonte A e o horizonte C do solo estudado, como mostra a Figura 3.1. A amostra de cada horizonte foi coletada através de uma pá, sendo descartadas as partes em contato com a pá, e armazenado em uma caixa revestida com papel alumínio, com capacidade máxima de 45 Kg. As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER), localizado no Instituto de Química da UFBA, para serem caracterizadas.

Figura 3.1. Perfil do Neossolo quartzarênico coletado no município de Jaguaripe; as coordenadas geográficas do local são 05° 21' 9" S, 85° 62' 9" W



Fonte: Elaborado pelo autor a partir de fotografias de José M. Ucha

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa realizada para o tratamento do solo contaminado artificialmente com óleo diesel, foi desenvolvida nas seguintes etapas metodológicas: pré tratamento da amostra, características físicas e químicas do contaminante, análise físico-química dos fluidos de lavagem, lavagem *ex situ* do solo utilizando co-produtos da produção do biodiesel e procedimento experimental de análise. A seguir são apresentados os materiais e métodos utilizados para se atingir os objetivos propostos pelo presente trabalho. Um esquema do procedimento metodológico é apresentado no Apêndice D.

### 4.1 PRÉ TRATAMENTO DA AMOSTRA

Conhecer as propriedades físicas e químicas dos horizontes estudados no experimento é muito importante, uma vez que as suas diferenças implicam em efeitos peculiares que conduzem o contaminante para diferentes distribuições no solo, afetando diretamente no processo de remediação.

Cada horizonte coletado foi inicialmente peneirado em uma malha com abertura de 2,38 mm (8 Mesh) para eliminação de sólidos grosseiros (restos de raízes, folhas em decomposição e outros materiais ricos em matéria orgânica). Logo após esse processo, cada horizonte foi seco a 105°C em uma estufa durante 24 horas (ABNT, 1986).

Com o intuito de quantificar os compostos orgânicos presentes em cada horizonte, provenientes apenas do óleo diesel, antes e após o processo de lavagem, houve a necessidade de eliminar a matéria orgânica presente em cada horizonte coletado, para que haja um resultado mais evidente acerca da eficiência de cada fluido de lavagem testado. Assim, com o objetivo de eliminar a matéria orgânica de cada horizonte, os mesmos foram calcinados em um forno mufla microprocessado da Quimis, modelo Q318M, a uma temperatura de 500° C durante cinco horas, segundo o método “*Loss Ignition*” (TORRADO et al., 1999), conforme mostra a Figura 4.1. Depois a amostra foi resfriada por 5 horas até chegar à temperatura ambiente. Esse pré-tratamento foi realizado no Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER), localizado no Instituto de Química da UFBA, no período de 09 de setembro a 11 de novembro de 2013.

O teor de matéria orgânica presente no solo é um parâmetro relevante no que diz respeito à eficiência na remoção de contaminantes orgânicos. O alto teor de carbono orgânico total (COT) pode reduzir a eficiência do processo de degradação dos contaminantes, já que a matéria orgânica de origem natural irá consumir parte do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e OH<sup>-</sup> durante o tratamento

(FLOTRON et al., 2005; HUR et al., 2003). A quantidade de oxidantes consumida é comumente chamada de demanda endógena de oxidante (BOGAN, 2003).

Figura 4.1. Imagem ilustrativa dos horizontes A e C do Neossolo quartzarênico antes e após o processo de calcinação



Com o objetivo de investigar as principais características físicas e químicas dos horizontes A e C, algumas análises de granulometria, espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF), pH, porosidade e permeabilidade foram realizadas após o solo ter sido pré-tratado.

#### 4.1.1 Análise Granulométrica

A análise granulométrica é o processo que visa definir para determinadas faixas pré-estabelecidas de tamanho de grãos, a porcentagem em peso que cada fração possui em relação à massa total da amostra em análise.

Após ser seca, a amostra foi submetida a um pré-tratamento, no qual foi peneirada (4 mm), passando pela catação e maceração com a finalidade de obter o máximo da homogeneização da mesma e o mínimo possível de interferentes como galhos, raízes, entre outros (EMBRAPA, 1997).

Como a amostra do solo passou inicialmente pelo processo de calcinação, não foi necessário eliminar a matéria orgânica, por ataque com peróxido de hidrogênio. Esse reagente é utilizado com o objetivo de desaglomerar as partículas unidas que compõe a amostra.

A análise granulométrica foi realizada no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) do Instituto de Geociências da UFBA, utilizando o método de difração a laser através do analisador de partículas, modelo 1064 by CILAS e tratamento dos dados com o programa GRADSTAT.

#### **4.1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF)**

A espectrometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva é uma técnica não destrutiva que pode ser aplicada diretamente a amostras sólidas, sem exigir preparações complexas (TEIXEIRA et al., 2012).

Com o objetivo de identificar e estimar quantitativamente as proporções dos elementos químicos predominantes no sistema policomposto como o solo estudado, foi feita a análise no Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER) do Instituto de Química da UFBA, através de um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, marca Shimadzu, modelo EDX-900.

Para as análises foi utilizado aproximadamente 2 g para cada horizonte, acondicionados sob um filme de Mylar de 6  $\mu\text{m}$  de espessura, esticado no fundo de uma cela de polietileno com 32 mm de diâmetro externo e 23 mm de altura.

O resultado e a discussão da análise (EDXRF) realizada nos horizontes A e C do solo estudado estão apresentados no Apêndice B.

#### **4.1.3 Análise do pH dos Horizontes A e C pré tratados**

Uma das características fisiológicas mais notáveis da solução do solo é a sua reação, isto é: ácida, alcalina ou neutra (GUPTA et al., 1984). A maioria dos solos tem pH entre 4, 0 e 8,5 (FILHO et al., 2001). A acidez do solo é determinada principalmente pela concentração de Hidrogênio + Alumínio presente no solo (JACKSON, 1958). Solos com pH ácido aumentam a concentração de Alumínio (IAEG, 1979). O aumento da acidez do solo é um processo natural, mas que pode ser acelerado pelas ações humanas (MENEGETTI, 2007).

Para comprovar a característica ácida dos dois horizontes do Neossolo quartzarênico, medidas de pH foram realizadas utilizando um potenciômetro com eletrodo combinado, marca Quimis, modelo Q400MT, segundo a metodologia da Embrapa (1997).

#### **4.1.4 Porosidade Efetiva**

A porosidade efetiva ( $\phi$ ) é a razão entre o volume de todos os poros ( $V_p$ ), interconectados, e o volume total do solo ( $V_t$ ), e pode ser expressa em fração ou em porcentagem. A porosidade do solo é a capacidade que o mesmo tem de absorver e reter fluidos (KAISER, 2010).

A porosidade depende do tamanho, forma, arranjo e homogeneidade dos grãos, pois se os grãos forem de tamanho variado, a porosidade tende a ser menor do que num caso



de grãos uniformes, sabendo que os grãos menores ocupam os espaços vazios entre os maiores (ROSA et al., 2006).

No presente trabalho, a porosidade efetiva foi determinada pelo método da proveta, segundo a Embrapa (1997). Em uma proveta de 100mL, foi adicionado 35 mL de solo e em seguida o mesmo foi compactado, batendo a proveta 10 vezes sobre uma placa de borracha de 5mm de espessura, com distância de queda de mais ou menos 10cm. Essa operação é repetida por mais duas vezes, até que o nível da amostra fique nivelado com o traço do aferimento da proveta. Após esse processo, a proveta com a amostra foi pesada e a densidade aparente do solo calculada. Com o valor de densidade relativa calculada após o ensaio de permeabilidade, a porosidade pode ser calculada subtraindo 1 da razão entre a densidade aparente e a densidade relativa do solo. Multiplicando o resultado por 100, tem-se o valor da porosidade em porcentagem.

#### **4.1.5 Permeabilidade**

O coeficiente de permeabilidade ( $k$ ) é a grandeza que indica a facilidade com que os fluídos irão escoar através do solo no interior da coluna. Seu valor depende da viscosidade dos fluidos injetados, da porosidade, do grau de saturação, e da granulometria dos horizontes que compõe o solo. Sua determinação baseia-se na lei de Darcy para escoamento laminar.

O coeficiente ( $k$ ) é determinado medindo-se a quantidade de água, mantida a nível constante, que atravessa em um determinado tempo ( $t$ ) uma amostra de solo de seção ( $A$ ) e altura ( $L$ ) conhecidas. A Figura 4.2 mostra o aparato experimental montado para a determinação do coeficiente de permeabilidade do horizonte A e C do solo estudado.

O ensaio para a determinação do coeficiente de permeabilidade foi realizado de acordo com a norma nacional, a NBR 13292 (Determinação do coeficiente de permeabilidade de solos granulares a carga constante, anexo 2). As medidas foram realizadas no laboratório de geotecnia (LABOTEC 1) do Departamento de Tecnologia da Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS).

Figura 4.2. Ensaio para a determinação do coeficiente de permeabilidade realizado no laboratório de geotecnia (LABOTEC 1) do Departamento de Tecnologia da Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS)



#### 4.1.6 Massa Específica

O ensaio para a determinação da massa específica dos horizontes A e C do Neossolo quartzarênico foi realizado através do método da proveta, segundo a Embrapa (1997), no laboratório de geotecnia (LABOTEC 1) do Departamento de Tecnologia da Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS).

#### 4.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO CONTAMINANTE

O óleo diesel utilizado no processo de contaminação artificial dos horizontes superficiais do solo estudado foi cedido pela empresa Petrobras Distribuidora S.A., e a sua ficha de informação de segurança de produto químico (FISPQ) encontra-se no anexo 2.

#### 4.3 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DOS FLUIDOS DE LAVAGEM

Os fluidos de lavagem utilizados nos testes de remediação são: a glicerina bruta de soja (GB SOJA), proveniente da produção do biodiesel a partir de óleo de soja, cedida pela Petrobras Distribuidora S.A; a glicerina bruta de OGR (GB OGR), proveniente da produção do biodiesel a partir de óleos vegetais oriundos de resíduos de fritura, cedida pelo Laboratório de Energia e Gás (LEN), localizado na Escola Politécnica da UFBA e a Glicerina P.A. da

marca Synth, obtida comercialmente. As amostras de glicerina bruta foram obtidas por catálise ácida e não possuíam caracterização físico-química nem composição química conhecida. De acordo com a literatura esses co-produtos não purificados são compostos por ácidos graxos, água, triglicerídeos, fosfolipídios, porém essa composição básica pode variar de acordo com a concentração dos materiais utilizados na produção do biodiesel (SOAP STOCK, 1991).

Para avaliar o comportamento das glicerinas utilizadas no processo de remediação foram realizados algumas análises preliminares de viscosidade, tensão interfacial, miscibilidade, densidade e pH à temperatura ambiente.

#### **4.3.1 Análise Reológica**

A Reologia investiga as propriedades e o comportamento mecânico de corpos que sofrem uma deformação (sólidos elásticos) ou um escoamento (fluido-líquido ou gás) devido à ação de uma tensão de cisalhamento (SCHETZ, 1999; WHITE, 2011). A viscosidade é uma propriedade reológica definida como a medida da resistência interna do fluido ao escoamento, resultante da interação entre as moléculas presentes no mesmo (AMORIN, 2003).

A viscosidade dos fluidos de lavagem foi determinada no Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER) do Instituto de Química da UFBA, utilizando um reômetro Modular da marca Physica, modelo MCR50, o qual está baseado na variação rotacional de um sensor do tipo cilindro concêntrico (PP50) imerso em um fluido (amostra). Seu sistema é adaptado a um banho termostatizado e um computador, trabalhando com pequenas quantidades de amostra (~20 mL). As amostras foram colocadas no recipiente do reômetro e submetidas a um torque suficiente para manter a rotação do cilindro, que fica imerso na amostra.

#### **4.3.2 Análise de Tensão Interfacial**

A capacidade que um líquido apresenta para molhar uma superfície na qual está em contato é medida através da análise de tensão interfacial. Essa propriedade dos líquidos pode ser determinada ou quantificada pela medida do ângulo de contato formado por uma gota sobre uma superfície (NASCIMENTO, 2011).

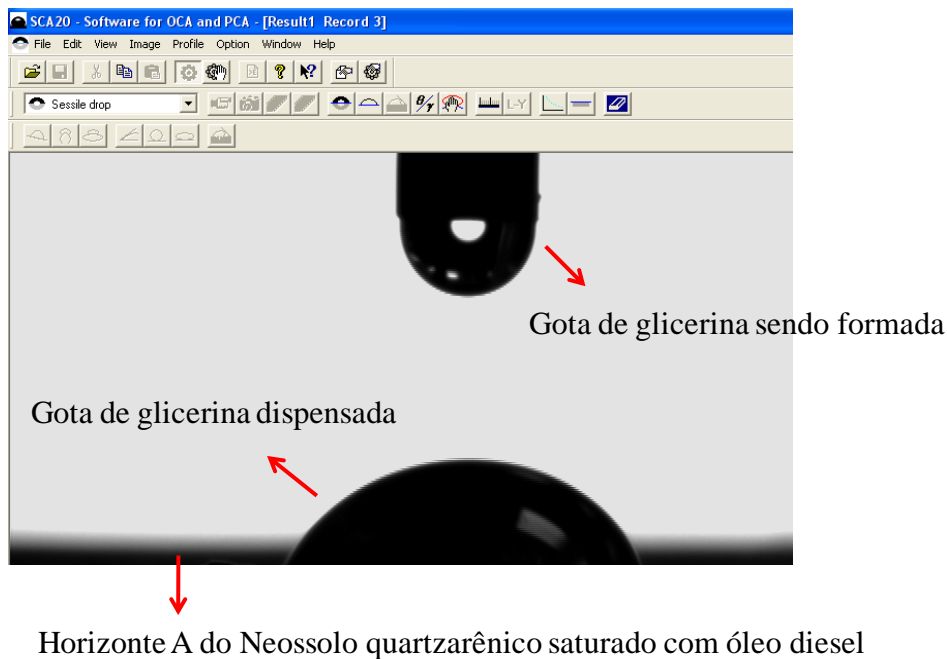
A medida da tensão interfacial (TIF) entre cada horizonte saturado com óleo diesel e as três glicerinas utilizadas no processo de lavagem *ex situ*, foi realizada no Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER) do Instituto de Química da UFBA, utilizando um tensiômetro da marca DataPhysics, modelo Oca 20 plus, através do

método da gota pendente e da agulha invertida, na temperatura de  $(25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C})$ . A avaliação da superfície da gota foi efetuada pelo sistema de imagem de vídeo automática do aparelho. O instrumento foi calibrado com água destilada e ar para uma leitura de  $60 \pm 1.0 \text{ mN/m}$ .

Aproximadamente 10 g de cada horizonte saturado com óleo diesel foram pesados em uma balança eletrônica de precisão, modelo Q520, e compactados sob pressão de 150 kN durante 30s em uma prensa da marca Shimadzu, modelo MP-35. As pastilhas preparadas apresentaram aparência firme e compacta, e foram manipuladas de forma cuidadosa para evitar que se partissem.

A tensão interfacial líquido-sólido foi calculada gotejando uma gota de cada fluido de lavagem sobre as superfícies dos horizontes A e C do Neossolo quartzarênico previamente saturados com óleo diesel, como mostra a Figura 4.3.

Figura 4.3. Registro óptico da gota de glicerina formada sobre a superfície do horizonte A do Neossolo quartzarênico, coletado no município de Jaguaripe, Bahia



#### 4.3.3 Análise do pH dos Fluidos de Lavagem

Conhecer o potencial hidrogeniônico dos fluidos que irão entrar em contato com o solo contaminado é muito importante, uma vez que o objetivo da sua utilização é descontaminar o solo, aproximando o mesmo das suas propriedades iniciais, dentre elas o pH. Como o pH dos solos utilizados no experimento é de caráter ácido (intemperismo avançado), logo um descontaminante com pH caráter básico iria promover reações de neutralização, sendo necessário a aplicação de técnicas de correção.

As medidas de pH dos três fluidos de lavagem foram realizadas no Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER) do Instituto de Química da UFBA, utilizado um pHmetro microprocessado de bancada da Quimis, modelo Q400MT, com um eletrodo específico para óleo.

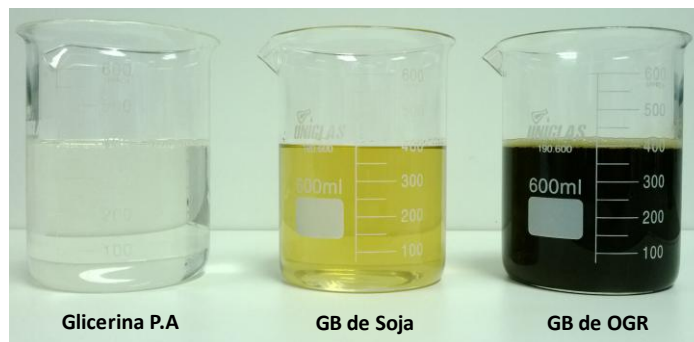
#### 4.3.4 Análise de Miscibilidade

A miscibilidade baseia-se no estudo da interação entre duas ou mais substâncias, no intuito de verificar a afinidade química entre elas, podendo formar uma ou mais fases.

Quando os fluidos de lavagem, mostrados na Figura 4.4, entrarem em contato com o óleo diesel que está saturando o solo, serão obtidas misturas com características homogêneas ou heterogêneas. Essas duas substâncias podem se misturar ou dissolver-se reciprocamente, independente da quantidade do fluido de lavagem injetado. Quando essas substâncias se misturam formando uma única fase, pode-se dizer que elas são miscíveis entre si. No entanto, quando as substâncias formam duas fases distintas, a mistura é classificada como imiscível. Geralmente quando são formadas duas fases distintas, surge também uma intermediária, chamada de emulsão (SHEN; KEPPLER, 1997).

Emulsão pode ser definida como uma mistura heterogênea de dois ou mais líquidos, os quais não se dissolvem um no outro, mas, quando são mantidos em suspensão por agitação ou, mais frequentemente, por pequenas quantidades de substâncias conhecidas como emulsificantes, formam uma mistura instável (TAMBE; SHARMA, 1994).

Figura 4.4. Imagem ilustrativa dos fluidos de lavagem: glicerina P.A., glicerina bruta de soja e glicerina bruta de OGR, utilizados no processo de lavagem



O procedimento experimental dessa análise consiste na utilização de nove provetas de 50 mL contendo a Glicerina, a água destilada e o óleo diesel, na temperatura de 25°C. Em cada proveta foi acrescentado 10% de óleo diesel e diminuído 10% do fluido de

lavagem. Com as substâncias nas provetas foi feita a homogeneização com o auxílio de um agitador da marca Vortex, modelo QL901, a 3000 rpm durante 3 minutos.

Logo após a homogeneização, as provetas foram armazenadas em seus respectivos suportes e depois de 24 horas foi feita a leitura do volume das substâncias em cada proveta. O procedimento de análise foi realizado no Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER) do Instituto de Química da UFBA para as três glicerinas utilizadas no processo de lavagem.

Os resultados e a discussão da análise de miscibilidade entre os fluidos de lavagem e o óleo diesel estão apresentados no Apêndice C.

#### **4.4 LAVAGEM *EX SITU* DO SOLO UTILIZANDO CO-PRODUTOS DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

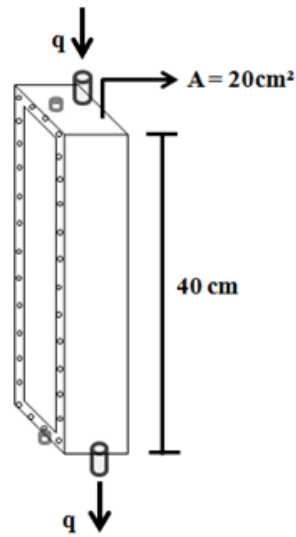
O processo de remediação consistiu na lavagem *ex situ* do solo contaminado artificialmente com óleo diesel utilizando três tipos de glicerina. A aplicação desses co-produtos em processos de remediação de solos contaminados com óleo diesel ainda não foi estudada em nenhum trabalho até o momento.

O tratamento do solo contaminado com óleo diesel foi realizado no Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER) do Instituto de Química da UFBA, através de oito ensaios, realizados em triplicata, a fim de avaliar os efeitos resultantes da injeção de cada glicerina sobre a eficiência do processo de remediação e as mudanças ocorridas no perfil de distribuição dos HTP e HPA remanescentes em cada horizonte do solo estudado. Os volumes de solo, de contaminante e dos fluidos de lavagem utilizados em cada processo, serão mantidos constantes. O aparato experimental e o procedimento de contaminação serão apresentados a seguir.

##### **4.4.1 Aparato Experimental**

Os experimentos foram realizados em uma coluna de aço, posicionada na vertical, com dimensões externas de 46 cm de comprimento, 11 cm de largura e 5 cm de espessura e internas de 40 cm de comprimento, 5 cm de largura e 4 cm de espessura (QUINTELLA et al., 2009a). A coluna dispõe de orifícios, em sua parte superior e inferior, adequados para a adição e remoção dos fluidos utilizados no experimento, como mostra a Figura 4.5.

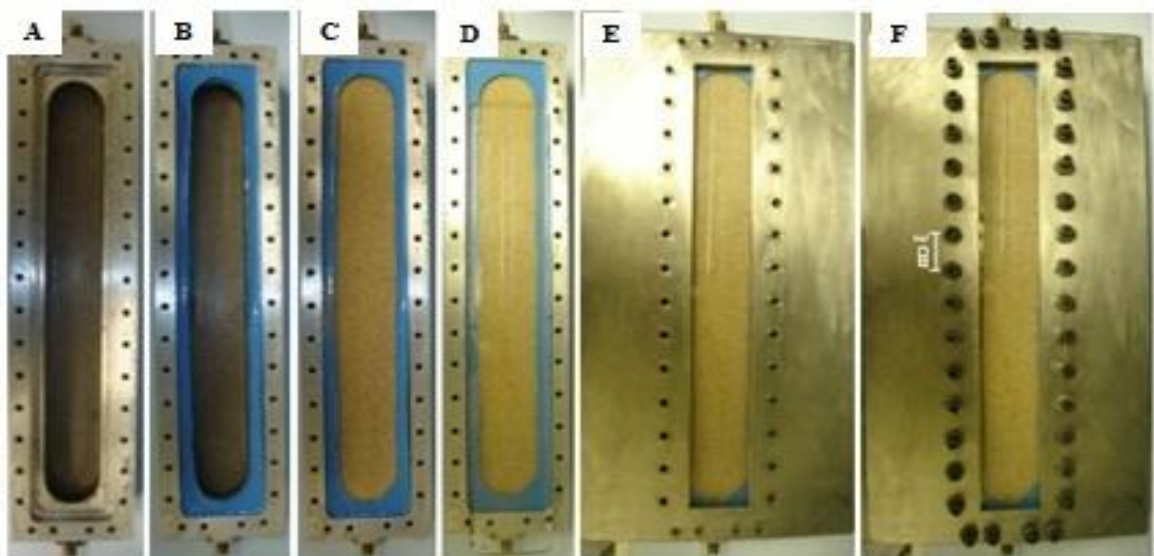
Figura 4.5. Medidas (comprimento e área aberta ao fluxo) e sentido do fluxo da coluna



Fonte: Modificado de Borges, 2009.

Para garantir a vedação da coluna foi feito um molde nas laterais internas com um polímero de silicone RTV (*Room Temperature Vulcanization* – Vulcanização a Temperatura Ambiente) misturado a um catalisador (na proporção de 5% em massa do polímero), como mostra a Figura 4.6. A borracha formada apresenta flexibilidade, elasticidade, resistência térmica, química e ao rasgo.

Figura 4.6. Imagem ilustrativa das etapas da montagem da coluna utilizada no processo de lavagem: (A) antes do preenchimento; (B) com a borracha de silicone para evitar vazamentos; (C) preenchida com solo; (D) com a tela de policarbonato para aquisição de imagens do seu interior; (E) fechado com uma tampa de aço; (F) lacrada com os parafusos



Fonte: Marques, 2011.

#### 4.4.2 Procedimento de Contaminação Artificial dos Solos

Após terem sido calcinados e caracterizados os horizontes do solo estudado, um volume de aproximadamente 800 cm<sup>3</sup> foi colocado dentro da coluna. A mesma foi tampada com uma janela de policarbonato que permite a aquisição de imagens do seu interior e posteriormente lacrada com uma tampa de aço, que fica firmemente presa à coluna através da utilização de parafusos.

Depois de montada, a coluna foi acoplada a um silo de pistão interno flutuante, como mostra a Figura 4.7 A, que é um cilindro feito de aço, com 20 cm de altura, 6 cm de diâmetro interno e 7,5 cm de diâmetro externo, com capacidade volumétrica de aproximadamente 350 mL, onde são armazenados os fluidos que posteriormente serão injetados na coluna. O êmbolo flutuante (Figura 4.7 B) localiza-se na entrada do silo e irá impulsionar o fluido colocado no seu interior para dentro da coluna. Na saída o silo possui um tubo em “L” (Figura 4.7 C) com um diâmetro interno de 1/4 de polegada que conecta o silo à coluna.

Figura 4.7. Imagem ilustrativa do silo onde são armazenados os fluidos que serão injetados na coluna utilizada no processo de lavagem: (A) Corpo do silo; (B) Êmbolo móvel flutuante; (C) Tubo em “L”.



Fonte: Borges, 2009.



O fluido colocado no interior do silo é injetado na coluna com o auxílio de uma bomba de HPLC da marca Shimadzu, modelo LC 10AD VP (Figura 4.8 A). Essa bomba impulsiona o êmbolo flutuante do silo com a injeção de água destilada, e também controla a pressão e a vazão de todo sistema de injeção (Figura 4.9). A bomba está conectada a uma proveta graduada de 1000 mL (Figura 4.8 B), de onde sai o fluido (água destilada) que faz o êmbolo se mover. Através dessa proveta é possível saber o volume que está sendo injetado na coluna.

Posteriormente os horizontes A e C do solo estudado foram saturados com óleo diesel, como mostra a Figura 4.9. A etapa de saturação durou aproximadamente 700 minutos e o fluxo foi observado durante todo o ensaio (aproximadamente a cada 25 minutos), com o objetivo de controlar o volume de saída do óleo diesel da coluna. Para tal, utilizou-se uma proveta graduada e um cronômetro, sendo observada a relação volume/ tempo.

Figura 4.8. Imagem ilustrativa do sistema de injeção utilizado no processo de lavagem: (A) Bomba de HPLC e (B) proveta graduada.



Fonte: Borges, 2009.

As injeções dos fluidos na coluna foram realizadas através da bomba de HPLC, operando com uma vazão constante de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . A pressão do experimento variou de acordo com a injeção do contaminante e dos três fluidos de lavagem. A Figura 4.10 mostra o sistema de injeção utilizado no procedimento de contaminação artificial dos horizontes do solo estudado.

Figura 4.9. Imagem ilustrativa do processo de saturação do horizonte A com óleo diesel, realizado no Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER) do Instituto de Química da UFBA.

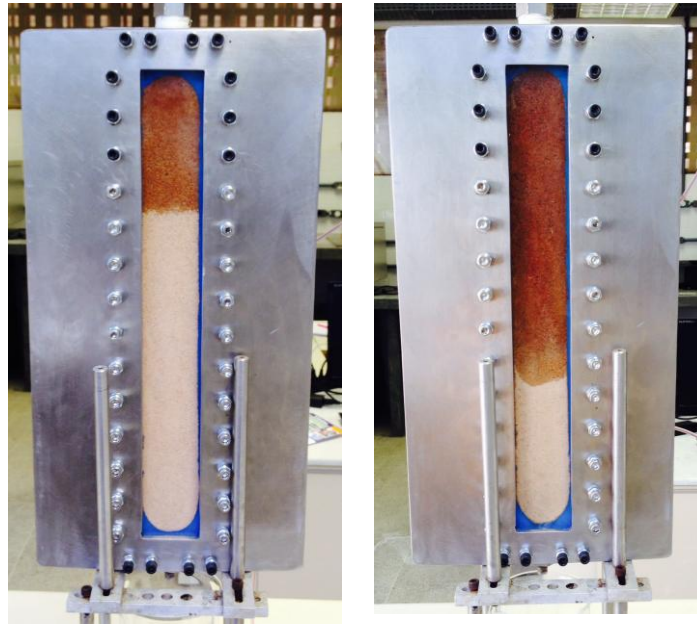
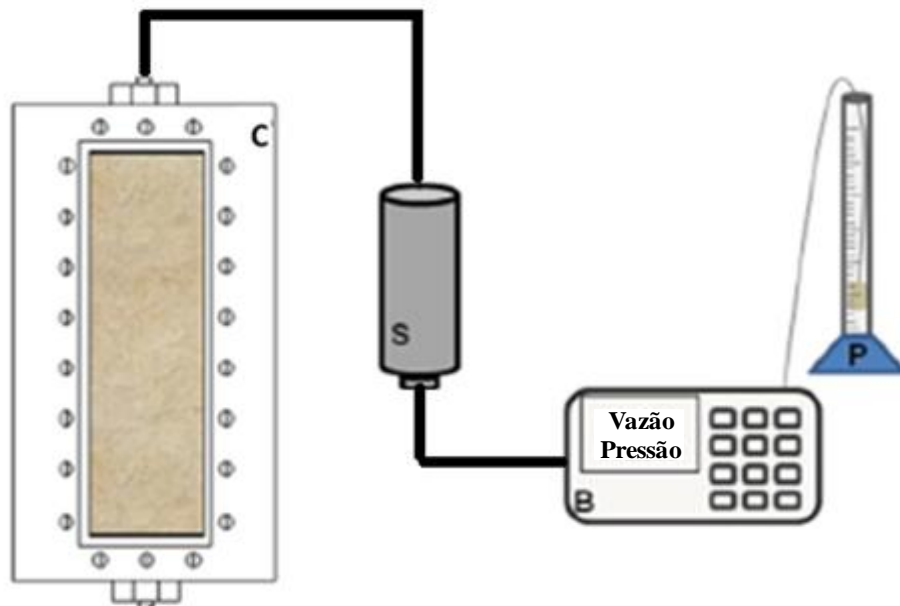


Figura 4.10. Imagem ilustrativa do sistema experimental utilizado no processo de lavagem, formada por: uma coluna (C), um silo (S), uma bomba de HPLC (B) e uma proveta graduada (P).



Fonte: Marques, 2011.

#### 4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE ANÁLISE

Antes de injetar os fluidos de lavagem nos horizontes A e C do solo estudado, foram realizadas análises físico-químicas prévias do solo contaminado com o óleo diesel (solo de referência, para futura comparação do solo após a lavagem. As glicerinas foram injetadas

no interior da coluna, com suas viscosidades já determinadas, na mesma temperatura de realização do experimento (25°C).

Para o processo de descontaminação foi injetado um volume variável de glicerina em cada horizonte saturado com óleo diesel e a injeção foi cessada quando a mesma ultrapassou toda a coluna (*breakthrough*).

Após cada ensaio foi realizado um balanço de massa através dos volumes de óleo diesel injetado e coletado da coluna (Apêndice E) com o objetivo de calcular o fator de remoção do contaminante referente à utilização de cada glicerina testada.

No final de cada processo de lavagem a coluna foi aberta e o solo foi homogeneizado com uso de um bastão de vidro durante dois minutos. Após o processo de homogeneização, o solo foi submetido aos procedimentos de extração, análises de cromatografia gasosa e Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), com o objetivo de comparar as concentrações de HTP e HPA do solo antes (contaminado artificialmente com óleo diesel) e após a lavagem (remediado *ex situ*).

#### **4.5.1 Extração e concentração das amostras coletadas**

Após cada teste de remediação, as amostras foram acondicionados em frascos de vidro e mantidos sob refrigeração (4°C). Toda vidraria utilizada no experimento foi previamente lavada com água, detergente neutro, água deionizada, álcool comercial e acetona. A vidraria também foi deixada em mufla a 400 °C por 4 horas, exceto os balões volumétricos que foram deixados em solução de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 horas. Após todos os testes de remediação, as amostras foram liofilizadas durante 120 horas, com o objetivo de eliminar a umidade das amostras.

A metodologia utilizada para a extração da fração dos HTP e HPA das amostras foi baseada no método proposto por (Banjo e Nelson, 2005). De cada amostra previamente liofilizada, foram pesadas cerca de 10g da mesma e adicionado 20 mL de solventes orgânicos (Diclorometano/Hexano – 1:1 v/v) em banho de ultrassom, da marca Quimis, modelo USC 2800A, frequência 40kHz, por 3 ciclos de 10 min. Os extratos orgânicos obtidos foram pré-concentrados utilizando um rota-evaporador. Após o processo de extração, as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) e espectroscopia no infravermelho (FTIR).

#### 4.5.2 Cromatografia Gasosa

A Cromatografia Gasosa é um método de separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura (GLISH et al., 2003). As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector, dispositivo este que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluido. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa (SKOOG et al., 2002).

A determinação e identificação dos HTP e HPA foi realizada por cromatografia em fase gasosa acoplada a detector de massas (CG-MS) da marca SHIMADZU, modelo QP2010 Plus quadrupolo no laboratório do Instituto de Física Nuclear da Universidade Federal da Bahia (UFBA). As amostras foram dissolvidas com 1 mL de diclorometano e diretamente injetadas, no modo *splitless*, coluna cromatográfica de fase estacionária 30m x 0,25mm x 0,25µm RTX-5MS (5% fenil 95% dimetilpolisiloxano). Os gases apresentaram grau de pureza analítica (300 Kpa de He e O<sub>2</sub>, onde o gás He é o gás de arraste) ajustado a 1,2 mL min<sup>-1</sup> e a temperatura da coluna programado como se segue: espera inicial de 1 min a 45°C, 45°C min<sup>-1</sup> até 130°C, 10° C min<sup>-1</sup> até 180°C, 6°C min<sup>-1</sup> até 240°C, 10°C min<sup>-1</sup> até 310°C permanecendo durante 5 min. A temperatura do injetor foi de 250 ° C de interface (a 250 ° C e íon fonte a 200 ° C; impacto de eletrons 70 eV e corrente de emissão 250 µA) e o volume injetado foi de 1 µL. A quantificação dos compostos em cada amostra foi realizada através da área do respectivo padrão externo, seguindo calibração com compostos autênticos de diferentes concentrações (50, 100, 200, 400, 600 e 800 ng mL<sup>-1</sup>).

Os resultados das análises cromatográficas para identificação dos HTP e HPA são apresentados no Apêndice A.

#### 4.5.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta versátil aplicada às determinações quantitativas e qualitativas de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas e baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específica, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Essas frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da

geometria molecular e das massas dos átomos presentes na substância (LOPES, 2004), (HOLLER et al., 2009).

Com o objetivo de identificar as ligações químicas presentes nos fluidos de lavagem, foram feitas análises de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético.

As análises foram realizadas no Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER) do Instituto de Química da UFBA, utilizando um espectrômetro da PerkinElmer, modelo 91411, na faixa do comprimento de onda de 650 nm a 4000nm que corresponde a faixa do infravermelho. As amostras foram colocadas no equipamento na forma de filme sobre uma placa de diamante e os espectros relacionando transmitância (%) com o número de onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), foram gerados com auxílio do Origin 8.0<sup>®</sup>.

#### 4.5.4 Análise Estatística

Os métodos de reconhecimento de padrões e classificação permitem avaliar, interpretar e extrair o máximo de informação de dados analíticos provenientes de técnicas instrumentais e amostras para as quais as concentrações de diversos constituintes químicos ou outras propriedades tenham sido medidas (ALEME, 2011). Existem vários métodos de análise multivariada sendo os mais comuns a Análise de Componentes Principais, Mínimos Quadrados Parciais e análise por Agrupamento Hierárquico.

O PCA (*Principal Component Analysis*) que é uma análise multivariada, consiste em construir novas coordenadas, a partir de combinação lineares, das variáveis originais em outro sistema de eixos mais conveniente para a análise, gerando um novo conjunto de eixos independentes e ortogonais entre si, preservando o conteúdo de informações (BORGES, 2009). Com as novas combinações os escores e os pesos das p-componentes principais são fornecidos. A informação contida no conjunto completo das p-componentes principais é equivalente à informação contida no conjunto completo de todas as variáveis do processo (ROCHA, 2007). A primeira componente principal (PC1) representa a maior variação do conjunto de dados e a segunda (PC2) que é ortogonal a primeira, descreve a maior percentagem da variação não explicada pela PC1 e assim sucessivamente (SOUZA e POPPI, 2012). Esta análise estatística reduz o número de variáveis a poucas dimensões com um mínimo de perda de informações, permitindo a detecção dos principais padrões de similaridade e de correlação entre as variáveis analisadas no experimento.

A análise de agrupamentos hierárquicos (HCA - *Hierarchical Cluster Analysis*) é

outra ferramenta importante para o reconhecimento de padrões que interliga as amostras em função da sua similaridade facilitando o reconhecimento de classes (BORGES, 2009).

Através do método dos Mínimos Quadrados Parciais é possível encontrar uma relação matemática entre uma das variáveis (a variável dependente) e o restante das variáveis que descrevem o sistema (variáveis independentes). Uma vez encontrada a relação matemática, sua grande aplicação é fazer predição de valores para a variável dependente quando se têm as variáveis independentes. Como as componentes principais possuem a vantagem de serem tratadas de modo completamente independente, elas podem ser usadas para se fazer uma regressão linear múltipla. Pelo PLS é possível realizar a calibração dos dados utilizando toda a informação instrumental ou utilizando métodos de seleção de variáveis.

Os resultados obtidos da análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram analisados por PCA e HCA para discriminar as amostras dos horizontes A e C do solo estudado, contaminados artificialmente com óleo diesel, das amostras dos mesmos horizontes remediados através da técnica da lavagem, utilizando três glicerinas de origens diferentes. No mesmo trabalho também foi utilizada a espectroscopia no Infravermelho (FTIR) associada a calibração multivariada (PLS) para avaliar a remediação de solo contaminado com óleo diesel através da cromatografia gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM).

## 5 MAPEAMENTO TECNOLÓGICO DA UTILIZAÇÃO DA GLICERINA, CO-PRODUTO DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL NA REMEDIAÇÃO DE ÁREAS IMPACTADAS POR ATIVIDADES PETROLÍFERAS

### Resumo

Este trabalho tem como objetivo possibilitar uma maior compreensão acerca das tecnologias já existentes referentes à utilização da glicerina, co-produto da produção do biodiesel, promovendo um entendimento maior sobre o depósito das patentes encontradas por países, a evolução anual nos depósitos, a interrelação das patentes com diferentes aplicações que envolvem a glicerina e o que ainda pode ser desenvolvido neste setor. Para tanto, realizou-se uma busca por patentes em uma base mundial de acesso livre, usualmente escolhida para varredura de tecnologias. As 1233 patentes encontradas mostraram algumas das aplicações possíveis da glicerina, métodos de obtenção da mesma e como modificar algumas de suas propriedades químicas, através de reações. Apesar da glicerina já ter sido utilizada em processos de biorremediação em áreas contaminadas por poluentes orgânicos, observou-se que ainda não existe nenhuma patente depositada utilizando a glicerina como fluido de lavagem para remediação *ex situ* de solos.

Palavras Chave: Glicerina, Biodiesel, Remediação, Solo

### Abstract

This objective of this work is to facilitate a greater understanding of the technologies already exist regarding the use of glycerin, co-product of production of biodiesel, promoting a greater understanding of the deposit of patents encountered by countries, the annual evolution in the deposits, the interrelationship of patents with different applications involving glycerin and what can still be done in this sector. For this, it was performed a search for patents on a worldwide basis free access, usually chosen for scanning technologies. The 1233 patents found, showed some possible applications of glycerin, methods of obtaining and how it is possible to change some of its chemical properties, through reactions. Although glycerin has been used for bioremediation processes in areas contaminated by organic pollutants, it was found that there is still no patent deposited using glycerin as a washing fluid to remediation *ex situ* of soils.

*Key words: Glycerin, Biodiesel, Remediation, Soil*

## 5.1 INTRODUÇÃO

As intensas emissões de CO<sub>2</sub> oriundas da queima de combustíveis fósseis estão provocando alterações no clima global. Caso não sejam desenvolvidas novas rotas para suprir o consumo de combustíveis pela população mundial até o fim do século XXI, teremos mudanças significativas no nível dos mares, afetando todo o planeta (SCHAEFER; VICTOR, 1998). Uma das alternativas para minimizar esse problema é a utilização de biocombustíveis. No atual estágio de desenvolvimento, a utilização de energias alternativas tornou-se uma grande prioridade para o mundo, e o biodiesel na qualidade de combustível limpo e renovável, assume importância cada vez maior nessa questão (GOES et al., 2009).

A produção do biodiesel no Brasil é bastante favorecida pela localização geográfica do mesmo. Como este é um país tropical, bem iluminado, possui amplos recursos hídricos e temperaturas médias anuais sem variações muito bruscas, na maior parte de suas regiões, ele é propício à plantação de diversas espécies vegetais que podem gerar biodiesel (ABDALLA, 2008). A importância da produção de biocombustíveis pode se destacar em alguns fatores, tais como: uma maior independência referente ao petróleo, como fonte de combustível; nova utilidade para espécies vegetais; redução na liberação de dióxido de carbono (FERREIRA et al., 2008). Para o Brasil, isso significa uma ampliação das possibilidades de produção, uma menor dependência ao custo do petróleo e uma visão mais sustentável para as suas fontes de combustível (BRAGA, 2012).

Esse biocombustível é obtido principalmente a partir de óleos e gorduras de origem vegetal (mamona, dendê, canola, girassol, amendoim, soja e algodão) de origem animal (sebo bovino, gordura suína) e de óleos e gorduras residuais (OGR) (OSAKI; BATALHA, 2011), e assume cada vez maior importância quando utilizado puro (B100) ou misturado ao diesel de petróleo, na geração de energia elétrica ou no transporte veicular (GOES et al., 2009).

Dentre as principais matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel brasileiro, a soja se destaca como principal produto, como mostra a Figura 5.1, contribuindo com cerca de 78% do óleo produzido, e a previsão é de que essa situação não se modificará nos próximos anos (SOUZA, 2010; CRESTANA, 2005). Essa cultura tem uma cadeia produtiva organizada e está no limite da fronteira tecnológica mundial, sendo o Brasil o segundo maior produtor mundial dessa oleaginosa (GOES et al., 2009).

A principal vantagem da utilização do óleo de soja para a produção do biodiesel é que o mesmo não precisa ser submetido ao pré-tratamento de redução de ácidos graxos





O óleo utilizado para produzir o biodiesel contém, essencialmente, triglicerídeos, pequenas quantidades de ácidos graxos livres, fosfolipídeos, pigmentos, esteróis e tocoferóis, além de traços de algumas outras substâncias e metais (DOWD, 1996; WANG et al., 2007).

Por ser um éster derivado da combinação de óleos vegetais ou gorduras e do álcool, a reação não se processa com um rendimento de 100%. Assim, a reação gera como co-produto principal a glicerina (QUINTELLA et al., 2009a). Logo, uma elevada produção de biodiesel, estará associada a uma elevada produção de glicerina. A glicerina em geral possui três grupos hidroxilas em sua cadeia, o que faz com que a mesma mantenha fortes ligações interatômicas com água (ligações de hidrogênio), necessitando de um alto gradiente de energia para mudar o estado físico da solução (ALBA, 2009).

A grande produção de biodiesel no Brasil aumentou o mercado de glicerina, em média, para cada 100 litros de biodiesel produzido geram-se 10 quilos de glicerina, o que corresponde a cerca de 10% a 12% do produto final (VASCONCELOS, 2012). Acredita-se que o mercado químico atual não terá condições de absorver tal oferta e novas aplicações deverão ser desenvolvidas (QUINTELLA et al., 2009a).

Com a implementação do B5, o consumo de biodiesel no Brasil passa a produzir entre 2,2 a 2,4 bilhões de litros, o que deverá saturar o mercado com glicerina (MACEDO et al., 2004).

A glicerina bruta apresenta algumas impurezas que tornam esse subproduto inadequado para uso direto da indústria de cosméticos, e a sua purificação tem um custo mais elevado do que a obtenção da glicerina por outras fontes. No entanto, o seu uso sem purificação adicional barateia a sua utilização (MELO, 2011). A utilização de óleos de gorduras residuais – OGR como matéria-prima para o biodiesel, já possui viabilidade técnica comprovada em laboratório (HOCEVAR, 2005).

Vários são os graus de pureza da glicerina disponíveis comercialmente, de uma maneira geral, esses produtos se diferem no seu conteúdo de glicerol e outras características, como: odor, cor e algumas impurezas como, ácidos, ésteres, álcalis e alcoóis (MUSSE, 2009).

Segundo Quintella et al. (2009a), a glicerina é usualmente classificada no mercado como:

1. glicerina Bruta (GB): glicerina com um baixo grau de pureza, tendo a formação típica de 40% a 90% de glicerina, 8% a 50% de água, menos de 2% de metanol e 0% a 10% de sais;
2. glicerina Crua: glicerina submetida ao processo de aquecimento para recuperação do álcool e pré-prurificação para remoção de sabões, ácidos graxos, sais e resíduos do catalisador. Apresenta de 75% a 90% de glicerol;

3. glicerina técnica ou industrial USP 99,5% (*United States Pharmacopeia*): produto contendo 99,5% de glicerina, obtida por um processo de purificação;
4. glicerina técnica ou industrial USP 99,6%: produto contendo 99,6% de glicerina de origem vegetal, já tendo passado pelo processo de purificação;
5. glicerina técnica ou industrial USP/FCC – Kosher 99,5%: produto contendo 99,5% de glicerina fabricada pelo processo Kosher;
6. glicerina técnica ou industrial USP/FCC – Kosher 99,7%: produto contendo 99,7% de glicerina fabricada pelo processo Kosher.

A Glicerina Bruta assim que é purificada, pode ser utilizada na produção de fármacos, xaropes, elixires, expectorantes, pomadas, plastificantes para cápsulas de medicamentos, anestésicos, antibióticos e antissépticos, como espessante e umectante ou petroquímica por meio da sua oxidação ou redução (JOHNSON et al., 2007).

A contaminação de solos por hidrocarbonetos derivados de combustíveis é uma questão ambiental relevante no cenário atual. O contato direto de efluentes líquidos e resíduos sólidos no solo é a principal fonte de contaminação das águas subterrâneas, sendo as principais fontes de contaminação os vazamentos em postos de abastecimento, tubulações, tanques de estocagem e as empresas retalhistas de abastecimento (CHIARANDA, 2011). Quando o contaminante orgânico entra em contato com o solo ocorre uma variedade de efeitos físicos, químicos e biológicos (SELL, 2006). Por possuir espaços vazios o solo tem a capacidade de filtrar, reter ou liberar as substâncias presentes no óleo (SILVA, 2007). Uma maior ou menor retenção de poluente vai depender do tipo de solo, pois suas matrizes são complexas e apresentam grande afinidade química por diversos compostos (MEYER, 2011), dessa forma se faz necessário o uso de processos mais eficientes e baratos para a remoção desses contaminantes. Apesar de uma série de estudos acerca dos métodos de remediação (GHISELLI, 2001), a baixa eficiência de muitos revela a necessidade de desenvolver pesquisas inovadoras que aprimorem as técnicas já existentes, fazendo com que exista uma relação mais aceitável do custo-benefício (CHU, 2003). Além disso, cada caso requer um estudo antecipado para avaliar o contaminante, as características do ambiente, custo e o tempo que se deseja recuperar o solo, para assim, utilizar o método mais apropriado para cada situação.

Dentre os processos de remediação de solo mais utilizados, o segundo mais viável economicamente é a lavagem do solo ou *soil washing* realizado *ex situ* (SANCHES, 2009). Esse processo realiza a separação dos contaminantes presentes no solo por meio da lavagem do mesmo com algum fluido, através da aplicação de energia mecânica (pressão). Este



Glicerina*	Glycerin*	Soybean*	Purified*	"Residual Oil*"	Biodiesel*	Óleo*	Remediação*	Petrol*	Solo*	Biorremediação*	Microorganism*	Diesel*	B09C1	Termo de ligação	Patentes encontradas
x								x						and	620
x									X					and	138
x										X				and	1
x											X			and	157
x												X		and	288
x													x	and	11
Total de patentes analisadas															1233

As linhas amarelas da Tabela 1 indicam o conjunto de palavras-chave ou códigos selecionados para realizar a pesquisa e a linha verde indica que não existe nenhuma patente depositada sobre o assunto glicerina e remediação. O código B09C1 utilizado no estudo está relacionado com os processos de remediação de solos contaminados. Utilizando apenas a palavra-chave glicerina, o resultado da busca apresentou um valor muito alto, logo foi necessário fazer a combinação com outras palavras-chave para direcionar a pesquisa para o tema do trabalho.

Foram analisadas 1233 patentes que abrangeram o maior número de palavras-chave e códigos. As mesmas foram importadas para o programa Vantage Point<sup>®</sup>, onde foram tratados os dados, retirando repetições e efetuando limpeza.

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Vários países (França, Áustria, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, Itália, Holanda, Finlândia e Suécia), na América do Norte (Estados Unidos) e na Ásia (Japão), passaram a investir muito na produção e viabilização comercial do biodiesel, devido à importância do cumprimento da legislação comunitária em matéria de qualidade dos combustíveis, emissões

dos veículos e qualidade do ar, cumprimento ao Protocolo de Kyoto (FERREIRA et al., 2010). Com isso a produção concomitante de glicerina também aumentou, forçando esses países a desenvolver destinos tecnológicos para esse co-produto.

Dentre as patentes analisadas, pode-se perceber, através da Figura 3 que a China representa o país que mais desenvolve tecnologia acerca da aplicação da glicerina. O principal destino das exportações brasileiras de glicerina é a China. Em 2009, esse país importou aproximadamente 89 mil toneladas de glicerina, ou seja, 88% do total exportado pelo Brasil, enquanto que, em 2010, o montante chega a 86% (PINHEIRO, 2011). Grande parte da glicerina produzida no Brasil era exportada para os Estados Unidos, mas com o aumento dos custos de transporte, a maior parte está sendo enviada à China (MACEDO et al., 2004). A China, assim como a Coreia do Sul e o Japão, utiliza a glicerina para gerar energia através da queima desse co-produto e na produção de diversos produtos de higiene e medicamentos.

Os EUA, que ocupam a quarta posição entre os países que mais depositam patentes nessa área, utilizam boa parte da glicerina na produção de medicamentos, além de utilizá-la como plastificante para concreto bombeado ou como fluido para perfuração de poços de petróleo. Outra aplicação é o uso como componente energético em rações animais. A glicerina é utilizada também como aditivo em alimentos desde 1959 nos Estados Unidos, reconhecida como substância atóxica. No Brasil, a utilização da glicerina como aditivo na alimentação humana e animal é assegurada pela resolução nº 386 de 5 de Agosto de 1999 (SILVA, 2013). A grande motivação americana para o uso do biodiesel é a qualidade do meio ambiente. Os americanos estão se preparando, com muita seriedade, para o uso desse combustível especialmente nas grandes cidades. A capacidade de produção estimada é de 210 a 280 milhões de litros por ano, aumentando em paralelo a produção de glicerina. A percentagem que tem sido mais cogitada para a mistura no diesel e petróleo é a de 20% de biodiesel (B20).

A Alemanha aparece como o sexto país que mais depositou patentes utilizando a glicerina para diversos fins. Tal posição está associada ao expressivo programa de produção de biodiesel a partir da canola (colza) estabelecido por esse país, sendo hoje o maior produtor e consumidor europeu de biodiesel, com capacidade de 1 milhão de toneladas por ano. O modelo de produção na Alemanha, assim como em outros países da Europa, tem características importantes. Nesse país, os agricultores plantam a canola para nitrogenar naturalmente os solos exauridos daquele elemento e dessa planta extraem óleo, que é a principal matéria-prima para a produção do biodiesel. Depois de produzido, o biodiesel é

distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivação. Esse país conta com uma rede de mais de 1.000 postos de venda de biodiesel (FAIRBANKS, 2009).

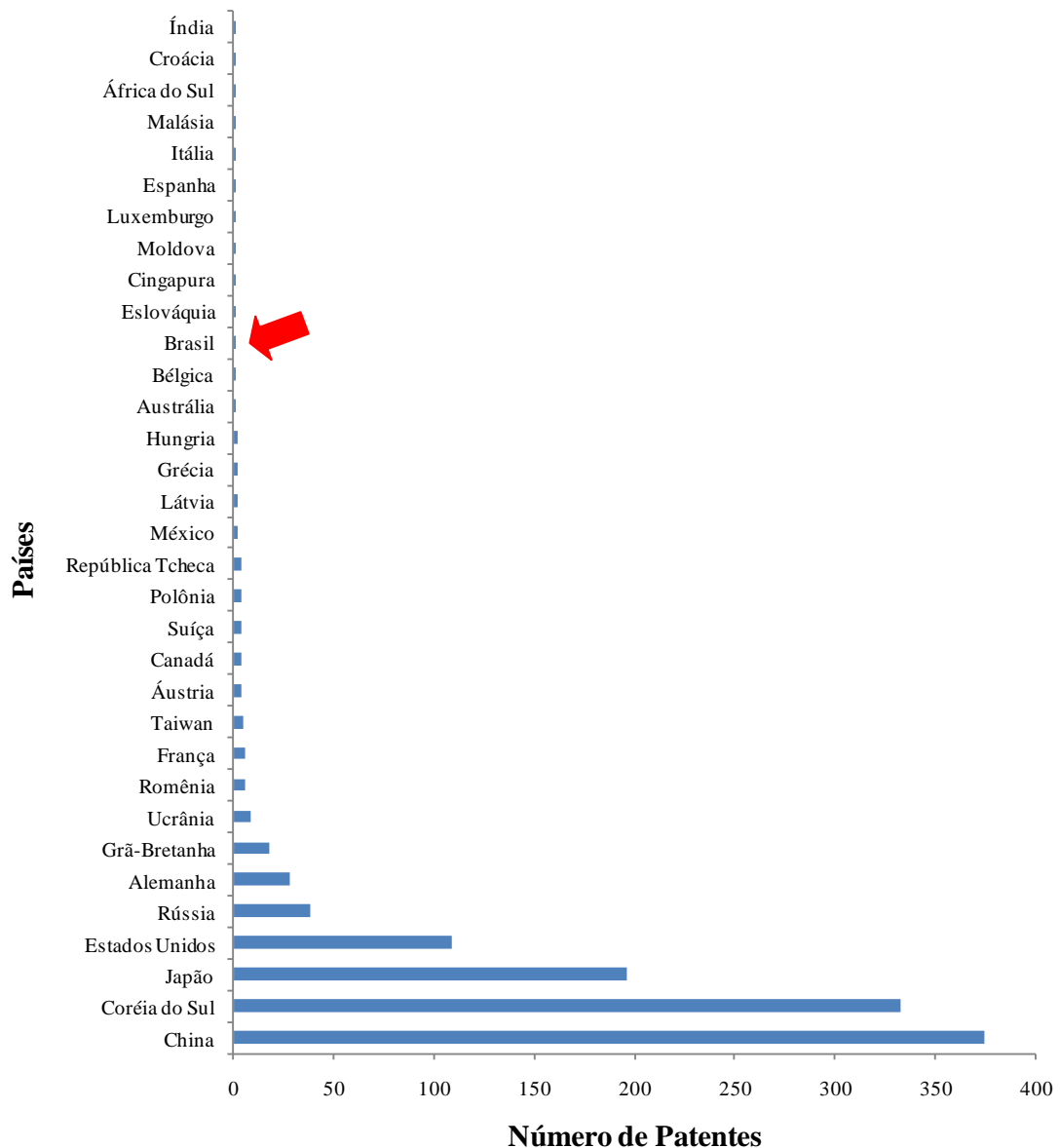
A França é atualmente o segundo maior produtor europeu de biodiesel, com capacidade de 460 mil toneladas por ano, no entanto apresenta um baixo desenvolvimento tecnológico ligado ao uso do principal co-produto da produção do biodiesel. As motivações e os sistemas produtivos de biodiesel na França são semelhantes aos adotados na Alemanha, porém o combustível é fornecido no posto já misturado com o óleo diesel de petróleo na proporção atual de 5%. Contudo, esse percentual deverá ser elevado para 8%. Atualmente, os ônibus urbanos franceses consomem uma mistura com até 30% de biodiesel (PINHEIRO, 2011).

O Brasil (Figura 5.3) se apresenta apenas com uma patente depositada sobre o assunto. Apesar da sua alta produção, o seu aproveitamento ainda é considerado um problema, implicando na necessidade de pesquisas em vários campos, desde os processos produtivos iniciais. Boa parte da glicerina gerada nas plantas de biodiesel no Brasil é queimada em fornos e caldeiras para geração de energia calorífica em unidades industriais, como na produção do mesmo biocombustível, além de olarias e siderúrgicas. Essa queima é uma atividade ambientalmente correta, porque o glicerol substitui a lenha e combustíveis fósseis, como óleo combustível e carvão (VASCONCELOS, 2012). A glicerina produzida no Brasil, obtida de sebo ou óleos vegetais, também é direcionada para a indústria alimentícia, cosméticos e produtos farmacêuticos, mas também possui clientes na produção de fumo e na indústria de tintas (LOPES et al., 2011).

Assim como o Brasil, a Malásia possui apenas um depósito de patente relacionada a produção de cosméticos. Nesse país foi criado um programa para a produção de biodiesel a partir do óleo de palma. O país é o maior produtor mundial desse óleo, com uma produtividade de 5.000 kg de óleo por hectare ano. A primeira fábrica entrou em operação em 2004, com capacidade de produção equivalente a 500 mil toneladas por ano. A perspectiva de extração de vitaminas A e E permitirá a redução dos custos de produção do biodiesel (FAIRBANKS, 2009).

A Argentina, com 3,3 bilhões de litros, tornou-se em 2011 o maior exportador mundial de biodiesel, superando os Estados Unidos (3,1 bilhões de litros), o Brasil e a Alemanha (2,4 bilhões de litros), no entanto toda a glicerina produzida é exportada para países como a China, refletindo a necessidade no desenvolvimento de tecnologia para absorver a alta produção desse co-produto.

Figura 5.3. Desenho esquemático mostrando graficamente o depósito de patentes por países.

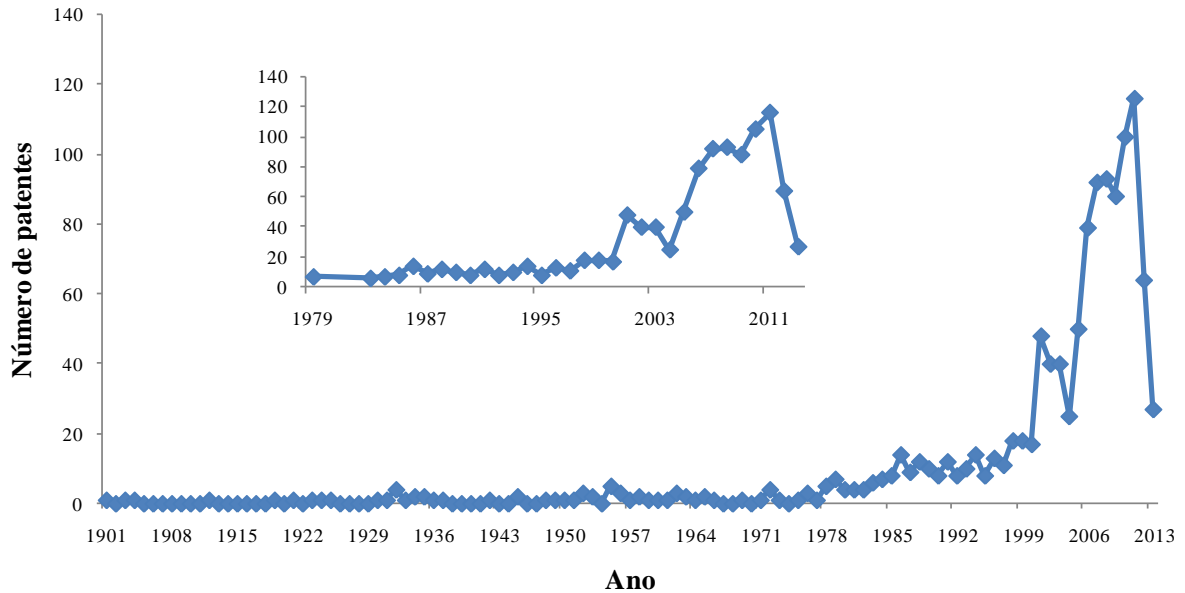


Na Figura 5.4 o gráfico maior mostra a evolução anual em todo o período analisado (1901-2013), já o gráfico menor apresenta em outra escala e com mais clareza os picos de depósito de patentes no período de 1970 a 2011. Pode-se perceber claramente que até 1980 os depósitos de patentes eram quase que constantes, variando de uma a duas patentes depositadas por ano. Esse desinteresse para desenvolver tecnologias nessa área, está diretamente relacionado à baixa produção de biodiesel. Até 1949, todo o glicerol produzido no mundo era decorrente da indústria do sabão, também como um subproduto. Depois surgiu a glicerina sintética obtida a partir do petróleo. Após meados da década passada, quando o biodiesel começou a ser produzido em grandes volumes por vários países, houve uma explosão na produção e oferta de glicerol. Atualmente estima-se que 1,5 milhão de toneladas



desse co-produto são provenientes apenas das usinas de biodiesel instaladas no planeta (VASCONCELOS, 2012).

Figura 5.4. Evolução anual na deposição das patentes (1901-2013).



Historicamente, o uso direto de óleos vegetais como combustível foi rapidamente superado pelo uso de óleo diesel derivado de petróleo por fatores tanto econômicos quanto técnicos. Antes da década de 50, os aspectos ambientais, que hoje privilegiam os combustíveis renováveis como o óleo vegetal, não eram considerados importantes.

Como houve a necessidade no desenvolvimento de pesquisas com o intuito de encontrar fontes alternativas de energia, as experiências acabaram por revelar um novo combustível, chamado de biodiesel, originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao óleo diesel, que liderava o mercado desde a década de 50.

Observa-se que após o ano de 2000, ocorreu um maior desenvolvimento de tecnologia nessa área. Esse fato está relacionado a busca crescente por “energia limpa e renovável”.

No Brasil, o uso extensivo de biocombustíveis começou na década de 1970, com o programa do álcool combustível (Pró-Alcool) e, mais recentemente, incorporou-se o uso de biodiesel. Picos de crescimento após 2010 estão relacionados ao aumento acelerado na produção de biodiesel no mundo. Na União Européia, por exemplo, foram produzidos 7,56 milhões toneladas de biodiesel em 2008, sendo que aproximadamente um quinto desse valor, equivale a glicerina (PARENTE, 2003).

Em 2008, o preço da glicerina bruta estava em torno de R\$ 105,00/tonelada, já o da glicerina bidestilada com 96% de pureza encontrava-se a partir de R\$ 2.100,00/tonelada, e finalmente, a glicerina farmacêutica de grau USP (“*United States Pharmacopea*”) com pureza maior que 99,5% era comercializada por R\$ 2.500,00/tonelada, ou seja, um valor quase vinte e quatro vezes maior quando comparado ao valor da glicerina sem tratamento (LOPES et al., 2011).

No Brasil, desde janeiro de 2010 o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) obriga a adição 5% de biodiesel na mistura de óleo diesel derivado do petróleo. Nesse mesmo ano ocorreu uma produção de dois bilhões e quatrocentos milhões de litros de biodiesel, ocorrendo uma formação excedente do seu principal co-produto, a glicerina (BRASIL, 2005). O resultado disso foi um aumento exorbitante da oferta nacional, já que a produção ultrapassou de 100.000 toneladas/ano de glicerina em 2008, para cerca de 250.000 toneladas/ano em 2010 (LOPES et al., 2011).

Analisando as patentes encontradas, percebeu-se que existe apenas uma patente depositada utilizando a glicerina no processo de biorremediação, como mostra a Figura 5.5. Nesse documento (TW201402242-A) a glicerina é apresentada como uma potencial fonte de energia, auxiliando na proliferação de microorganismos capazes de remediar um solo ou água contaminada com poluentes orgânicos. Dentre as várias técnicas de aplicação da Biorremediação *in situ*, a bioestimulação é a mais imediata e simples de tratamento, envolvendo a adição de nutrientes e oxigênio necessários para acelerar o processo (CUNHA et al, 2008).

Observa-se que existe uma grande quantidade de patentes depositadas acerca da produção de biodiesel. Essas patentes mostram técnicas que podem ser aplicadas para diminuir a quantidade de glicerina produzida durante a reação que dá origem ao biodiesel, aumentando o rendimento desse biocombustível.

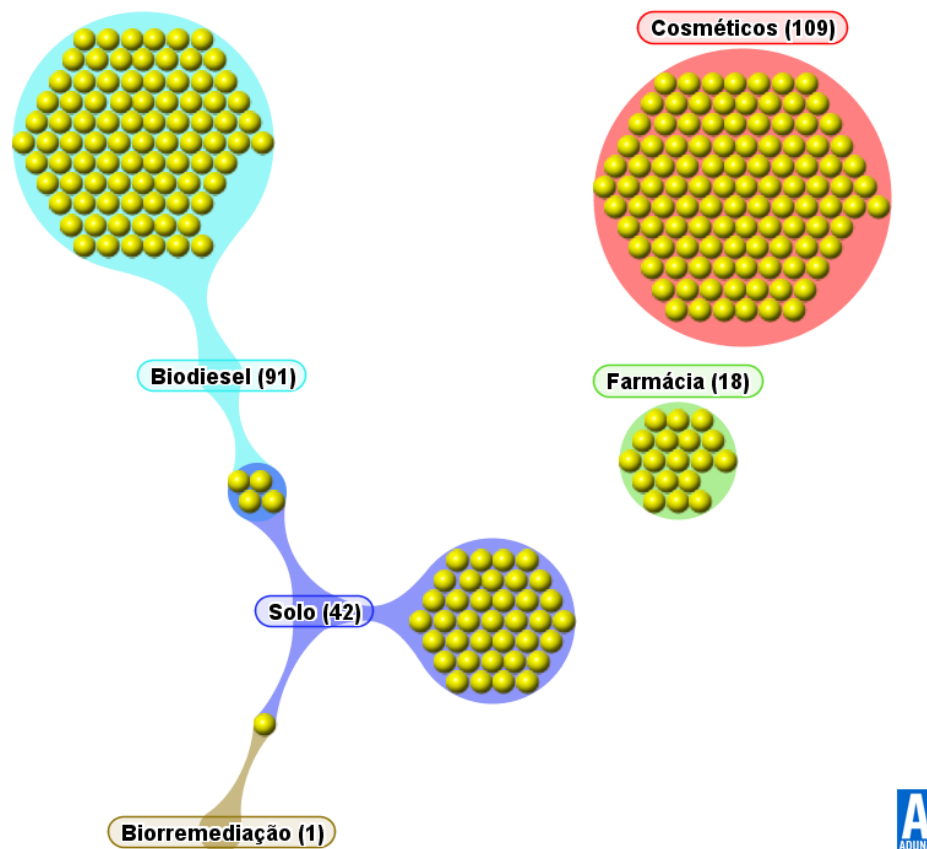
A maioria das patentes analisadas está relacionada à produção de cosméticos em geral (hidratantes, xampus, condicionadores de cabelo, tônicos capilares, loções, protetores solares, cremes pós-sol, géis, loções de barbear, desodorante e utensílios de maquiagem).

Já a aplicação da glicerina em solos está ligada ao desenvolvimento de adubos e fertilizantes químicos, que visam suprir as deficiências em substâncias vitais à sobrevivência de vegetais, com o objetivo de melhorar a produção.

Recentemente, a GB foi utilizada como fluido de recuperação avançada de petróleos parafínicos. A injeção contínua desse co-produto permitiu um fator de recuperação

pelo menos duas vezes superior, comparados aos obtidos com o surfactante LAS, o polímero PEO, e a glicerina comercial. Essa alta recuperação de petróleo está associada à redução da razão de mobilidade promovida pela GB em relação ao óleo e pelo seu comportamento similar a uma mistura ASP (solução de alcalino-surfactante- polímero). (MUSSE, 2009). Os resíduos alcalinos poderiam reagir com os componentes do óleo formando surfactantes, *in situ*, que reduziram a tensão interfacial óleo/água/rocha e mobilizaram o óleo trapeado por capilaridade (BORGES, 2009).

Figura 5.5. Setores onde mais foram depositadas patentes utilizando a glicerina como matéria-prima



## 5.4 CONCLUSÃO

A falta de estudos para verificar a viabilidade técnica e econômica da utilização da glicerina na remediação de solos impactados por atividades petrolíferas mostra a necessidade do desenvolvimento de pesquisas nessa área. Para a utilização desse co-produto as propriedades físicas e químicas do solo e do fluido de lavagem devem ser avaliados. Para esse novo campo de pesquisa, a glicerina poderia ser utilizada em procesos de remediação *ex situ* conhecido por *soil washing* em solos contaminados por poluentes orgânicos, pois apresenta

diversas características que favorecem a sua utilização para essa finalidade. O emprego da glicerina como fluido de lavagem em solos contaminados por poluentes orgânicos pode gerar pelo menos quatro impactos, são eles: econômico por agregar valor a um co-produto, além de recuperar áreas contaminadas; tecnológico através da geração de um fluido de lavagem inovador composto por co-produtos da produção do biodiesel, capaz de reduzir a concentração dos contaminantes presentes em um solo contaminado por diversas fontes: vazamentos em postos de abastecimento, tubulações, tanques de estocagem e as empresas retalhistas de abastecimento. Além disso, a produção do biodiesel estaria mais próxima da sustentabilidade, pois além de não concorrer com pequenos produtos e nem interferir na indústria alimentícia, o descarte dos seus resíduos que representa um gargalo em sua produção, seria destinado ao objetivo do presente projeto; científico com o crescimento da parceria indústria-universidade; ambiental através da diminuição de contaminantes orgânicos no solo, devolvendo ao mesmo a capacidade de recuperação de suas características iniciais.

## 5.5 AGRADECIMENTO

Este estudo foi realizado com o apoio financeiro da Petrobras (Processo UFBA nº 23066.018844/1165) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## 5.6 REFERÊNCIAS

ABDALLA, A. L. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Piracicaba, v. 37, p. 260-258, jul. 2008.

ALBA, K. D. **Uma alternativa para a glicerina oriunda da produção do biodiesel: preparo de polióis e aplicação em adesivos poliuretânicos**. 2009. 105f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Florianópolis, 2009.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural (SRP) - Boletim Mensal do Biodiesel**, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em < <http://www.ubrabilio.com.br>>. Acesso em: 03 fev. 2014.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico (SPDT) - Evolução do mercado de combustíveis e derivados: 2000-2012**, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 03 fev. 2014.

BRAGA, C. F. G. V.; BRAGA, L. V. Desafios da energia no Brasil: panorama regulatório da produção e comercialização do biodiesel. **Cadernos EBAPE.BR**, Lisboa, vol. 10, n. 3, p. 751-762, Jan. 2012.

BRASIL. Lei 11.097 de 13/01/2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 15 jan. 2005**. Disponível em: < [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato20042006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato20042006/2005/Lei/L11097.htm)>. Acessado em 26 jun. 2014.

CHIARANDA, H. S. **Alterações Biogeoquímicas em águas subterrâneas impactadas por biodiesel de soja e misturas de diesel/biodiesel (B20)**. 2011. 221f. Tese (Doutorado em engenharia ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2011.

CHU, W. Remediation of Contaminated Soils by Surfactant – Aided Soil Washing. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, Hong Kong, v. 7, n. 1, p. 19-24, jan. 2003.

CRESTANA, S. Matérias-primas para a produção do biodiesel: priorizando alternativas. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica**, São Paulo, v.1, n.1, p. 1-35, ago. 2005.

DOWD, M. K., Composition Characterization of Cottonseed Soapstocks. **Journal of the American Oil Chemists Society**, New Orleans, v. 73, n.10, p. 1287-1295, out. 1996.

FAIRBANKS, M. Glicerina: Crescimento do biodiesel provoca inundação no mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações. **Revista Química e Derivados**, v. 487, n.4, p. 1-20, jul. 2009.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Revista Química Nova**, v. 28, n. 1, p.19-25, 2005.

FERREIRA, S. L.; SANTOS, A. M.; SOUZA, G. R.; POLITO, W. L.; MÓDOLO, D. L. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Revista Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 539-545, 2008.

GHISELLI, G. **Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando reagente de fentron**. 2001. 119f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

HOCEVAR, L. Biocombustível de óleos e gorduras residuais – a realidade do sonho. In: Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, 2., 2005, Lavras. Disponível em: < [http://oleo.ufla.br/anais\\_02/artigos/t116.pdf](http://oleo.ufla.br/anais_02/artigos/t116.pdf)>. Acessado em 24 jul. 2014.

JOHNSON, D. T.; TACONI, K. A. The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production. **Environmental Progress**, v. 26, n. 4, p. 338–348, dez. 2007.

MACEDO, G. A; MACEDO, J. L. Biodiesel: Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, Campinas, v. 32, n. 1, p.38-46, jan. 2004.

MANEERAT, S. Production of biosurfactants using substrates from renewable-resources. **Songklanakarín Journal Science Techonlogy**, Hat Yai, v. 27, n. 3, p. 675-683, ago. 2005.

MELO, E. G. V. **Avaliação da glicerina bruta na estimulação de bactérias hidrocarbonoclásticas para remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos**. 2011. 68f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MEYER, D. D. **Avaliação da biodegradabilidade de misturas de diesel e biodiesel (B0, B20 e b100) em dois solos com diferentes granulometrias**. 2011. 161f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 639-648, mar. 2009.

MUSSE, A. P. S. **Recuperação avançada de petróleo (EOR) pela injeção de glicerina bruta (GB) e integração do EOR à captura de CO<sub>2</sub> para armazenamento geológico (CCGS) em campos maduros**. 2009. 288f. Tese de doutorado (Doutorado em Energia e Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2009.

OSAKI, M.; BATALHA, M. O. Biodiesel and vegetable oil production in Brazil: reality and challenge. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, v. 13, n. 2, p. 227-242, jan. 2011.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. 1. Ed. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PINHEIRO, R. S. **Processos de inovação tecnológica para a glicerina produzida no processo de obtenção de biodiesel no Brasil**. 2011. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, Salvador, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009a.

SANCHES, V. L. **Remediação de solos da formação são paulo contaminados por vapores de gasolina**. 2009. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SCHAEFER, A.; VICTOR, D. G. Global Passenger Travel: implications for carbon dioxide emissions. **Energy**, v. 24, n. 1, p. 657-679, jan. 1998.

SILVA, D. N. **Remediação de solos impactados com poluentes orgânicos usando os reagentes de fenton**. 2007. 124f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SOUZA, J. D. F., PAULILLO, L. F. O biodiesel brasileiro: matérias-primas, agroindústrias e a agricultura familiar. In: Congresso da sociedade brasileira de economia, administração e sociologia rural, 48., 2010, Campo Grande. Disponível em: < <http://www.sober.org.br/palestra/15/974.pdf> >. Acessado em 24 jul. 2014.

VASCONCELOS, Y. Resíduos bem-vindos: Subproduto do biodiesel pode ser usado para suprimir poeira de vagões de minério. **Revista Pesquisa FAPESP**. Edição 196. São Paulo, 2012. Disponível em: < <http://revistapesquisa.fapesp.br>> Acesso em: 27 jul. 2012.

WANG, Z. M.; LEE, J. S.; PARK, J. Y.; WU, Z. C.; YUAN, H. Novel biodiesel production technology from soybean Soapstock. **Korean Journal Chemistry Engineering**, v. 24, n. 6, p. 1027-1030, abr. 2007.

## 6 AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE CO-PRODUTOS DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL NA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO DIESEL

### Resumo

O presente estudo avaliou a eficiência de três tipos de glicerina, co-produtos da produção do biodiesel no processo de lavagem *ex situ* de solos contaminados artificialmente com óleo diesel. A simulação em escala de bancada foi conduzida em uma coluna devidamente projetada para suportar as variações de pressão geradas pela injeção dos fluidos de lavagem. Os fluidos foram aplicados em dois horizontes distintos (A e C) de um Neossolo quartzarênico. As quantidades de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), antes e após a lavagem foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS). Os resultados mostraram um excelente desempenho desses co-produtos no processo de remoção do óleo diesel do solo, com remoção de HTP com eficiência de 78% a 95% e HPA de 3 a 5 anéis com eficiência de 75 a 96%, considerando todos os ensaios realizados.

Palavras Chaves: remediação, solo, óleo diesel, glicerina.

### Abstract

This study evaluated the effectiveness of three types of glycerin co-product of biodiesel production in the washing process *ex situ* artificially contaminated with diesel soils. The laboratory scale simulation was performed on a column duly designed to withstand pressure variations generated by the injection of the lavage fluids. The fluids were applied at two different horizons (A and C) of a characteristic Neossolo quartzarênico. The amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) and total petroleum hydrocarbons (TPH's), before and after washing were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The results showed an excellent performance of these co-products in the removal of the diesel process of soil, with removal of TPH with efficiency of 78% to 95% and PAH 3 and 5 rings with efficiency 75% to 96% considering all tests.

*Keys words: Remediation, soil, diesel, glycerin.*



## 6.1 INTRODUÇÃO

A contaminação de solos e de águas subterrâneas por combustíveis derivados de hidrocarbonetos é uma questão ambiental relevante no cenário atual. As principais fontes de contaminação do solo por poluentes orgânicos ocorrem através de vazamentos em postos de abastecimento, tubulações e até mesmo em tanques de armazenamento (CHIARANDA, 2011). O combustível derivado de petróleo mais consumido no Brasil é o óleo diesel, devido ser grandemente utilizado no transporte rodoviário, tanto de passageiros quanto de cargas.

O óleo diesel é um composto gerado durante o processo de fracionamento do petróleo a uma temperatura entre 250°C e 350°C, são obtidas frações chamadas de óleo diesel leve e pesado, essenciais para a produção do óleo diesel (CNT, 2012). Esse óleo possui em sua composição hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos com baixa concentração de N, S e O (GONÇALVES, 2002). Além disso, é um produto inflamável, de toxicidade média, límpido, volátil, isento de material em suspensão e com odor forte e característico (VILLA et al., 2010).

Quando o óleo diesel entra em contato com o solo ocorre uma variedade de efeitos físicos, químicos e biológicos. Por possuir espaços vazios, o solo tem a capacidade de filtrar, reter ou liberar as substâncias presentes no óleo (SILVA, 2007). Uma maior ou menor retenção desse poluente vai depender do tipo de solo, pois suas matrizes são complexas e apresentam grande afinidade química por diversos compostos (MEYER, 2011), dessa forma faz-se necessário o uso de processos específicos, que sejam eficientes e de baixo custo para remediar a área impactada.

A remediação de solos pode ocorrer de duas maneiras: no próprio local da contaminação (*in situ*), ou em outro local que não seja a área contaminada (*ex situ*) (EPA, 2008). O tratamento *ex situ* apresenta um menor período de tempo requerido para a remediação, além de se ter uma certeza maior sobre a uniformidade do tratamento. A principal desvantagem é a necessidade de escavação do solo, acarretando maiores custos e maior risco de exposição (NASH et al., 2006; ÁVILA, 2003; LEWANDOWSKI; PRZEWLÓCKI, 1995).

A biorremediação é a técnica que apresenta o menor custo no tratamento de solos contaminados, e está relacionado à quebra ou degradação de compostos orgânicos através do metabolismo de microorganismos vivos (SILVA, 2002). A segunda técnica mais viável economicamente é a lavagem do solo, e é considerada uma tecnologia de transferência de meios, consistindo de uma técnica não-destrutiva, podendo ser aplicada *in-situ* (*soil flushing*) ou *ex-situ* (*soil washing*).

A lavagem do solo aplicada *ex situ* (*soil washing*), utiliza a combinação da separação física e separação aquosa para reduzir as concentrações dos contaminantes a níveis que se situem dentro dos objetivos definidos pela remediação. Este método é utilizado juntamente com outras tecnologias para completar a remediação do local, pois a mesma não desintoxica ou altera significativamente os contaminantes, mas transfere-os para fora do solo ou para o fluido de lavagem (ANDERSON, 1993).

Muitos fluidos de lavagem são desenvolvidos com o objetivo de diminuir a tensão interfacial do contaminante com a fase sólida do solo e aumentar a degradação do poluente (CHU, 2003). O fluido mais utilizado nos processos de lavagem de solo é a água, podendo ser aditivada com um ácido, um solvente orgânico, entre outros. Os aditivos empregados podem interferir no processo de tratamento da água de lavagem e, neste caso, alguns aditivos deletérios a esse tratamento devem ser removidos ou neutralizados por tratamento preliminar da água de lavagem.

É comum utilizar a lavagem com o auxílio de tensoativos seguido de separação por flotação. A lavagem utilizando soluções de tensoativos é uma técnica que vem sendo utilizada com sucesso nos últimos anos, pois favorece a dessorção dos contaminantes, melhorando o desempenho do processo de remediação (MARQUES, 2012).

Em trabalhos posteriores, comprovou-se que os surfactantes aquosos hidrofílicos não iônicos são indicados para a lavagem de fenóis clorados e hidrocarbonetos de petróleo em solos, com eficiência de remoção que chega a 90%, resultado este que se mostra bem superior a lavagem apenas com água (FORMOSINHO et al., 2000). No entanto, o uso de surfactantes não mostra qualquer vantagem sobre a lavagem apenas com água quando se trata de compostos hidrofílicos (MARQUES, 2012).

Wayt et al., (1989) realizaram estudos de campo e mostraram que o arraste no solo e as fortes chuvas interferem significativamente no processo de lavagem do solo. Já Bogan (2003) propôs o uso de uma microemulsão de óleos vegetais para auxiliar a lavagem *ex situ*, promovendo a dessorção de poluentes hidrofóbicos e permitindo o subsequente tratamento e disposição.

Neste trabalho, realizou-se em escala de bancada a aplicação da técnica de lavagem do solo *ex-situ* (*soil washing*) em dois horizontes (A e C) do Neossolo quartzarênico, utilizando a GB de soja, a GB de OGR e a Glicerina purificada (P.A.). As quantidades de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), antes e após a lavagem foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS).

## 6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.2.1 Descrição da Área de Coleta do Solo

O Neossolo quartzarênico utilizado nos testes de contaminação e lavagem *ex situ* foi coletado no município de Jaguaripe situado no Estado da Bahia, com o objetivo de delimitar a área de estudo. A coleta foi realizada no dia 04 de setembro de 2013 e as coordenadas geográficas do local são: 05° 21' 9" S, 85° 62' 9" W, altitude de 84 m e temperatura média anual de 25°C.

Com o objetivo de analisar o comportamento desse solo quando contaminado com óleo diesel, foram coletados o horizonte A e o horizonte C do solo estudado. Cada horizonte foi coletado através de uma pá, sendo descartadas as partes em contato com a pá, e armazenado em uma caixa revestida com papel alumínio, com capacidade máxima de 45 Kg. As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER), localizado no Instituto de Química da UFBA, para serem caracterizadas.

### 6.2.2 Caracterização do Solo

Cada horizonte coletado foi inicialmente peneirado em uma malha com abertura de 2,38 mm (8 Mesh) para eliminação de sólidos grosseiros (restos de raízes, folhas em decomposição e outros materiais ricos em matéria orgânica). Logo após esse processo, cada horizonte foi lavado e seco a 105°C em uma estufa durante 24 horas (ABNT, 1986).

Com o objetivo de eliminar a matéria orgânica de cada horizonte, os mesmos foram calcinados em um forno mufla microprocessado da Quimis, modelo Q318M, a uma temperatura de 500° C durante cinco horas, segundo o método “*Loss Ignition*” (TORRADO et al., 1999).

Antes da contaminação artificial realizada em laboratório, as propriedades físicas e químicas foram determinadas. A análise granulométrica foi realizada utilizando o método de difração a laser através do analisador de partículas, modelo 1064 by CILAS. As medidas de pH foram realizadas utilizando um potenciômetro com eletrodo combinado, segundo a Embrapa (1997). A porosidade efetiva foi determinada pelo método da proveta, segundo a Embrapa (1997). O ensaio para a determinação do coeficiente de permeabilidade foi realizado de acordo com a norma nacional, a NBR 13292 (Determinação do coeficiente de permeabilidade de solos granulares a carga constante) e a massa específica dos dois horizontes superficiais foi determinada através no método da proveta, segundo a (EMBRAPA, 1997). Essas duas últimas propriedades foram medidas no laboratório de geotecnia

(LABOTEC 1) do Departamento de Tecnologia da Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS). Os resultados constam na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Propriedades físico-químicas dos Horizontes A e C do Neossolo quartzarênico coletado.

<b>Textura</b>	<b>Horizonte A</b>	<b>Horizonte C</b>
Areia	85,93%	89,59%
Silte	13,43%	9,64%
Argila	0,64%	0,70%
pH	5,5	4,7
Porosidade	30%	38%
Permeabilidade (cm s <sup>-1</sup> )	7,39.10 <sup>-3</sup>	6,90.10 <sup>-3</sup>
Massa específica (g cm <sup>-3</sup> )	1,30	1,38

### 6.2.3 Características do Contaminante

O óleo diesel utilizado no processo de contaminação artificial foi cedido pela empresa Petrobras Distribuidora S.A. Na Tabela 6.2, são apresentadas algumas características principais do contaminante.

Tabela 6.2. Especificações do óleo diesel utilizado no processo de contaminação artificial dos horizontes A e C do Neossolo quartzarênico.

Nome do Produto	Óleo Diesel B S500
Cor	Vermelho
Composição do produto	5% de Biodiesel B-100 e 95% Óleo Diesel
Quantidade de Enxofre	500 mg Kg <sup>-1</sup>
Densidade à 25°C	0,85 g cm <sup>-3</sup>
Ph	6,7
Viscosidade à 25°C	4,2 mPa.s
Pressão de vapor	400 hPa
Ponto de Fulgor	38°C
Ponto de Ebulição	150 - 471 °C
Temperatura de Decomposição	400°C

### 6.2.4 Caracterização dos Fluidos de Lavagem

Antes de iniciar o processo de lavagem do solo contaminado artificialmente com óleo diesel, foram realizadas medidas de densidade, pH, viscosidade e tensão interfacial (TIF) dos três fluidos de lavagem. O ensaio reológico foi realizado através de um reômetro Modular marca Physica, modelo MCR50, o qual está baseado na variação rotacional de um

sensor do tipo cilindro concêntrico imerso no fluido, com o objetivo de analisar as suas resistências ao escoamento no interior da coluna. As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro microprocessado de bancada da Quimis, modelo Q400MT, com um eletrodo específico para óleo. As medidas de tensão interfacial (TIF) em cada horizonte saturado com óleo diesel e as três glicerinas testadas, foram realizadas através de um tensiômetro da marca DataPhysics e modelo Oca 20 plus, através do método da gota pendente e da agulha invertida, na temperatura de  $(25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C})$ .

A Tabela 6.3 apresenta os valores de densidade, pH e de viscosidade de cada glicerina utilizada no experimento.

Tabela 6.3. Densidade, pH e viscosidade a  $25^{\circ}\text{C}$  das glicerinas utilizadas no processo de lavagem dos horizontes A e C do Neossolo quartzarênico.

Glicerina	Densidade ( $\text{g mL}^{-1}$ )	pH	Viscosidade ( $\text{mPa s}$ )	TIF Horizonte A ( $\text{mN m}^{-1}$ )	TIF Horizonte C ( $\text{mN m}^{-1}$ )
P.A.	1,30	6,80	732,0	58,6	59,0
Bruta de SOJA	1,21	5,80	171,0	36,1	49,4
Bruta de OGR	1,13	5,30	118,0	28,8	33,9

### 6.2.5 Aparato Experimental

Os experimentos foram realizados em uma coluna de aço, posicionada na vertical, com dimensões externas de 46 cm de comprimento, 11 cm de largura e 5 cm de espessura e internas de 40 cm de comprimento, 5 cm de largura e 4 cm de espessura. A coluna dispõe de orifícios, em sua parte superior e inferior, adequados para a adição e remoção dos fluidos utilizados no experimento. Para garantir a vedação da coluna foi feito um molde nas laterais internas com um polímero de silicone RTV (*Room Temperature Vulcanization – Vulcanização a Temperatura Ambiente*) misturado a um catalisador (na proporção de 5% em massa do polímero).

Após terem sido calcinados e caracterizados os materiais relativos ao solo estudado, um volume de aproximadamente  $800 \text{ cm}^3$  de cada horizonte foram colocados cada um dentro da coluna. A mesma foi tampada com uma janela de policarbonato que permitem a aquisição de imagens do seu interior e posteriormente lacrada com uma tampa de aço, que ficam firmemente presa à coluna através da utilização de parafusos. Depois de montada, a coluna é acoplada a um silo de pistão interno flutuante onde foram armazenados os fluidos que posteriormente serão injetados na coluna. O fluido colocado no interior do silo foi injetado na coluna com o auxílio de uma bomba de HPLC da marca Shimadzu, modelo LC

10AD VP. Essa bomba impulsiona o êmbolo flutuante do silo com a injeção de água destilada, e também controla a pressão e a vazão de todo sistema de injeção.

#### **6.2.6 Procedimento Experimental de Análise**

Inicialmente o solo foi saturado artificialmente com óleo diesel através da bomba de HPLC, operando com uma vazão constante de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . A pressão de injeção variou de acordo com a injeção do contaminante e dos três descontaminantes. Para o processo de descontaminação foi injetado um volume variável de glicerina em cada horizonte saturado com óleo diesel, e a injeção foi cessada quando a mesma ultrapassou toda a coluna (*breakthrough*). Ao final de cada processo de lavagem a coluna foi aberta, o solo foi homogeneizado com uso de um bastão de vidro durante dois minutos. Depois do processo de homogeneização o solo foi submetido aos procedimentos de extração e análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS), com o objetivo de comparar as concentrações de de HTP e HPA do solo antes e após utilização da técnica de lavagem.

#### **6.2.7 Extração e concentração das amostras coletadas**

Cada amostra foi previamente liofilizada por 120 horas. Após o processo de desumidificação, foi pesada cerca de 10g da amostra, adicionado 20 mL de solventes orgânicos (Diclorometano/Hexano – 1:1 v/v) e levada a um banho de ultrassom, da marca Quimis , modelo USC 2800A, frequência 40kHz, por 3 ciclos de 10 min (Banjo e Nelson, 2005). Os extratos orgânicos obtidos foram pré-concentrados utilizando um rota evaporador.

#### **6.2.8 Cromatografia Gasosa**

A determinação e identificação dos HTP e HPA foram realizadas por cromatografia em fase gasosa acoplada a detector de massas (CG-MS) da marca SHIMADZU, modelo QP2010 Plus quadrupolo no laboratório do Instituto de Física Nuclear da Universidade Federal da Bahia (UFBA). As amostras foram dissolvidas com 1 mL de diclorometano e diretamente injetadas, no modo *splitless*, coluna cromatográfica de fase estacionária 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu\text{m}$  RTX-5MS (5% fenil 95% dimetilpolisiloxano). Os gases apresentaram grau de pureza analítica (300 Kpa de He e O<sub>2</sub>, onde o gás He é o gás de arraste) ajustado a  $1,2 \text{ mL min}^{-1}$  e a temperatura da coluna programado como se segue: espera

inicial de 1 min a 45°C, 45°C min<sup>-1</sup> até 130°C, 10 °C min<sup>-1</sup> até 180°C, 6°C min<sup>-1</sup> até 240°C, 10°C min<sup>-1</sup> até 310°C permanecendo durante 5 min. A temperatura do injetor foi de 250°C de interface (a 250°C e íon fonte a 200° C; impacto de eletrons 70 eV e corrente de emissão 250µA) e o volume injetado foi de 1µL. A quantificação dos compostos em cada amostra foi realizada através da área do respectivo padrão externo, seguindo calibração com compostos autênticos de diferentes concentrações (50, 100, 200, 400, 600 e 800 ng mL<sup>-1</sup>).

## **6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **6.3.1 Distribuição dos hidrocarbonetos após contaminação do solo**

Antes da utilização de cada glicerina no processo de remediação, os horizontes A e B do solo estudado foram contaminados artificialmente com óleo diesel, através do aparato experimental apresentado na seção 6.2.5. Foram realizadas análises cromatográficas após o processo de extração, a fim de determinar a concentração e distribuição relativa dos HTP e HPA.

Verificou-se que os HTP presentes na faixa do tridecano até o octacosano foram predominantes, correspondendo juntos a 89,3% do total dos HTP presentes nos horizontes contaminados. Foram identificados e quantificados os HTP compreendidos no intervalo definido pelo nonano (C<sub>9</sub>) até o tritriacontano (C<sub>33</sub>), já que não foram detectados nas amostras outros HTP de maior massa molecular. As tabelas 6.4 e 6.5 apresentam as concentrações e distribuições relativas de HPT's e HPA presentes nos horizontes A e C, respectivamente.

Observa-se que não foi detectada a concentração do composto acenaftileno nos dois horizontes do solo estudado. Essa não detecção pode estar associada a perdas relacionadas à associação entre a baixa concentração e à maior volatilidade deste composto quando comparado aos outros HPA, e é provável que o efeito de difusão e aprisionamento deste composto nos poros do solo tenha dificultado sua extração. Os HPA de menor massa molecular podem sofrer difusão através dos poros e cavidades do solo mais rapidamente que HPA de maior massa molecular (HWANG; CUTRIGHT, 2003). Assim, quando o tempo de contato entre solo e contaminantes é curto, como é o caso dos horizontes do solo utilizado nos testes, este fenômeno torna-se mais importante para compostos de baixa massa molecular (JONSSON et al., 2007; BOGAN, 2003).

Tabela 6.4. Concentração e distribuição relativa dos HTP presentes nos horizontes A e C do Neossolo quartzarênico, saturados com óleo diesel

Composto	Horizonte A		Horizonte C	
	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Distribuição relativa (%)	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Distribuição relativa (%)
Nonano	104,17	0,07	102,17	0,11
Decano	46,94	0,03	43,25	0,05
Undecano	388,43	0,27	288,84	0,30
Dodecano	2160,88	1,47	1453,80	1,52
Tridecano	4962,71	3,39	3242,33	3,39
Tetradecano	7218,63	4,93	4749,22	4,96
Pentadecano	9294,47	6,34	6030,15	6,30
Hexadecano	9688,04	6,61	6249,08	6,53
Heptadecano	10253,08	7,00	6520,44	6,82
Pistano	6368,04	4,34	5662,21	5,92
Octadecano	9416,27	6,42	5980,80	6,25
Fitano	5385,26	3,67	3272,63	3,42
Nonadecano	9299,04	6,34	6014,23	6,29
Icosano	9230,01	6,30	5942,41	6,21
Henicosano	6095,53	4,16	4144,65	4,33
Docosano	8565,98	5,84	5284,01	5,52
Tricosano	7819,68	5,34	5138,29	5,37
Tetracosano	7408,82	5,05	4529,54	4,73
Pentacosano	5508,01	3,76	3837,75	4,01
Hexacosano	5365,81	3,66	3423,88	3,58
Heptacosano	4709,72	3,21	3000,82	3,14
Octacosano	3777,32	2,58	2413,20	2,52
Nonacosano	2904,42	1,98	1873,23	1,96
Triacotano	2053,06	1,40	1394,86	1,46
Hentriacotano	1663,72	1,14	1115,82	1,17
Dotriacotano	4224,71	2,88	2448,67	2,56
Tritriacotano	2655,66	1,81	1512,79	1,58
TOTAL	146568,4	100,00	95669,1	100,00



Tabela 6.5. Concentração e distribuição relativa dos HPA presentes nos horizontes A e C do Neossolo quartzarênico, saturados com óleo diesel

Composto	Horizonte A		Horizonte C	
	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Distribuição relativa (%)	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Distribuição relativa (%)
Naftaleno	1083,32	4,69	735,43	5,16
Acenaftileno	< LQ <sup>1</sup>	< LQ <sup>1</sup>	< LQ <sup>1</sup>	< LQ <sup>1</sup>
Acenafteno	807,09	3,49	521,92	3,66
Fluoreno	2086,85	9,03	1283,06	9,00
Fenantreno	6953,05	30,08	4206,10	29,49
Antraceno	7684,86	33,25	4648,79	32,60
Fluoranteno	134,52	0,58	248,37	1,74
Pireno	1130,63	4,89	558,89	3,92
Benzo(a)antraceno	215,18	0,93	120,86	0,85
Criseno	2021,99	8,75	1292,23	9,06
Benzo(b)fluoranteno	167,69	0,73	93,88	0,66
Benzo(K)fluoranteno	680,88	2,95	456,35	3,20
Benzo(a)pireno	98,79	0,43	72,86	0,51
Indeno(123cd)pireno	1,38	0,01	0,54	0,00
Dibenzo(ah)antraceno	13,47	0,06	4,97	0,03
Benzo(ghi)perileno	36,04	0,16	17,63	0,12
TOTAL	23115,73	100,00	14261,88	100,00

<sup>1</sup>Concentração menor que o limite de quantificação do método.

### 6.3.2 Testes de Remediação

#### 6.3.2.1 HTP individuais

As tabelas 6.6 e 6.7 mostram a remoção de HTP do nonano até o tritriacontano, contido nos horizontes A e C respectivamente, após a aplicação dos três fluidos de lavagem utilizados nos ensaios.

Apesar da baixa diferença textural entre os dois horizontes do solo estudado, o horizonte C apresentou uma maior capacidade de adsorção dos compostos do óleo diesel do que o horizonte A, representado por uma menor remoção. O horizonte C apresenta uma menor permeabilidade, deixando-o menos susceptíveis ao ataque dos radicais hidroxila presentes nas glicerinas utilizadas nos testes. Os compostos adsorvidos não são atacados facilmente por estes radicais devido a limitações de transferência de massa (WATTS et al., 2005).

Ambos os fluidos de lavagem testados apresentaram um fator de remoção bastante aceitável. Utilizando pouca quantidade de glicerina, foi possível obter remoção eficiente do óleo diesel em horizontes de textura arenosa. A baixa área superficial dos solos granulares, o

que não favorece a adsorção dos contaminantes e a sua alta permeabilidade, são fatores que auxiliaram o tratamento desta classe de solo.

A viscosidade das glicerinas testadas e a tensão interfacial entre elas e o solo contaminado com óleo diesel, podem se apresentar como os fatores mais relevantes para se ter alcançado uma elevada remoção. O fenômeno da digitação viscosa não ocorreu, pois os fluidos deslocantes (glicerinas testadas) possuem viscosidade maior do que a do óleo diesel (fluido deslocado). Logo, o comportamento da glicerina foi semelhante a um pistão (frente de avanço) maximizando a área contatada sem ultrapassar o banco de óleo diesel, conduzindo o máximo de contaminante para fora da coluna. A frente de deslocamento foi estável com uma pequena zona de transição, devido à alta pressão observada durante a passagem da glicerina no interior da coluna. A pressão que se manteve entre 180 a 270 psi, durante todos os processos de injeção, provavelmente foi superior à pressão capilar, pois para se obter tal resultado o fluido de lavagem invadiu muitos poros simultaneamente. Esta estabilidade, aliada com o sentido do fluxo de lavagem durante o escoamento, não favorece o aparecimento de caminhos preferenciais no meio poroso. Como a pressão aplicada é a força motora que promove o escoamento, as interfaces microscópicas escolhem as constituições mais acessíveis devido à menor resistência (WOLF, 2002).

A quantidade de glicerina que saiu da coluna juntamente com o óleo diesel não chegou a 3% da recuperação total, em todos os experimentos, mostrando um retardamento no início do *breakthrough*. Durante o processo inicial de saturação, observa-se uma baixa percolação do óleo diesel pela coluna, enquanto que a partir da metade da coluna o volume percolado de contaminante é quase que constante. Esse comportamento pode ser explicado através de duas hipóteses não excludentes. A primeira é a de que parte do óleo diesel que entra na coluna nos primeiros minutos fica retida nos poros por capilaridade, e por isto o volume percolado é pequeno no início. À medida que estes poros com capacidade de retenção são preenchidos, um maior volume de óleo diesel percola a coluna. A segunda hipótese é de que no solo seco, os compostos mais voláteis ocupam os poros vazios provocando um certo atraso no avanço da frente de molhamento por um efeito de retropressão. Uma vez que a frente de molhamento atinge a extremidade inferior da coluna, um fluxo maior de líquido pode ser estabelecido, quer pela eliminação ou diminuição do efeito de retropressão, quer pelo estabelecimento de um caminho preferencial de fluxo do líquido, quer pelos dois efeitos simultaneamente (GOLÇALVES, 2004). Esta tendência ao aumento do volume percolado com tempo apareceu em todos os ensaios iniciais de saturação.

Tabela 6.6. Remoção de HTP's presentes no horizonte A do solo estudado após a aplicação da glicerina bruta de soja, glicerina bruta de OGR e glicerina P.A.

<b>Horizonte A</b>			
<b>Composto</b>	<b>Glicerina Bruta SOJA</b>	<b>Glicerina Bruta OGR</b>	<b>Glicerina P.A.</b>
	<b>Remoção (%)</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Remoção (%)</b>
Nonano	1,21	3,78	0,82
Decano	0,40	20,51	0,70
Undecano	80,86	81,56	77,55
Dodecano	94,86	90,05	93,82
Tridecano	96,70	90,54	95,81
Tetradecano	96,96	90,87	96,01
Pentadecano	96,87	92,00	95,98
Hexadecano	96,62	93,21	95,98
Heptadecano	96,51	93,96	95,95
Pistano	96,30	93,90	95,72
Octadecano	96,32	94,11	95,79
Fitano	96,06	94,22	95,54
Nonadecano	96,16	93,79	95,57
Icosano	96,13	94,01	95,48
Henicosano	93,46	82,25	92,27
Docosano	95,87	93,92	95,25
Tricosano	95,50	93,05	94,80
Tetracosano	95,48	93,59	94,80
Pentacosano	93,96	91,62	93,21
Hexacosano	94,27	92,53	93,67
Heptacosano	93,41	91,86	92,86
Octacosano	91,78	90,45	91,27
Nonacosano	88,44	87,17	87,94
Triacotano	83,13	82,09	82,69
Hentriacotano	77,22	76,39	76,84
Dotriacotano	97,58	96,65	97,13
Tritriacotano	95,49	94,83	95,13
<b>TOTAL</b>	<b>95,10</b>	<b>92,09</b>	<b>94,42</b>

Tabela 6.7. Remoção de HTP's presentes no horizonte C do solo estudado após a aplicação da glicerina bruta de soja, glicerina bruta de OGR e glicerina P.A.

<b>Horizonte C</b>			
<b>Composto</b>	<b>Glicerina Bruta SOJA</b>	<b>Glicerina Bruta OGR</b>	<b>Glicerina P.A.</b>
	<b>Remoção (%)</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Remoção (%)</b>
Nonano	0,62	0,29	1,49
Decano	0,52	3,74	0,93
Undecano	72,30	68,57	69,68
Dodecano	92,55	74,91	90,82
Tridecano	95,48	71,25	93,61
Tetradecano	96,06	69,07	93,92
Pentadecano	96,12	70,71	93,68
Hexadecano	95,98	76,30	93,63
Heptadecano	95,82	81,49	93,42
Pistano	96,69	86,79	95,06
Octadecano	95,48	84,60	93,11
Fitano	94,68	84,78	92,53
Nonadecano	95,27	84,71	92,81
Icosano	95,08	85,91	92,59
Henicosano	92,09	30,12	87,94
Docosano	94,41	85,28	91,82
Tricosano	94,19	83,31	91,61
Tetracosano	93,58	84,37	91,13
Pentacosano	92,55	81,93	89,70
Hexacosano	92,01	82,97	89,62
Heptacosano	90,66	81,71	88,31
Octacosano	88,04	80,06	85,96
Nonacosano	82,92	75,05	80,92
Triacotano	75,89	69,36	74,26
Hentriacotano	66,70	60,62	65,25
Dotriacotano	96,72	88,49	94,81
Tritriacotano	92,94	85,33	91,20
<b>TOTAL</b>	<b>93,53</b>	<b>78,30</b>	<b>91,17</b>

A partir das Figuras 6.1 e 6.2 pode-se observar que os contaminantes avaliados apresentam comportamento similar frente à aplicação dos três fluidos de lavagem utilizados nos horizontes A e C, e que os mesmos foram removidos em grande extensão em todos os ensaios realizados.

Figura 6.1. Distribuição dos HTP (C<sub>9</sub> até C<sub>33</sub>, incluindo pistano e fitano) no horizonte A contaminado e após aplicação dos diferentes fluidos de lavagem (HA-C = horizonte A contaminado; HA-GB SOJA = horizonte A lavado com a glicerina bruta de soja; HA-GB OGR = horizonte A lavado com a glicerina bruta de OGR; HA-G.PA= horizonte A lavado com a glicerina P.A.)

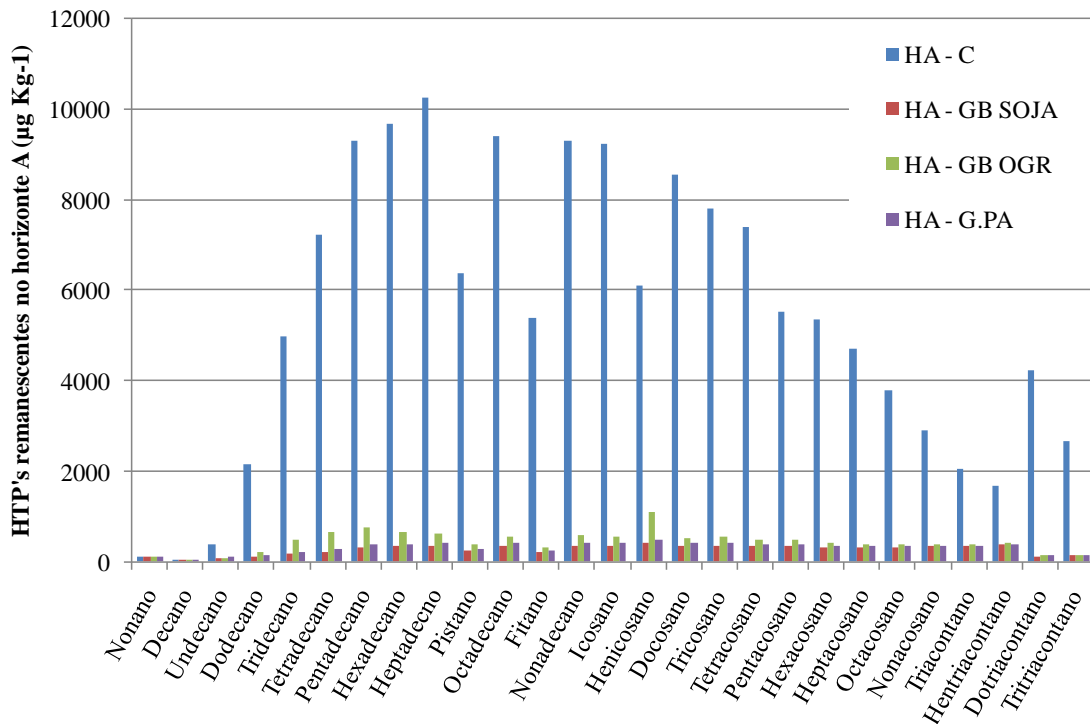
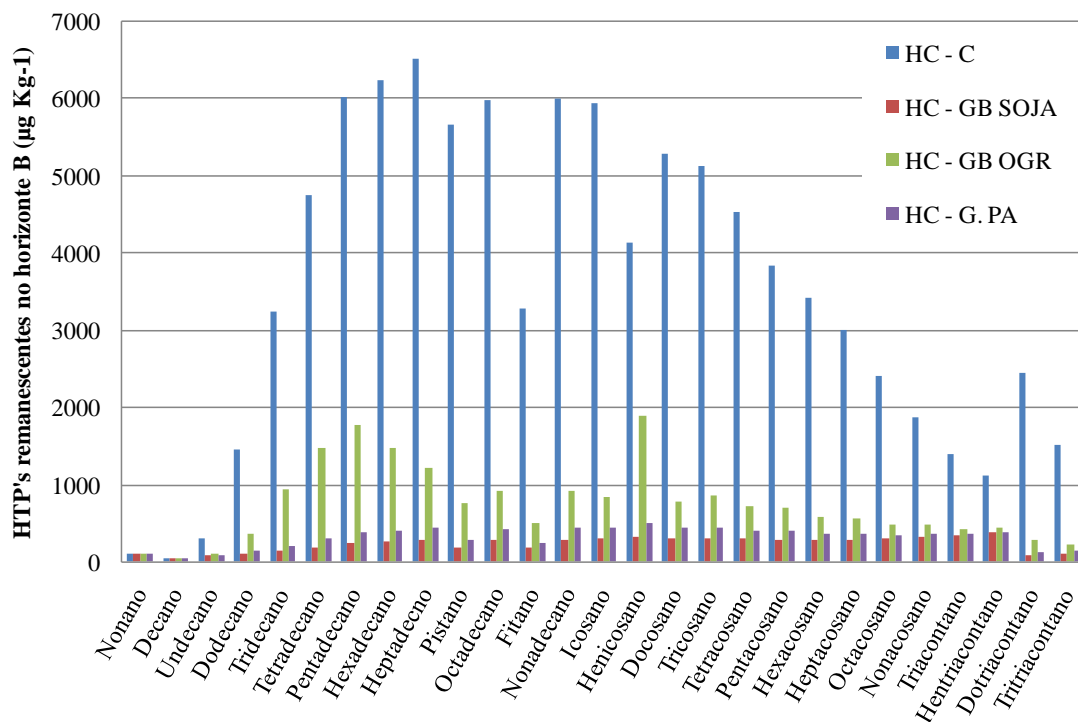


Figura 6.2. Distribuição dos HTP (C<sub>9</sub> até C<sub>33</sub>, incluindo pistano e fitano) no horizonte C contaminado e após aplicação dos diferentes fluidos de lavagem (HC - C = horizonte C contaminado, HC - GB SOJA = horizonte C lavado com a glicerina bruta de soja, HC - GB OGR = horizonte C lavado com a glicerina bruta de OGR, HC - G.PA= horizonte C lavado com a glicerina P.A.)



Os resultados obtidos nos testes de remediação mostraram que a distribuição relativa dos HTP remanescentes no solo, após aplicação dos fluidos de lavagem, sofreu grande modificação em relação à distribuição destes compostos inicialmente presentes no solo contaminado. Assim, pode-se verificar que os HTP de cadeia carbônica mais longa foram removidos com eficiência comparável aos HTP de cadeias carbônica menores, demonstrando que HTP de maior massa molecular não foram menos susceptíveis ao processo de remediação. Nas Figuras 6.1 e 6.2 pode-se verificar este comportamento, onde não se observa aumento significativo na porcentagem de HTP de maior massa molecular na distribuição relativa destes compostos nos dois horizontes, após aplicação dos fluidos de lavagem.

### 6.3.2.2 HPA individuais

Nos horizontes A e C contaminados, o fenantreno e o antraceno foram os compostos majoritários, correspondendo juntos a 63,32% do total dos HPA no horizonte A e 62,09% do total dos HPA no horizonte C, conforme pode ser verificado na Tabela 5 e nas Figuras 6.3 e 6.4.

Figura 6.3. Distribuição dos HPA remanescentes no solo contaminado e após aplicação dos diferentes tipos de glicerina no horizonte A do solo estudado. (HA-C = horizonte A contaminado; HA-GB SOJA = horizonte A lavado com a glicerina bruta de soja; HA-GB OGR = horizonte A lavado com a glicerina bruta de OGR; HA-G.PA= horizonte A lavado com a glicerina P.A.)

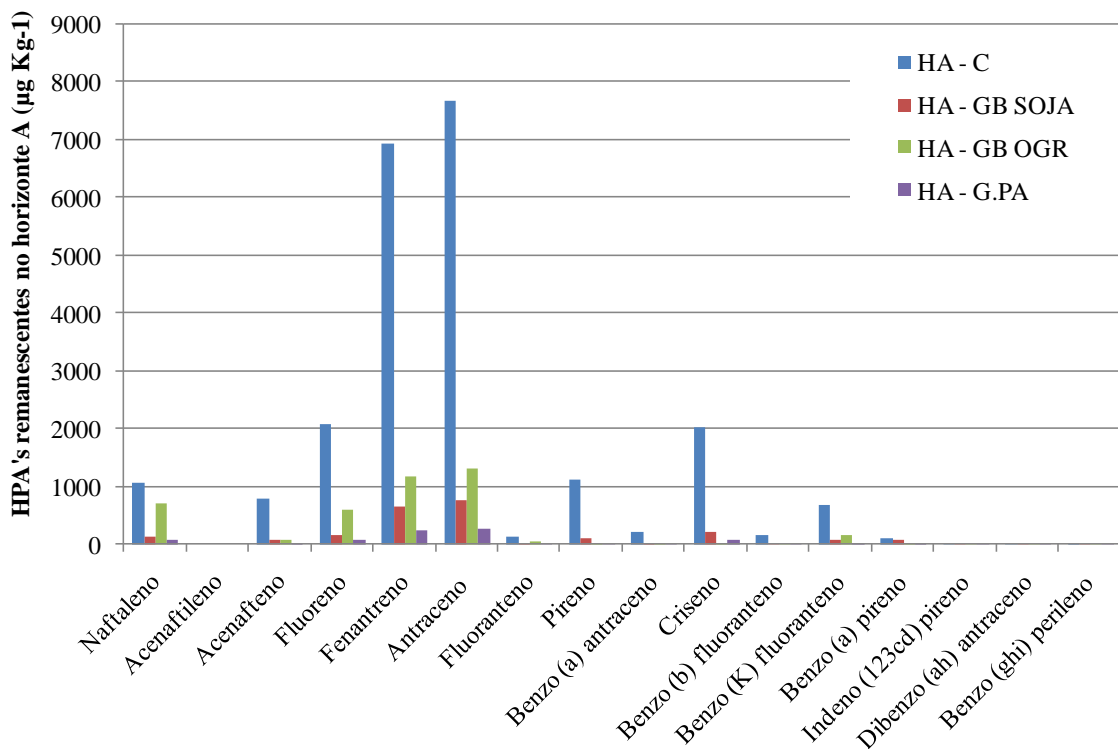
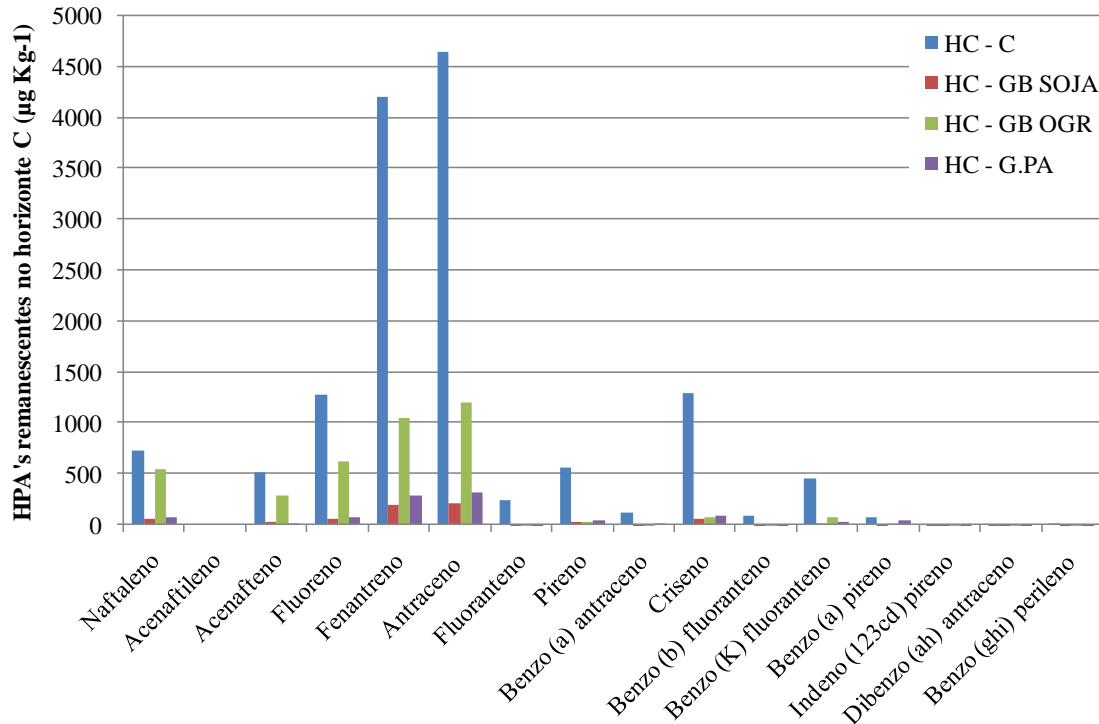


Figura 6.4. Distribuição dos HPA remanescentes no solo contaminado e após aplicação dos diferentes tipos de glicerina no horizonte C do solo estudado. (HC - C = horizonte contaminado, HC - GB SOJA = horizonte C lavado com a glicerina bruta de soja, HC - GB OGR = horizonte C lavado com a glicerina bruta de OGR, HC - G.PA= horizonte C lavado com a glicerina P.A.)



A partir dos resultados pode-se verificar que a eficiência de remoção para a soma dos HPA foi fortemente influenciada pela aplicação da glicerina bruta de soja e pela glicerina P.A. Além dessas duas glicerinas apresentarem viscosidade superior a glicerina bruta de OGR, a tensão interfacial entre as glicerinas de maior remoção e os horizontes contaminados também apresentaram valores superiores a (TIF) da glicerina bruta de OGR com os mesmos horizontes contaminados. Dessa maneira, pode-se observar que a porcentagem de remoção média dos HPA foi decorrente de um mecanismo majoritariamente físico, facilitado pela textura arenosa dos horizontes A e C do solo estudado. As interações moleculares de baixa energia que possam ter ocorrido durante o processo de lavagem, se concentraram na frente de contato entre o contaminante e os fluidos de lavagem.

De uma maneira geral, todos os fluidos de lavagem apresentaram um fator de remoção superior a 70% para todos os contaminantes remanescentes nos horizontes do solo estudado. A eficiência de remoção obtida para diferentes HPA no horizonte A e C podem ser visualizadas nas Tabelas 6.8 e 6.9. Alguns HPA, como por exemplo no horizonte A, o benzo(a)pireno, cuja remoção foi de apenas 16,39% no ensaio onde a glicerina bruta de soja foi utilizada, e o indeno(123cd)pireno nos ensaios utilizando a glicerina bruta de OGR e a glicerina P.A. com 15,69% e 6,67% de remoção respectivamente, apresentaram baixa

eficiência no processo de lavagem devido à baixa concentração inicial destes compostos no solo contaminado. A concentração de um composto afeta diretamente o seu comportamento no solo. À medida que a concentração de um composto aumenta, ocorre o declínio na sua porcentagem de remoção (CHUNG; ALEXANDER, 1999). Assim, apenas uma fração destes compostos encontra-se mais susceptível ao processo de remediação. A baixa remoção promovida por esses HPA de maior massa molar pode estar relacionada à maior tendência destes em permanecerem adsorvidos no solo (CHUNG e ALEXANDER, 1999).

Tabela 6.8. Remoção de HPA's presentes no horizonte A do solo estudado após a aplicação da glicerina bruta de soja, glicerina bruta de OGR e glicerina P.A.

Composto	Horizonte A		
	Glicerina Bruta SOJA	Glicerina Bruta OGR	Glicerina P.A.
	Remoção (%)	Remoção (%)	Remoção (%)
Naftaleno	87,90	62,77	92,58
Acenaftileno	0,00	0,00	0,00
Acenafteno	91,15	91,14	95,72
Fluoreno	91,46	70,66	96,18
Fenantreno	90,34	82,90	96,31
Antraceno	89,98	82,94	96,32
Fluoranteno	83,69	66,52	94,81
Pireno	90,98	98,30	99,14
Benzo (a) antraceno	90,80	88,35	96,34
Criseno	89,73	99,21	96,17
Benzo(b)fluoranteno	99,02	98,40	99,41
Benzo(K)fluoranteno	86,87	77,62	96,96
Benzo(a)pireno	16,39	80,29	71,88
Indeno(123cd)pireno	84,31	15,69	6,67
Dibenzo(ah)antraceno	90,51	94,89	86,86
Benzo(ghi)perileno	89,36	84,26	99,26
TOTAL	89,82	83,24	96,15



Tabela 6.9. Remoção de HPA's presentes no horizonte C do solo estudado após a aplicação da glicerina bruta de soja, glicerina bruta de OGR e glicerina P.A.

<b>Horizonte C</b>			
<b>Composto</b>	<b>Glicerina Bruta SOJA</b>	<b>Glicerina Bruta OGR</b>	<b>Glicerina P.A.</b>
	<b>Remoção (%)</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Remoção (%)</b>
Naftaleno	91,64	66,41	90,20
Acenaftileno	0,00	0,00	0,00
Acenafteno	95,38	45,13	98,10
Fluoreno	95,39	51,10	94,16
Fenantreno	95,36	75,01	93,05
Antraceno	95,35	74,06	93,06
Fluoranteno	97,74	97,20	97,62
Pireno	94,66	95,40	92,03
Benzo(a)antraceno	99,09	94,22	92,96
Criseno	94,98	94,62	92,95
Benzo(b)fluoranteno	98,77	98,53	93,95
Benzo(k)fluoranteno	95,98	84,29	94,03
Benzo(a)pireno	96,59	87,90	44,54
Indeno(123cd)pireno	15,00	1,10	3,51
Dibenzo(ah)antraceno	83,17	96,04	79,21
Benzo(ghi)perileno	98,41	99,56	97,97
<b>TOTAL</b>	<b>95,22</b>	<b>74,69</b>	<b>93,01</b>

Outro ponto que deve ser destacado é o fato de que a glicerina purificada forneceu um resultado mais satisfatório para a remoção dos HPA no horizonte A do solo estudado. O fator de remoção obtido pelo processo de lavagem no horizonte C utilizando a glicerina bruta de OGR apresentou-se como o mais baixo quando comparado com as outras glicerinas. No entanto, esse co-produto foi mais eficiente na remoção do benzo(a)pireno no horizonte C do que os outros fluidos de lavagem testados. Assim, é importante considerar a possibilidade desse co-produto ter resultado em uma maior eficiência do ponto de vista toxicológico, contribuindo para a remoção em maior extensão de compostos com maior massa molar. Entretanto, para este tipo de avaliação seria necessária a realização de ensaios para comparação da toxicidade remanescente em cada amostra após cada um dos tratamentos.

O composto acenaftileno apresentou valores abaixo dos limites de detecção. O não aparecimento desse composto também pode estar associado à volatilização do naftaleno durante o processo de lavagem, pois o mesmo pode ter contribuído para a remoção deste composto do solo. Em solos contaminados, a volatilização do naftaleno é um processo que ocorre de forma significativa, principalmente devido ao valor de sua constante de Henry de

$4,6 \times 10^4$  ( $\text{atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ), característica de compostos de volatilidade moderada; e aos valores de seu coeficiente de adsorção ( $K_{oc}$ ) entre 200 e 1470 dependendo do tipo de solo, que também são valores considerados moderados (EPA, 2008).

A meia-vida de volatilização estimada para o naftaleno em solos é de 1,1 e 14 dias, quando o composto está presente no solo em profundidade de 1 a 10 cm, respectivamente (JURY et al., 1984). Observa-se que para os compostos acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(123cd)pireno, dibenzo(ah)antraceno e benzo(ghi)perileno a volatilização não foi um mecanismo de perda significativo, durante a etapa de extração dos compostos.

## 6.4 CONCLUSÕES

Foram realizados testes de remediação em dois horizontes (A e C) do Neossolo quartzarênico, utilizando três glicerinas diferentes, onde foi possível remover HTP com eficiência de 78% a 95% e HPA de 3 a 5 anéis com eficiência de 75 a 96% considerando todos os ensaios realizados. Alguns fatores como a baixa área superficial dos solos granulares, o que não favorece a adsorção dos contaminantes e a alta permeabilidade desses solos, são fatores que auxiliaram o tratamento do mesmo. Além disso, a viscosidade e a tensão interfacial das glicerinas testadas com o solo contaminado se apresentaram como os fatores mais relevantes para se ter alcançado uma elevada remoção. As interações moleculares de baixa energia que possam ter ocorrido durante o processo de lavagem, se concentraram na frente de contato entre o contaminante e os fluidos de lavagem, no entanto a miscibilidade entre eles não foi significativa para o processo. Em relação aos compostos individuais, para os HPA não foram observadas diferenças significativas em relação à susceptibilidade de remoção entre compostos de cadeias carbônicas menores ou maiores. A glicerina bruta de soja se destacou no processo de lavagem *ex situ*, apresentando eficiência superior a glicerina bruta de OGR e a glicerina purificada no horizonte C. Esse resultado é bastante expressivo, uma vez que a utilização da glicerina purificada em processos de lavagem seria inviável economicamente, pois o valor gasto para purificar a mesma é elevado. Além disso, a glicerina bruta de soja é a principal matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel brasileiro, contribuindo com cerca de 78% do óleo destinado a essa produção, e a previsão é de que essa situação não se modificará nos próximos anos. A glicerina bruta de OGR, apesar de apresentar uma menor remoção de contaminantes, apresenta viabilidade técnica a sua utilização, visto que a sua utilização reduz a quantidade de resíduos proveniente de atividades

caseiras e industriais, além de não ser fonte de alimento para a humanidade. Cabe ressaltar que os resultados deste trabalho foram obtidos em escala laboratorial e com o objetivo de avaliar apenas a eficiência das glicerinas testadas no processo de lavagem *ex situ* de solos contaminados com óleo diesel, desta forma, para aplicações em escala real, testes toxicológicos devem ser realizados nos horizontes A e C do solo estudado após a aplicação dos fluidos utilizados nos experimentos, com o propósito de avaliar as condições do mesmo antes do retorno ao local de origem.

## 6.5 AGRADECIMENTO

Este estudo foi realizado com o apoio financeiro da Petrobras (Processo UFBA nº 23066.018844/1165) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## 6.6 REFERÊNCIAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas e Técnicas. **Amostras de Solos – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização – NBR 6457**, Rio de Janeiro, 1986. Disponível em <<http://ecivilufes.files.wordpress.com/2012/03/nbr-6457.pdf>>. Acesso em: 24 jul. 2014.
- ANDERSON, W. C. **Innovative Site Remediation Technology: Soil Washing/Flushing**. 12. ed. Estados Unidos: American Academy of Environmental Engineers. Published by EPA, 1993.
- ÁVILA, P. H. M. C. M. F. **Dispersão de elementos vestigiais na envolvente da mina abandonada do Vale das Gatas (Sabrosa, Norte de Portugal): implicações de ordem ambiental**. 2003. 223f. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.
- BANJO, D. R.; NELSON, P. K. Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. **Journal of Chromatography**, v. 1066, n. 3, p. 9-18, fev. 2005.
- BOGAN, B. W.; TRBOVIC, B. Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: roles of total organic carbon, humin, and soil porosity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 100, n. 3, p. 285–300, jun. 2003.
- BRASIL. Lei 11.097 de 13/01/2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 15 jan. 2005**. Disponível em: < [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato20042006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato20042006/2005/Lei/L11097.htm)>. Acessado em 26 jun. 2014.

CHIARANDA, H. S. **Alterações biogeoquímicas em águas subterrâneas impactadas por biodiesel de soja e misturas de diesel/biodiesel (B20)**. 2011. 221f. Tese (Doutorado em Engenharia ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

CHU, W. Remediation of Contaminated Soils by Surfactant – Aided Soil Washing. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, Hong Kong, v. 7, n. 1, p. 19-24, jan. 2003.

CHUNG, N.; ALEXANDER, M. Effect of concentration on sequestration and bioavailability of two polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 3605-3608, set. 1999.

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, RJ. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 2002.

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, RJ. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1997.

FORMOSINHO, S. J.; PIO, C. A.; BARROS, J. H.; CAVALHEIRO, J. R. Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos. **Comissão Científica Independente de Controle e Fiscalização Ambiental da Co-Incineração**. Aveiro, 2000.

GONÇALVES, J. L. Movimento de gasolina e diesel em colunas de solo. Departamento de Solos - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, v.1, n. 1, p. 1-4, 2002.

HWANG, S.; CUTRIGHT, T. J. Effect of expandable clays and cometabolism on PAH biodegradability. **Environmental Science and Pollution Research International**, Akron, v. 10, n. 5, p. 277-280, set. 2003.

JONSSON, S.; PERSSON, Y.; FRANKKI, S.; BAVEL, B. V.; LUNDSTEDT, S.; HAGLUND, P.; TYSKLIND, M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 4, p. 86-96, out. 2007.

JURY, W. A.; SPENCER, W. F.; FARMER, W. J. Behavior assessment model for trace organics in soil (III): Application of screening model. **Journal of Environmental Quality**, v. 13, n. 1, p. 573-479, out. 1984.

LAMMERS, P. J.; KERR, B. J.; WEBER, T. E. et al. Digestible and metabolizable energy of crude glycerol for growing pigs. **Journal Animal Science**, v. 86, n. 2, p. 602-608, mar. 2008.

LEWANDOWSKI, A.; PRZEWLÓCKI, J. Engineering aspects of pollution in view of case studies out in Poland. **Heavy Metals**, Sopot, v. 108, n. 4, p. 259-270, jun. 1995.

MANEERAT, S. Production of biosurfactants using substrates from renewable-resources. **Songklanakarinn Journal Science Technology**, Hat Yai, v. 27, n. 3, p. 675-683, ago. 2005.

MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. 2006. 162f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2006.

MARQUES, E. J. N. **Remediação de solo contaminado com Hidrocarbonetos derivados de combustíveis utilizando lavagem oxidativa.** 2012. 173f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2012.

MARQUES, L. S. **Aplicação em escala de bancada do método de recuperação secundária de petróleo no Campo de Quiambina, utilizando a água produzida.** 2001. 93f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Minas) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MEYER, D. D. **Avaliação da biodegradabilidade de misturas de diesel e biodiesel (B0, B20 e B100) em dois solos com diferentes granulometrias.** Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Meio Ambiente) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MUSSE, A. P. S. **Recuperação avançada de petróleo (EOR) pela injeção de glicerina bruta (GB) e integração do EOR à captura de CO<sub>2</sub> para armazenamento geológico (CCGS) em campos maduros.** 2009. 288f. Tese de doutorado (Doutorado em Energia e Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2009.

NASH, J. H.; TRAVER, R. P. Field Studies of In Situ Soil Washing. In: **Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils.** 3<sup>a</sup> ed. Florida: Lewis Publishers, 2006.

OLIVEIRA, N. F. A., SANTOS, P. R.P., GOMES, Z. L. G. C. **Considerações sobre tecnologias para remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas e suas aplicações em pólos industriais na região metropolitana de Salvador e na antiga fábrica da COBRAC em Santo Amaro.** 2000. 62f. Monografia (Curso de especialização em gerenciamento e tecnologias ambientais na indústria) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2000.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009a.

SILVA, D. N. **Remediação de solos impactados com poluentes orgânicos usando os reagentes de fenton.** 2007. 124f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

TORRADO, P. V.; SILVA, A. C.; ATAÍDE, J. J. R. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. **Revista da Universidade de Alfenas**, v. 5, n. 1, p. 21-26, 1999.

United States Environmental Protection Agency (EPA). **Reregistration Eligibility Decision (RED): Naphthalene.** Washington, 2008.

VILLA, R. D.; TROVÓ, A. G., NOGUEIRA, R. F. P. Diesel Degradation in Soil by Fenton Process. **Journal Brasileira Chemistry Society**, v. 21, n. 6, p. 1088-1095, jan. 2010.

WATTS, J. R.; ASCE, M.; TEEL, A. L. Modified Fenton's reagent (catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> propagations-CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131, n. 4, p. 612-622, abr. 2005.

WAYT, H. J.; WILSON, D. J. Soil Clean Up by in-situ Surfactant Flushing. II. Teory of Micellar Solubilization. **Separation Science and Tecnology**, v. 24, n. 12 & 13, p. 905-937, nov. 1989.

WOLF, F. G. **Simulação de processos de deslocamento imiscível utilizando modelos de gás em rede com medidores de campo**. 2002. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

## 7 UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR) ASSOCIADA À CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA (PLS) PARA AVALIAR A REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO DIESEL UTILIZANDO CO-PRODUTOS DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

### Resumo

O fluido de lavagem mais utilizado em processos de remediação *ex situ* é a água, podendo ser aditivada com compostos oxidativos, solventes orgânicos, surfactantes e polímeros. No entanto esses aditivos interferem no processo de tratamento da água de lavagem e devem ser removidos ou neutralizados por algum mecanismo, gerando gastos ao processo de remediação. Logo, torna-se necessário a descoberta de novos fluidos de lavagem que remova altas concentrações de contaminantes, sem precisar ser tratado posteriormente. O presente trabalho avaliou a remediação de dois horizontes superficiais do Neossolo quartzarênico, contaminados artificialmente com óleo diesel, utilizando a espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e a cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) associada à calibração multivariada (PLS), para avaliar a eficiência de três tipos de glicerinas diferentes no processo de lavagem *ex situ*. Através da combinação entre as técnicas foi possível encontrar modelos de alta correlação para avaliar a remediação de solos contaminados com óleo diesel utilizando co-produtos da produção do biodiesel.

Palavras chaves: remediação, óleo diesel, glicerina, PLS, FTIR, cromatografia

### Abstract

The washing fluid most commonly used in *ex situ* remediation processes is water, may be admixed with oxidative compounds, organic solvents, surfactants and polymers. However, these additives interfere the treatment process and the washing water must be removed or neutralized by some mechanism, causing the spent remediation process. Therefore, it is necessary to find new washing fluids to remove high concentrations of contaminants, without needing to be subsequently treated. This study evaluated the remediation of two surface horizons Psament, artificially contaminated with diesel fuel using infrared spectroscopy (FTIR) and coupled to mass spectrometry (GC-MS) associated with multivariate calibration gas chromatography (PLS), to evaluate the effectiveness of three different types of glycerides in the washing process *ex situ*. By combining the techniques were found high correlation models to evaluate the remediation of soils contaminated with diesel oil using co-products from biodiesel production.

*Keywords: remediation, diesel oil, glycerin, PLS, FTIR, chromatography*

## 7.1 INTRODUÇÃO

O óleo diesel é constituído pela mistura de gasóleos, querosene e nafta, entre outros elementos químicos, tóxicos tanto para a saúde do homem quanto para o meio ambiente (CNT, 2012). Assim como a maior parte dos produtos derivados do petróleo, o óleo diesel também pode apresentar compostos do grupo BTEX, representado pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno, e os isômeros xilenos (orto, meta e para) e 16 HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) (BONO, 2011). Os HPA são compostos orgânicos que podem ser gerados a partir de bactérias, fungos, plantas, da pirólise da matéria orgânica, de combustíveis fósseis ou derramamento acidental de petróleo (YANG et al., 2001). A origem biogênica destes compostos raramente ocorre, sendo os principais contribuintes da origem antropogênica as fontes pirolítica e petrogênica (LAW e BISCAYA, 1994; YUNKER e MACDONALD, 2003).

Quando o óleo diesel entra em contato com o solo através de vazamentos em postos de abastecimento, tubulações, tanques de estocagem, entre outros, o seu mecanismo de migração é bastante complexo, variando com as propriedades físicas dos líquidos, a estrutura do solo, a natureza do sistema aquífero, o tempo, o volume liberado e a área de derramamento (CHIARANDA, 2011; SOUSA, 2012).

Devido ao significativo impacto ambiental associado aos hidrocarbonetos de petróleo, cresce a necessidade de desenvolver novas técnicas de tratamento de solos contaminados, pois esta matriz é bastante complexa e apresenta grande afinidade por diversos compostos do contaminante (GRIMAZ et al., 2007).

A remediação de solos pode ocorrer de duas maneiras: no próprio local da contaminação (*in situ*), ou em outro local que não seja a área contaminada (*ex situ*) (FERREIRA et al., 2010). O tratamento *ex situ* apresenta um menor período de tempo requerido para a remediação, além de se ter uma certeza maior sobre a uniformidade do tratamento. A principal desvantagem é a necessidade de escavação do solo, acarretando maiores custos e maior risco de exposição (NASH et al., 2006).

O tratamento *ex situ* envolve sempre escavação e diz-se que decorre “*on-site*” no caso do tratamento se realizar na área contaminada ou em suas redondezas. Quando o material contaminado é tratado em local distinto, após escavação e transporte, designa-se como tratamento “*off-site*” (ARAÚJO, 2004).

Uma das técnicas *ex situ* mais utilizadas pela relação custo/benefício ser positiva é a lavagem de solos (*soil washing*) (ANDRADE et al., 2010). Todas as técnicas de tratamento *ex-situ* para separar o contaminante utilizam um fluido de lavagem, que pode ser um líquido, um gás, um aditivo químico ou a combinação desses, objetivando a mobilização dos



contaminantes que estão quimicamente ou fisicamente presos às partículas de solo. A lavagem do solo com fluidos é aplicável para remoção de orgânicos hidrofílicos, hidrofóbicos não-voláteis e metais pesados do solo (BUDIANTA, 2006). No processo de lavagem de solos as soluções aquosas podem ser básicas (soda cáustica, cal ou compostos lavantes industriais a base de álcalis), soluções aquosas ácidas (ácido sulfúrico, clorídrico, nítrico, fosfórico ou carbônico) ou soluções com tensoativos (HONG, 2000). Nesse processo a mistura do fluido de lavagem com o solo é seguido de uma separação sólido-líquido, onde o solo limpo é separado do fluido. O fluido de lavagem deve, em seguida, ser separado do contaminante para que seja reciclado (NASH; TRAVER, 2006).

O fluido de lavagem mais utilizado é a água, podendo ser aditivada com um ácido, um solvente orgânico, entre outros. Os aditivos empregados podem interferir no processo de tratamento da água de lavagem e, neste caso, alguns aditivos deletérios a esse tratamento devem ser removidos ou neutralizados por tratamento preliminar da água de lavagem.

Chang et al. (2000) obtiveram remoção de 73,6 a 100% para HPA presentes em solos contaminados com poluentes orgânicos submetidos à lavagem com solução de dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBSS), enquanto apenas 30 a 80 % destes contaminantes foram removidos utilizando apenas a lavagem com água. Já Khalladi et al. (2009) realizaram em seu trabalho a lavagem com água de um solo contaminado com óleo diesel, resultando em 24% de remoção para n-alcanos. Neste mesmo solo utilizando uma solução de 8,0 mmol L<sup>-1</sup> de dodecil sulfato de sódio, foi possível obter remoção de 97% para n-alcanos.

A utilização somente da água como fluido de lavagem é realizada antes da aplicação de outros processos de remediação, proporcionando uma redução na concentração dos contaminantes e, conseqüentemente, reduzindo o consumo dos outros reagentes aplicados posteriormente. Logo, torna-se necessário a descoberta de novos fluidos de lavagem com baixo valor comercial, que possam ser aplicados no solo antes da água e que apresentem um fator de remoção superior à mesma.

Recentemente, a glicerina bruta, co-produto da produção do biodiesel, foi utilizada como fluido de recuperação avançada de petróleos parafínicos. A injeção contínua desse co-produto permitiu um fator de recuperação pelo menos duas vezes superior, comparados aos obtidos com surfactantes, polímeros e a glicerina purificada (MUSSE, 2009).

Nos últimos anos a produção de biodiesel no Brasil aumentou o mercado de glicerina. Em média, para cada 100 litros de biodiesel produzido geram-se 10 quilos de glicerina, o que corresponde a cerca de 10% a 12% do produto final (VASCONCELOS, 2012).

Acredita-se que o mercado químico atual não terá condições de absorver tal oferta e novas aplicações deverão ser desenvolvidas (QUINTELLA et al., 2009a).

Através do método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) é possível encontrar uma relação matemática entre uma das variáveis (a variável dependente) e o restante das variáveis que descrevem o sistema (variáveis independentes). Uma vez encontrada a relação matemática, sua grande aplicação é fazer predição de valores para a variável dependente quando se têm as variáveis independentes. Ou seja, ela pode ser usada na predição de resultados analíticos. Como as componentes principais possuem a vantagem de serem tratadas de modo completamente independente, elas podem ser usadas para se fazer uma regressão linear múltipla. Pelo PLS é possível realizar a calibração dos dados utilizando toda a informação instrumental ou utilizando métodos de seleção de variáveis. Em geral, o desempenho da calibração multivariada é melhorado significativamente quando se efetua uma seleção de variáveis. A espectroscopia com transformada de Fourier no infravermelho médio e próximo associada ao PLS tem sido empregada para a determinação da estabilidade à oxidação de óleos de biodiesel (MEIRA et al., 2011).

A espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta versátil aplicada às determinações quantitativas e qualitativas de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específica, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Essas frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos presentes na substância (HOLLER et al., 2009). A interpretação dos espectros de infravermelho de substâncias orgânicas é uma tarefa que, devido ao grande número de informações, deve ser realizada com o máximo de cuidado e atenção. Através de livros textos, as tabelas de correlação entre as absorções de estiramento e deformação, em uma faixa de comprimento de onda, auxiliam na identificação dos respectivos grupos funcionais ou ligações químicas correspondentes (LOPES, 2004).

No presente trabalho avaliou-se a remediação de dois horizontes superficiais do Neossolo quartzarênico, contaminados artificialmente com óleo diesel, utilizando a espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e a cromatografia gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) associada à calibração multivariada (PLS), para avaliar a eficiência de três tipos de glicerinas diferentes no processo de lavagem.

## 7.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 7.2.1 Descrição da Área de Coleta do Solo

O Neossolo quartzarênico utilizado nos testes de contaminação e lavagem *ex situ* foi coletado no município de Jaguaripe situado no Estado da Bahia, com o objetivo de delimitar a área de estudo. A coleta foi realizada no dia 04 de setembro de 2013 e as coordenadas geográficas do local são: 05° 21' 9" S, 85° 62' 9" W, altitude de 84 m e temperatura média anual de 25°C.

Com o objetivo de analisar o comportamento desse solo quando contaminado com óleo diesel, foram coletados o horizonte A e o horizonte C do solo estudado. Cada horizonte foi coletado através de uma pá, sendo descartadas as partes em contato com a pá, e armazenado em uma caixa revestida com papel alumínio, com capacidade máxima de 45 Kg. As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER), localizado no Instituto de Química da UFBA, para serem caracterizadas.

### 7.2.2 Aparato Experimental

Os experimentos foram realizados em uma coluna de aço, posicionada na vertical, com dimensões externas de 46 cm de comprimento, 11 cm de largura e 5 cm de espessura e internas de 40 cm de comprimento, 5 cm de largura e 4 cm de espessura. A coluna dispõe de orifícios, em sua parte superior e inferior, adequados para a adição e remoção dos fluidos utilizados no experimento. Para garantir a vedação da coluna foi feito um molde nas laterais internas com um polímero de silicone RTV (*Room Temperature Vulcanization – Vulcanização a Temperatura Ambiente*) misturado a um catalisador (na proporção de 5% em massa do polímero).

Após ter sido calcinado e caracterizado, um volume de aproximadamente 800 cm<sup>3</sup> de cada horizonte foi colocado dentro da coluna. A mesma foi tampada com uma janela de policarbonato que permite a aquisição de imagens do seu interior e posteriormente lacrada com uma tampa de aço, que fica firmemente presa à coluna através da utilização de parafusos. Depois de montada, a coluna é acoplada a um silo de pistão interno flutuante onde são armazenados os fluidos que posteriormente serão injetados na coluna. O fluido colocado no interior do silo é injetado na coluna com o auxílio de uma bomba de HPLC da marca Shimadzu, modelo LC 10AD VP. Essa bomba impulsiona o êmbolo flutuante do silo com a injeção de água destilada, e também controla a pressão e a vazão de todo sistema de injeção.

### 7.2.3 Procedimento Experimental de Análise

Inicialmente o solo foi saturado artificialmente com óleo diesel através da bomba de HPLC, operando com uma vazão constante de 1 mL min<sup>-1</sup>. A pressão de injeção irá variar de acordo com a injeção do contaminante e dos três descontaminantes. Para o processo de descontaminação foi injetado um volume variável de glicerina em cada horizonte saturado com óleo diesel, e a injeção foi cessada quando a mesma ultrapassou toda a coluna (*breakthrough*). Ao final de cada processo de lavagem a coluna foi aberta, o solo foi homogeneizado com uso de um bastão de vidro durante dois minutos. Depois do processo de homogeneização o solo foi submetido aos procedimentos de extração e análises de cromatografia gasosa acoplada a detector de massas (CG-MS) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

### 7.2.4 Extração e concentração das amostras coletadas

Cada amostra foi previamente liofilizada por 120 horas. Após o processo de desumidificação, foi pesada cerca de 10g da amostra, adicionado 20 mL de solventes orgânicos (Diclorometano/Hexano – 1:1 v/v) e levada a um banho de ultrassom, da marca Quimis, modelo USC 2800A, frequência 40kHz, por 3 ciclos de 10 min (Banjo e Nelson, 2005). Os extratos orgânicos obtidos foram pré-concentrados utilizando um rota evaporador.

### 7.2.5 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os extratos de cada amostra foram analisados por espectroscopia no infravermelho. As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro da PerkinElmer, modelo 91411, por meio da técnica de transmissão, região espectral 4000-650cm<sup>-1</sup>, acumulação de 16 scan e uma resolução de 4cm<sup>-1</sup>. Os espectros foram gerados com auxílio do Origin 8.0<sup>®</sup>.

### 7.2.6 Cromatografia Gasosa

A determinação e identificação dos HTP e HPA foram realizadas por cromatografia em fase gasosa acoplada a detector de massas (CG-MS) da marca SHIMADZU, modelo QP2010 Plus quadrupolo no laboratório do Instituto de Física Nuclear da Universidade Federal da Bahia (UFBA). As amostras foram dissolvidas com 1 mL de Diclorometano e diretamente injetadas, no modo *splitless*. As amostras foram dissolvidas com 1 mL de diclorometano e diretamente injetadas, no modo *splitless*, coluna cromatográfica de fase estacionária 30m x 0,25mm x 0,25µm RTX-5MS (5% fenil 95% dimetilpolisiloxano). Os gases apresentaram grau de pureza analítica (300 Kpa de He e O<sub>2</sub>, onde o gás He é o gás de

arraste) ajustado a  $1,2 \text{ mL min}^{-1}$  e a temperatura da coluna programada como segue: espera inicial de 1 min a  $45^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $130^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $180^\circ\text{C}$ ,  $6^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $240^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $310^\circ\text{C}$  permanecendo durante 5 min. A temperatura do injetor foi de  $250^\circ\text{C}$  de interface (a  $250^\circ\text{C}$  e íon fonte a  $200^\circ\text{C}$ ; impacto de elétrons 70 eV e corrente de emissão  $250\mu\text{A}$ ) e o volume injetado foi de  $1\mu\text{L}$ . A quantificação dos compostos em cada amostra foi realizada através da área do respectivo padrão externo, seguindo calibração com compostos autênticos de diferentes concentrações (50, 100, 200, 400, 600 e  $800 \text{ ng mL}^{-1}$ ).

### 7.2.7 Modelo de Calibração

O modelo de calibração foi desenvolvido por regressão PLS com os dados agrupados em uma matriz geral com dimensões iguais a  $8 \times 3351$ . A matriz geral foi utilizada para construir o modelo matemático usando PLS. Através da adição de duas colunas para os valores medidos por cromatografia, a matriz final utilizada tinha as dimensões de  $10 \times 3351$ . A análise de regressão foi realizada utilizando o software Mat.Lab 6.1<sup>®</sup> para correlacionar os espectros de infravermelho. Para cada matriz, um modelo PLS foi construído utilizando espectros de infravermelho centrado como variáveis independentes e as concentrações dos componentes de cada amostra analisada por cromatografia como variáveis dependentes. A relação entre os espectros e as concentrações foi estimada a partir de um conjunto de amostras de referência.

A ordem das matrizes no software correspondeu à seguinte: 1 (Horizonte A remediado com glicerina bruta de OGR); 2 (Horizonte A remediado com glicerina P.A.); 3 (Horizonte A saturado com óleo diesel); 4 (Horizonte A remediado com glicerina bruta de soja); 5 (Horizonte C remediado com glicerina bruta de OGR); 6 (Horizonte C remediado com glicerina P.A.); 7 (Horizonte C saturado com óleo diesel); 8 (Horizonte C remediado com glicerina bruta de soja).

## 7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes da utilização de cada glicerina no processo de remediação, os horizontes A e C do solo estudado foram contaminados artificialmente com óleo diesel, através do aparato experimental já apresentado. Foram realizadas análises cromatográficas após o processo de extração a fim de determinar a concentração e distribuição relativa dos HTP presentes nas amostras.

Verificou-se que os HTP presentes na faixa do tridecano até o octacosano foram predominantes, correspondendo juntos a 89,3% do total dos HTP presentes nos horizontes

contaminados. Foram identificados e quantificados os HTP compreendidos no intervalo definido pelo nonano (C<sub>9</sub>) até o tritriacontano (C<sub>33</sub>), já que não foram detectados nas amostras outros HTP de maior massa molecular. As tabelas 7.1 e 7.2 mostradas abaixo apresentam as concentrações e distribuições relativas de HPT's e HPA presentes nos horizontes A e C, respectivamente.

Tabela 7.1. Concentração e distribuição relativa dos HTP presentes nos horizontes A e C do Neossolo quartzarênico, saturados com óleo diesel

Composto	Horizonte A		Horizonte C	
	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Distribuição relativa (%)	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Distribuição relativa (%)
Nonano	104,17	0,07	102,17	0,11
Decano	46,94	0,03	43,25	0,05
Undecano	388,43	0,27	288,84	0,30
Dodecano	2160,88	1,47	1453,80	1,52
Tridecano	4962,71	3,39	3242,33	3,39
Tetradecano	7218,63	4,93	4749,22	4,96
Pentadecano	9294,47	6,34	6030,15	6,30
Hexadecano	9688,04	6,61	6249,08	6,53
Heptadecano	10253,08	7,00	6520,44	6,82
Pistano	6368,04	4,34	5662,21	5,92
Octadecano	9416,27	6,42	5980,80	6,25
Fitano	5385,26	3,67	3272,63	3,42
Nonadecano	9299,04	6,34	6014,23	6,29
Icosano	9230,01	6,30	5942,41	6,21
Henicosano	6095,53	4,16	4144,65	4,33
Docosano	8565,98	5,84	5284,01	5,52
Tricosano	7819,68	5,34	5138,29	5,37
Tetracosano	7408,82	5,05	4529,54	4,73
Pentacosano	5508,01	3,76	3837,75	4,01
Hexacosano	5365,81	3,66	3423,88	3,58
Heptacosano	4709,72	3,21	3000,82	3,14
Octacosano	3777,32	2,58	2413,20	2,52
Nonacosano	2904,42	1,98	1873,23	1,96
Triacotano	2053,06	1,40	1394,86	1,46
Hentriacontano	1663,72	1,14	1115,82	1,17
Dotriacontano	4224,71	2,88	2448,67	2,56
Tritriacontano	2655,66	1,81	1512,79	1,58
TOTAL	146568,4	100,00	95669,1	100,00

Nos horizontes A e C contaminados, o fenantreno e o antraceno foram os compostos majoritários, correspondendo juntos a 63,32% do total dos HPA no horizonte A e 62,09% do total dos HPA no horizonte C.

Tabela 7.2. Concentração e distribuição relativa dos HPA presentes nos horizontes A e C do Neossolo quartzarênico, saturados com óleo diesel

Composto	Horizonte A		Horizonte C	
	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Distribuição relativa (%)	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Distribuição relativa (%)
Naftaleno	1083,32	4,69	735,43	5,16
Acenaftileno	< LQ <sup>1</sup>	< LQ <sup>1</sup>	< LQ <sup>1</sup>	< LQ <sup>1</sup>
Acenafteno	807,09	3,49	521,92	3,66
Fluoreno	2086,85	9,03	1283,06	9,00
Fenantreno	6953,05	30,08	4206,10	29,49
Antraceno	7684,86	33,25	4648,79	32,60
Fluoranteno	134,52	0,58	248,37	1,74
Pireno	1130,63	4,89	558,89	3,92
Benzo(a)antraceno	215,18	0,93	120,86	0,85
Criseno	2021,99	8,75	1292,23	9,06
Benzo(b)fluoranteno	167,69	0,73	93,88	0,66
Benzo(K)fluoranteno	680,88	2,95	456,35	3,20
Benzo(a)pireno	98,79	0,43	72,86	0,51
Indeno(123cd)pireno	1,38	0,01	0,54	0,00
Dibenzo(ah)antraceno	13,47	0,06	4,97	0,03
Benzo(ghi)perileno	36,04	0,16	17,63	0,12
<b>TOTAL</b>	<b>23115,73</b>	<b>100,00</b>	<b>14261,88</b>	<b>100,00</b>

<sup>1</sup>Concentração menor que o limite de quantificação do método.

A realização dos testes de remediação utilizando a glicerina bruta de soja, a glicerina bruta de OGR e a glicerina P.A. se apresentou como uma forma adequada de representar a eficiência do método da lavagem de solos utilizando os co-produtos da produção do biodiesel. As tabelas 7.3 e 7.4 apresentadas, mostram a concentração de HTP do nonano até o tritriacontano, contido nos horizontes A e C respectivamente, após a aplicação dos três fluidos de lavagem utilizados nos ensaios.

Tabela 7.3. Concentração de HTP's presentes no horizonte A do solo estudado após a aplicação da glicerina bruta de soja, glicerina bruta de OGR e glicerina P.A.

Composto	Horizonte A		
	Glicerina Bruta SOJA	Glicerina Bruta OGR	Glicerina P.A.
	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Nonano	102,92	100,24	103,32
Decano	46,75	37,31	46,62
Undecano	74,35	71,64	87,20
Dodecano	111,06	214,96	133,53
Tridecano	163,70	469,40	207,71
Tetradecano	219,22	659,26	288,31
Pentadecano	291,31	743,75	373,87
Hexadecano	327,53	657,70	389,40
Heptadecano	357,78	619,16	415,61
Pistano	235,70	388,18	272,45
Octadecano	346,55	554,80	396,72
Fitano	212,01	311,14	240,41
Nonadecano	357,38	577,07	411,84
Icosano	357,25	552,98	417,14
Henicosano	398,68	1081,66	471,30
Docosano	353,40	520,92	406,94
Tricosano	351,74	543,72	406,47
Tetracosano	335,04	474,76	385,62
Pentacosano	332,64	461,38	373,84
Hexacosano	307,58	400,74	339,54
Heptacosano	310,41	383,25	336,17
Octacosano	310,63	360,76	329,74
Nonacosano	335,89	372,75	350,38
Triacotano	346,29	367,61	355,31
Hentriacotano	378,95	392,72	385,28
Dotriacotano	102,32	141,59	121,41
Tritriacotano	119,87	137,21	129,43
<b>TOTAL</b>	<b>7186,96</b>	<b>11596,67</b>	<b>8175,56</b>

Os resultados obtidos nos testes de remediação mostraram que a distribuição relativa dos HTP remanescentes no solo, após aplicação dos fluidos de lavagem, sofreu grande modificação em relação à distribuição destes compostos inicialmente presentes no solo contaminado. Assim, pode-se verificar que os HTP de cadeia carbônica mais longa foram removidos com eficiência comparável aos HTP de cadeias carbônica menores, demonstrando



que HTP de maior massa molecular não foram menos susceptíveis ao processo de remediação.

Tabela 7.4. Concentração de HTP's presentes no horizonte C do solo estudado após a aplicação da glicerina bruta de soja, glicerina bruta de OGR e glicerina P.A.

Composto	Horizonte C		
	Glicerina Bruta SOJA	Glicerina Bruta OGR	Glicerina P.A.
	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Nonano	101,54	101,87	100,64
Decano	43,02	41,63	42,84
Undecano	80,01	90,79	87,59
Dodecano	108,24	364,74	133,52
Tridecano	146,67	932,20	207,34
Tetradecano	186,97	1469,04	288,53
Pentadecano	233,79	1766,25	381,35
Hexadecano	250,92	1481,12	398,23
Heptadecano	272,59	1206,63	428,90
Pistano	187,32	747,75	279,44
Octadecano	270,32	921,02	411,98
Fitano	174,13	498,14	244,39
Nonadecano	284,53	919,73	432,66
Icosano	292,44	837,23	440,45
Henicosano	327,78	2896,31	499,96
Docosano	295,49	777,86	432,46
Tricosano	298,55	857,67	430,91
Tetracosano	290,91	707,98	401,89
Pentacosano	286,01	693,60	395,38
Hexacosano	273,41	583,10	355,43
Heptacosano	280,38	548,70	350,80
Octacosano	288,73	481,08	338,75
Nonacosano	319,96	467,38	357,39
Triacotano	336,29	427,36	358,98
Hentriacotano	371,59	439,42	387,72
Dotriacotano	80,44	281,76	127,06
Tritriacotano	106,78	221,97	133,11
<b>TOTAL</b>	<b>6188,79</b>	<b>20762,32</b>	<b>8447,70</b>

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 7.5 e 7.6 pode-se verificar que a eficiência de remoção para a soma dos HPA foi fortemente influenciada pela aplicação da glicerina bruta de soja e pela glicerina P.A. De uma maneira geral, todos os fluidos de lavagem apresentaram um fator de remoção superior a 70% para todos os contaminantes remanescentes nos horizontes do solo estudado. Alguns HPA, como por exemplo, o

benzo(a)pireno, cuja sua remoção foi de apenas 16,39% dos no ensaio onde a glicerina bruta de soja foi utilizada e o indeno(123cd)pireno nos ensaios utilizando a glicerina bruta de OGR e a glicerina P.A. com 15,69% e 6,67% de remoção respectivamente, apresentaram baixa eficiência no processo de lavagem devido a baixa concentração inicial destes compostos no solo contaminado.

Tabela 7.5. Concentração de HPA's presentes no horizonte A do solo estudado após a aplicação da glicerina bruta de soja, glicerina bruta de OGR e glicerina P.A.

Composto	Horizonte A		
	Glicerina Bruta Soja	Glicerina Bruta OGR	Glicerina P.A.
	Concentração (µg kg <sup>-1</sup> )	Concentração (µg kg <sup>-1</sup> )	Concentração (µg kg <sup>-1</sup> )
Naftaleno	131,12	403,36	80,37
Acenaftileno	< LQ <sup>1</sup>	< LQ <sup>1</sup>	< LQ <sup>1</sup>
Acenafteno	71,40	71,50	34,51
Fluoreno	178,27	612,19	79,72
Fenantreno	671,58	1189,00	256,27
Antraceno	770,34	1310,85	283,03
Fluoranteno	21,95	45,03	6,99
Pireno	102,00	19,27	9,76
Benzo (a) antraceno	19,79	25,06	7,88
Criseno	207,74	15,99	77,53
Benzo (b) fluoranteno	1,65	2,68	0,98
Benzo (K) fluoranteno	89,41	152,35	20,73
Benzo (a) pireno	82,59	19,47	27,78
Indeno (123cd) pireno	0,22	1,16	1,29
Dibenzo (ah) antraceno	1,28	0,69	1,77
Benzo (ghi) perileno	3,83	5,67	0,26
<b>TOTAL</b>	<b>2353,17</b>	<b>3874,29</b>	<b>888,88</b>

<sup>1</sup>Concentração menor que o limite de quantificação do método.

Essas amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho e os seus espectros foram gerados com auxílio do Origin 8.0<sup>®</sup>. Através do PLS foi possível encontrar uma relação matemática entre as variáveis dependentes (transmitância dos compostos presentes nas amostras analisadas por espectroscopia de infravermelho) e as variáveis independentes (concentração dos compostos presentes nas amostras analisada por cromatografia). Uma vez encontrada a relação matemática foi feita a predição de valores para a variável dependente através das variáveis independentes.

Tabela 7.6. Concentração de HPA's presentes no horizonte C do solo estudado após a aplicação da glicerina bruta de soja, glicerina bruta de OGR e glicerina P.A.

Composto	Horizonte C		
	Glicerina Bruta Soja	Glicerina Bruta OGR	Glicerina P.A.
	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
Naftaleno	61,45	247,04	72,07
Acenaftileno	< LQ <sup>1</sup>	< LQ <sup>1</sup>	< LQ <sup>1</sup>
Acenafteno	24,09	286,37	9,91
Fluoreno	59,13	627,41	74,99
Fenantreno	195,37	1050,99	292,52
Antraceno	216,19	1206,11	322,61
Fluoranteno	5,61	6,96	5,92
Pireno	29,85	25,72	44,56
Benzo (a) antraceno	1,10	6,98	8,51
Criseno	64,83	69,53	91,06
Benzo (b) fluoranteno	1,16	1,38	5,68
Benzo (K) fluoranteno	18,36	71,70	27,23
Benzo (a) pireno	2,48	8,81	40,41
Indeno (123cd) pireno	0,46	0,53	0,52
Dibenzo (ah) antraceno	0,84	0,20	1,03
Benzo (ghi) perileno	0,28	0,08	0,36
<b>TOTAL</b>	<b>681,22</b>	<b>3609,80</b>	<b>997,37</b>

<sup>1</sup>Concentração menor que o limite de quantificação do método.

As Figuras 7.1 e 7.2 apresentam o gráfico de referência em relação aos valores previstos para a concentração dos HTP e HPA respectivamente. O modelo foi construído com todos os espectros de infravermelho como variáveis dependentes e concentração dos compostos de HTP e HPA como variáveis independentes.

Para a concentração de HTP o modelo apresentou alta correlação (0,97383) entre os valores reais e previstos. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) se aproximou do valor 1 (0,94835), o que indica a força da associação dos dados observados para as duas variáveis e a eficiência do modelo de previsões. Portanto, o modelo foi provado ser útil para prever alterações na concentração de HTP com base na variação espectral de infravermelho.

Para a concentração de HPA o modelo apresentou alta correlação (0,97324) entre os valores reais e previstos. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) se aproximou do valor 1 (0,94720), o que indica a força da associação dos dados observados para as duas variáveis e a eficiência do modelo de previsões. Portanto, o modelo também foi provado ser útil para prever alterações na concentração de HPA com base na variação espectral de infravermelho.

Figura 7.1. PLS da concentração de HTP prevista como uma função da transmitância de referência das amostras dos horizontes A e C contaminados com óleo diesel e remediados utilizando três fluidos de lavagem diferentes

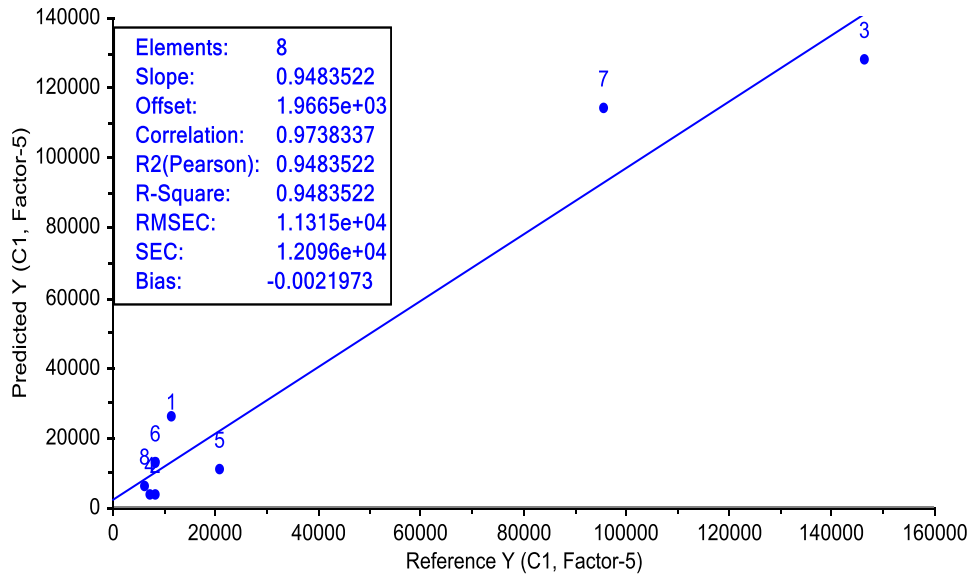
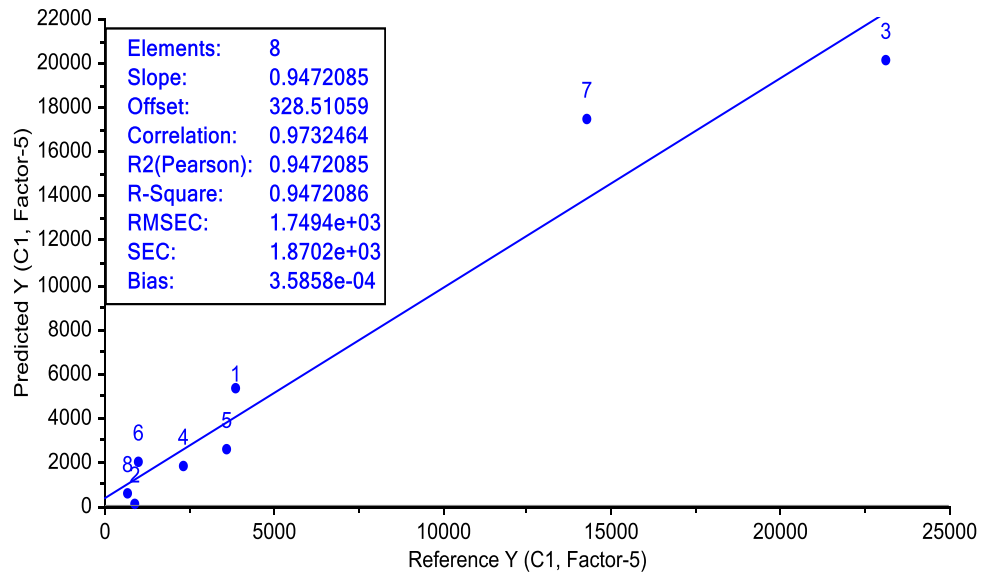


Figura 7.2. PLS da concentração de HPA prevista como uma função da transmitância de referência das amostras dos horizontes A e C contaminados com óleo diesel e remediados utilizando três fluidos de lavagem diferentes



As amostras 3 e 7 que apareceram no fim da melhor reta nos dois modelos são referentes as amostras do horizonte A e horizonte C do solo estudado, respectivamente. Ambas contaminadas com óleo diesel foram utilizadas como referência para determinar a remoção dos contaminantes no restante das amostras que foram remediadas através da lavagem com a glicerina. Todas as outras amostras apresentam uma semelhança, observada

pela agrupamento no início da melhor reta, esse comportamento está relacionado a baixa concentração de contaminantes em relação as concentrações das amostras utilizadas como referência (3 e 7).

Através da curva de correlação, entre os valores do método de referência e os valores previstos pelo método empregando os dados de FTIR, podemos verificar que as amostras do conjunto de previsão, apresentam bons resultados, indicando que o modelo tem boa capacidade preditiva para as amostras cuja as concentrações de HPA e HTP são desconhecidas.

Outro aspecto relevante que deve ser ressaltado trata-se dos resultados semelhantes alcançados em ambos os casos (HTP e HPA), indicando um relevante êxito na utilização da espectroscopia no infravermelho (FTIR) associada à calibração multivariada para avaliar a remediação de solo contaminado com óleo diesel utilizando co-produtos da produção do biodiesel. Além disso, observa-se que não existe um ganho real na seleção de menores regiões espectrais para a modelagem. Isto é consistente, já que as informações químicas necessárias às modelagens estão presentes nas variáveis selecionadas para a construção de cada modelo em questão.

#### **7.4 CONCLUSÕES**

De acordo com o teste t de estudante os resultados preditos para as concentrações de HTP e HPA são semelhantes aos reais dentro de 95% de confiança. A combinação de espectroscopia no infravermelho e a calibração PLS desenvolvida neste estudo foi perfeitamente adequado, apresentando-se como um método analítico capaz de prever a concentração de HTP e HPA em amostras de solo contaminado e remediado através da técnica *soil washing*. As vantagens da espectroscopia no infravermelho, tais como a simplicidade, rapidez, baixo custo e facilidade para a implementação de sistemas de monitoramento on-line, sugeriu que este método pode ser um procedimento analítico bastante eficiente para a avaliação da concentração de contaminantes em solos. Assim, foi possível propor uma nova metodologia para a determinação da concentração de HTP e HPA combinando espectroscopia no infravermelho com PLS. Os modelos apresentaram uma satisfatória correlação (0,97383 e 0,97324) entre os valores reais e previstos. Os valores de  $R^2$  de 0,94835 e 0,94720 indicaram a precisão dos modelos.

## 7.5 AGRADECIMENTO

Este estudo foi realizado com o apoio financeiro da Petrobras (Processo UFBA nº 23066.018844/1165) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## 7.6 REFERÊNCIAS

ANDERSON, W. C. **Innovative Site Remediation Technology: Soil Washing/Flushing**. 12<sup>a</sup> ed. Estados Unidos: American Academy of Environmental Engineers. Published by EPA, 1993.

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

ARAÚJO, V. S. **Estudo de sistemas microemulsionados para remediação de solos contaminados com óleo diesel**. 2004. 95f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

ÁVILA, P. H. M. C. M. F. **Dispersão de elementos vestigiais na envolvente da mina abandonada do Vale das Gatas (Sabrosa, Norte de Portugal):** implicações de ordem ambiental. 2003. 223f. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.

BONO, R.; BUGLIOSI, H. E.; SCHILIRÓ, T.; GILLI, G. The Lagrange Street story: the prevention of aromatics air pollution during the last nine years in a European city. **Atmospheric Environmental**, v. 35, n. 1, p. 107-113, mai. 2001.

BUDIANTA, W., SALIM, C., HINODE, H., OHTA H. In situ soil washing on metal-contaminated sandy soil by sedimentation Method: A new approach on soil remediation. **Philippine Engineering Journal**, v. 27, n. 1, p. 65-76, 2006.

CHANG, M. C.; HUANG, C. R.; SHU, H. Y. Effects of surfactants on extraction of phenanthrene in spiked sand. **Chemosphere**, v. 41, n. 2, p. 1295-1300, 2000.

CHIARANDA, H. S. **Alterações biogeoquímicas em águas subterrâneas impactadas por biodiesel de soja e misturas de diesel/biodiesel (B20)**. 2011. 221f. Tese (Doutorado em Engenharia ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

CNT - Confederação Nacional do Transporte. **Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro**. Brasília, 2012.

GRIMAZ, S.; ALLEN, S.; STEWART, J. R., DOLCETTI, G. Fast prediction of the evolution of oil penetration into the soil immediately after an accidental spillage for rapid-response purposes. **Chemical Engineering Transactions**, v. 13, n. 1, p. 219-226, jan. 2007.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HONG, K. J. **Application of plant-derived biosurfactant to heavy metal removal from fly ash and soil**, Ph.D Thesis, Tokyo Institute of Technology. 2000.

KAMINSKY, L. Polycyclic aromatic hydrocarbon/metal mixtures: effect on pah induction of cyp1a1 in human hepg2 cells. **Revista drug metabolim & disposition**, v. 29, n. 7, p. 999–1006, jul. 2001.

KHALLADI, R.; BENHABILES, O.; BENTAHAR, F.; MOULAI-MOSTEFA, N. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 3, p. 1179-1184, mai. 2009.

LAW, R. J.; BISCAYA, J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analyses and interpretation. **Marine Pollution Bulletin**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 235-241, jan. 1994.

LOCATELLI, M. A. F. **Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia**. 2006. 71f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, mai. 2004.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M. ; FERRER, T. M.; SILVA, H. R. G.; KAMEI, A. G.; SANTOS, M. A.; COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M. Identificação de Adulteração de Biocombustível por Adição de Óleo Residual ao Diesel por Espectrofluorimetria Total 3D e Análise das Componentes Principais. **Química Nova**, Salvador, v. 34, n. 4, p. 621-624, fev. 2011.

MUSSE, A. P. S. **Recuperação avançada de petróleo (EOR) pela injeção de glicerina bruta (GB) e integração do EOR à captura de CO<sub>2</sub> para armazenamento geológico (CCGS) em campos maduros**. 2009. 288f. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

NASH, J. H.; TRAVER, R. P. Field Studies of In Situ Soil Washing. In: **Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils**. 3<sup>a</sup> ed. Florida: Lewis Publishers, 2006.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, Salvador, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009a.

SILVA, R. L. B.; **Contaminação de poços rasos no bairro brisamar, Ítaqui, RJ, por derramamento de gasolina: concentração de btex e avaliação da qualidade da água consumida pela população**. 2002. 182f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2002.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimentos didáticos de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: Um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012.

VIANA, L. M. **Estudo teórico entre estrutura e atividade biológica:** Hormônios esteróides e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 1981. 173f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1981.

YANG, Y.; RATTÉ, D.; SMETS, B.F.; PIGNATELLO, J. J.; GRASSO, D. Mobilization of soil organic mater by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption. **Chemosphere**, v. 43, n. 3, p. 1013-1021, jun. 2001.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 1429-1454, out. 2003.



## **8 IDENTIFICAÇÃO DA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO DIESEL UTILIZANDO CO-PRODUTOS DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO ASSOCIADO À ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) E DE GRUPAMENTOS HIERÁRQUICOS (HCA)**

### **Resumo**

A grande produção de biodiesel no Brasil aumentou o mercado de glicerina, que em breve excederá a sua demanda, ocasionando problemas para o mercado desse biocombustível. Logo, é necessário o desenvolvimento de outras técnicas, além das já existentes, que utilizem esse co-produto para os mais variados fins. O presente trabalho avaliou a remediação de dois horizontes superficiais do Neossolo quartzarênico, contaminados artificialmente com óleo diesel, a partir da espectroscopia no infravermelho associado às análises de componentes principais (PCA) e de grupamentos hierárquicos (HCA), utilizando três tipos de glicerinas diferentes. Através da associação entre a técnica analítica utilizada e as análises multivariadas foi possível discriminar os horizontes contaminados com óleo diesel dos horizontes remediados com a glicerina bruta de soja, a glicerina bruta de OGR e a glicerina purificada. Os resultados obtidos pelo presente trabalho podem encorajar a ampliação do uso da associação das técnicas para avaliar a remediação de solos através de suas ligações químicas, pois demonstram que se trata de uma ferramenta útil.

Palavras chaves: remediação, solo, óleo diesel, glicerina, PCA, HCA.

### **Abstract**

The large biodiesel production in Brazil increased the market for glycerin, which will soon exceed its demand, causing problems for the market of biofuel. It is therefore necessary to develop other techniques beyond those already existing, using this co-product for various purposes. This study evaluated the remediation of two surface horizons Psament, artificially contaminated with diesel oil, from infrared spectroscopy associated with principal component analysis (PCA) and hierarchical groupings (HCA), using three different types of glycerides. Through the association between the analytical technique and multivariate analyzes was possible to discriminate contaminated with diesel fuel from crude glycerin remedied with soy horizons, crude glycerin OGR and purified glycerin horizons. The results of the present study may encourage increased use of the association of techniques to evaluate the remediation of soils by their chemical bonds, they show that it is a useful tool.

*Key words: remediation, soil, diesel oil, glycerin, PCA, HCA.*

## 8.1 INTRODUÇÃO

Os principais combustíveis derivados do petróleo são a gasolina e o óleo diesel (MACHADO, 2003). Os motores a diesel são mais eficientes que os motores a gasolina, razões principais para se utilizar motores a diesel em veículos pesados, tais como ônibus e caminhões (DO, 2009). Além disso, veículos com motores a diesel em geral apresentam uma maior economia de combustível e produzem menos gases de efeito estufa que os equivalentes a gasolina (OBERT, 1971). Por essas vantagens, esse combustível é o mais consumido no Brasil, sendo fortemente utilizado no transporte rodoviário, tanto de passageiros quanto de cargas (MASJUKI, 1993).

Desde 2008, em função da n.º. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, todo óleo diesel produzido no Brasil disponível ao consumidor final é acrescido de 3% de biodiesel, mistura denominada de óleo diesel B3 (BRASIL, 2005). Essa mistura além de corrigir a lubricidade do óleo diesel, reduz os níveis de emissão dos veículos. Entretanto, estudos demonstram que quanto maior o teor de biodiesel, maior é a biodegradabilidade que, como consequência, altera as propriedades físicas do combustível (CNT, 2012).

O óleo diesel é constituído pela mistura de gasóleos, querosene e nafta, entre outros elementos químicos, tóxicos tanto para a saúde do homem quanto para o meio ambiente (CNT, 2012). Assim como a maior parte dos produtos derivados do petróleo, o óleo diesel também pode apresentar compostos do grupo BTEX, representado pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno, e os isômeros xilenos (orto, meta e para) e 16 HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) (BONO et al., 2011). Os HPA são compostos orgânicos, que podem ser gerados a partir de bactérias, fungos, plantas, da pirólise da matéria orgânica, de combustíveis fósseis ou derramamento acidental de petróleo. A origem biogênica destes compostos raramente ocorre, sendo os principais contribuintes da origem antropogênica as fontes pirolítica e petrogênica (LAW; BISCAYA, 1994; YUNKER; MACDONALD, 2003).

Quando esse combustível entra em contato com o solo através de vazamentos em postos de abastecimento, tubulações, tanques de estocagem, entre outros, o seu mecanismo de migração é bastante complexo, variando com as propriedades físicas dos líquidos, as propriedades físicas do solo, a natureza do sistema aquífero, o tempo, o volume liberado e a área de derramamento (CHIARANDA, 2011; SOUSA, 2012).

O tratamento de solos contaminados por poluentes orgânicos tem representado um grande desafio, pois esta matriz é bastante complexa e apresenta grande afinidade por diversos compostos do contaminante, sendo necessário o uso de processos eficientes para remoção dos contaminantes, no entanto muitas técnicas de remediação não permitem a

remoção total dos compostos ou a redução de suas concentrações dentro de valores determinados pela legislação. Assim, o interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias de remediação ou até mesmo o aperfeiçoamento das já existentes tem aumentando nos últimos anos (MARQUES, 2012).

A remediação de solos pode ocorrer de duas maneiras: no próprio local da contaminação (*in situ*), ou em outro local que não seja a área contaminada (*ex situ*). O tratamento *ex situ* apresenta um menor período de tempo requerido para a remediação, além de se ter uma certeza maior sobre a uniformidade do tratamento (NASH et al., 2006). Uma das técnicas *ex situ* mais utilizadas pela relação custo/benefício ser positiva é a lavagem *ex situ* de solos (*soil washing*) (ANDRADE et al., 2010).

Essa técnica utiliza a combinação da separação física e separação aquosa para reduzir as concentrações dos contaminantes a níveis que se situem dentro dos objetivos definidos pela remediação (BRUM, 2010). O objetivo desse método não é desintoxicar ou alterar significativamente os contaminantes, mas sim transferi-los para fora dos espaços vazios do solo ou para o fluido de lavagem.

O fluido de lavagem mais utilizado para separar e segregar os contaminantes é a água, podendo ser aditivada com um ácido, um solvente orgânico, entre outros. No entanto esses aditivos podem interferir no processo de tratamento da água de lavagem e, neste caso, os mesmos devem ser removidos ou neutralizados, gerando gastos ao processo. Logo, torna-se necessário a descoberta de novos fluidos de lavagem que remova altas concentrações de contaminantes, sem precisar ser tratado posteriormente.

Recentemente, a glicerina bruta, co-produto da produção do biodiesel, foi utilizada como fluido de recuperação avançada de petróleo parafínicos. A injeção contínua desse co-produto permitiu um fator de recuperação pelo menos duas vezes superior, comparados aos obtidos com surfactantes, polímeros, e com a glicerina purificada (MUSSE, 2009).

Nos últimos anos a produção de biodiesel no Brasil aumentou o mercado de glicerina. Em média, para cada 100 litros de biodiesel produzido geram-se 10 quilos de glicerina, o que corresponde a cerca de 10% a 12% do produto final (VASCONCELOS, 2012). Acredita-se que o mercado químico atual não terá condições de absorver tal oferta e novas aplicações deverão ser desenvolvidas (QUINTELLA et al., 2009a).

Muitas análises geoquímicas associadas às análises multivariadas (PCA, *Principal Component Analysis*) e (HCA, *Hierarchical Cluster Analysis*) têm sido utilizadas para identificar a eficiência de vários métodos de remediação. O PCA consiste na realização de tratamentos

matemáticos em dados unitários ou espectros ou ainda mapas ou Figuras, objetivando uma análise exploratória e classificação dos dados, bem como o planejamento e a otimização de um experimento. O HCA é um método de reconhecimento de padrões que interliga as amostras em função da sua semelhança, facilitando o reconhecimento de classes (BORGES, 2009). Técnicas analíticas, como a espectroscopia com transformada de Fourier no infravermelho médio e próximo associada à PCA tem sido empregada para identificar adulterações no óleo diesel (MEIRA et al., 2011).

A espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta versátil aplicada às determinações quantitativas e qualitativas de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas e se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específica, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Essas frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos presentes na substância (HOLLER et al., 2009; LOPES, 2004).

No presente trabalho utilizou-se a espectroscopia no Infravermelho (FTIR) em combinação com PCA e HCA para discriminar as amostras dos horizontes A e C do solo estudado, contaminados artificialmente com óleo diesel, das amostras dos mesmos horizontes remediados através da técnica de lavagem *ex situ*, utilizando a glicerina bruta de soja (GB SOJA), a glicerina bruta de OGR (GB OGR) e a glicerina P.A..

## **8.2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **8.2.1 Descrição da Área de Coleta do Solo**

O Neossolo quartzarênico utilizado nos testes de contaminação e lavagem *ex situ* foi coletado no município de Jaguaripe situado no Estado da Bahia, com o objetivo de delimitar a área de estudo. A coleta foi realizada no dia 04 de setembro de 2013 e as coordenadas geográficas do local são: 05° 21' 9" S, 85° 62' 9" W, altitude de 84 m e temperatura média anual de 25°C.

Com o objetivo de analisar o comportamento desse solo quando contaminado com óleo diesel, foram coletados o horizonte A e o horizonte C do solo estudado. Cada horizonte foi coletado através de uma pá, sendo descartadas as partes em contato com a pá, e armazenado em uma caixa revestida com papel alumínio, com capacidade máxima de 45 Kg. As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER), localizado no Instituto de Química da UFBA, para serem caracterizadas.

### 8.2.2 Aparato Experimental

Os experimentos foram realizados em uma coluna de aço, posicionada na vertical, com dimensões externas de 46 cm de comprimento, 11 cm de largura e 5 cm de espessura e internas de 40 cm de comprimento, 5 cm de largura e 4 cm de espessura. A coluna dispõe de orifícios, em sua parte superior e inferior, adequados para a adição e remoção dos fluidos utilizados no experimento. Para garantir a vedação da coluna foi feito um molde nas laterais internas com um polímero de silicone RTV (*Room Temperature Vulcanization – Vulcanização a Temperatura Ambiente*) misturado a um catalisador (na proporção de 5% em massa do polímero).

Após ter sido calcinado e caracterizado, um volume de aproximadamente 800 cm<sup>3</sup> de cada horizonte foi colocado dentro da coluna. A mesma foi tampada com uma janela de policarbonato que permite a aquisição de imagens do seu interior e posteriormente lacrada com uma tampa de aço, que fica firmemente presa à coluna através da utilização de parafusos. Depois de montada, a coluna é acoplada a um silo de pistão interno flutuante onde são armazenados os fluidos que posteriormente serão injetados na coluna. O fluido colocado no interior do silo é injetado na coluna com o auxílio de uma bomba de HPLC da marca Shimadzu, modelo LC 10AD VP. Essa bomba impulsiona o êmbolo flutuante do silo com a injeção de água destilada, e também controla a pressão e a vazão de todo sistema de injeção.

### 8.2.3 Procedimento Experimental de Análise

Inicialmente o solo foi saturado artificialmente com óleo diesel através da bomba de HPLC, operando com uma vazão constante de 1 mL min<sup>-1</sup>. A pressão de injeção variou de acordo com a injeção do contaminante e dos três fluidos de lavagem. Para o processo de descontaminação foi injetado um volume variável de glicerina em cada horizonte saturado com óleo diesel, e a injeção foi cessada quando a mesma ultrapassou toda a coluna (*breakthrough*). Ao final de cada processo de lavagem a coluna foi aberta, o solo foi homogeneizado com uso de um bastão de vidro durante dois minutos. Depois do processo de homogeneização o solo foi submetido aos procedimentos de extração e análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

### 8.2.4 Extração e concentração das amostras coletadas

Cada amostra foi previamente liofilizada por 120 horas. Após o processo de desumidificação, foi pesada cerca de 10g da amostra, adicionado 20 mL de solventes

orgânicos (Diclorometano/Hexano – 1:1 v/v) e levada a um banho de ultrassom, da marca Quimis, modelo USC 2800A, frequência 40kHz, por 3 ciclos de 10 min (Banjo e Nelson, 2005). Os extratos orgânicos obtidos foram pré-concentrados utilizando um rota evaporador.

### 8.2.5 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os extratos de cada amostra foram analisados por espectroscopia no infravermelho. As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro da PerkinElmer, modelo 91411, por meio da técnica de transmissão, região espectral  $400\text{-}650\text{cm}^{-1}$ , acumulação de 16 scan e uma resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram gerados com auxílio do Origin 8.0<sup>®</sup>.

### 8.2.6 Análise Multivariada

Após os espectros terem sido gerados no origin 8.0<sup>®</sup>, os mesmos foram exportados para o software Mat.Lab 6.1<sup>®</sup>. Os dados dos espectros foram agrupados em uma matriz geral com dimensões iguais a  $8 \times 3351$ . Esta matriz foi centrada na média e em seguida foi submetida a análise multivariada, para a construção do PCA e HCA. A ordem das matrizes no software correspondeu à seguinte: 1 (Horizonte A remediado com glicerina bruta de OGR); 2 (Horizonte A remediado com glicerina P.A.); 3 (Horizonte A saturado com óleo diesel); 4 (Horizonte A remediado com glicerina bruta de soja); 5 (Horizonte C remediado com glicerina bruta de OGR); 6 (Horizonte C remediado com glicerina P.A.); 7 (Horizonte C saturado com óleo diesel); 8 (Horizonte C remediado com glicerina bruta de soja).

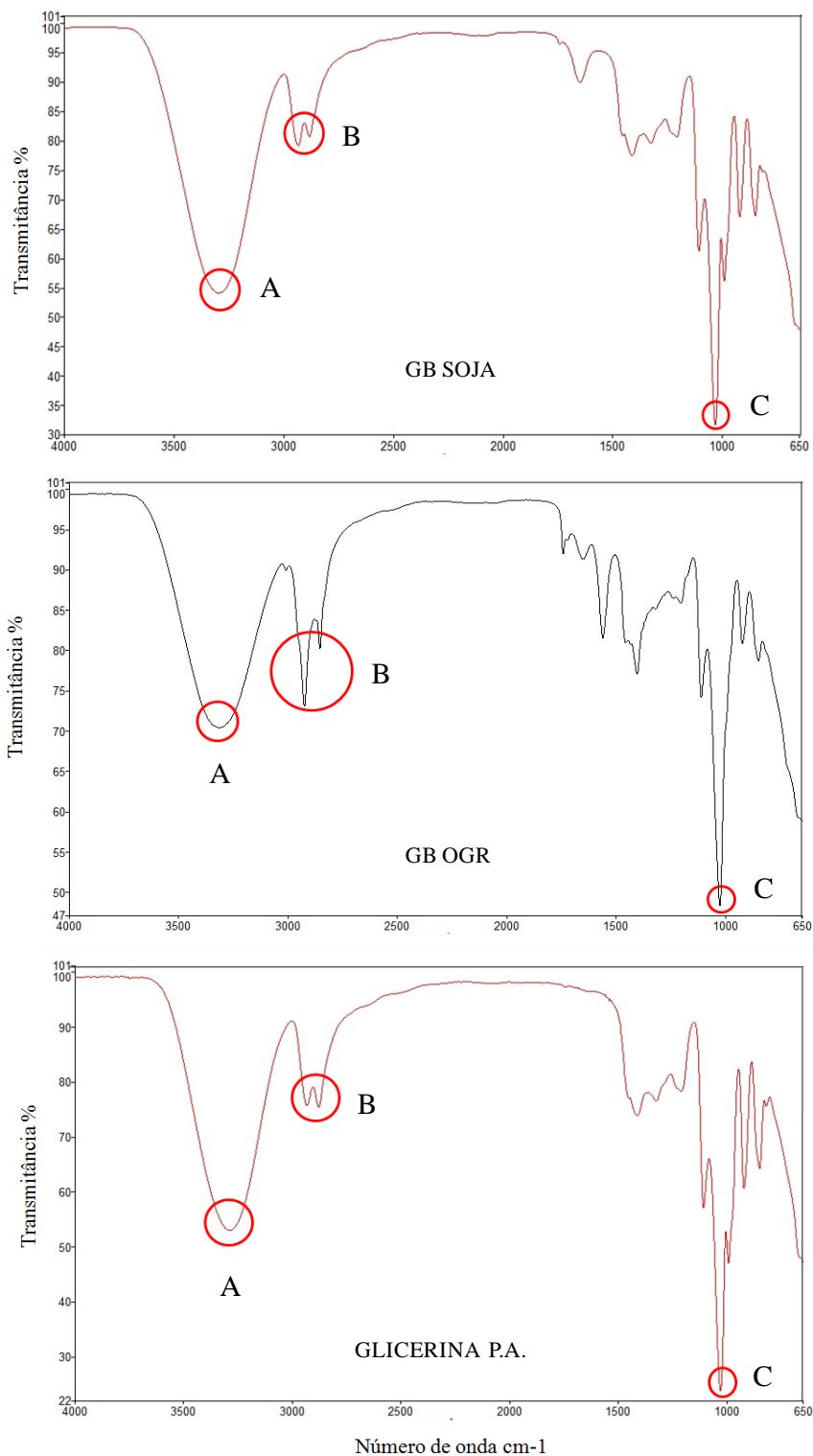
## 8.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente os horizontes estavam saturados com óleo diesel, composto basicamente por hidrocarbonetos, principalmente alcanos. Há a presença de estiramentos da ligação  $\sigma$   $\text{sp}^3\text{-s}$  de C-H em  $2853\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se estiramento assimétrico e simétrico em  $2922\text{ cm}^{-1}$  e  $2853\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, e deformação associado à banda de cadeia longa em  $720\text{ cm}^{-1}$  referente a grupos metilênicos. Na faixa de  $1495\text{ cm}^{-1}$  a  $1420\text{ cm}^{-1}$ , observa-se a sobreposição das deformações de metileno ( $1465\text{ cm}^{-1}$ ) com a de metílico assimétrico ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ). A absorção em  $1377\text{ cm}^{-1}$  se refere à deformação simétrica do grupo metila. A Figura 8.1 apresenta os espectros no infravermelho (FTIR) de cada glicerina utilizada como fluido de lavagem nos testes de remediação.

Os co-produtos utilizados no processo de lavagem apresentavam basicamente bandas de hidroxilas próximas a  $3300\text{ cm}^{-1}$ , representadas pela letra A. Em  $2987\text{ cm}^{-1}$  e  $2885$

$\text{cm}^{-1}$  apresentaram bandas relativas ao grupo  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , representadas pela letra B e próximas a  $1000 \text{ cm}^{-1}$  apresentaram bandas referentes à ligação C-O, representadas pela letra C.

Figura 8.1. Imagem ilustrativa dos espectros no infravermelho (FTIR) da GB de Soja da GB de OGR e da glicerina P.A.

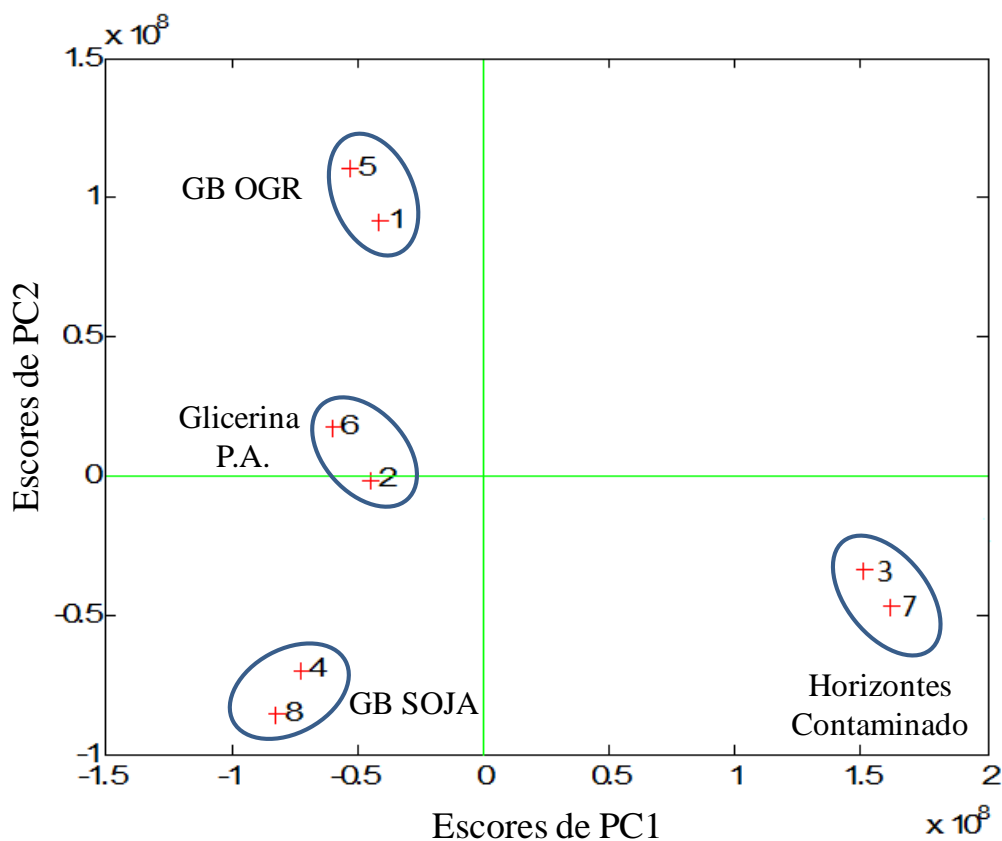


Após o processo de remediação, os extratos de cada horizonte estudado apresentaram grupos funcionais característicos tanto do óleo diesel quanto da glicerina utilizada como fluido de lavagem em cada ensaio. A discriminação das amostras se deu pela absorção dos ligantes presentes em cada amostra, o que revela de maneira qualitativa que a remediação foi eficaz, já que as amostras após o processo de remediação apresentaram menor absorção da banda de cadeia longa em  $720\text{ cm}^{-1}$  referente a grupos metilênicos, e menor absorção em  $1377\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação simétrica do grupo metila.

As diferenças de absorção dos ligantes em cada amostra podem ser melhor identificadas através da análise dos componentes principais (PCA) e de grupamentos hierárquicos (HCA). Após os espectros terem sido gerados no Origin 8.0<sup>®</sup>, os cálculos foram feitos no “software” MATLAB 8.1, utilizando-se o pacote “PLS Toolbox” versão 2.0.

A análise de componentes principais (PCA), reportada na Figura 8.2, exhibe a eficiência de cada uma das três gliceras utilizadas no processo de lavagem dos horizontes A e C do Neossolo quartzarênico contaminados artificialmente com óleo diesel.

Figura 8.2. PC1 versus PC2 das amostras dos horizontes antes e após o processo de lavagem analisadas por infravermelho.





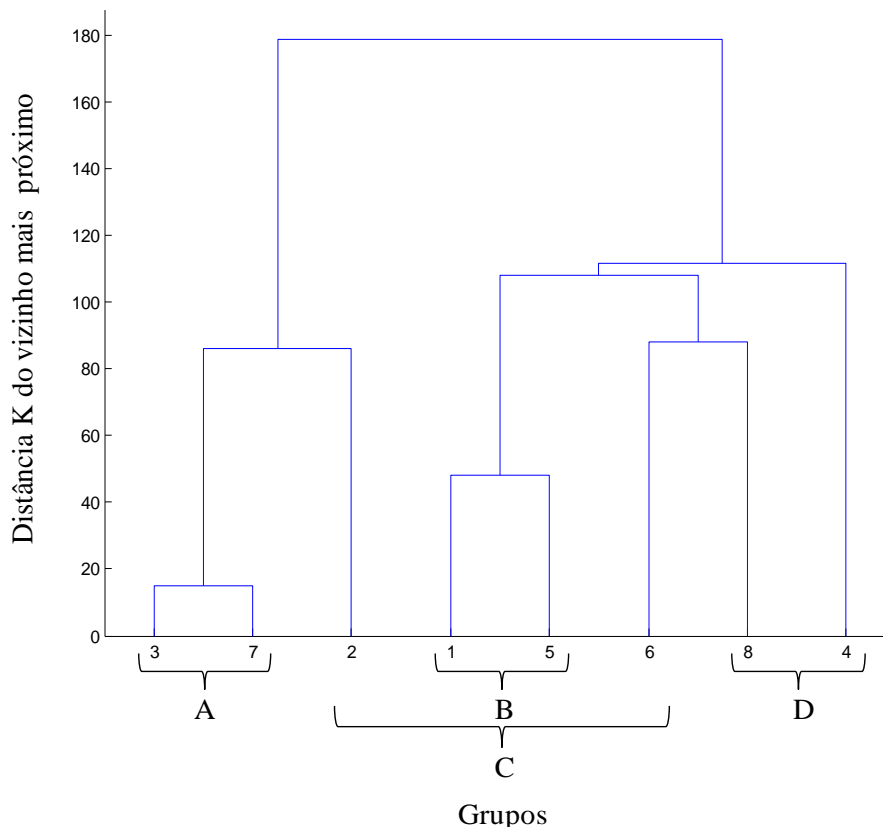
Duas componentes principais (PCs) explicaram 97,53% da variância dos dados sendo 72,48% para PC1 e 19,66% para PC2. Através do PC1 versus PC2 foi possível separar as amostras conforme o tipo de glicerina utilizado no processo de lavagem em quatro regiões distintas: horizontes A e C contaminados com óleo diesel (agrupamento 3 e 7), horizontes A e C submetidos ao processo de lavagem utilizando como fluido a glicerina bruta de OGR (agrupamento 5 e 1), horizontes A e C submetidos ao processo de lavagem utilizando como fluido a glicerina bruta de soja (agrupamento 4 e 8) e horizontes A e C submetidos ao processo de lavagem utilizando como fluido a glicerina P.A (agrupamento 6 e 2).

A concentração dos compostos do óleo diesel presentes em cada amostra após o processo de remediação está diretamente relacionada aos quatro agrupamentos observados na PCA que resulta na eficiência de cada um dos fluidos de lavagem utilizados no processo de lavagem *ex situ*. A viscosidade das glicerinias testadas e a tensão interfacial entre elas e o solo contaminado com óleo diesel, podem se apresentar como os fatores mais relevantes para se obter diferentes concentrações de óleo diesel em cada amostra, já que os mesmos apresentam baixa miscibilidade. O comportamento da glicerina foi bastante semelhante a um pistão não ultrapassando o banco de óleo diesel, conduzindo o máximo de contaminante para fora da coluna. Como a pressão aplicada no interior da coluna advém da passagem da glicerina, a força motora que promove o escoamento faz com que as interfaces microscópicas escolham as constituições mais acessíveis do fluido deslocado.

Na segunda etapa do tratamento estatístico foi feito o HCA (que analisa o grau de similaridade entre o grupo de amostras) e o dendograma foi obtidos através do método do vizinho mais próximo (KNN). A classificação por KNN é um método de agrupamento de dados no qual uma amostra se associa a uma determinada classe, dependendo do número de K de vizinhos mais próximos, segundo um critério de distância.

As amostras foram separadas em quatro grupos distintos, como mostra a Figura 8.3 e classificadas de acordo com o fluido de lavagem utilizado em cada etapa do experimento. O grupo A agrupa as amostras dos horizontes A e C contaminados com óleo diesel e que não foram lavados por nenhum dos fluidos estudados, com uma distância K de aproximadamente 15 do vizinho mais próximo. O grupo B agrupa as amostras dos horizontes A e C lavados com glicerina bruta de OGR, com distância K do vizinho mais próximo de aproximadamente 50. O grupo C agrupa as amostras dos horizontes A e C lavados com glicerina P.A., com distância K do vizinho mais próximo de aproximadamente 90 e o grupo D agrupa as amostras dos horizontes lavados com glicerina bruta de soja, com distância K do vizinho mais próximo de aproximadamente 180.

Figura 8.3. Dendograma (HCA) da matriz formada a partir dos dados da análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) das amostras de horizontes contaminados com óleo diesel e lavados com três glicerinas diferentes



## 8.4 CONCLUSÕES

A metodologia de avaliação da eficiência de co-produtos da produção do biodiesel na remediação de solos contaminados com óleo diesel por infravermelho associado às análises multivariadas de componentes principais (PCA) e de grupamentos hierárquicos (HCA) apresenta vantagens, dentre as quais se podem citar, rapidez na liberação de resultados, custos reduzidos e baixa carência na preparação das amostras. Ainda assim, seu uso com essa finalidade é pouco disseminado nos trabalhos científicos. Comumente a associação entre essas duas técnicas vem sendo empregada na determinação da qualidade de misturas de diesel em biodiesel, seja para quantificar seu teor de biodiesel ou para detectar a presença de elementos traços, como glicerol e álcool, buscando verificar adulteração ou contaminação do combustível. Os resultados obtidos pelo presente trabalho podem encorajar a ampliação do uso da associação das técnicas para avaliar a remediação de solos através de suas ligações químicas, pois demonstram que se trata de uma ferramenta útil.

## 8.5 AGRADECIMENTO

Este estudo foi realizado com o apoio financeiro da Petrobras (Processo UFBA nº 23066.018844/1165) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## 8.6 REFERÊNCIAS

ABRIOLA, L. M. Modeling multiphase migration of organic chemical in groundwater systems: A review and assessments. **Environmental Health Perspectives**, Ann Arbor, v. 83, p.117-143, nov. 1989.

ANDERSON, W. C. **Innovative Site Remediation Technology: Soil Washing/Flushing**. 12. ed. New York: American Academy of Environmental Engineers. 1993.

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

BONO, R.; BUGLIOSI, H. E.; SCHILIRÓ, T.; GILLI, G. The Lagrange Street story: the prevention of aromatics air pollution during the last nine years in a European city. **Atmospheric Environmental**, v. 35, n. 1, p. 107-113, mai. 2001.

BORGES, S. M. S. **Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) com a Utilização da Glicerina Bruta (GB) co-produto da produção de Biodiesel**. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

BROWN, K. W.; THOMAS, J.C. Conductivity of three commercially available clays to petroleum products and organic solvents. **Journal of Hazardous Wastes**, v. 1, n. 4, p. 545-553, abr. 1984.

BRUM, T. **Remediação ambiental de áreas contaminadas por explosivos**. 2010. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Defesa) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

CHIARANDA, H. S. **Alterações biogeoquímicas em águas subterrâneas impactadas por biodiesel de soja e misturas de diesel/biodiesel (B20)**. 2011. 221f. Tese (Doutorado em Engenharia ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

CNT - Confederação Nacional do Transporte. **Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro**. Brasília, 2012.

CNT - Confederação Nacional do Transporte. **Procedimentos para a preservação da qualidade do óleo diesel B**. Brasília, 2011.

DO, S. H.; JO, J. H.; JO, Y. H.; LEE, H. K.; KONG, S. H. Application of peroxymonosulfate/cobalt (PMS(Co(II))) system to treat diesel-contaminated soil. **Chemosphere**, v. 77, n. 1, p. 1127-1131, nov. 2009.

FERREIRA, J. P.; FERNANDES, R. L. **Estudos dos efeitos da remediação eletrocinética em um solo contaminado por hidrocarbonetos**. 2010. 95f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

LAW, R. J.; BISCAYA, J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analyses and interpretation. **Marine Pollution Bulletin**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 235-241, jan. 1994.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, mai. 2004.

MACHADO, P. R. M. **Avaliação de desempenho do óleo de soja como combustível para motores diesel**. 2003. 212f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2003.

MARQUES, E. J. N. **Remediação de solo contaminado com hidrocarbonetos derivados de combustíveis utilizando lavagem oxidativa**. 2012. 173f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2012.

MARQUES, L. S. **Aplicação em escala de bancada do método de recuperação secundária de petróleo no Campo de Quiambina, utilizando a água produzida**. 2001. 93f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Minas) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MASJUKI, H.; ZAKI, A. M.; SAPUAN, S. M. A rapid test to measure performance, emission and wear of a diesel engine fueled with palm oil diesel. **JAOCs**, Kuala Lumpur, v. 70, n. 10. p. 1021-1022, out. 1993.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M. ; FERRER, T. M.; SILVA, H. R. G.; KAMEI, A. G.; SANTOS, M. A.; COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M. Identificação de Adulteração de Biocombustível por Adição de Óleo Residual ao Diesel por Espectrofluorimetria Total 3D e Análise das Componentes Principais. **Química Nova**, Salvador, v. 34, n. 4, p. 621-624, fev. 2011.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 639-648, mar. 2009.

MUSSE, A. P. S. **Recuperação avançada de petróleo (EOR) pela injeção de glicerina bruta (GB) e integração do EOR à captura de CO<sub>2</sub> para armazenamento geológico (CCGS) em campos maduros**. 2009. 288f. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

NASH, J. H.; TRAVER, R. P. Field Studies of In Situ Soil Washing. In: **Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils**. 3. ed. Florida: Lewis Publishers, 2006.

OBERT, E. F. **Motores de combustão interna**. 2ª Ed. Porto Alegre, RS: Editora Globo, 1971.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009a.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimentos didáticos de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: Um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 1429-1454, out. 2003.

## 9 CONCLUSÃO

Os resultados do estudo em escala de bancada, mostraram que os testes de lavagem utilizando co-produtos da produção do biodiesel, alcançaram uma considerável eficiência na redução das concentrações de HTP na faixa do nonano ao tritriacontano e dos 16 HPA presentes nos horizontes A e C do Neossolo quartzarênico contaminado artificialmente com óleo diesel. Os resultados indicaram redução de aproximadamente 96% de HPA total, sendo que a extensão da remoção individual dos HPA apresentou variações em função da massa molar de cada composto. Nos horizontes A e C contaminados, o fenantreno e o antraceno foram os compostos majoritários, correspondendo juntos a 63,32% do total dos HPA no horizonte A e 62,09% no horizonte C. Os HTP de cadeia carbônica mais longa foram removidos com eficiência comparável aos HTP de cadeias carbônica menores, demonstrando que HTP de maior massa molecular não foram menos susceptíveis ao processo de remediação. Tais resultados torna a glicerina um fluido de lavagem promissor, podendo ser utilizado para remediar solos arenosos impactados por derramamentos de óleo diesel.

O estudo constatou que do ponto de vista técnico das glicerina bruta de OGR, apresentou a menor eficiência na remoção de HTP e HPA em todos os horizontes estudados. Ao contrário das gliceras de soja e purificada que forneceram bons resultados na remoção dos HPA. Essas duas gliceras apresentam suas viscosidades e tensões interfaciais medidas com os horizontes contaminados superiores a glicerina bruta de OGR. Dessa maneira, pode-se observar que a porcentagem de remoção média dos HPA foi decorrente de um mecanismo físico, facilitado pela textura arenosa dos horizontes A e C do solo estudado. As interações moleculares de baixa energia que possam ter ocorrido durante o processo de lavagem, se concentraram na frente de contato entre o contaminante e os fluidos de lavagem.

A glicerina bruta de soja se destacou no processo de lavagem *ex situ*, apresentando eficiência superior a glicerina bruta de OGR e a glicerina purificada. Esse resultado é bastante expressivo, uma vez que a utilização da glicerina purificada em processos de lavagem seria inviável economicamente, pois o valor gasto para purificar a mesma é elevado. Além disso, a glicerina bruta de soja é a principal matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel brasileiro, contribuindo com cerca de 78% do óleo destinado a essa produção, e a previsão é de que essa situação não se modificará nos próximos anos. A glicerina bruta de OGR, apesar de apresentar uma menor remoção de contaminantes, apresenta viabilidade técnica a sua utilização, visto que a sua utilização reduz a quantidade de

resíduos proveniente de atividades caseiras e industriais, além de não ser fonte de alimento para a humanidade.

A combinação de espectroscopia no infravermelho e a calibração PLS desenvolvida neste estudo foi perfeitamente adequado, apresentando-se como um método analítico capaz de prever a concentração de HTP e HPA em amostras de solo contaminado e remediado através da técnica *soil washing*. As vantagens da espectroscopia no infravermelho, tais como a simplicidade, rapidez, baixo custo e facilidade para a implementação de sistemas de monitoramento on-line, sugeriu que este método pode ser um procedimento analítico bastante eficiente para a avaliação da concentração de contaminantes em solos. Os modelos apresentaram uma satisfatória correlação (0,97383 e 0,97324) entre os valores reais e previstos. Os valores de  $R^2$  de 0,94835 e 0,94720 indicaram a precisão dos modelos.

Através da associação da espectroscopia no infravermelho das amostras dos horizontes antes e após a aplicação dos fluidos de lavagem com as análises multivariadas (PCA e HCA) foi possível separar as amostras conforme a concentração dos contaminantes presentes no óleo diesel em quatro regiões distintas. Essa associação apresentou vantagens na avaliação da eficiência de co-produtos na remediação de solos contaminados com óleo diesel, dentre as quais se podem citar, rapidez na liberação de resultados, custos reduzidos e baixa carência na preparação das amostras.

Com o mapeamento tecnológico, observou-se a falta de estudos para verificar a viabilidade técnica e econômica da utilização da glicerina na remediação de solos impactados por poluentes orgânicos, mostrando a necessidade do desenvolvimento de pesquisas nessa área. O emprego da glicerina como fluido de lavagem em solos contaminados por poluentes orgânicos pode gerar impactos econômicos agregando valor a um co-produto, além de recuperar áreas contaminadas, tecnológicos através da geração de um fluido de lavagem inovador composto por co-produtos da produção do biodiesel, capaz de reduzir a concentração dos contaminantes presentes em um solo contaminado por diversas fontes: vazamentos em postos de abastecimento, tubulações, tanques de estocagem, entre outros, científico com o crescimento da parceria entre a indústria e a universidade e ambiental através da diminuição de contaminantes orgânicos no solo, devolvendo ao mesmo a capacidade de recuperação de suas características iniciais.

## 10 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Esta pesquisa representa o primeiro trabalho de mestrado realizado na POSPETRO/UFBA que tem como foco o estudo de novos fluidos de lavagem aplicados na remediação *ex situ* de solos contaminados com óleo diesel. O aparato experimental utilizado no presente trabalho é o mesmo utilizado nos testes de recuperação avançada de petróleo realizados no LABLASER/UFBA, porém com o sentido do fluxo invertido. O desenvolvimento dessa dissertação trouxe consigo novas propostas de trabalho, listadas abaixo:

- realizar o estudo de fluxo multifásico (água/óleo diesel/glicerina) bidimensional em solos de diferentes regiões;
- realizar o estudo completo do escoamento da glicerina em solos contaminados com óleo diesel, realizados parcialmente neste trabalho, devido ao comprimento insuficiente da coluna. E então, com esses dados determinar a curva de retenção do óleo diesel em vários tipos de solos;
- prospectar softwares para modelar o fluxo bidimensional da glicerina no interior da coluna, durante os testes de lavagem em solos contaminados com óleo diesel;
- efetuar testes de modelagem numérica de fluxo bidimensional, que possam determinar em que posição da coluna há uma maior retenção de óleo diesel após a passagem da glicerina;
- realizar o mesmo estudo para diferentes poluentes orgânicos, em vários tipos de solo, tendo o óleo diesel e o Neossolo quartzarênico como um caso base;
- após os testes de lavagem, repartir o solo em frações e submetê-las a análises de espectrometria de absorção molecular e de cromatografia, com o objetivo de identificar a profundidade que ocorreu uma maior concentração do contaminante, utilizando amostras de solo sem pré tratamento;
- avaliar também a eficiência desses co-produtos na remoção de metais pesados (Cu, Pb, Zn, Cd) utilizando a técnica de lavagem *ex situ*. Para isso a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDXRF) pode ser empregada, para analisar amostras contaminadas e remediadas através do processo de lavagem.



## REFERÊNCIAS

- ABDALLA, A. L. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Piracicaba, v. 37, p. 260-258, jul. 2008.
- ABRIOLA, L. M. Modeling multiphase migration of organic chemical in groundwater systems: A review and assessments. **Environmental Health Perspectives**, Ann Arbor, v. 83, p.117-143, nov. 1989.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural (SRP) - Boletim Mensal do Biodiesel**, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em < <http://www.ubrabet.com.br>>. Acesso em: 03 fev. 2014.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico (SPDT) - Evolução do mercado de combustíveis e derivados: 2000-2012**, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 03 fev. 2014.
- AGOSTINI, J. I. **Avaliação de atributos químicos em solo contaminado por compostos oriundos do petróleo (gasolina e óleo diesel)**. 2012. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2012.
- ALBA, K. D. **Uma alternativa para a glicerina oriunda da produção do biodiesel: preparo de polióis e aplicação em adesivos poliuretânicos**. 2009. 105f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- ALEME, H. G. **Determinação de parâmetros físico-químicos do óleo diesel a partir de curvas de destilação utilizando técnicas quimiométricas**. 2011. 149f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- AMORIN, L. V. **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**. 2003. 290f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2003.
- ANDERSON, W. C. **Innovative Site Remediation Technology: Soil Washing/Flushing**. 12. ed. New York: American Academy of Environmental Engineers. 1993.
- ANDRADE, J. A., AUGUSTO, F., JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Revista Eclética Química**, Campinas, v. 35, n. 3, p. 17-43, set. 2010.
- ANG, C. C.; ABDUL, A. S. Aqueous Surfactant Washing of Residual Oil Contamination from Sandy Soil. **Revista Focus**, Ontario, v. 11, n. 2, p. 121-127, mai. 1991.
- ARAÚJO, V. S. **Estudo de sistemas microemulsionados para remediação de solos contaminados com óleo diesel**. 2004. 95f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas e Técnicas. **Amostras de Solos – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização – NBR 6457**, Rio de Janeiro,

1986. Disponível em <<http://ecivilufes.files.wordpress.com/2012/03/nbr-6457.pdf>>. Acesso em: 24 jul. 2014.

ÁVILA, P. H. M. C. M. F. **Dispersão de elementos vestigiais na envolvente da mina abandonada do Vale das Gatas (Sabrosa, Norte de Portugal): implicações de ordem ambiental**. 2003. 223f. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.

BANJO, D. R.; NELSON, P. K. Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. **Journal of Chromatography**, v. 1066, n. 3, p. 9-18, fev. 2005.

BENTO, D. M. **Análise química da degradação dos hidrocarbonetos de óleo diesel no estuário da lagoa dos patos**. 2005. 112f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) - Departamento de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2005.

BISOGNIN, R. P. **Análise do potencial microbiano de uma biopilha na biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos**. 2012. 140f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia ambiental) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.

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

BONA, C.; REZENDE, I. M.; SANTOS, G. O.; SOUZA, L. A. Effect of soil contaminated by diesel oil on the germination of seeds and the growth of *Schinus terebinthifolius* Raddi (Anacardiaceae) Seedlings. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, n. 6, p. 1379-1387, nov. 2011.

BONO, R.; BUGLIOSI, H. E.; SCHILIRÓ, T.; GILLI, G. The Lagrange Street story: the prevention of aromatics air pollution during the last nine years in a European city. **Atmospheric Environmental**, v. 35, n. 1, p. 107-113, mai. 2001.

BONOTTO, D. M.; MARIANO, A. P.; ANGELIS, D. F.; PIRÔLLO, P. S.; CORTIERO, J. Biodegradability of commercial and weathered diesel oils. **Brazilian Journal Microbiology**, v. 39, n. 1, p. 133-142, jan. 2008.

BORGES, S. M. S. **Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) com a Utilização da Glicerina Bruta (GB) co-produto da produção de Biodiesel**. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

BRAGA, C. F. G. V.; BRAGA, L. V. Desafios da energia no Brasil: panorama regulatório da produção e comercialização do biodiesel. **Cadernos EBAPE.BR**, Lisboa, vol. 10, n. 3, p. 751-762, Jan. 2012.

BRANDÃO, R. L. S. **Contaminação de poços rasos no bairro Brisamar, Ítaqui, RJ, por derramamento de gasolina: concentração de BTEX e avaliação da qualidade da água consumida pela população**. 2002. 182f. Tese (Doutorado em saneamento ambiental) - Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Benfica, 2002.

BRASIL. Lei 11.097 de 13/01/2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 15 jan. 2005**. Disponível em: < [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato20042006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato20042006/2005/Lei/L11097.htm)>. Acessado em 26 jun. 2014.

BROWN, K. W.; THOMAS, J.C. Conductivity of three commercially available clays to petroleum products and organic solvents. **Journal of Hazardous Wastes**, v. 1, n. 4, p. 545-553, abr. 1984.

BRUM, T. **Remediação ambiental de áreas contaminadas por explosivos**. 2010. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Defesa) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

BUDIANTA, W., SALIM, C., HINODE, H., OHTA H. In situ soil washing on metal-contaminated sandy soil by sedimentation Method: A new approach on soil remediation. **Philippine Engineering Journal**, v. 27, n. 1, p. 65–76, 2006.

CAMPOS, A. A.; CARMÉLIO, E. C. **Biocombustíveis. Biocombustíveis: a energia da controvérsia**. 1. Ed. São Paulo: Editora Senac, 2009.

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, RJ. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 2006.

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, RJ. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1997.

CHANG, M. C.; HUANG, C. R.; SHU, H. Y. Effects of surfactants on extraction of phenanthrene in spiked sand. **Chemosphere**, v. 41, n. 2, p. 1295-1300, 2000.

CHIARANDA, H. S. **Alterações biogeoquímicas em águas subterrâneas impactadas por biodiesel de soja e misturas de diesel/biodiesel (B20)**. 2011. 221f. Tese (Doutorado em Engenharia ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

CHU, W. Remediation of Contaminated Soils by Surfactant – Aided Soil Washing. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, Hong Kong, v. 7, n. 1, p. 19-24, jan. 2003.

CHUNG, N.; ALEXANDER, M. Effect of concentration on sequestration and bioavailability of two polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 3605-3608, set. 1999.

CNT- Confederação Nacional do Transporte. **Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro**. Brasília, 2012.

CNT - Confederação Nacional do Transporte. **Procedimentos para a preservação da qualidade do óleo diesel B**. Brasília, 2011.

CRESTANA, S. Matérias-primas para a produção do biodiesel: priorizando alternativas. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica**, São Paulo, v.1, n.1, p. 1-35, ago. 2005.

CUNHA, C. D.; LEITE, S. G. F.; ROSADO, A. S.; ROSÁRIO, M. Biorremediação de água subterrânea contaminada com gasolina e análise molecular da comunidade bacteriana presente. **Série Tecnologia Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 1, p. 1-45, jan. 2008.

DO, S. H.; JO, J. H.; JO, Y. H.; LEE, H. K.; KONG, S. H. Application of peroxymonosulfate/cobalt (PMS(Co(II))) system to treat diesel-contaminated soil. **Chemosphere**, v. 77, n. 1, p. 1127-1131, nov. 2009.

DOWD, M. K., Composition Characterization of Cottonseed Soapstocks. **Journal of the American Oil Chemists Society**, New Orleans, v. 73, n.10, p. 1287-1295, out. 1996.

FAIRBANKS, M. Glicerina: Crescimento do biodiesel provoca inundação no mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações. **Revista Química e Derivados**, v. 487, n.4, p. 1-20, jul. 2009.

FENG, D.; LORENZEN, L.; ALDRICH, C.; MARÉ, P. W. Ex situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods. **Minerals Engineering**, v. 14, n. 9, p. 1093-1100, set. 2001.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-25, jan. 2005.

FERREIRA, J. P.; FERNANDES, R. L. **Estudos dos efeitos da remediação eletrocinética em um solo contaminado por hidrocarbonetos**. 2010. 95f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

FERREIRA, S. L.; SANTOS, A. M.; SOUZA, G. R.; POLITO, W. L.; MÓDOLO, D. L. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 539-545, 2008.

FLOTRON, V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. **Chemosphere**, v. 5, n. 10, p. 1427-1437, jun. 2005.

FORMOSINHO, S. J.; PIO, C. A.; BARROS, J. H.; CAVALHEIRO, J. R. Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos. **Comissão Científica Independente de Controle e Fiscalização Ambiental da Co-Incinerção**. Aveiro, 2000.

FORNO, R. G. D. **Avaliação da poluição do solo por derivados de petróleo e sua remediação**. 2006. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciência do solo) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

GALVÃO, E. R. V. P. **Injeção de vapor e solvente como um método de recuperação avançada em reservatórios de óleo pesado**. 2008. 124f. Dissertação (Mestrado em Ciência da Engenharia do Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2008.

GHISELLI, G. **Remediação de Solos Contaminados com Pesticidas Organoclorados Utilizando Reagente de Fentron**. 2001. 119f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2001.

GLISH, G. L., VACHET, R. W. The basics of mass spectrometry in the twenty-first century. **Nature Reviews Drug Discovery**, v. 2, n. 1, p. 140-150, fev. 2003.

GOMES, E. B.; MIRANDA, R. C.; SOUZA, C. S. S.; LOVAGLIO, R. B.; LOPES, C. E.; SOUSA, M. F. V. Q. Biodegradation of Diesel Oil by Yeasts Isolated from the Vicinity of Suape Port in the State of Pernambuco – Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology – An International Journal**, v. 50, n. 1, p. 147-152, jan. 2007.

GONÇALVES, J. L. Movimento de gasolina e diesel em colunas de solo. Departamento de Solos - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, v.1, n. 1, p. 1-4, 2002.

GRIMAZ, S.; ALLEN, S.; STEWART, J. R., DOLCETTI, G. Fast prediction of the evolution of oil penetration into the soil immediately after an accidental spillage for rapid-response purposes. **Chemical Engineering Transactions**, v. 13, n. 1, p. 219-226, jan. 2007.

GUERRA, M. B. B. **Estratégias analíticas para a avaliação química de solos e líquens da Antártida marítima**. 2011. 132f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2011.

GUPTA, R. K.; BHUMBLA, D. K.; ABROL, U. P. Effect of sodicity, pH, organic matter and calcium carbonate on the dispersion behavior of soils. **Soil Science. Baltimore**, v. 137, n. 4, p. 245-251, abr. 1984.

HASS, M. J. Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil Soapstock. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 2, p. 1087-1096, jun. 2005.

HOCEVAR, L. Biocombustível de óleos e gorduras residuais – a realidade do sonho. In: Congresso brasileiro de plantas oleoginosas, óleos, gorduras e biodiesel, 2., 2005, Lavras. Disponível em: < [http://oleo.ufla.br/anais\\_02/artigos/t116.pdf](http://oleo.ufla.br/anais_02/artigos/t116.pdf)>. Acessado em 24 jul. 2014.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HONG, K. J. **Application of plant-derived biosurfactant to heavy metal removal from fly ash and soil**, Ph.D Thesis, Tokyo Institute of Technology. 2000.

HUR, M. B.; FARMER, W. J.; WILLIAMS, C. F.; NELSON, S. D. Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. **Soil Science Society American Journal**, v. 67, n. 4, p. 1140-1146, jul. 2003.

HWANG, S.; CUTRIGHT, T. J. Effect of expandable clays and cometabolism on PAH biodegradability. **Environmental Science and Pollution Research International**, Akron, v. 10, n. 5, p. 277-280, set. 2003.

International Association for Engineering Geology and the Environment (IAEG). Classification of rocks and soils for engineering geological mapping. Part I, Rock and soil materials. **Bulletin of the International Association of Engineering Geology**, v. 19, n. 1, p. 364-371, jun. 1979.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**. 6.ed. Madison: University of Wisconsin, 1958.

JOHNSON, D. T.; TACONI, K. A. The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production. **Environmental Progress**, v. 26, n. 4, p. 338–348, dez. 2007.

JONSSON, S.; PERSSON, Y.; FRANKKI, S.; BAVEL, B. V.; LUNDSTEDT, S.; HAGLUND, P.; TYSKLIND, M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 4, p. 86-96, out. 2007.

JURY, W. A.; SPENCER, W. F.; FARMER, W. J. Behavior assessment model for trace organics in soil (III): Application of screening model. **Journal of Environmental Quality**, v. 13, n. 1, p. 573-479, out. 1984.

KAMINSKY, L. Polycyclic aromatic hydrocarbon/metal mixtures: effect on pah induction of cyp1a1 in human hepg2 cells. **Revista drug metabolim & disposition**, v. 29, n. 7, p. 999–1006, jul. 2001.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Revista Geonomos**, Minas Gerais, v. 5, n. 1, p. 17-40, jan. 1997.

KHALLADI, R.; BENHABILES, O.; BENTAHAR, F.; MOULAI-MOSTEFA, N. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 3, p. 1179-1184, mai. 2009.

KNOP, A. **Encapsulamento de Solos Contaminados por Hidrocarbonetos**. 1996. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

LAMMERS, P. J.; KERR, B. J.; WEBER, T. E. et al. Digestible and metabolizable energy of crude glycerol for growing pigs. **Journal Animal Science**, v. 86, n. 2, p. 602-608, mar. 2008.

LAW, R. J.; BISCAYA, J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analyses and interpretation. **Marine Pollution Bulletin**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 235-241, jan. 1994.

LEWANDOWSKI, A.; PRZEWLÓCKI, J. Engineering aspects of pollution in view of case studies out in Poland. **Heavy Metals**, Sopot, v. 108, n. 4, p. 259-270, jun. 1995.

LOCATELLI, M. A. F. **Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia**. 2006. 71f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

LOPES, A. N.; CECHINEL, C. A.; WENTZ, A. P. Co-produto do biodiesel - novas aplicações para glicerina. **Diálogos & Ciência**, Salvador, v. 9, n. 27, p. 1-14, set. 2011.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, mai. 2004.

MACEDO, G. A; MACEDO, J. L. Biodiesel: Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. **Biociência**, Campinas, v. 32, n. 1, p.38-46, jan. 2004.

MACHADO, P. R. M. **Avaliação de desempenho do óleo de soja como combustível para motores diesel**. 2003. 212f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2003.

MANEERAT, S. Production of biosurfactants using substrates from renewable-resources. **Songklanakarin Journal Science Technology**, Hat Yai, v. 27, n. 3, p. 675-683, ago. 2005.

MARGESIN, R.; WALDER, G.; SCHINNER, F. The impact of hydrocarbon remediation (diesel oil and polycyclic aromatic hydrocarbons) on enzyme activities and microbial properties of soil. **Revista Acta Biocientífica**, Innsbruck, v. 20, n. 3-4, p. 313-333, 2004.

MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. 2006. 162f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2006.

MARIANO, G. C. **Estudo do escoamento imiscível água/óleo mediante experimentação em célula de hele-shaw e simulação CFD**. 2008. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

MARQUES, E. J. N. **Remediação de solo contaminado com Hidrocarbonetos derivados de combustíveis utilizando lavagem oxidativa**. 2012. 173f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2012.

MARQUES, L. S. **Aplicação em escala de bancada do método de recuperação secundária de petróleo no Campo de Quiambina, utilizando a água produzida**. 2001. 93f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Minas) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MASJUKI, H.; ZAKI, A. M.; SAPUAN, S. M. A rapid test to measure performance, emission and wear of a diesel engine fueled with palm oil diesel. **JAOCs**, Kuala Lumpur, v. 70, n. 10, p. 1021-1022, out. 1993.

MAZZUCO, L. M. **Atenuação natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel**. 2004. 86f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M. ; FERRER, T. M.; SILVA, H. R. G.; KAMEI, A. G.; SANTOS, M. A.; COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M. Identificação de Adulteração de Biocombustível por Adição de Óleo Residual ao Diesel por Espectrofluorimetria Total 3D e Análise das Componentes Principais. **Química Nova**, Salvador, v. 34, n. 4, p. 621-624, fev. 2011.

MELO, E. G. V. **Avaliação da glicerina bruta na estimulação de bactérias hidrocarbonoclasticas para remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos**. 2011. 68f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MENEGHETTI, L. R. R. **Bioremediação na descontaminação de solo residual de basalto contaminado com óleo diesel e biodiesel**. 2007. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Arquitetura) - Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2007.

MEYER, D. D. **Avaliação da biodegradabilidade de misturas de diesel e biodiesel (B0, B20 e B100) em dois solos com diferentes granulometrias**. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Meio Ambiente) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 639-648, mar. 2009.

MUSSE, A. P. S. **Recuperação avançada de petróleo (EOR) pela injeção de glicerina bruta (GB) e integração do EOR à captura de CO<sub>2</sub> para armazenamento geológico (CCGS) em campos maduros**. 2009. 288f. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

NASCIMENTO, L. A. **Remediação de solos contaminados com óleo diesel utilizando um sistema de lavagem com microemulsões**. 2011.86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

NASH, J. H.; TRAVER, R. P. Field Studies of In Situ Soil Washing. In: **Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils**. 3. ed. Florida: Lewis Publishers, 2006.

OLIVEIRA, F. A. N., SANTOS, P. R.P., GOMES, Z. L. G. C. **Considerações sobre tecnologias para remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas e suas aplicações em pólos industriais na região metropolitana de Salvador e na antiga fábrica da COBRAC em Santo Amaro**. 2000. 62f. Monografia (Curso de especialização em gerenciamento e tecnologias ambientais na indústria) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2000.

OBERT, E. F. **Motores de combustão interna**. 2. Ed. Porto Alegre, RS: Editora Globo, 1971.

OLIVEIRA, F. O.; LOEHR, R. C.; COPLIN, B. C.; EBY, H.; WEBSTER, M. T. Prepared Bed Land Treatment of Soils Containing Diesel and Crude Oil Hydrocarbons. **Journal of Soil Contamination**, v. 7, n. 6, p. 657-674, set. 1998.

OLIVEIRA, L. F.; CANEVARI, N. T.; JESUS, A. M. D.; PEREIRA-FILHO, E. R. Uso de imagens digitais e Análise de Componentes Principais na identificação dos níveis de Cr (VI) em amostras de solos. **Revista Virtual de Química**, vol. 5, n. 2, p. 169-178, jan. 2013.

OSAKI, M.; BATALHA, M. O. Biodiesel and vegetable oil production in Brazil: reality and challenge. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, v. 13, n. 2, p. 227-242, jan. 2011.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. 1. Ed. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PEDROTI, G. I. **Ensaio de biodegradabilidade aeróbia de hidrocarbonetos derivados do petróleo em solos**. 2007. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.



PINHEIRO, R. S. **Processos de inovação tecnológica para a glicerina produzida no processo de obtenção de biodiesel no Brasil**. 2011. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

QUINTELLA, C. M.; PEPE, I. M.; ESPERIDIÃO, M. C. A.; ALMEIDA, P. F. PATENTE PI 904488-4- Aparato tipo célula micro-reservatório para meios porosos. 2009b.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, Salvador, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009a.

RIBEIRO, L. P. **Os latossolos amarelos do Recôncavo Baiano: gênese, evolução e degradação**. Salvador: Seplantec, CADCT, 1998.

ROCHA, W. F. C. **Utilização do sinal analítico líquido para validação de modelos de calibração multivariada através do cálculo de figuras de méritos e de cartas de controle**. 2007. 99f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobras, 2006.

SANCHES, V. L. **Remediação de Solos da Formação São Paulo Contaminados por Vapores de Gasolina**. 2009. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SCHAEFER, A.; VICTOR, D. G. Global Passenger Travel: implications for carbon dioxide emissions. **Energy**, v. 24, n. 1, p. 657-679, jan. 1998.

SCHETZ, J. A.; AND, A. E. F. **Fundamentals of Fluid Mechanics**. 3. Ed., Michigan: Wiley-Interscience, 1999.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Revista Fuel**, v. 66, n. 10, p. 1372–1378, out. 1987.

SHEN, A. H., KEPPLER, H. Direct observation of complete miscibility in the albite–H<sub>2</sub>O system. **Revista Nature**, v. 385, n. 20, p. 710-712, 1997.

SILVA, D. N. **Remediação de solos impactados com poluentes orgânicos usando os reagentes de fenton**. 2007. 124f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SILVA, L. G. **Glicerina e óleos funcionais em dietas de bovinos em confinamento sobre o desempenho e comportamento animal**. 2013. 81f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

SILVA, R. L. B.; **Contaminação de poços rasos no bairro brisamar, Ítaguai, RJ, por derramamento de gasolina: concentração de BTEX e avaliação da qualidade da água consumida pela população**. 2002. 182f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2002.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIENAM, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. Ed. Bookman: Porto Alegre, 2002.

SOUSA, R. P. **Estudo dos fluxos de óleo diesel e água em solos não saturados: desenvolvimento experimental e modelagem matemática**. 2012. 283f. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimentos didáticos de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: Um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012.

SOUZA, J. D. F., PAULILLO, L. F. O biodiesel brasileiro: matérias-primas, agroindústrias e a agricultura familiar. In: Congresso da sociedade brasileira de economia, administração e sociologia rural, 48., 2010, Campo Grande. Disponível em: < <http://www.sober.org.br/palestra/15/974.pdf> >. Acessado em 24 jul. 2014.

TAMBE, D. E., SHARMA, M. M. The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability. **Revista advances in Colloid and Interface Science**, v. 52, n. 19, p. 1-63, 1994.

TEIXEIRA, A. P.; QUINTELA, C. M.; KORN, M. G. A. Determinação de Mn e Zn em arroz empregando Espectrometria de Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1133-1136, 2012.

TORRADO, P. V.; SILVA, A. C.; ATAÍDE, J. J. R. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. **Revista da Universidade de Alfenas**, v. 5, n. 1, p. 21-26, 1999.

United States Environmental Protection Agency (EPA). **Reregistration Eligibility Decision (RED): Naphthalene**. Washington, 2008.

VASCONCELOS, Y. Resíduos bem-vindos: Subproduto do biodiesel pode ser usado para suprimir poeira de vagões de minério. **Revista Pesquisa FAPESP**. Edição 196. São Paulo, 2012. Disponível em: < <http://revistapesquisa.fapesp.br> > Acesso em: 27 jul. 2012.

VIANA, L. M. **Estudo teórico entre estrutura e atividade biológica – Hormônios esteróides e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 1981. 173f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1981.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, Meio Ambiente e Economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 757-767, abr. 2009.

VILLA, R. D.; TROVÓ, A. G., NOGUEIRA, R. F. P. Diesel Degradation in Soil by Fenton Process. **Journal Brasiliense Chemistry Society**, v. 21, n. 6, p. 1088-1095, jan. 2010.

WANG, Z. M.; LEE, J. S.; PARK, J. Y.; WU, Z. C.; YUAN, H. Novel biodiesel production technology from soybean Soapstock. **Korean Journal Chemistry Engineering**, v. 24, n. 6, p. 1027-1030, abr. 2007.

WATTS, J. R.; ASCE, M.; TEEL, A. L. Modified Fenton's reagent (catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> propagations-CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131, n. 4, p. 612-622, abr. 2005.

WAYT, H. J.; WILSON, D. J. Soil Clean Up by in-situ Surfactant Flushing. II. Teory of Micellar Solubilization. **Separation Science and Tecnology**, v. 24, n. 12 & 13, p. 905-937, nov. 1989.

WHITE, F. M. **Mecânica dos Fluidos**. Editora: Mc Graw Hill, 6ª edição. 2011.

WOLF, F. G. **Simulação de processos de deslocamento imiscível utilizando modelos de gás em rede com medidores de campo**. 2002. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

YANG, Y.; RATTÉ, D.; SMETS, B.F.; PIGNATELLO, J. J.; GRASSO, D. Mobilization of soil organic mater by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption. **Chemosphere**, v. 43, n. 3, p. 1013-1021, jun. 2001.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 1429-1454, out. 2003.

ZHANG, X., XIA, H., LI, Z., ZHUANG, P., GAO, B. Potential of four forage grasses in remediation of cd and zn contaminated soils. **Bioresource Technology**, vol. 101, n. 6, p. 2063–2066, fev. 2010.

ZOBY, J. L. G.; BARKER, J.; OLIVEIRA, E.; DUARTE, U. Estudo de caso de atenuação natural de pluma de gasolina e etanol. In: Congresso brasileiro de águas subterrâneas, 15., 2008, São Paulo. Disponível em: <<http://aguassubterraneas.abas.org>>. Acessado em 24 jul. 2014.

## APÊNDICE A

### Resultados da análise cromatográfica para HTP

Tabela 1A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte A saturado com óleo diesel determinado através da análise (CG-MS) para HTP

Horizonte A saturado com óleo diesel				
Composto	Concentração ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	Retenção	Área	Altura
C9	104,17339	4,656	8992	6792
C10	46,94266	6,16	39228	31216
C11	388,42740	7,626	992095	698388
C12	2160,88397	9,28	6250649	3244268
C13	4962,71293	11,111	14518159	5302203
C14	7218,63380	13,031	21331392	5778730
C15	9294,46812	14,964	27390095	6119766
C16	9688,03550	16,849	28175771	6118551
C17	10253,08124	18,679	29954636	5676959
Pistano	6368,03622	18,786	21304317	5394822
C18	9416,27436	20,43	27386223	5592727
Fitano	5385,26136	20,577	16408826	4154068
C19	9299,03968	22,115	26741986	5335953
C20	9230,01037	23,721	26267171	5264423
C21	6095,53031	25,315	16911122	5453980
C22	8565,97657	26,739	23860910	4905659
C23	7819,67610	28,15	21282168	4584611
C24	7408,81609	29,501	19838546	4320817
C25	5508,00737	30,805	14605909	4081447
C26	5365,81265	32,058	14235285	3668216
C27	4709,72307	33,267	11866827	3308278
C28	3777,31863	34,43	9384132	2669257
C29	2904,42259	35,558	6796841	2119624
C30	2053,05938	36,641	4275841	1381266
C31	1663,71597	37,623	2992771	1113843
C32	4224,70851	38,453	1531212	651572
C33	2655,65849	39,192	915197	394890

Figura 1A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HTP no horizonte C saturado com óleo diesel

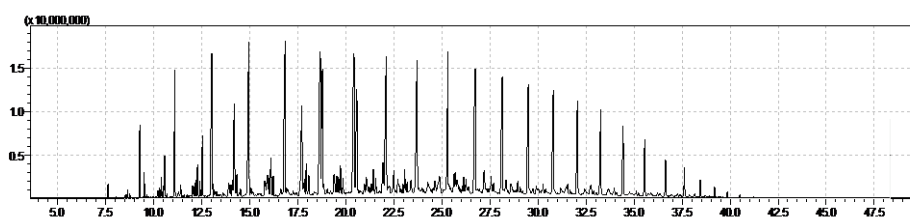


Tabela 2A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte C saturado com óleo diesel determinado através da análise (CG-MS) para HTP

<b>Horizonte C saturado com óleo diesel</b>				
<b>Composto</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Altura</b>
C9	102,16923	4,656	5453	4112
C10	43,24592	6,159	28886	23455
C11	288,83817	7,624	700315	496433
C12	1453,80284	9,273	4142271	2226110
C13	3242,32833	11,093	9400400	4164360
C14	4749,22124	13,003	13935175	5084259
C15	6030,15353	14,926	17651100	5305673
C16	6249,08167	16,807	18042816	5256766
C17	6520,44355	18,635	18902778	5068861
Pistano	5662,21390	18,635	18902778	5068861
C18	5980,80219	20,385	17241348	4864808
Fitano	3272,62852	20,536	9835138	2877364
C19	6014,22885	22,069	17139900	4784087
C20	5942,41129	23,674	16743709	4464256
C21	4144,64964	25,25	11341614	4300252
C22	5284,00569	26,688	14520363	3980284
C23	5138,29438	28,104	13800425	3767864
C24	4529,53644	29,459	11914342	3403546
C25	3837,74885	30,769	10003993	3154606
C26	3423,88219	32,026	8867076	2686466
C27	3000,81656	33,233	7335355	2294237
C28	2413,20124	34,403	5746073	1757249
C29	1873,22834	35,537	4107337	1418247
C30	1394,86153	36,629	2647920	851378
C31	1115,81532	37,611	1731831	664146
C32	2448,67147	38,448	878749	366680
C33	1512,79032	39,19	507002	239017

Figura 2A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HTP no horizonte C saturado com óleo diesel

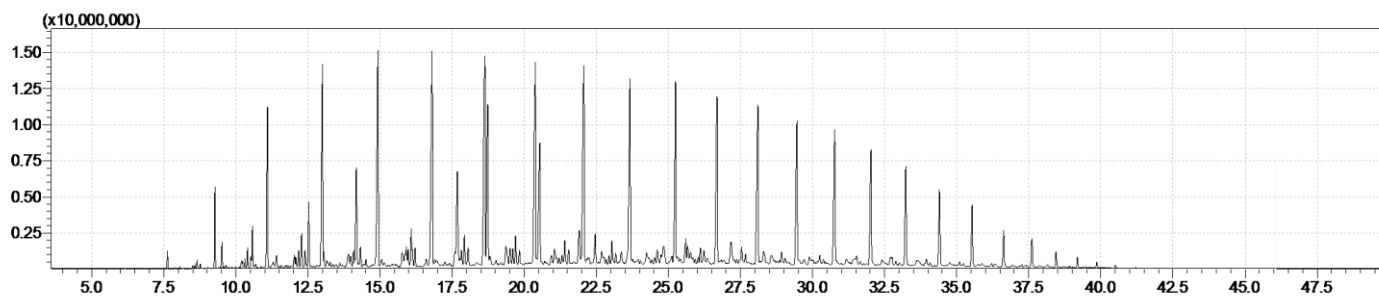


Tabela 3A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte A lavado com GB de soja determinado através da análise (CG-MS) para HTP

<b>Horizonte A lavado com GB de soja</b>				
<b>Composto</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Altura</b>
C9	102,91626	4,656	57981	47695
C10	46,75349	6,16	72270	58544
C11	74,34725	7,623	71892	50370
C12	111,05974	9,261	138473	76998
C13	163,69799	11,061	242164	130282
C14	219,21814	12,951	367217	177900
C15	291,31291	14,86	529423	236456
C16	327,53254	16,738	594838	259349
C17	357,77921	18,556	655925	285900
Pistano	235,69991	18,664	439229	145455
C18	346,54723	20,305	603515	238439
Fitano	212,01419	20,467	311702	92593
C19	357,38336	21,986	603935	238058
C20	357,25198	23,593	564713	229429
C21	398,68145	25,138	647367	261501
C22	353,40449	26,614	487785	193855
C23	351,74210	28,032	444716	189487
C24	335,03650	29,393	370457	143705
C25	332,63684	30,704	346667	125625
C26	307,58391	31,971	252483	98625
C27	310,41316	33,19	201268	76869
C28	310,62612	34,363	138570	49045
C29	335,88813	35,507	97731	35161
C30	346,28854	36,605	54484	18945
C31	378,94991	37,598	36007	13583
C32	102,32409	38,44	16771	7524
C33	119,86838	39,183	9496	4231

Figura 3A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HTP no horizonte A lavado com GB de soja.

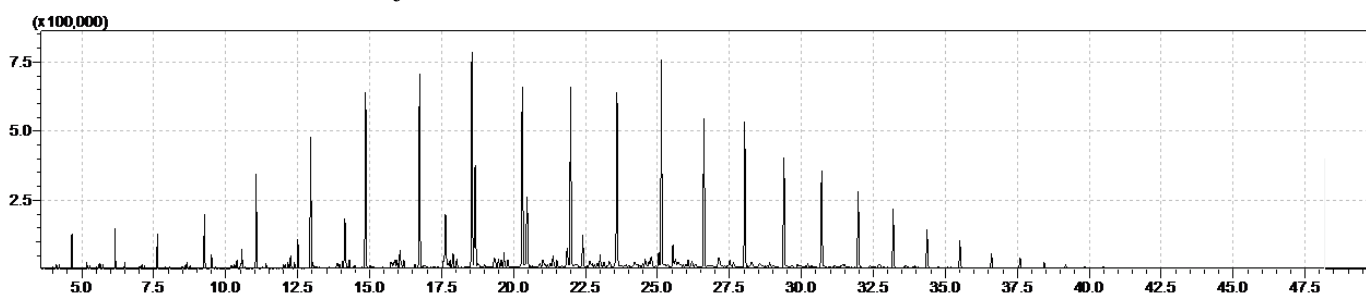


Tabela 4A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte C lavado com GB de soja determinado através da análise (CG-MS) para HTP

<b>Horizonte C lavado com GB de soja</b>				
<b>Composto</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Altura</b>
C9	101,53640	4,656	69671	58709
C10	43,02007	6,159	92599	72272
C11	80,01241	7,623	88490	62588
C12	108,24031	9,261	130066	77553
C13	146,66712	11,062	191501	96677
C14	186,96815	12,95	270624	134202
C15	233,78835	14,86	357800	159740
C16	250,92495	16,735	369112	161879
C17	272,58502	18,554	403676	173973
Pistano	187,31829	18,66	274612	89865
C18	270,32114	20,304	378421	154065
Fitano	174,12575	20,468	193808	59540
C19	284,52977	21,985	390971	159437
C20	292,44251	23,591	376974	149508
C21	327,77871	25,135	444949	181456
C22	295,48601	26,611	322948	134533
C23	298,54914	28,028	296294	123677
C24	290,90988	29,393	249014	92191
C25	286,01212	30,706	218206	87720
C26	273,40538	31,968	158001	58020
C27	280,38011	33,187	121630	45253
C28	288,72748	34,367	80167	30592
C29	319,96417	35,504	56199	20303
C30	336,29178	36,605	29759	10340
C31	371,58918	37,597	19067	7513
C32	80,43608	38,441	8730	3681
C33	106,78207	39,184	4822	2127

Figura 4A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HTP no horizonte C lavado com GB de soja

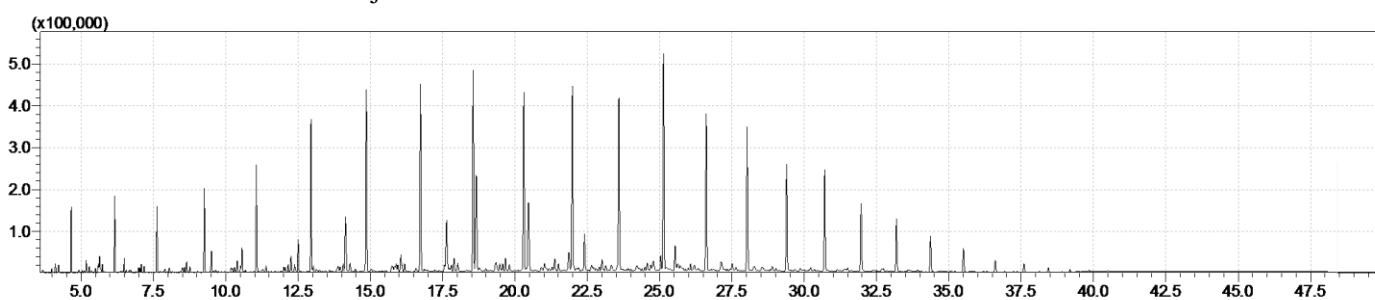


Tabela 5A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte A lavado com GB de OGR determinado através da análise (CG-MS) para HTP

<b>Horizonte A lavado com GB de OGR</b>				
<b>Composto</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Altura</b>
C9	100,23642	4,656	2040	1351
C10	37,31441	6,158	12292	7969
C11	71,64300	7,623	63969	51594
C12	214,95789	9,261	448277	265610
C13	469,39696	11,065	1151550	588853
C14	659,25983	12,957	1685200	832761
C15	743,75405	14,866	1879269	848348
C16	657,69937	16,738	1567682	686525
C17	619,16177	18,559	1429845	557138
Pistano	388,18415	18,664	958052	332442
C18	554,80172	20,307	1218486	497770
Fitano	311,14167	20,472	620148	197134
C19	577,07236	21,991	1246125	472809
C20	552,97874	23,599	1131691	434283
C21	1081,65684	25,22	2597172	768991
C22	520,91540	26,618	964524	383748
C23	543,72337	28,034	980393	368389
C24	474,75754	29,398	754990	281799
C25	461,38230	30,705	701388	240601
C26	400,74302	31,97	510009	197043
C27	383,24738	33,189	394401	141260
C28	360,75981	34,364	272275	99063
C29	372,74996	35,505	193872	72717
C30	367,60621	36,606	107209	37456
C31	392,72238	37,593	67703	26088
C32	141,58694	38,439	31195	14301
C33	137,21320	39,181	15691	7668

Figura 5A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HTP no horizonte A lavado com GB de OGR

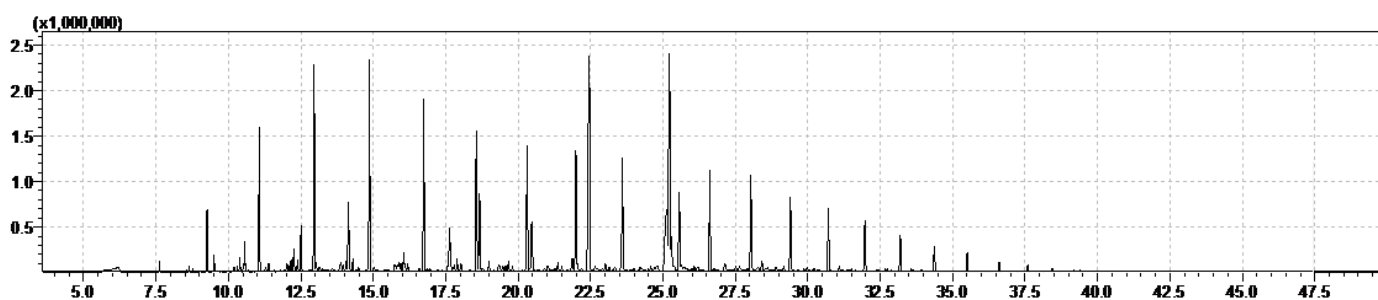




Tabela 6A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte C lavado com GB de OGR determinado através da análise (CG-MS) para HTP

<b>Horizonte C lavado com GB de OGR</b>				
<b>Composto</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Altura</b>
C9	101,87078	4,656	4926	3064
C10	41,62811	6,158	24360	17833
C11	90,79049	7,623	120068	99100
C12	364,73630	9,263	894887	511933
C13	932,19683	11,07	2528276	1284822
C14	1469,04346	12,967	4110609	1906617
C15	1766,24758	14,876	4929851	2061983
C16	1481,11713	16,751	3993901	1679392
C17	1206,62914	18,567	3169260	1270062
Pistano	747,74886	18,671	2181460	734422
C18	921,02282	20,315	2299929	930764
Fitano	498,14105	20,471	1202017	369454
C19	919,73062	22,001	2247776	716495
C20	837,22749	23,607	1955098	726734
C21	2896,31268	25,373	7777776	847252
C22	777,85794	26,636	1695787	667185
C23	857,66797	28,046	1856379	646824
C24	707,98264	29,401	1396860	520633
C25	693,60111	30,712	1341200	459488
C26	583,10156	31,976	1014115	355400
C27	548,70027	33,191	833129	309031
C28	481,08216	34,368	593171	211503
C29	467,38044	35,501	440682	165132
C30	427,35593	36,604	254988	93882
C31	439,41651	37,596	175165	69520
C32	281,76164	38,439	82691	37219
C33	221,97183	39,18	45964	21479

Figura 6A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HTP no horizonte C lavado com GB de OGR

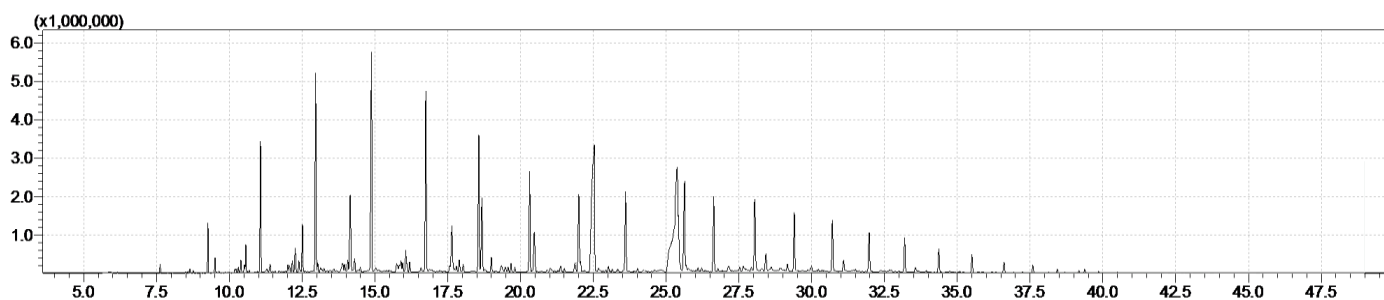


Tabela 7A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte A lavado com glicerina P.A. determinado através da análise (CG-MS) para HTP

<b>Horizonte A lavado com Glicerina P.A.</b>				
<b>Composto</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Altura</b>
C9	103,31997	4,654	67523	55051
C10	46,61587	6,157	99861	81566
C11	87,20429	7,622	109561	73418
C12	133,53103	9,258	205478	117320
C13	207,71071	11,057	373092	192680
C14	288,30792	12,949	574150	284198
C15	373,86837	14,858	775725	352441
C16	389,39869	16,735	777128	337718
C17	415,60510	18,553	827140	359866
Pistano	272,44910	18,659	564267	190972
C18	396,71725	20,304	751666	312469
Fitano	240,41107	20,463	400062	122037
C19	411,84122	21,983	763125	301786
C20	417,14255	23,592	738203	296715
C21	471,30335	25,135	854693	358600
C22	406,94175	26,612	640153	244767
C23	406,46968	28,03	597420	238757
C24	385,61699	29,392	509662	190756
C25	373,84493	30,703	460204	167154
C26	339,53841	31,965	340817	128618
C27	336,17381	33,19	269577	102744
C28	329,74182	34,36	189551	68849
C29	350,38464	35,502	135540	49484
C30	355,30847	36,605	76793	26100
C31	385,28039	37,592	50576	18980
C32	121,40566	38,437	23781	10587
C33	129,42693	39,18	12910	6086

Figura 7A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HTP no horizonte A lavado com glicerina P.A.

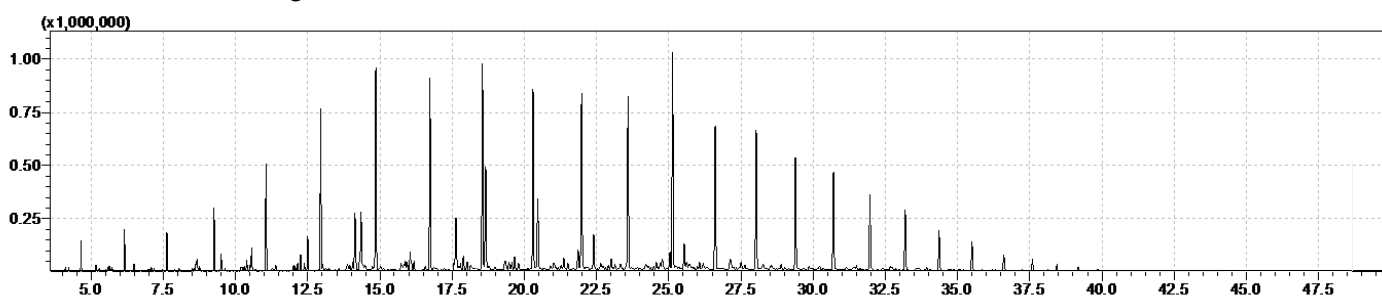


Tabela 8A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte C lavado com glicerina P.A. determinado através da análise (CG-MS) para HTP

<b>Horizonte C lavado com Glicerina P.A.</b>				
<b>Composto</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Altura</b>
C9	100,64457	4,653	69862	57854
C10	42,84406	6,157	103297	85230
C11	87,58724	7,62	110683	74820
C12	133,51728	9,258	205437	120612
C13	207,33892	11,058	371986	194646
C14	288,53195	12,949	574821	276325
C15	381,34825	14,856	798041	359357
C16	398,23216	16,733	803156	351174
C17	428,90220	18,552	866511	366897
Pistano	279,44167	18,661	588059	187644
C18	411,97676	20,302	796727	326959
Fitano	244,39325	20,466	412453	131116
C19	432,65932	21,983	823980	330935
C20	440,45462	23,593	805733	309323
C21	499,96282	25,137	936512	390826
C22	432,46127	26,612	712782	272377
C23	430,90866	28,027	665611	254932
C24	401,88537	29,391	554435	199046
C25	395,37721	30,703	519530	192895
C26	355,42957	31,966	384746	139604
C27	350,79775	33,186	308355	114614
C28	338,74943	34,364	213574	78185
C29	357,39115	35,5	153814	55934
C30	358,98453	36,597	85885	30416
C31	387,71630	37,59	56182	21422
C32	127,05663	38,436	25857	11888
C33	133,11148	39,179	14226	6732

Figura 8A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HTP no horizonte C lavado com glicerina P.A.

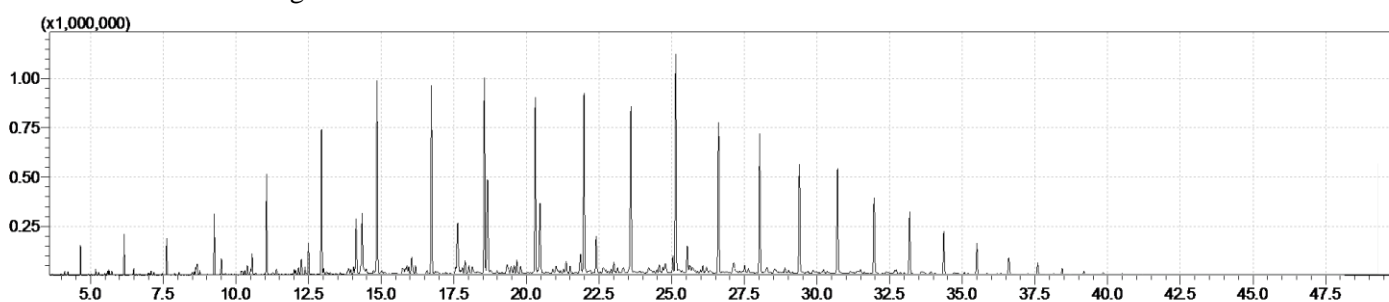
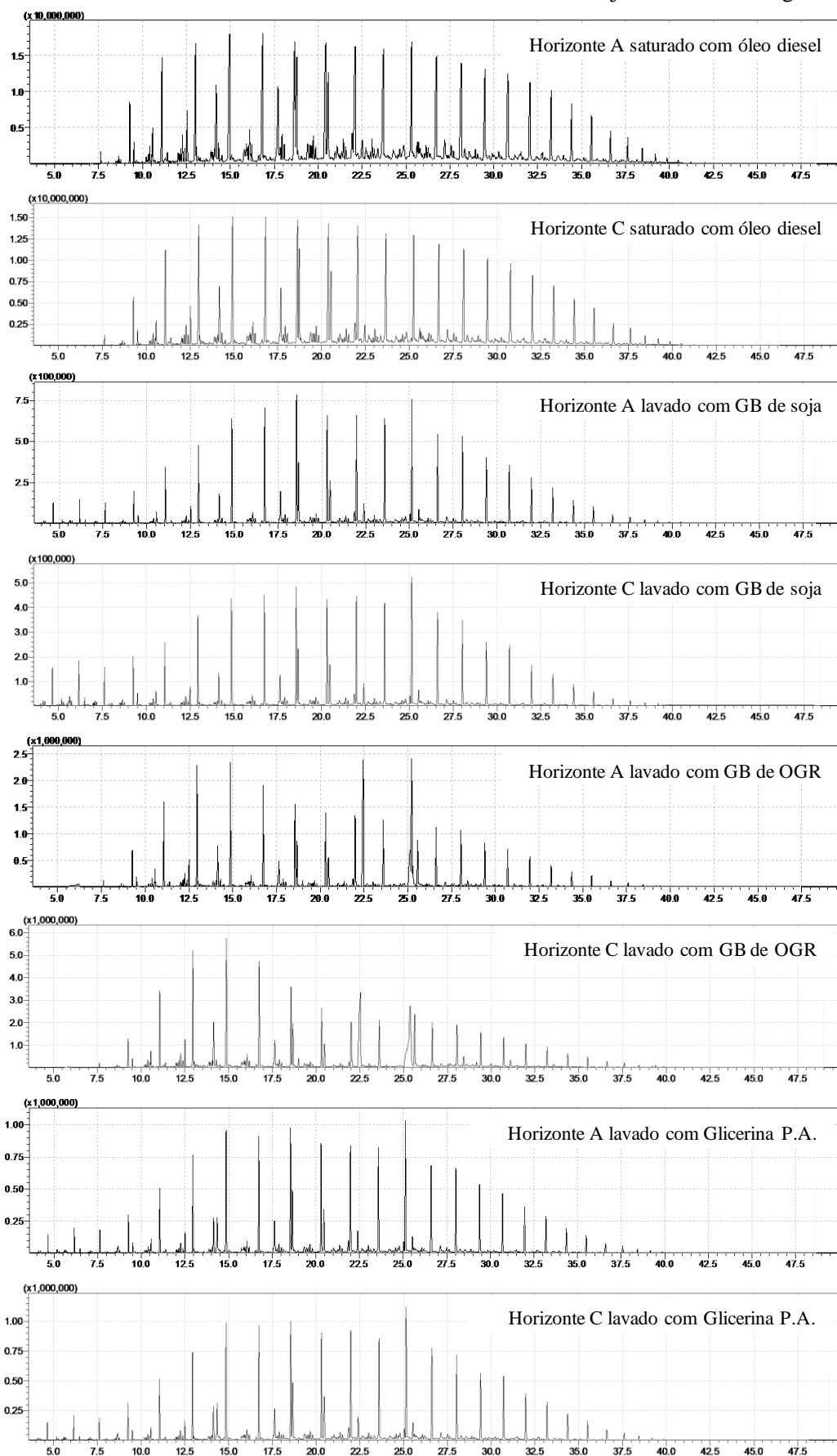


Figura 9A. Cromatogramas obtidos através da análise (CG-MS) para determinação de HTP nos horizontes A e C saturados com óleo diesel e lavados com GB de soja, GB de OGR e glicerina P.A.



## Resultados da análise cromatográfica para HPA

Tabela 10A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte A saturado com óleo diesel determinado através da análise (CG-MS) para HPA

Horizonte A saturado com óleo diesel				
Composto	Concentração ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	Retenção	Área	Altura
Naftaleno	1083,32006	5,644	214405	201958
Acenaftileno	0,00000	-	-	-
Acenafteno	807,08714	8,638	69850	40981
Fluoreno	2086,85192	9,461	167581	88308
Fenantreno	6953,05011	11,504	618823	352874
Antraceno	7684,85620	11,504	618823	352874
Fluoranteno	134,51630	14,23	9415	5371
Pireno	1130,62852	14,727	80666	24966
Benzo (a) antraceno	215,17711	17,855	8569	3710
Criseno	2021,98705	17,947	119727	45157
Benzo (b) fluoranteno	167,69323	20,6	6820	3085
Benzo (K) fluoranteno	680,88367	20,752	38336	15323
Benzo (a) pireno	98,78786	21,3	3105	1134
Indeno (123cd) pireno	1,37829	23,547	51	94
Dibenzo (ah) antraceno	13,47152	23,6	274	146
Benzo (ghi) perileno	36,03626	23,962	2312	855

Figura 10A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HPA no horizonte A saturado com óleo diesel.

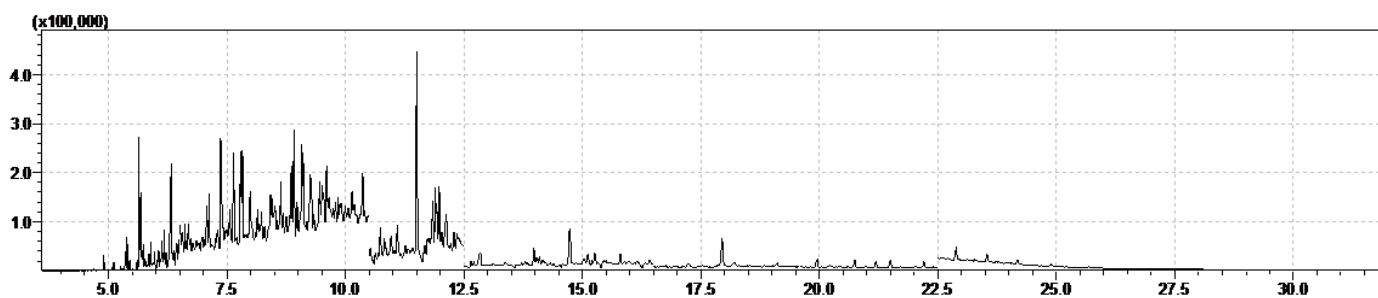


Tabela 11A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte C saturado com óleo diesel determinado através da análise (CG-MS) para HPA

<b>Horizonte C saturado com óleo diesel</b>				
<b>Composto</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Altura</b>
Naftaleno	735,42782	5,643	145552	153010
Acenaftileno	0,00000	-	-	-
Acenafteno	521,92020	8,624	45170	28358
Fluoreno	1283,06133	9,449	103034	58309
Fenantreno	4206,10189	11,483	374344	225704
Antraceno	4648,79264	11,483	374344	225704
Fluoranteno	248,37296	14,298	17384	4673
Pireno	558,89486	14,702	39875	17882
Benzo (a) antraceno	120,85978	17,829	4813	2271
Criseno	1292,22616	17,918	76516	27149
Benzo (b) fluoranteno	93,87870	20,577	3818	1701
Benzo (K) fluoranteno	456,34978	20,724	25694	12174
Benzo (a) pireno	72,85803	21,275	2290	771
Indeno (123cd) pireno	0,54051	23,562	20	28
Dibenzo (ah) antraceno	4,96578	23,59	101	55
Benzo (ghi) perileno	17,62847	23,948	1131	446

Figura 11A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HPA no horizonte C saturado com óleo diesel.

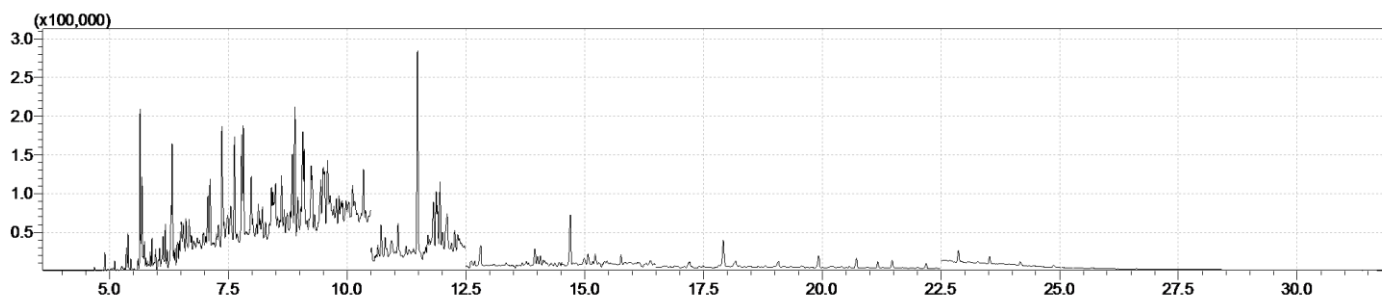


Tabela 12A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte A lavado com GB de soja determinado através da análise (CG-MS) para HPA

<b>Horizonte A lavado com GB de soja</b>				
<b>Composto</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Altura</b>
Naftaleno	131,12212	5,641	25951	21708
Acenaftileno	0,00000	-	-	-
Acenafteno	71,39573	8,605	6179	4069
Fluoreno	178,27422	9,43	14316	7806
Fenantreno	671,58260	11,46	59771	37328
Antraceno	770,34467	11,46	62032	37354
Fluoranteno	21,94552	14,268	1536	555
Pireno	101,99568	14,668	7277	4126
Benzo (a) antraceno	19,78756	17,797	788	367
Criseno	207,74314	17,889	12301	4424
Benzo (b) fluoranteno	1,64743	20,616	67	44
Benzo (K) fluoranteno	89,40861	20,695	5034	2382
Benzo (a) pireno	82,59365	21,147	2596	1119
Indeno (123cd) pireno	0,21620	23,309	8	22
Dibenzo (ah) antraceno	1,27832	23,64	26	19
Benzo (ghi) perileno	3,83431	23,945	246	77

Figura 12A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HPA no horizonte A lavado com GB de soja

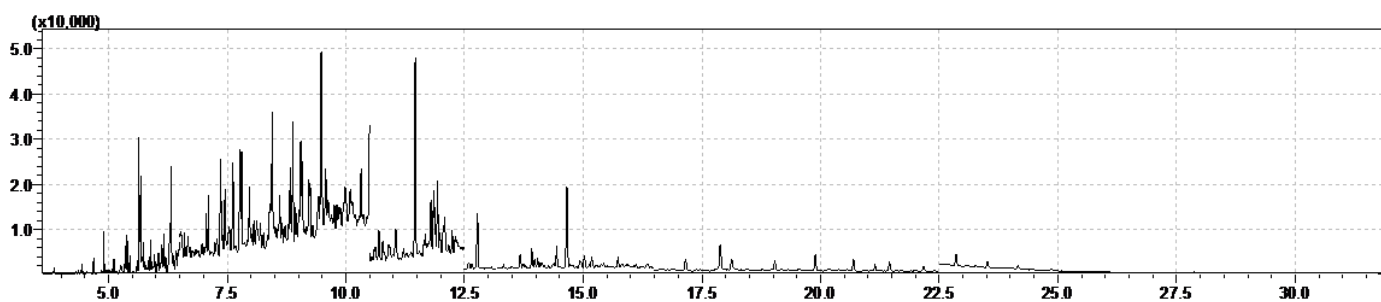


Tabela 13A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte C lavado com GB de soja determinado através da análise (CG-MS) para HPA

<b>Horizonte C lavado com GB de soja</b>				
<b>Composto</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Altura</b>
Naftaleno	61,45071	5,64	12162	10199
Acenaftileno	0,00000	-	-	-
Acenafteno	24,09129	8,602	2085	1417
Fluoreno	59,12587	9,428	4748	2473
Fenantreno	195,37030	11,453	17388	11168
Antraceno	216,19374	11,453	17409	11171
Fluoranteno	5,61497	14,26	393	151
Pireno	29,85445	14,66	2130	1209
Benzo (a) antraceno	1,10489	17,803	44	78
Criseno	64,83423	17,882	3839	1117
Benzo (b) fluoranteno	1,15566	20,617	47	22
Benzo (K) fluoranteno	18,36482	20,687	1034	500
Benzo (a) pireno	2,48163	21,264	78	37
Indeno (123cd) pireno	0,45943	23,557	17	13
Dibenzo (ah) antraceno	0,83582	23,557	17	13
Benzo (ghi) perileno	0,28056	23,977	18	18

Figura 13A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HPA no horizonte C lavado com GB de soja

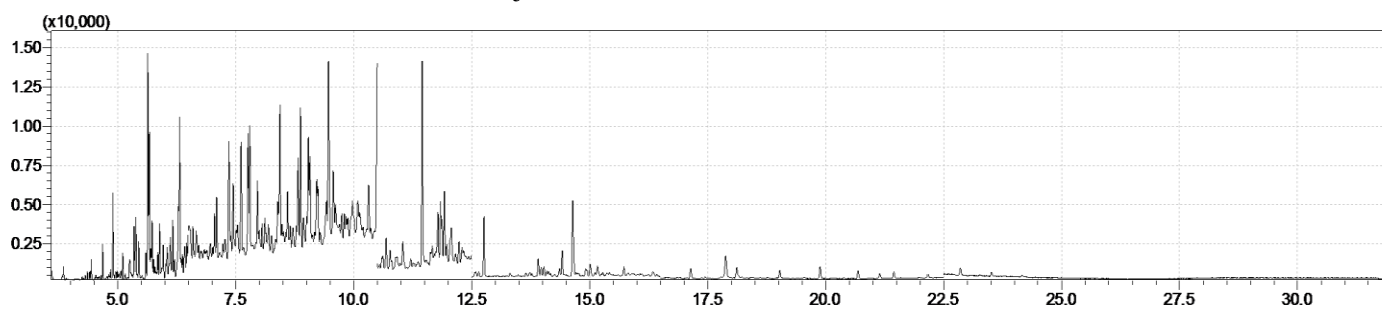




Tabela 14A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte A lavado com GB de OGR determinado através da análise (CG-MS) para HPA

<b>Horizonte A lavado com GB de OGR</b>				
<b>Composto</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Altura</b>
Naftaleno	703,36350	5,64	139206	137739
Acenaftileno	0,00000	-	-	-
Acenafteno	71,49972	8,527	6188	3914
Fluoreno	612,19188	9,435	49161	28991
Fenantreno	1188,99704	11,461	105821	64364
Antraceno	1310,84766	11,461	105556	64403
Fluoranteno	45,03403	14,278	3152	797
Pireno	19,27224	14,76	1375	1231
Benzo (a) antraceno	25,06089	17,815	998	426
Criseno	15,99323	18,026	947	235
Benzo (b) fluoranteno	2,68014	20,616	109	61
Benzo (K) fluoranteno	152,35340	20,697	8578	4300
Benzo (a) pireno	19,47123	21,262	612	205
Indeno (123cd) pireno	1,16209	23,527	43	19
Dibenzo (ah) antraceno	0,68833	23,593	14	24
Benzo (ghi) perileno	5,67353	23,94	364	126

Figura 14A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HPA no horizonte A lavado com GB de OGR

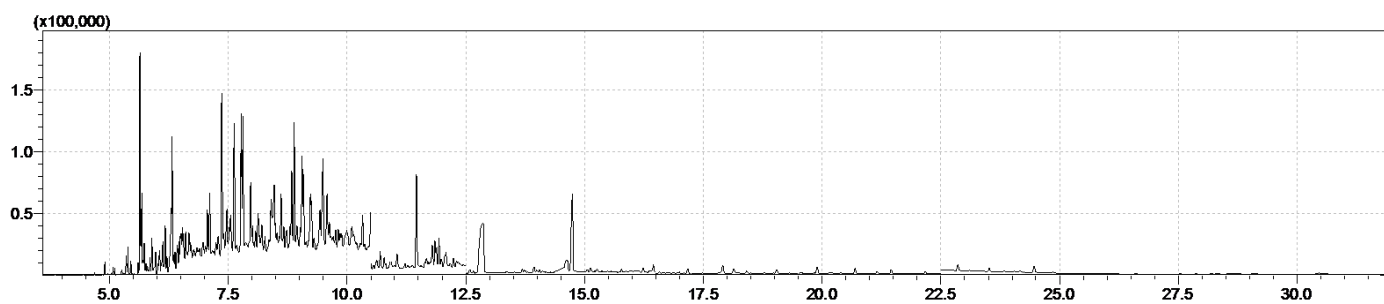


Tabela 15A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte C lavado com GB de OGR determinado através da análise (CG-MS) para HPA

<b>Horizonte C lavado com GB de OGR</b>				
<b>Composto</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Altura</b>
Naftaleno	547,03861	5,64	108267	101220
Acenaftileno	0,00000	-	-	-
Acenafteno	286,36861	8,609	24784	16163
Fluoreno	627,40920	9,434	50383	30203
Fenantreno	1050,98615	11,458	93538	59437
Antraceno	1206,10999	11,458	97122	59472
Fluoranteno	6,95799	14,274	487	187
Pireno	25,71968	14,803	1835	433
Benzo (a) antraceno	6,98089	17,812	278	144
Criseno	69,52918	17,906	4117	1485
Benzo (b) fluoranteno	1,37695	20,622	56	27
Benzo (K) fluoranteno	71,70094	20,69	4037	1969
Benzo (a) pireno	8,81296	21,267	277	68
Indeno (123cd) pireno	0,59456	23,537	22	16
Dibenzo (ah) antraceno	0,19666	23,624	4	11
Benzo (ghi) perileno	0,07793	23,99	5	15

Figura 15A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HPA no horizonte C lavado com GB de OGR

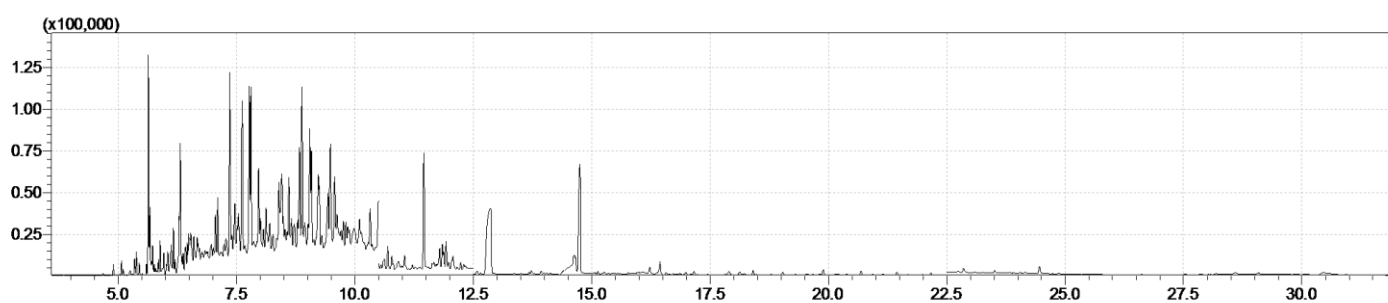


Tabela 16A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte A lavado com glicerina P.A. determinado através da análise (CG-MS) para HPA

<b>Horizonte A lavado com Glicerina P.A.</b>				
<b>Composto</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Altura</b>
Naftaleno	80,37215	5,654	10523	11051
Acenaftileno	0,00000	-	-	-
Acenafteno	34,51352	8,6	2987	2042
Fluoreno	79,72280	9,426	6402	3490
Fenantreno	256,26903	11,452	22808	14117
Antraceno	283,03014	11,452	22791	14114
Fluoranteno	6,98656	14,256	489	186
Pireno	9,75526	14,762	696	214
Benzo (a) antraceno	7,88489	17,787	314	132
Criseno	77,53424	17,878	4591	1632
Benzo (b) fluoranteno	0,98354	20,62	40	20
Benzo (K) fluoranteno	20,72703	20,685	1167	577
Benzo (a) pireno	27,77514	21,444	873	437
Indeno (123cd) pireno	1,48639	23,513	55	24
Dibenzo (ah) antraceno	1,76998	23,637	36	23
Benzo (ghi) perileno	0,26497	23,973	17	28

Figura 16A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HPA no horizonte A lavado com glicerina P.A.

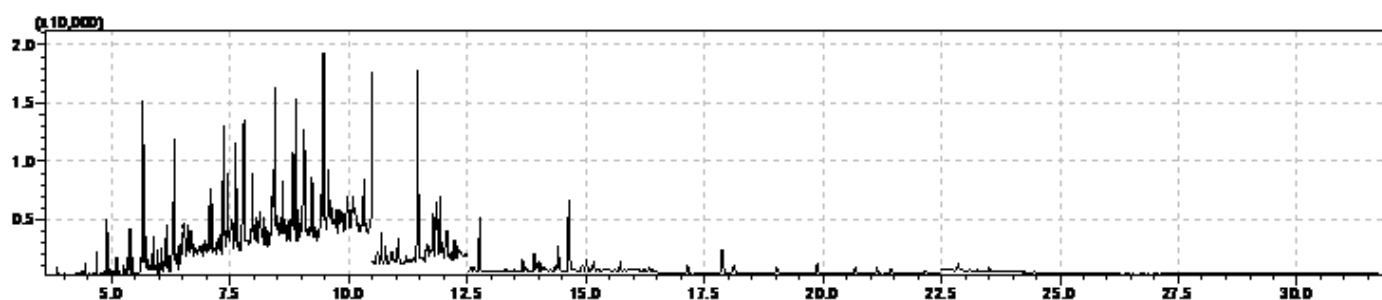


Tabela 17A. Concentração, tempo de retenção, área e altura do pico de cada composto presente no horizonte C lavado com glicerina P.A. determinado através da análise (CG-MS) para HPA

<b>Horizonte C lavado com Glicerina P.A.</b>				
<b>Composto</b>	<b>Concentração (<math>\mu\text{g Kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Altura</b>
Naftaleno	72,07144	5,638	14264	11755
Acenaftileno	0,00000	-	-	-
Acenafteno	9,91383	8,518	858	554
Fluoreno	74,99073	9,425	6022	3979
Fenantreno	292,51613	11,452	26034	16133
Antraceno	322,60791	11,452	25978	16133
Fluoranteno	5,91500	14,258	414	205
Pireno	44,55741	14,658	3179	1838
Benzo (a) antraceno	8,51267	17,781	339	151
Criseno	91,06178	17,878	5392	1857
Benzo (b) fluoranteno	5,67993	20,547	231	118
Benzo (K) fluoranteno	27,22753	20,686	1533	729
Benzo (a) pireno	40,40598	21,445	1270	561
Indeno (123cd) pireno	1,62152	23,519	60	22
Dibenzo (ah) antraceno	1,03249	23,625	21	17
Benzo (ghi) perileno	0,35849	23,94	23	36

Figura 17A. Cromatograma obtido através da análise (CG-MS) para determinação de HPA no horizonte C lavado com glicerina P.A.

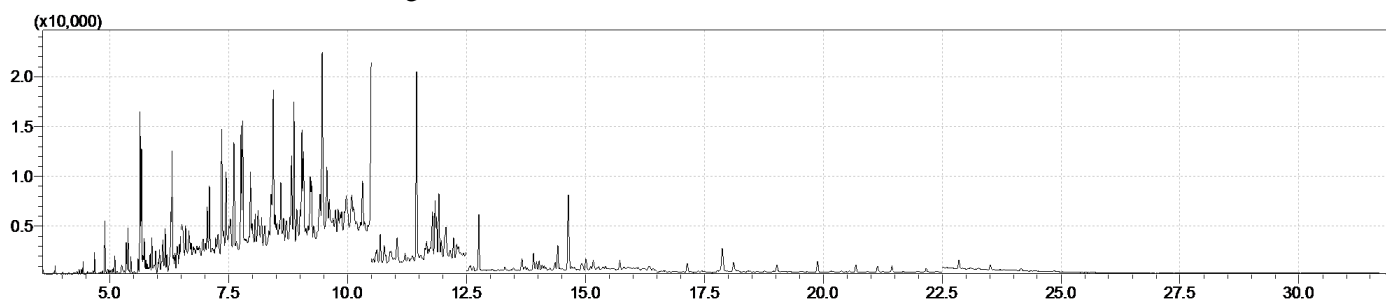
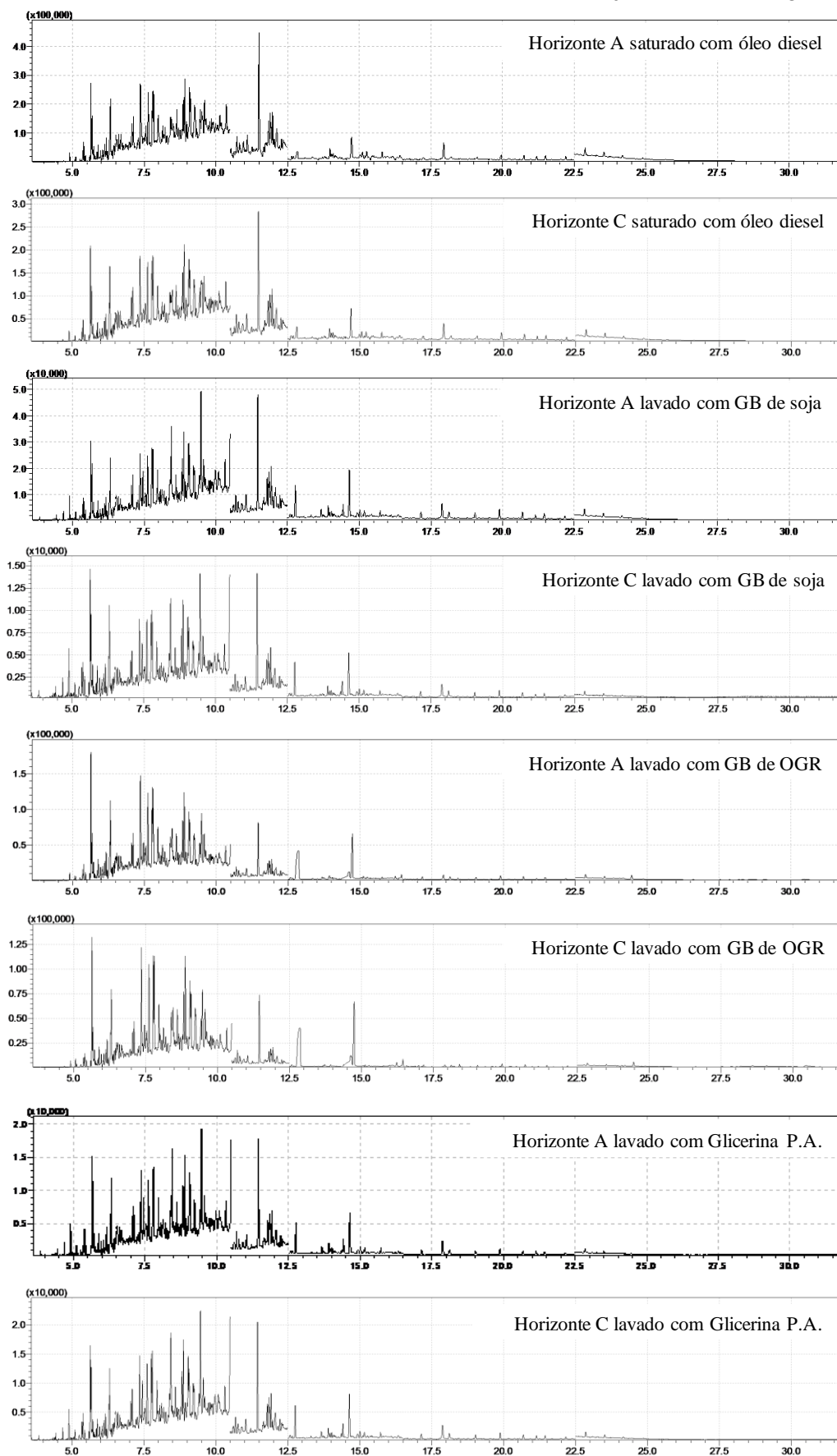


Figura 18A. Cromatogramas obtidos através da análise (CG-MS) para determinação de HPA nos horizontes A e C saturados com óleo diesel e lavados com GB de soja, GB de OGR e glicerina P.A.



## APÊNDICE B

### **Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF)**

Foram quantificados todos os elementos presentes nos dois horizontes do solo, como mostra a Tabela 1B. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casual (DIC) com três repetições.

Observa-se a quantidade expressiva dos elementos químicos silício e ferro nos dois horizontes analisados. Os altos teores desses elementos é uma característica do Neossolo quartzarênico, pois juntos representam os principais agentes cimentantes do solo, que se unem as partículas primárias e secundárias originando agregados, os quais associados formam torrões, mesmo com a baixa quantidade de argila (EMBRAPA, 2006). As partículas de argila, normalmente caulinita e óxidos de Fe e Al, se reúnem para formar agregados que por sua estabilidade se comportam como se fossem partículas de areia. Isso gera uma massa de material muito friável que se esboroa muito facilmente e que recebe a denominação comum de pó de café. Geralmente os óxidos de Fe têm superfície específica alta e devido à sua natureza química, podem adsorver ânions e cátions.

A presença dos óxidos de Fe influencia a coloração desse solo de maneira bem nítida, de maneira que a cor amarela é impressa pela presença marcante da goethita. A goethita é a mais freqüente forma de óxido de ferro nos solos brasileiros, ocorre em quase todos os tipos de solos e condições climáticas e é responsável pelas cores amarelas e bruno-amareladas tão espalhadas nos solos brasileiros (MUGGLER et al., 2005).

O Fe é um elemento muito afetado pelas condições de oxi-redução do meio e está presente nos principais óxidos, como hematita e goethita, na forma de  $Fe^{3+}$ . Assim, se houver condições redutoras no meio no qual ele se encontra, ele pode ser reduzido a  $Fe^{2+}$  que é uma forma bem mais solúvel de Fe (MUGGLER et al., 2005). No entanto, no presente trabalho, os horizontes A e C do Neossolo quartzarênico passaram por um pré-tratamento (peneiramento e calcinação), as partículas ficaram completamente desunidas, eliminando qualquer grau de cimentação que pudesse existir entre os grãos da amostra que foi utilizada nas caracterizações (EDXRF, pH, porosidade e permeabilidade) e posteriormente nos testes de lavagem.

A vegetação é considerada outro fator de formação dos agregados, pela ação mecânica das raízes ou pela excreção de substâncias com ação cimentante, fornecendo nutrientes para micro e macro-organismos. Nos solos de clima tropical e subtropical, ricos em óxidos de ferro, sabe-se da importância que representam tais compostos como agente

cimentante, pois uma vez precipitados e desidratados, dificilmente se reidratam e entram em suspensão, fato que dá aos agregados elevada estabilidade (PEREIRA et al., 2009).

Tabela 1B. Elementos químicos presentes no horizonte A e C do Neossolo quartzarênico, obtidos através da espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.

<b>Elemento Químico</b>	<b>Horizonte A Quantidade (%)</b>	<b>Horizonte C Quantidade (%)</b>
Si	73,297	77,112
Fe	14,497	18,009
Ti	2,92	3,394
S	2,685	2,201
K	1,601	2,123
Zr	0,525	0,461
Sn	0,265	0,372
Zn	0,162	0,166
Au	0,097	0
Cr	0,087	0
Sr	0,049	0
Ni	0	0,006

Na tabela 1B, observa-se que o elemento alumínio não foi contabilizado, pois os dois horizontes após a coleta foram armazenados em caixas forradas com papel alumínio.

Os resultados mostram claramente que o elemento silício e o ferro apresentam valores crescentes do horizonte A para o C, sendo que os valores mais elevados se situam exatamente na região mais profunda do solo. Nota-se que, com ligeiras variações, esse comportamento corresponde ou é semelhante ao da argila dispersa em água, da densidade aparente, a uma pequena inflexão do carbono e ao comportamento dos ácidos fúlvicos. Nos solos de regiões tropicais ocorre uma corrosão interna nos grãos de quartzo, gerando Si solúvel, ou pseudo-solúvel (RIBEIRO, 1998).

## APÊNDICE C

### Análise de Miscibilidade

Para analisar a polaridade das glicerinas estudadas, em um béquer de 100 mL foram adicionados 25 mL de água destilada e 25 mL de glicerina e em seguida essas substâncias foram misturadas com um bastão de vidro. Após a estabilização da mistura, notou-se uma completa solubilização, dessa forma a glicerina também possuem moléculas polares. A miscibilização da glicerina pela água só é possível pelo tipo de interação estabelecido entre as moléculas de água e glicerina. A glicerina possui em sua estrutura grupos hidroxila ( $-OH$ ), assim como a água, e com isso são estabelecidas interações do tipo ligação de hidrogênio entre as moléculas. Essa nova interação é energeticamente favorável e a miscibilização acontece.

De acordo com a literatura o óleo diesel é composto por moléculas apolares e a glicerina possui uma parte polar e outra apolar, o que faz com que esses dois fluidos sejam miscíveis parcialmente.

Pode-se observar que a mistura de glicerina bruta de soja foi parcialmente miscível com o óleo diesel, como mostra a Tabela 1C. Como a glicerina bruta possui uma densidade maior do que o diesel, com a influência de gravidade elas tendem a separar-se, formando uma camada inferior, ocupada pela glicerina e uma superior ocupada pelo diesel. A GB de OGR e a glicerina P.A., apresentaram miscibilidade incompleta com o óleo diesel a  $25^{\circ}C$ , em todas as concentrações, como mostra a Tabela 2C e 3C.

A baixa interação entre as glicerinas testadas e o óleo diesel é bastante interessante para o processo de separação da mistura formada entre o contaminante e o fluido de lavagem, durante o processo de remediação *ex situ*. Apenas por diferença de densidade esses fluidos podem ser separados e o descontaminante poderá ser utilizado novamente no processo, diminuindo assim as despesas referentes à aplicação da técnica.

Em um processo de deslocamento completamente imiscível a eficiência de deslocamento microscópico geralmente é muito menor que a unidade (GALVÃO, 2008), (MARIANO, 2008). Parte do óleo diesel varrido pelo fluido deslocante fica presa como gotas isoladas, dependendo da molhabilidade. Nesse caso, a permeabilidade relativa ao óleo é reduzida e a injeção continuada do fluido de lavagem não é efetiva, uma vez que o fluido simplesmente flui em torno do óleo preso, logo o contaminante não se move devido às forças capilares, que impedem sua deformação e a passagem através do meio poroso. No entanto, o



deslocamento realizado pelas glicerinas para recuperar o óleo diesel não é totalmente imiscível, pois existe uma interação entre eles, o que irá promover uma maior eficiência do varrido. Além disso, a elevada viscosidade das glicerinas em relação ao óleo diesel promove um “efeito pistão”, aumentando a barreira de contato do fluido de lavagem com o contaminante, evitando que o mesmo fique alojado nos espaços vazios do solo.

Tabela 1C. Análise de miscibilidade realizada entre a GB de soja e o Óleo diesel a 25°C.

Proveta	Glicerina Bruta de Soja					
	Antes		Depois (24h)		Variação	
	Diesel (mL)	GB (mL)	Diesel (mL)	GB (mL)	Diesel (mL)	GB (mL)
1	5,0	45,0	4,0	46,0	1,0	-1,0
2	10,0	40,0	9,2	40,8	0,8	-0,8
3	15,0	35,0	14,3	35,7	0,7	-0,7
4	20,0	30,0	19,0	31,0	1,0	-1,0
5	25,0	25,0	24,3	25,7	0,7	-0,7
6	30,0	20,0	29,5	20,5	0,5	-0,5
7	35,0	15,0	34,0	16,0	1,0	-1,0
8	40,0	10,0	39,2	10,8	0,8	-0,8
9	45,0	5,0	44,0	6,0	1,0	-1,0

Tabela 2C. Análise de miscibilidade realizada entre a GB de OGR e o Óleo diesel a 25°C.

Proveta	Glicerina Bruta de OGR					
	Antes		Depois (24h)		Variação	
	Diesel (mL)	GB (mL)	Diesel (mL)	GB (mL)	Diesel (mL)	GB (mL)
10	5,0	45,0	3,8	46,2	1,2	-1,2
11	10,0	40,0	9	41	1	-1
12	15,0	35,0	13,6	36,4	1,4	-1,4
13	20,0	30,0	18,5	31,5	1,5	-1,5
14	25,0	25,0	24	26	1	-1
15	30,0	20,0	29,5	20,5	0,5	-0,5
16	35,0	15,0	34,2	15,8	0,8	-0,8
17	40,0	10,0	39,3	10,7	0,7	-0,7
18	45,0	5,0	43,7	6,3	1,3	-1,3

Tabela 3C. Análise de miscibilidade realizada entre a Glicerina P.A. e o Óleo diesel a 25°C.

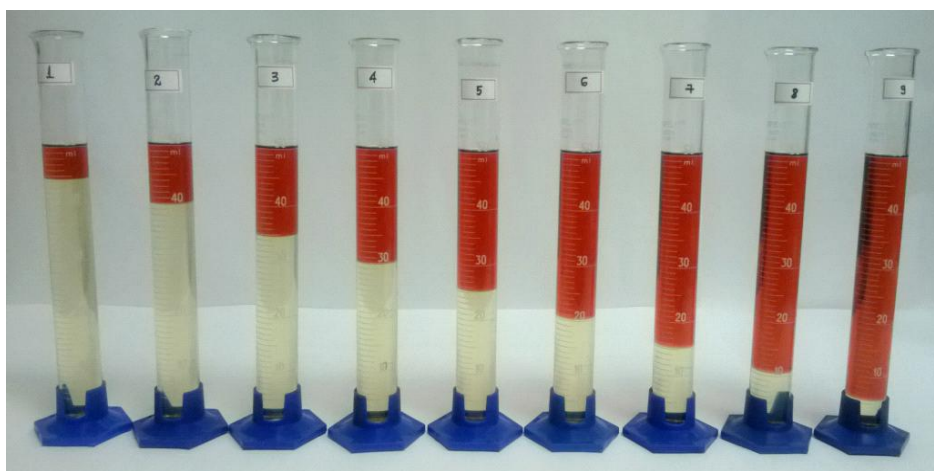
Proveta	Glicerina P.A.					
	Antes		Depois (24h)		Variação	
	Diesel (mL)	GB (mL)	Diesel (mL)	GB (mL)	Diesel (mL)	GB (mL)
19	5,0	45,0	4,0	46,0	1,0	-1,0
20	10,0	40,0	9,0	41,0	1,0	-1,0
21	15,0	35,0	14,0	36,0	1,0	-1,0
22	20,0	30,0	19,0	31,0	1,0	-1,0
23	25,0	25,0	24,0	26,0	1,0	-1,0
24	30,0	20,0	29,0	21,0	1,0	-1,0
25	35,0	15,0	34,0	16,0	1,0	-1,0
26	40,0	10,0	39,0	11,0	1,0	-1,0
27	45,0	5,0	44,0	6,0	1,0	-1,0

Nas Figuras 1C, 2C e 3C, observa-se que como a glicerina bruta de soja possui uma densidade superior a do diesel, com a influência da gravidade esses fluidos tendem a separar-se, formando uma camada inferior (glicerina), enquanto o diesel ocupa a superfície. Observa-se na Figura 1C que em média aproximadamente 0,8 mL de óleo diesel foi miscível em glicerina bruta de soja (GB SOJA), o que corresponde a 1,6% da mistura.

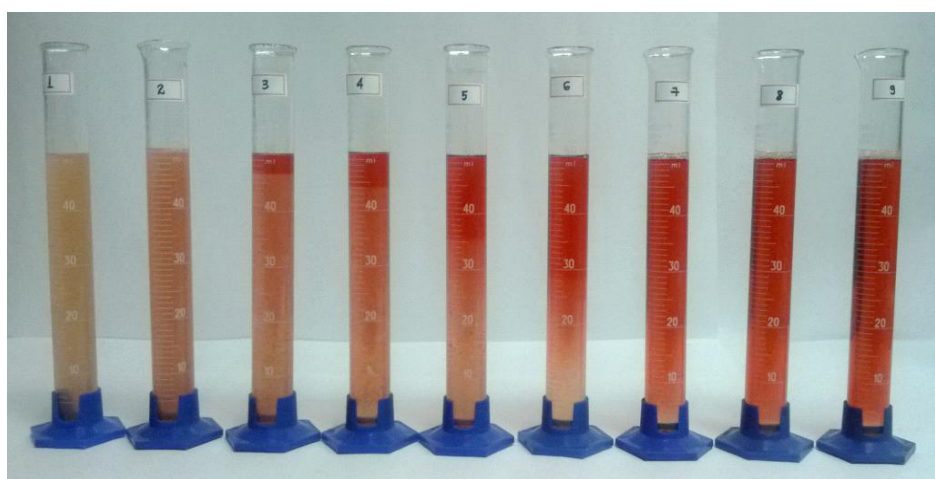
Na Figura 2C, observa-se que aproximadamente 1 mL de óleo diesel foi miscível em glicerina bruta de OGR (GB OGR), o que corresponde a 2% da mistura.

Na Figura 3C em quase todas as provetas, observou-se que 1 mL de óleo diesel foi miscível em glicerina P.A., o que corresponde a 2% da mistura.

Figura 1C. Miscibilidade da GB de soja com o Óleo diesel a 25°C.



Homogeneização durante 3 minutos



Descanso da mistura por 24 horas

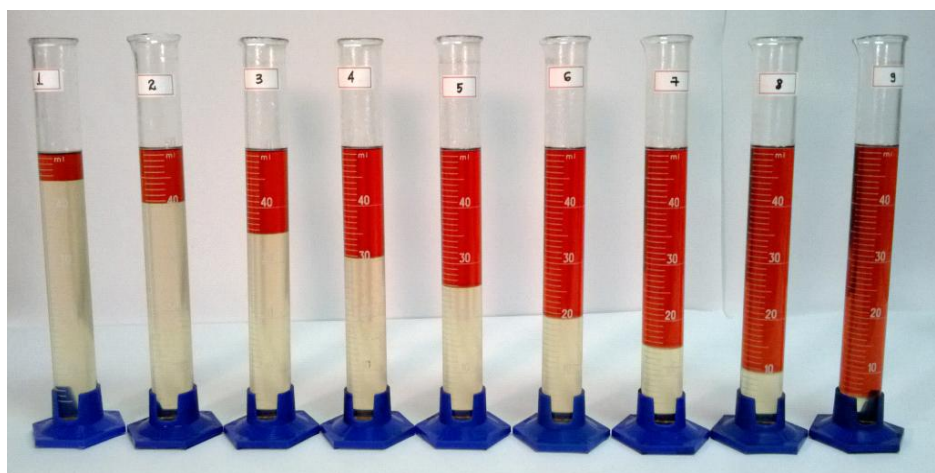
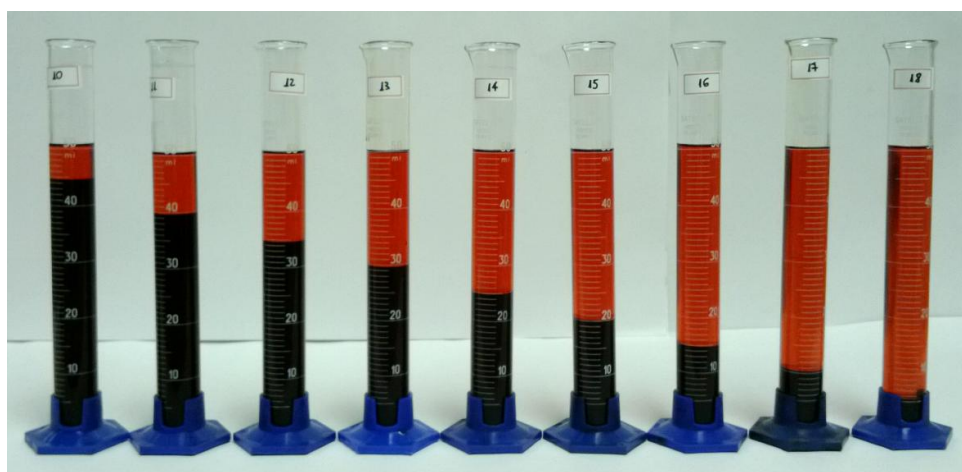
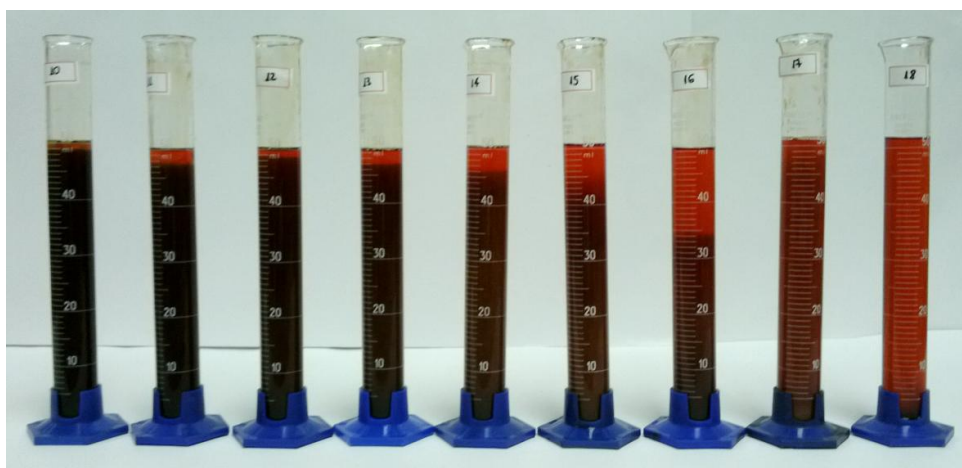


Figura 2C. Miscibilidade da GB de OGR com o Óleo diesel a 25°C



Homogeneização durante 3 minutos



Descanso da mistura por 24 horas

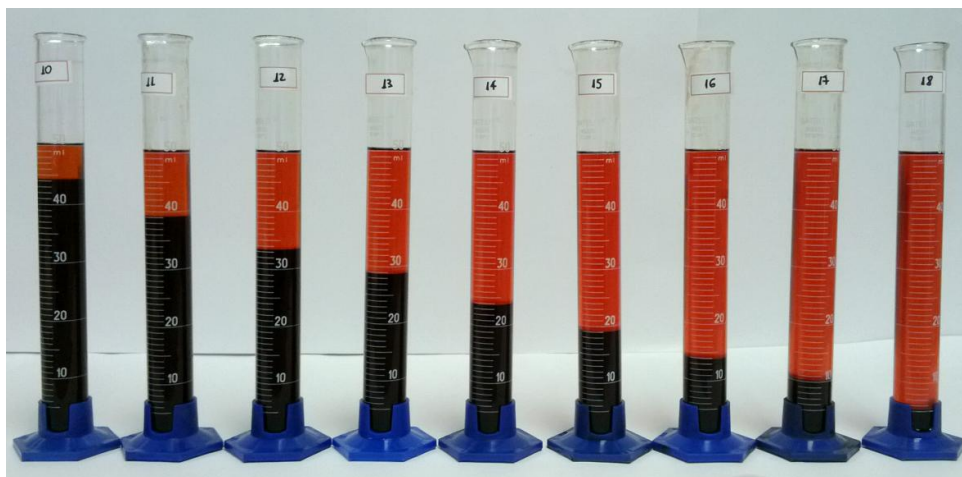
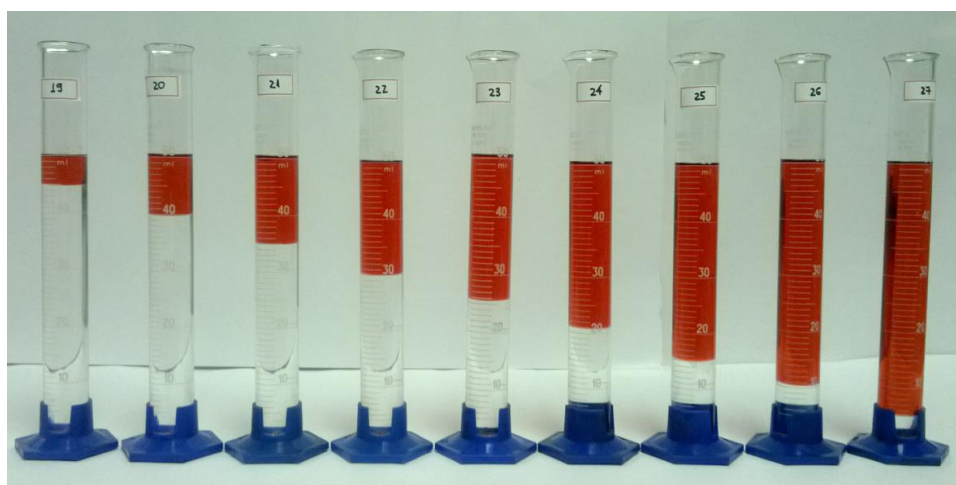
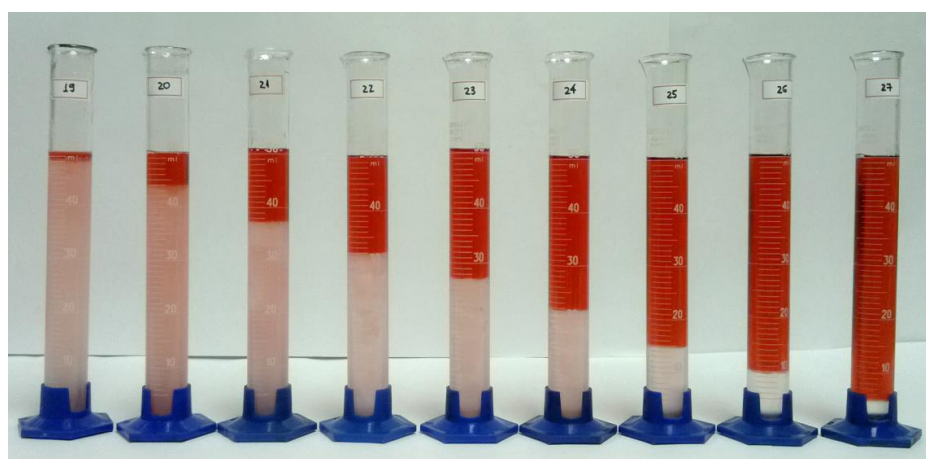


Figura 3C. Miscibilidade da Glicerina P.A com o Óleo diesel a 25°C.



Homogeneização durante 3 minutos



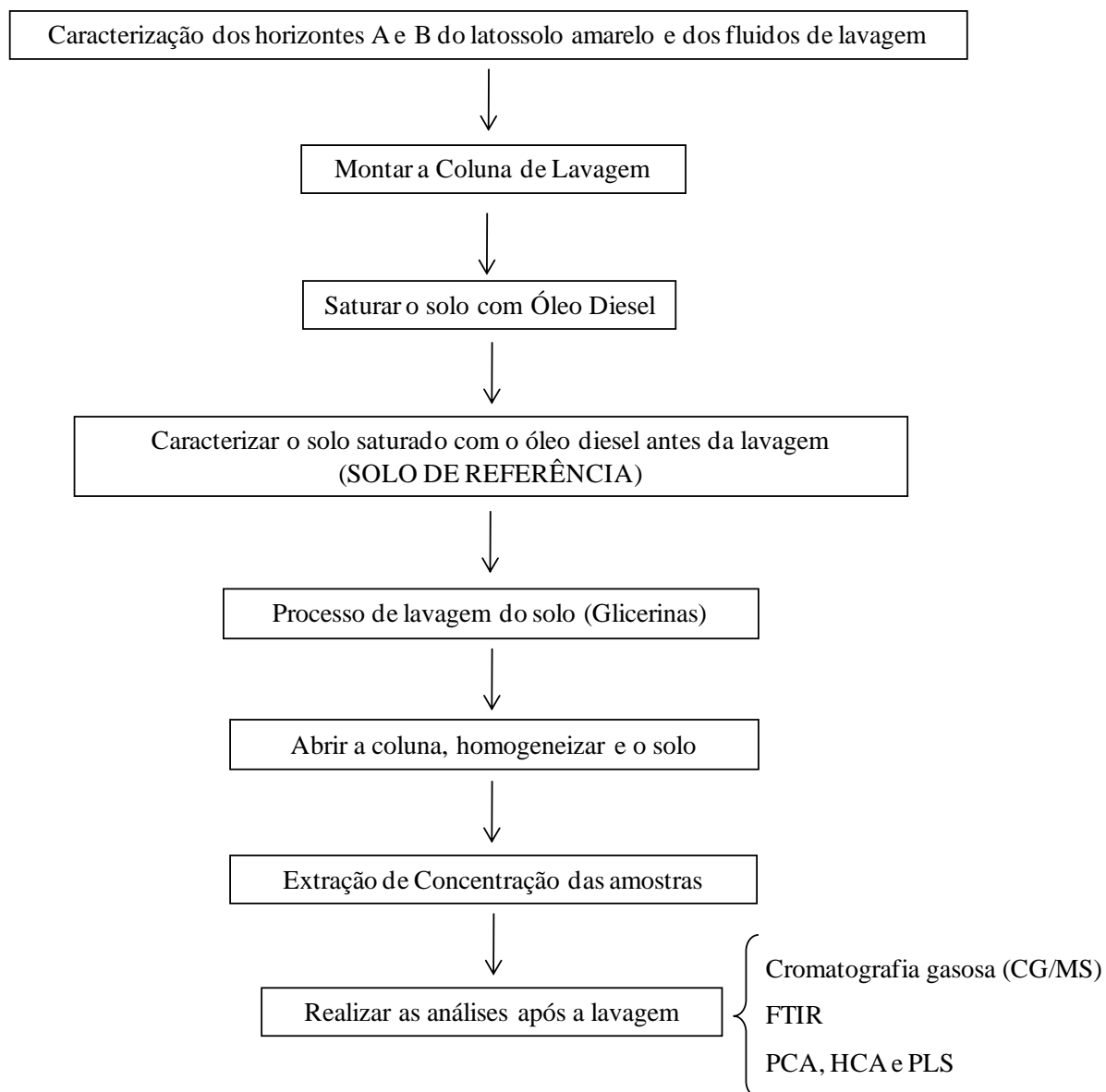
Descanso da mistura por 24 horas



## APÊNDICE D

### Procedimento Metodológico

Figura 1D. Esquema ilustrativo do procedimento metodológico de lavagem dos horizontes A e C do Neossolo quartzarênico



## APÊNDICE E

### Balanço de Massa

Após cada ensaio foi realizado um balanço de massa através dos volumes de óleo diesel injetado e coletado da coluna, com o objetivo de calcular o fator de remoção do contaminante referente à utilização de cada glicerina testada. O fator de remoção (FR) foi calculado através da razão entre o volume de óleo diesel recuperado pelo volume original de óleo diesel contido na coluna, como mostra a Equação 1E.

$$FR(\%) = [(\text{Volume de óleo recuperado}) / (\text{Volume de óleo original})] \times 100 \quad (\text{Equação 1E})$$

O volume de óleo diesel original é determinado pela diferença entre o volume de óleo diesel que entrou na coluna e o volume de óleo diesel que saiu da coluna, como mostra a Equação 2E.

$$\text{Volume de óleo original} = \text{Vol}_{\text{óleo que entrou na coluna}} - \text{Vol}_{\text{óleo que saiu da coluna}} \quad (\text{Equação 2E})$$

O volume de óleo diesel que entrou na coluna já foi pré-determinado (350 mL), já o volume de óleo que saiu da mesma só pôde ser determinado após o óleo diesel ter saturado 100% cada horizonte estudado. Logo, o volume de óleo diesel que ficou retido no meio poroso da coluna é o que chamamos de volume de óleo original. O volume de óleo diesel recuperado foi determinado através do volume de óleo diesel coletado durante o processo de injeção das glicerinas.

Os resultados apresentados na Tabela 1E foram obtidos através do balanço de massa após os testes de remediação e permitem verificar que ambas as glicerinas testadas apresentaram um fator de remoção bastante aceitável. Utilizando pouca quantidade de glicerina, foi possível obter remoção eficiente do óleo diesel em horizontes de textura arenosa.

As diferenças nos valores de óleo diesel retido nos horizontes A e C pode ser explicado pela provável formação de caminhos preferenciais no meio poroso. Esses micro canais podem ter diminuído a eficiência de varrido e conseqüentemente o aumento do volume de contaminante retido, mesmo tomando-se todas as precauções para minimizá-los, como a utilização de uma baixa vazão de injeção.

Tabela 1E. Volume de óleo diesel que foi injetado, retido e recuperado em cada horizonte estudado utilizando três tipos diferentes de glicerina

<b>Glicerina</b>	<b>Volume de óleo diesel injetado (mL)</b>	<b>Volume de óleo diesel que saiu da coluna (mL)</b>	<b>Volume de óleo diesel retido (mL)</b>	<b>Volume de óleo diesel recuperado pela glicerina (mL)</b>	<b>FR (%)</b>
GB de SOJA (Horizonte A)	350,0	100,0	250,0	220,0	88,0
GB de SOJA (Horizonte C)	350,0	110,0	240,0	200,0	83,3
GB de OGR (Horizonte A)	350,0	80,0	270,0	220,0	81,5
GB de OGR (Horizonte C)	350,0	100,0	250,0	190,0	76,0
Glicerina P.A. (Horizonte A)	350,0	110,0	240,0	200,0	83,3
Glicerina P.A. (Horizonte C)	350,0	130,0	220,0	200,0	91,0



**ANEXO 1****DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE DE SOLOS  
GRANULARES À CARGA CONSTANTE**

**ANEXO 2**

**FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO**

**Óleo diesel B S500**